



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie Mécanique

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences et Techniques

Filière : Génie Mécanique

Spécialité : Génie Métallurgie

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :

Laiadhi hicham

Le : [Click here to enter a date.](#)

Protection de l'acier API 5L X70 contre la corrosion par un inhibiteur organique

Jury :

Dr.	Messaoudi Salim	MCA	Université de Biskra	Président
Dr.	Bentrah Hamza	MCA	Université de Biskra	Rapporteur
Dr.	Lemmadi Fatima Zohra	MCB	Université de Biskra	Examineur

Année universitaire : 2019 - 2020

Remerciements

*Chapitre 1 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.

Grand merci **Dr. Bentrah hamza** 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.

Je suis très reconnaissant au jury et le remercie beaucoup d'avoir accepté l'invitation et de son vif intérêt pour cette question et pour ses commentaires généreux. Particulièrement : J'ai remercier **Dr. Messaoudi Salim** et **Dr. Lemmadi Fatima Zohra**.

Nous sincères remerciements vont également à tous les enseignants de la Département de génie mécanique 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 amies pour leur soutien et leurs encouragements.

Merci à tous.

LISTES DES FIGURES

Figure 1.1 : Corrosion métallique du fer dans une eau neutre aéré.	6
Figure 1.2 : Diagramme simplifié fer-eau.	9
Figure 1.3 : Formes principales de corrosion regroupées par leur facilité d'identification.	10
Figure1.4 : Schéma illustratif de la corrosion uniforme et image de corrosion uniforme.	11
Figure1.5 : Piqûre due à un défaut de surface.	12
Figure1.6 : Les différents aspects de la piqûre.	12
Figure 1.7 : Illustration du mécanisme d'actionnement de l'inhibiteur organique : agissant par adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique	15
Figure 2.2 : Représentation schématique d'un diagramme d'impédance de Nyquist d'un système électrochimique.	20
Figure 2.6 : Classement des inhibiteurs de corrosion	24
Figure 3.1 : Voltammétrie cyclique de l'acier API 5L X70 dans 0,5 M HCl, (a) courbe linéaire et (b) courbe logarithmique à 20 ° C.	31
Figure 3.2: Courbe de polarisation de l'acier au carbone API 5L X70 dans 0,5 M HCl à 30 ° C.	32
Figure 3.3 : Diagramme de Nyquist pour l'acier API5L X70 en milieu 0,5 M HCl	33
Figure 3.4 : Diagramme de Bode pour l'acier API5L X70 en milieu 0,5 M HCl à 30 °C (a) module de Bode et (b) angle de phase de Bode	34
Figure 3.5 : Circuit équivalent utilisé pour ajuster la boucle capacitive	35
Figure 3.6 : Images du MEB de la surface d'acier API 5L X70, (a), (c) et (e) avant l'immersion avec respectivement un échelle 200 µm, 100 µm et 50 µm, (b), (d) et (f) après l'immersion en milieu HCl 0,5 M avec respectivement un échelle 200 µm, 100 µm et 50 µm à 30 °C pendant 72 h.	39

LISTE DES EQUATIONS

Eq 1.1 : $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	5
Eq I. 2 : $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	6
Eq I. 3 : $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$	6
Eq I. 4 : $4\text{Fe} + 3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{FeOOH}$	7
Eq I. 5 : $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	7
Eq I. 6 : $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	7
Eq I. 7 : $2\text{Fe}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_2$	7
Eq I. 8 : $4\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{g}) + (4 + 2\text{x})\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{xH}_2\text{O}(\text{s}) + 8\text{H}^+(\text{aq})$	7
Eq 2 1 : $Z(\omega) = Z . \exp(j\varphi) = \text{Re}(Z) + j.\text{Im}(Z)$	19
Eq 2. 2 : $Z = R_e + R_p Z = R_e + \frac{R_p}{1 + j\omega C_d R_p}$	19
Eq 2. 3 : $\eta_{\text{SIE}} \% = \frac{R_t - \dot{R}_t}{R_t} \times 100.$	25
Eq II. 4 : $\theta = \frac{\eta_{\text{SIE}} \%}{100}.$	25
Eq 2. 5 : $\eta_{\text{pol}} \% = \frac{I_{\text{corr}} - I_{\text{corr}}(\text{inh})}{I_{\text{corr}}} \times 100$	26
Eq3.1 : $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	29
Eq3.2 : $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	29

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 : Composition chimique de l'acier API 5L-X60 en % massique	21
Tableau 3.1 : Valeurs des paramètres électrochimiques de l'acier API 5 L X70 en milieu HCl 0,5 M à 25C°.	33
Tableau 3.2 : Paramètres d'impédance électrochimique pour l'acier API 5L X70 en milieu 0,5 M HCl à 30 °C.	35
Tableau 3.3 : Paramètres de polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu HCl 0,5 M en absence et en présence de différentes concentrations de BRSM à 30 °C	40
Tableau 3.4 : Quantité des éléments (% atomique) obtenus à partir des spectres EDX pour l'acier API 5L X70	42

LISTE DES ABREVIATIONS

Symboles	Signification	Unité
API	American petroleum Institute	/
DRX	Diffraction par rayon X	/
EDX	Energy dispersive X-ray spectrometry	/
HCl	Acide Chlorhydrique	/
NACE	National Association of Corrosion Engineers	/
ηPOL	l'effet inhibiteur	/
HV	dureté Vickers	[kgf mm ⁻²]
V_{corr}	Vitesse de corrosion	(g/mm ² .h)
S	Surface de l'échantillon	(mm ²)
t	temps de l'expérience	(h)
SIE	Spectroscopie D'impédance Electrochimique	/
E_{cor}	potentiel de corrosion	(mV/ECS)
I_{cor}	densité de courant de corrosion	(A/cm ²)
E_{cor}	potentiel de corrosion	(mV/ECS)
Z_{Re}	Partie réelle de l'impédance	(Ω .cm ²)
Z_{im}	Partie réelle de l'impédance	(Ω .cm ²)
θ	Le recouvrement de la surface	/
R_p	résistance de polarisation	(Ω .cm)
β_a, β_c	pentés anodiques et cathodiques	(mV/décade)

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre1 : Synthèse bibliographique	4
1.1. Introduction	5
1.2. Mécanisme de la corrosion des aciers en milieu neutre	6
1.2.1. Réactions électrochimiques de la corrosion de l'acier en milieu neutre	8
1.2.2. Diagramme de Pourbaix de l'acier	8
1.2.3. Différents types de corrosion en milieu neutre	10
1.3. Méthodes de prévention et lutte contre la corrosion	12
1.3.1. Protection par revêtement.....	13
1.3.2. Protection cathodique	13
1.3.3. Protection des aciers au carbone en milieu neutre par les inhibiteurs de corrosion	14
1.3.4. classes d'inhibiteurs	15
1.4. Conclusion.....	18
Chapitre2 : Technique d'étude et conditions expérimentales	19
2.1. Techniques d'étude	20
2.1.1. Techniques électrochimiques	20
2.1.2. Analyse de la surface par MEB-EDX	22
2.2. Conditions expérimentales	23
2.2.1. Matériaux	23
2.2.2. Milieu électrolytique	24

2.2.3. Inhibiteur de corrosion	24
2.2.4. Techniques électrochimiques	24
2.2.5. Techniques d'analyses de surface	26
Chapitre3 : Résultats et discussion.....	27
3.1. Étude de la cinétique de corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu HCl 0,5 M	28
3.1.1 Essais électrochimiques de l'acier API 5L X70 en milieu HCl 0,5 M.....	28
3.1.2. Analyses de la surface d'acier API 5L X70 en milieu HCl 0,5 M.....	34
3.2. Efficacité inhibitrice de BRSM pour l'acier API 5L X70 en milieu HCl 0,5 M	38
3.2.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier de BRSM.....	38
3.2.2. Method de la polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu HCl en présence de BRSM.....	39
3.3. Analyse de la surface de l'acier en milieu HCl 0,5 M par MEB-EDX.....	42
Conclusion générale	44
Références bibliographiques	47

Introduction générale

La maîtrise de la corrosion en ce qui concerne les équipements de l'industrie pétrolière et gazière est primordiale pour offrir une réponse adaptée aux besoins sociétaux en carburants et en composés chimiques de base. Les coûts liés à la corrosion des pipelines (fabriqués par les techniques de mise en forme) sont très chers. Leur aspect économique, tant au niveau des pertes directes qu'indirectes, sans oublier le gaspillage en travail et en moyens financiers, est considérable.

L'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est l'une des méthodes les plus usuelles pour protéger les métaux contre la corrosion. Mais, la plupart de ces inhibiteurs sont toxiques ou cancérigènes et nuisibles à l'environnement.

Plusieurs chercheurs se sont intéressés à la recherche de nouvelles voies d'inhibition de la corrosion basées sur les extraits de plantes plus respectueuses de l'environnement pour la protection des métaux.

La question qui se pose : est ce qu'il y a des inhibiteurs verts qui n'ont aucun impact négatif sur l'environnement et la santé humaine et en plus doivent être efficaces ?

Les travaux présentés dans ce mémoire portent sur l'étude de l'efficacité inhibitrice de la BRSM sur l'acier API 5L X70 (pipeline) en milieu acide (acide chlorhydrique 0.5 M) par les analyses de surface et les méthodes électrochimiques. La structure de ce mémoire traduit cette démarche.

Le chapitre 1 : La première partie est consacrée à la synthèse bibliographique sur le mécanisme de corrosion des aciers au carbone par les acides et les facteurs influençant.

Le chapitre 1 : La deuxième partie est consacrée à la synthèse bibliographique sur les propriétés inhibitrices des inhibiteurs organique, facteurs influençant et mode d'inhibition.

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

L'ensemble des résultats est regroupé en deux parties dans le chapitre 3 : Ce chapitre est consacré à l'optimisation des concentrations de BRSM pour lutter contre la corrosion en milieu HCl. Il débute par l'analyse du mode d'action de BRSM. Pour cela, L'influence de sa concentration a été étudiée. Pour confirmer les résultats électrochimiques, des analyses de surface ont été effectuées.

Chapitre1 : Synthèse bibliographique

1.1. Introduction

La corrosion est définie comme la dégradation physique du matériau et de ses propriétés chimiques sous l'influence de paramètres divers de son environnement.

La corrosion des matériaux dans les milieux industriels constitue un des principaux facteurs qui limite leur durée de vie. Elle affecte en effet de nombreuses structures, particulièrement celles constituées de matériaux métalliques, ce qui occasionne de nombreux frais de remplacement et de pertes de productivité, et se traduit parfois par des dégâts catastrophiques.

La plupart des réactions de corrosion font appel à des mécanismes de nature électrochimique, en particulier les réactions de dissolution en milieu électrolytique. Suivant la nature du milieu environnant et de la température, la corrosion est dite humide ou sèche. Dans le premier cas, le milieu est constitué par un liquide généralement électrolytique ; la température est modérée. Dans le second cas, il est constitué par des vapeurs et gaz au-dessus de leur point de rosée ; la température est souvent élevée ($> 200^{\circ}\text{C}$) [1].

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. Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux [2].

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

1.2. Mécanisme de la corrosion des aciers en milieu neutre

La plupart des réactions de corrosion font appel à des mécanismes de nature électrochimique en particulier les réactions de dissolution en milieu électrolytique.

La nature électrochimique de la corrosion est liée par essence à la structure atomique et électrique de la matière. On sait en effet que cette dernière est constituée de particules élémentaires porteuses de charges électriques, les ions et électrons, et de particules électriquement neutres, les atomes et les molécules.

Le métal a tendance à libérer des électrons provenant de ses couches extérieures. L'explication de cette tendance est donnée par le second principe de thermodynamique, qui dit en substance que toute matière tend vers un état de désordre maximal et que tout système tend vers un état d'énergie potentielle minimale [3].

La corrosion d'un métal comme le fer est la résultante d'un processus qui peut être schématisé par l'équation suivante :



Cette équation signifie simplement que les atomes du métal (Fe) sous l'action d'un processus de corrosion se transforment en ions positifs (Fe^{2+}) qui quittent le métal pour passer dans le milieu. Il y a changement d'état de la matière lié à la réaction de dissolution du métal. Ce changement d'état s'accompagne de la libération d'électrons (2e^- dans le cas du fer).

La conservation de la neutralité du milieu impose que les électrons émis par la réaction de dissolution (1) soient consommés dans une deuxième réaction qui peut être par exemple :

milieu acide :



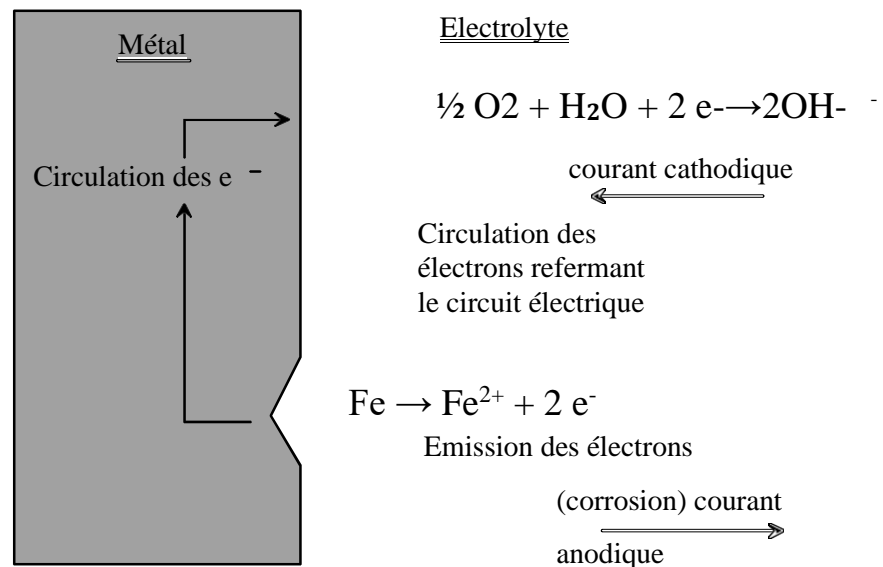
milieu aéré neutre et basique :



La deuxième réaction (**Equ 1.2** ou **Equ 1.3**) est liée à la nature du milieu avec lequel le matériau est en contact (électrolyte).

Lors d'un processus de corrosion, la surface du matériau est donc nécessairement le siège de deux réactions (figure 1.1) :

- Réaction de dissolution ou d'oxydation (réaction anodique).
- La réaction de décomposition du milieu : « réduction » (réaction cathodique).



Note : Les électrons ne circulent que dans le métal

Figure 1.1 : Corrosion métallique du fer dans une eau neutre aéré. [4].

Le processus de corrosion, superposition des réactions anodiques et cathodiques, s'accompagne de la circulation d'un courant électrique (circulation d'électrons dans le métal et d'ions dans l'électrolyte) entre les deux zones de l'interface. Les électrons libérés par l'anode (libération d'un ion Fe^{2+} en solution) sont consommés par le processus cathodique. Pour ce faire, les électrons circulent dans le métal de l'anode vers la cathode dont le potentiel électrique est supérieur à celui de l'anode [4].

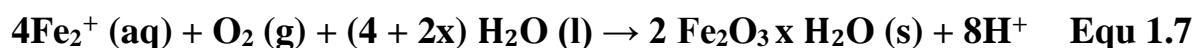
1.2.1. Réactions électrochimiques de la corrosion de l'acier en milieu neutre

En milieu neutre et alcalin, la corrosion des métaux est généralement due à une réaction du métal avec l'oxygène. En présence d'humidité, par exemple, le fer se corrode et 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 [5].

Exemple la formation de la rouille en milieu neutre et aéré :



1.2.2. Diagramme de Pourbaix de l'acier

Le professeur, Marcel POURBAIX a établi pour la plupart des métaux des diagrammes pH - potentiel d'équilibre des réactions, qui décrivent les différentes réactions théoriques possibles entre un métal et ses ions en présence d'eau. Selon la solubilité des corps formés, il en a déduit des domaines théoriques de situation du métal. Ainsi pour le fer on trouve :

Un domaine de corrosion où le fer se dissout dans la solution et forme des sels et des hydroxydes solubles.

Un domaine d'immunité où le fer reste à l'état métallique et ne peut donc se corroder, les réactions d'oxydation n'étant plus possibles. C'est le domaine de la protection cathodique.

Un domaine de passivation où le fer est protégé par un film superficiel qui l'isole du milieu ambiant. C'est un domaine où le métal est protégé contre la solution, si le film a pu se former d'une manière uniforme, s'il reste adhérent et si, mécaniquement, rien ne vient le détruire [6].

Le diagramme de la figure (1.2) représente les conditions théoriques de corrosion, de passivation et d'immunité du fer dans l'eau à 25°C, pour les différents pH mesurés à la surface de l'échantillon.

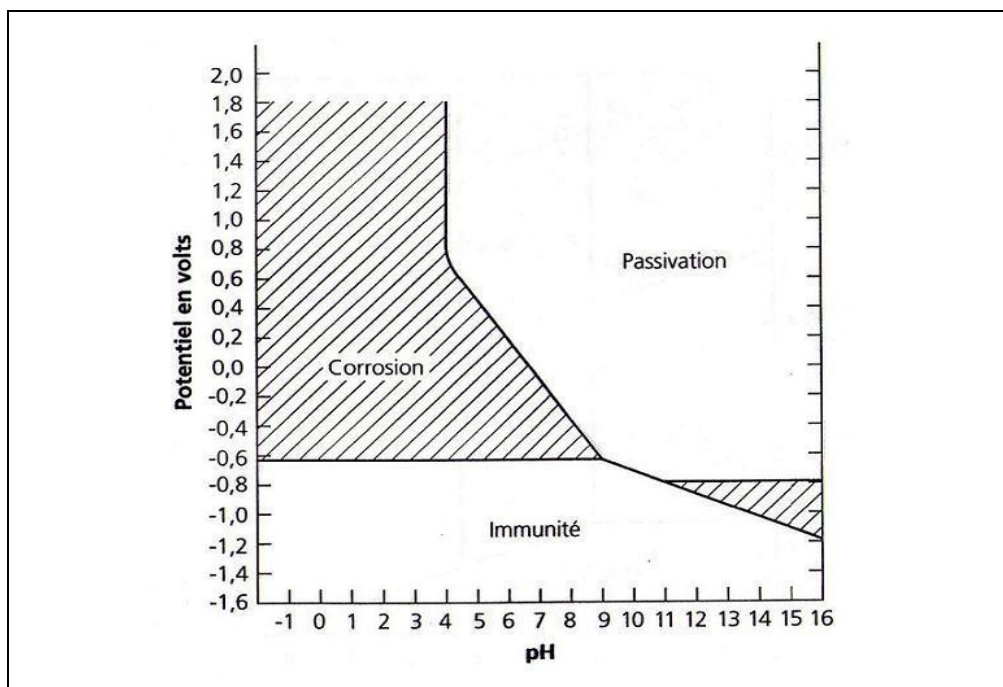


Figure 1.2 : Diagramme simplifié fer-eau. [7]

1.2.3. Différents types de corrosion en milieu neutre

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 on prend en considération le mécanisme dont la corrosion peut se produire, on distingue deux formes, soit d'une façon uniforme soit d'une façon localisée Figure (3.3) [2].

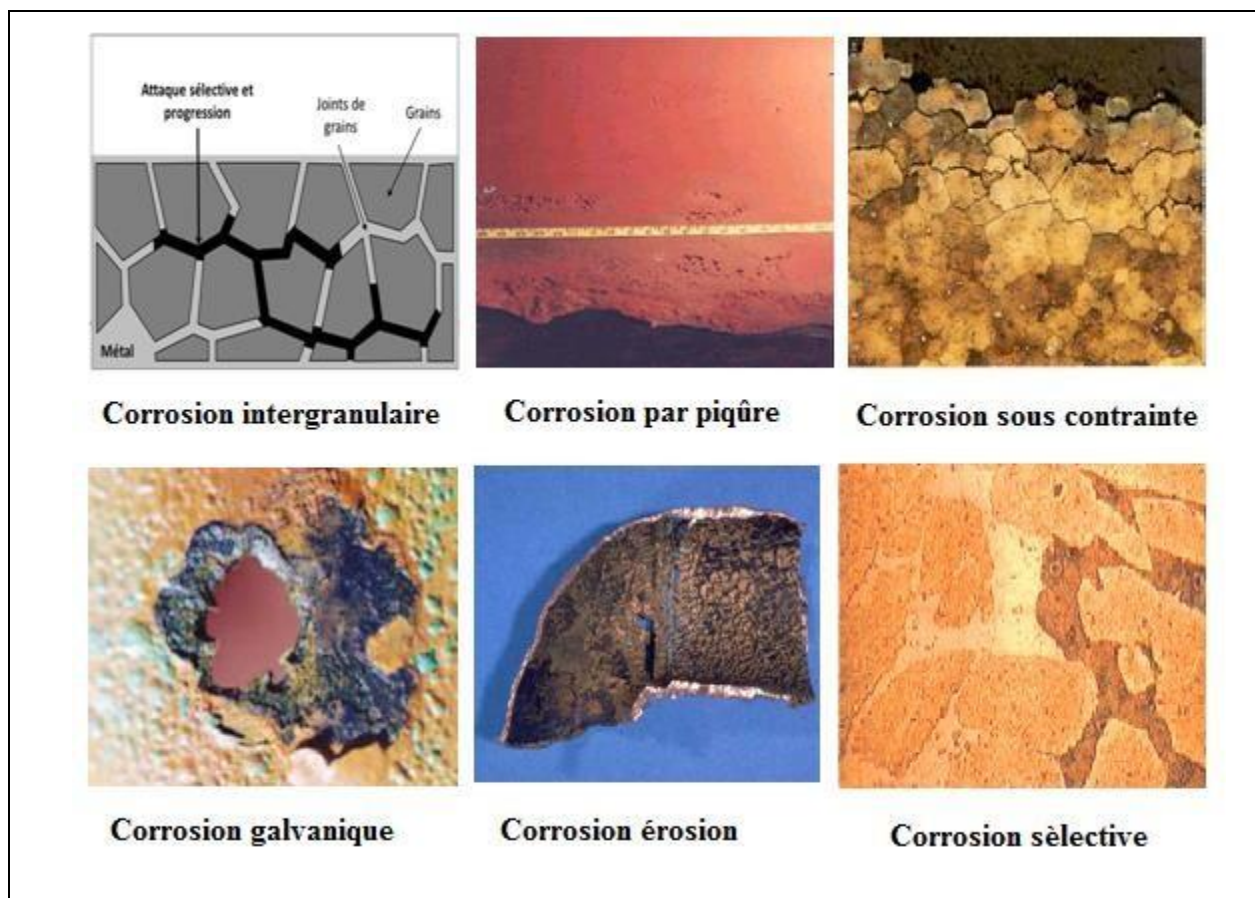
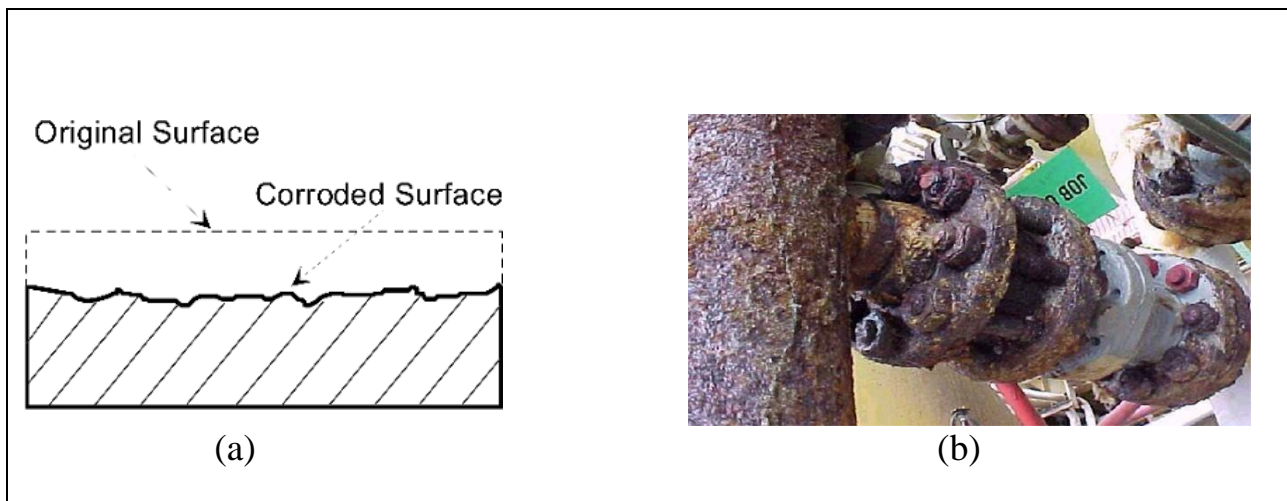


Figure 1.3 : Formes principales de corrosion regroupées par leur facilité d'identification. [2]

1.2.3.1. *Corrosion uniforme ou généralisée*

C'est le phénomène de corrosion le plus simple et le mieux connu. Il survient dans le cas d'un environnement homogène (absence de gradient de température, de pression ou de concentration le long de l'interface) et lorsque le métal lui-même présente vis à vis de cet environnement un comportement suffisamment homogène. Cette homogénéité de comportement peut être le fait soit d'une homogénéité intrinsèque du matériau due à l'absence d'inclusions ou de défauts structuraux, soit à la non sélectivité de l'environnement vis à vis de ces défauts [1].



**Figure1.4 : (a) Schéma illustratif de la corrosion uniforme.
(b) image de corrosion uniforme. [8]**

1.2.3.2. *Corrosion par piqûre*

Cette forme de corrosion est particulièrement insidieuse. L'attaque se limite à des trous, très localisés et pouvant progresser rapidement en profondeur alors que le reste de la surface reste indemne. Elle est spécifique aux métaux et alliages passivables tels que les aciers inoxydables. Elle correspond à des attaques très locales, liées à l'existence d'hétérogénéités qui aboutissent à la détérioration de la couche passive et à la création de zones anodiques en certains points.

Dès que la piqûre est amorcée, les caractéristiques de la solution environnante évoluent. L'acidification et l'appauvrissement local de la teneur en oxygène de la solution contribuent à aggraver la situation.

Une installation peut être perforée en quelques jours sans qu'une perte de poids appréciable de la structure apparaisse. Les solutions les plus agressives contiennent des chlorures, des bromures, des hypochlorites ou des thiosulfates. La présence d'un cation oxydant (Fe^{+3} , Cu^{+2} , Hg_2^{+2} ,...) permet la formation des piqûres en l'absence d'oxygène [3]. (Figure1.5) et (Figure1.6)

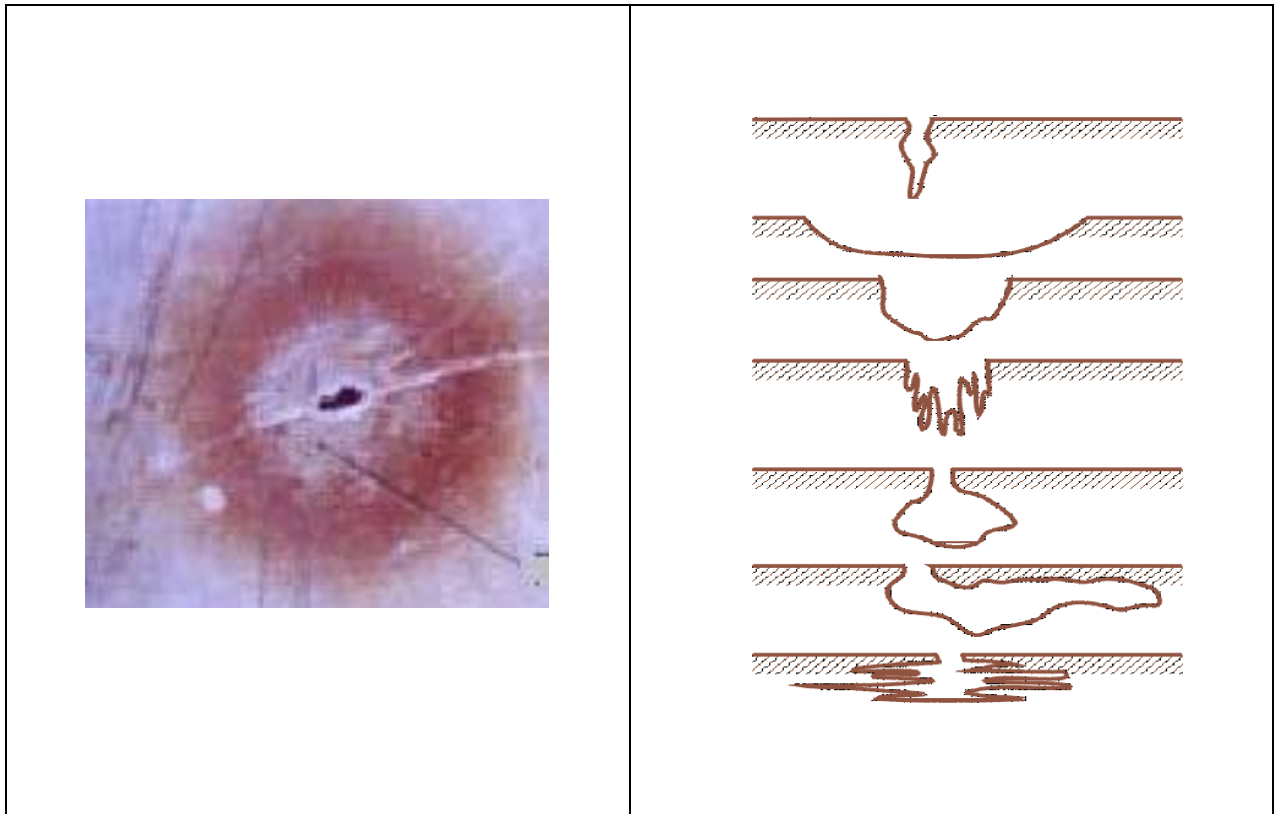


Figure 1.5 : Piqûre due à un défaut de surface [1].

Figure 1.6 : Les différents aspects de la piqûre [1].

1.3. Méthodes de prévention et lutte contre la corrosion

La corrosion interne et externe affecte de nombreux pipelines d'hydrocarbures, elle est la cause principale de fuites et de ruptures de la canalisation. Le coût occasionné par la dégradation annuelle des matériaux, a provoqué la mise en œuvre de méthodes de protection. Ces dernières visent une économie de matières et d'énergie auxquelles s'additionnent de nombreuses contraintes, non pollution notamment. Toute solution efficace et durable ne peut

être qu'un compromis tenant compte de l'ensemble de ces facteurs, notamment des contraintes économiques et des critères scientifiques.

En matière de protection, il est possible d'agir soit sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications, etc.), soit sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface,...), soit sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteur de corrosion). Cependant, il ne suffit pas de choisir un matériau qui résiste bien à un certain milieu, il faut également penser à toutes les interactions électrochimiques, mécaniques et physiques prévisibles qui pourraient influencer le comportement du système métal/milieu. La lutte contre la corrosion des pipelines peut être envisagée de plusieurs manières, les principales sont les suivantes :

1.3.1. Protection par revêtement

Dans l'industrie pétrolière, le revêtement organique est spécifique pour les pipelines de transport de gaz. L'intérêt de protéger les canalisations à l'aide de revêtements organique est important. En effet, les processus de corrosion font intervenir l'eau en tant qu'électrolyte, et divers oxydants susceptibles de capter les Électrons libérés par l'oxydation du métal. Le rôle du revêtement est donc de limiter le flux de ces produits en créant une barrière physique. Ces revêtements épais (quelques millimètres) ont par ailleurs une fonction de protection mécanique du tube lors du remblai des fouilles, bien que ce ne soit pas leur rôle principal. Cette protection n'est cependant pas totalement efficace car l'expérience a montré que la majorité des défauts de revêtement constatés sur les canalisations a été créée par des pierres tombées sur le conduit ou ayant poinçonné le revêtement.

1.3.2. Protection cathodique

Dès lors que le revêtement ne joue plus son rôle de barrière, le métal peut se trouver en situation de corrosion car il est au contact d'eau et de produits

potentiellement corrosifs. Le principe de la protection cathodique (PC) est de porter le métal à un potentiel inférieur afin de réduire significativement la vitesse de la réaction anodique, donc la corrosion.

Deux techniques sont employées pour fournir ces courants de protection cathodique.

- La PC par anode sacrificielle consiste à placer la structure à protéger en contact électrique avec une masse métallique, moins noble que l'acier, et de créer ainsi un couplage galvanique favorable à la dissolution de celle-ci au profit de la structure à protéger.
- La PC par courant imposé utilise un générateur de courant (ou de tension) entre la structure à protéger et un déversoir. Le potentiel de la canalisation est alors abaissé dans le domaine dit d'immunité. Ces techniques sont maintenant bien maîtrisées [9].

1.3.3. Protection des aciers au carbone en milieu neutre par les inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux. L'originalité vient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif.

La définition d'un inhibiteur de corrosion par le National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante : «An inhibitor Is a chemical substance which, when added in small concentrations to an environment, effectively checks, decreases, or prevents the reaction of the metal with the environment » (un inhibiteur de corrosion est « une substance chimique qui, ajoutée à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu) [10].

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte contre la corrosion des métaux et des alliages. Ils présentent l'originalité d'être le moyen efficace d'intervention sur le milieu corrosif. Les molécules inhibitrices peuvent agir suivant différents mécanismes, leur conférant ainsi des performances d'inhibition dépendantes du matériau et du milieu d'étude. Les inhibiteurs contenant les groupements amines ou acides carboxyliques, présentent des pouvoirs protecteurs intéressants et sont actuellement les plus utilisés, notamment en raison de leur faible toxicité vis-à-vis de l'environnement [11].

1.3.3.1. 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...)

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 [2].

1.3.4. 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), ou du mécanisme réactionnel mis en jeu (adsorption et/ou formation d'un

film), 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 [2].

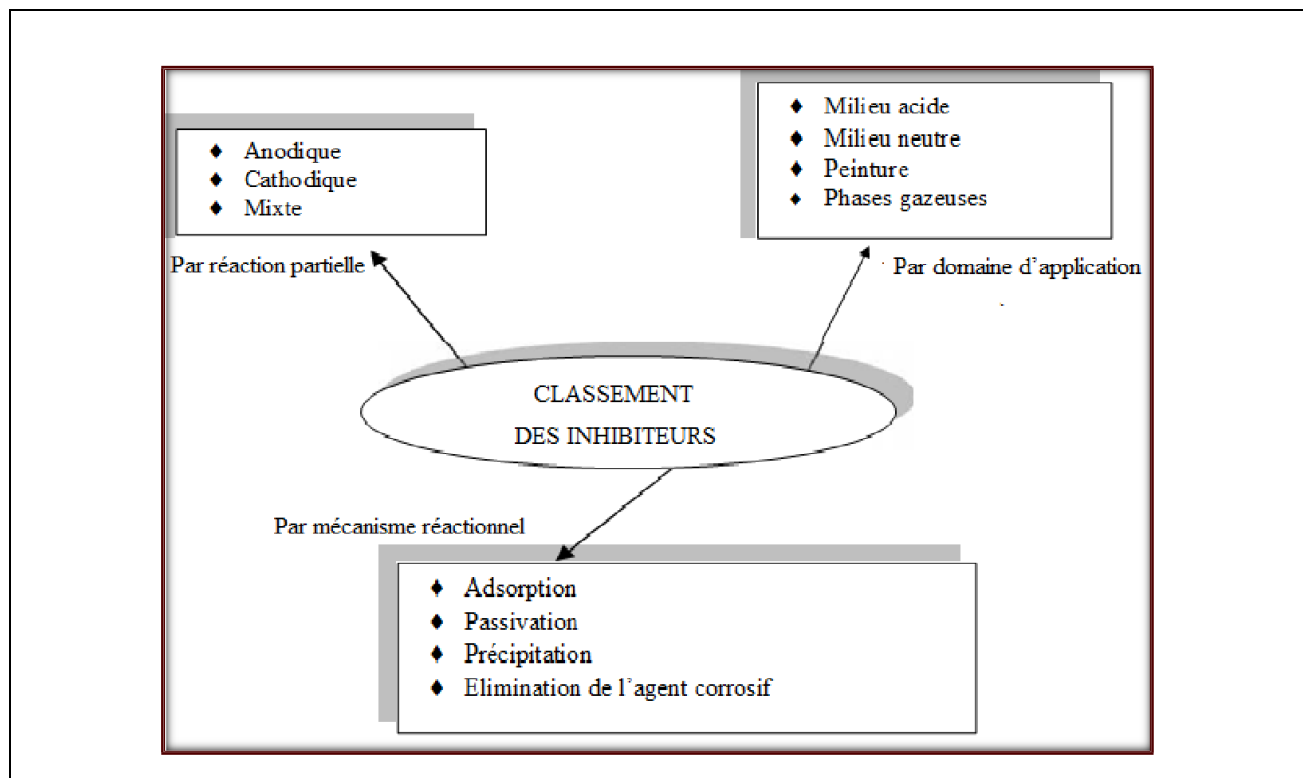


Figure 1.7 : Classement des inhibiteurs de corrosion [2].

1.3.4.1. Les inhibiteurs minéraux

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieu neutre/alcalin mais rarement en milieu acide. Ce sont souvent leurs produits de dissociation (anion ou cation) qui sont efficaces en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Parmi les anions inhibiteurs, on trouve les chromates, les phosphates, les molybdates, les nitrates, les nitrites, les silicates, etc.... et parmi, les cations inhibiteurs on trouve essentiellement les ions Ca^{2+} et Zn^{2+} . Les inhibiteurs minéraux sont de moins en moins utilisés en raison de leur toxicité. Leur emploi se limite à certains systèmes en circuit fermé [11].

1.3.4.2. Les inhibiteurs organique

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 produits 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 1.7) Ils doivent être solubles ou dispersibles dans le milieu environnant le métal [2].

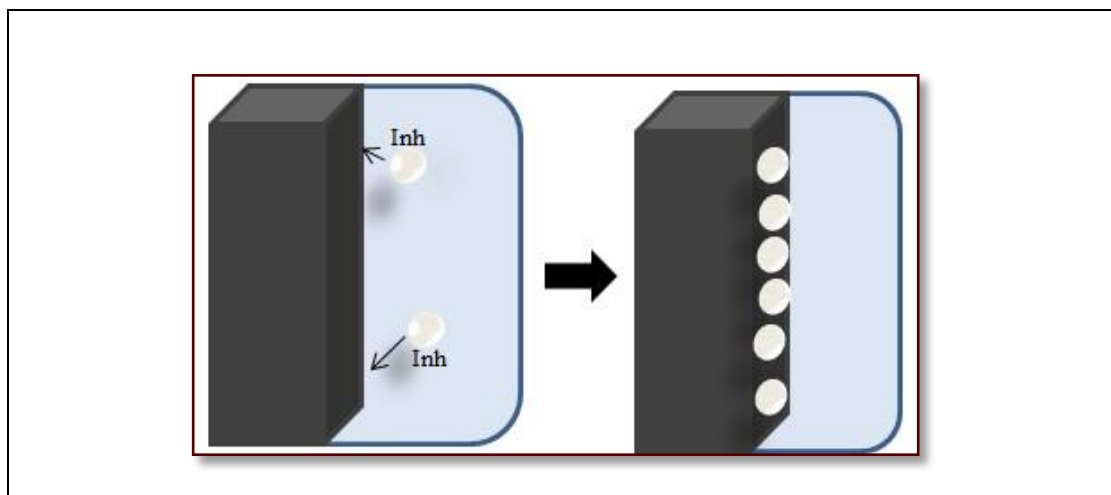


Figure 1.8 : Illustration du mécanisme d'actionnement de l'inhibiteur organique : agissant par adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique [2].

1.4. Conclusion

A travers ce chapitre, On ne constate que la corrosion des métaux et alliages est un phénomène complexe du fait que de nombreux paramètres et facteurs y sont actifs. Ils conditionnent les modes et les formes de la corrosion ainsi que la cinétique de dégradation. Ces paramètres sont liés à l'ensemble du système matériau/surface/milieu, ce qui suggère en pratique, que la prévention et la lutte contre la corrosion peut se faire par action sur l'un des trois partenaires de ce système.

Chapitre2 : Technique d'étude et conditions expérimentales

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales utilisées dans le cadre de cette étude. Les techniques électrochimiques sont présentées, de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans l'étude de l'efficacité inhibitrice de BRSM. La méthode d'analyse et caractérisation de surface permettent d'apporter des informations complémentaires aux résultats issus des techniques électrochimiques.

2.1. Techniques d'étude

Pour étudier l'efficacité inhibitrice de BRSM, deux types de méthode ont été retenus :

- Les méthodes électrochimiques permettent de déterminer la concentration optimale, le type et le mode d'adsorption de l'inhibiteur étudiée.
- Les analyses de surface sont utilisées pour vérifier l'efficacité inhibitrice et déterminer les compositions des films protecteurs.

2.1.1. Techniques électrochimiques

Les techniques électrochimiques constituent une méthode plus complète puisqu'elles étudient la base même du phénomène de corrosion, le processus électrochimique. L'aspect quantitatif de ces techniques (courbes de polarisation à vitesse de balayage modérée, spectroscopie d'impédance électrochimique,...) permet d'accéder à des vitesses de réaction et des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double couche, résistance de transfert de charges, capacité du film,...) [11].

2.1.1.1. Courbes de polarisation

La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend

compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique. Pour déterminer une courbe de polarisation potentiostatique, on applique, à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre l'électrode de travail et une électrode de référence. On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre cette électrode de travail et une contre-électrode [12].

2.1.1.2. Mesures de l'impédance

L'impédance électrochimique est la réponse de l'interface à un signal sinusoïdal (i ou E), surimposé à un signal continu et le système métal/solution peut alors être assimilé à un circuit électrique [13].

L'impédance $Z(\omega)$ peut se présenter soit sous forme polaire soit en coordonnée cartésienne :

$$Z(\omega) = |Z| \cdot \exp(j \varphi) = \text{Re}(Z) + j \cdot \text{Im}(Z) \quad \text{Equ 2.1}$$

Il en découle deux types de tracé, le diagramme de Nyquist et le diagramme de Bode. La technique d'impédance électrochimique permet entre autres de déterminer la valeur de la résistance de l'électrolyte.

L'impédance est alors donnée par l'équation :

$$Z = R_e + R_p Z = R_e + \frac{R_p}{1 + j\omega C_d R_p} \quad \text{Equ 2.2}$$

Le diagramme de Nyquist qui en découle est représenté sur la Figure (2.1)

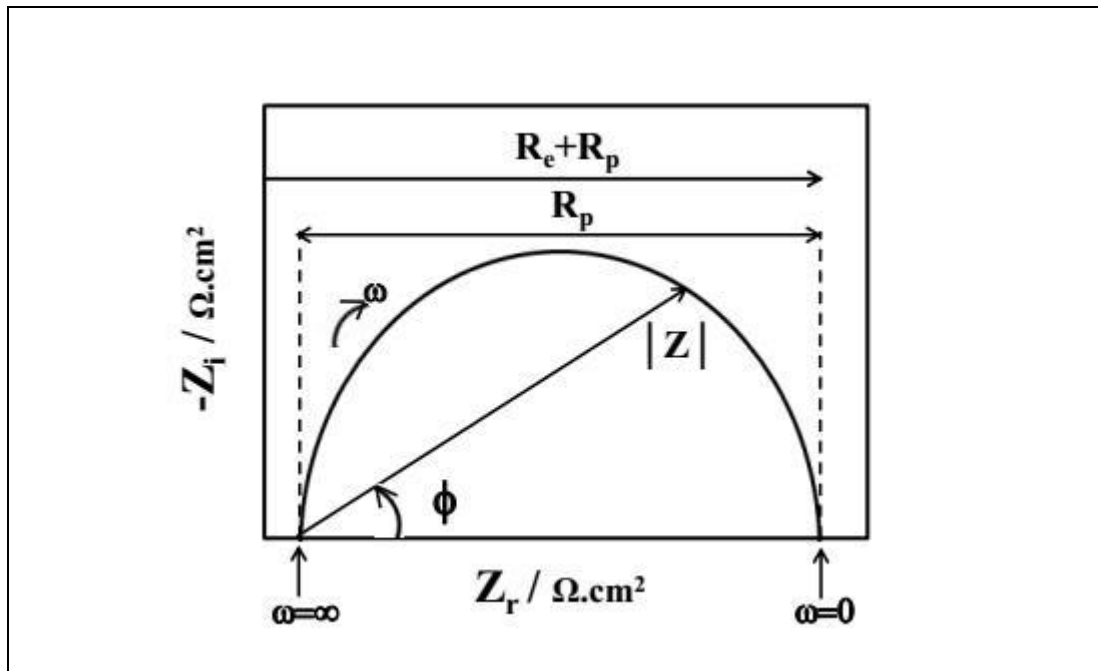


Figure 2.1 : Représentation schématique d'un diagramme d'impédance de Nyquist d'un système électrochimique [13].

2.1.2. Analyse de la surface par MEB-EDX

A) Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface. Les MEB sont généralement équipés d'un spectromètre X qui permet leur utilisation en microsonde de Casting et analyse chimique [11].

B) La spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX)

La spectroscopie X à dispersion d'énergie (Energy dispersive X-ray spectrometry, EDXS) utilise les rayons X caractéristiques générés dans un échantillon irradié par un faisceau d'électrons pour l'identification des éléments chimiques.

2.2. Conditions expérimentales

2.2.1. Matériaux

Le matériau utilisé comme électrode de travail est un acier au carbone utilisé pour le transport des hydrocarbures de nomination API 5L X60, est répond à la spécification imposée par la norme API. La composition chimique est donnée dans le tableau 3.1.

La norme API (American Petroleum Institute) est conçue pour être admissible à l'industrie de pétrole selon les exigences de la législation et de l'environnement. L'acier API 5L X60 est désigné par sa limite élastique (70).

- API 5L signifie : pipeline.
- X60 signifie : le grade de l'acier. Les autres grades sont, par exemple, A, B, X60, X42.
- Le chiffre 60 signifie : 60000 psi, c'est la limite élastique de l'acier en psi « pound per square inch » (livre par pouce carré).

Tableau 2.1 : Composition chimique de l'acier API 5L-X60 en % massique

C (max)	Mn (max)	Si (min)	P (max)	S (max)	Cr (max)	Ni (max)	Nb (max)	Ti (max)	Fe
0,12	1,68	0,27	0,012	0,005	0,051	0,04	0,033	0,03	Bal

Les électrodes de travail (acier API 5L X60) destinées à l'analyse électrochimique ont été coupés sous forme carré de dimension 3×3×1 cm.

Les échantillons ont été montés dans la cellule électrochimique (Gamry paracell) et la surface de chaque électrode exposée à l'électrolyte est 2,85 cm². Pour les différentes analyses électrochimiques et examens de la surface, chaque échantillon a été poli aux papiers abrasifs P120, P180, P340, P600 et P800, rincé à l'eau distillée, et dégraissé à l'acétone.

2.2.2. Milieu électrolytique

La finalité industrielle de l'étude a orienté le choix de l'électrolyte vers l'acide chlorhydrique de concentration 0,5 M. Les solutions agressives de HCl ont été préparées par dilution de l'acide HCl 36% avec de l'eau distillée.

2.2.3. Inhibiteur de corrosion

Dans ce travail on a adopté un inhibiteur naturel à savoir la résine de l'écorce de *Schinus molle* (Figure 2.2).

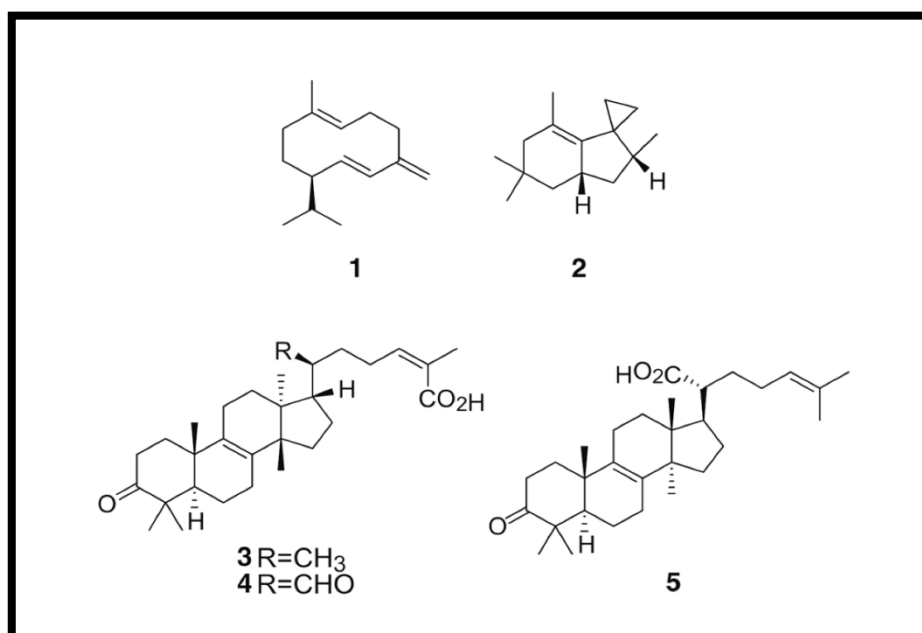


Figure (2.2) : Structure moléculaire de l'inhibiteur *Schinus molle*.

2.2.4. Techniques électrochimiques

Deux méthodes électrochimiques à savoir : les courbes de polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique ont été utilisées pour étudier l'effet synergétique entre les inhibiteurs sélectionnés et les halogènes en milieu acide chlorhydrique et acide sulfurique. Les mesures électrochimiques ont été effectuées en utilisant Potentiostat-Galvanostat-ZRA Gamry Référence 3000 avec un logiciel opérationnel Gamry Instruments Framework (version 7.05).

Une cellule électrochimique (Gamry Paracell) à trois électrodes a été utilisée, une électrode de travail (API 5L X60), une électrode de référence Ag/AgCl (le potentiel de l'électrode Ag/AgCl est le même que le potentiel de l'électrode au calomel saturé qui égale 240 mV vs ENH) et une contre-électrode inerte chimiquement en graphite. L'électrode de travail est reliée par un fil de cuivre à l'arrière et installée dans la cellule où la surface qui est en contact avec l'électrolyte égale à 2,85 cm². Toutes les expériences ont été effectuées dans des solutions aérées sans agitation. Le temps d'immersion des échantillons avant les tests électrochimiques est égal à 60 minutes pour atteindre un stable potentiel de circuit ouvert. Les analyses des expériences électrochimiques ont été effectuée en utilisant Echem Analyst (un logiciel commercial développé par Gamry).

2.2.4.1. Diagrammes d'impédances électrochimiques

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) a été réalisée au potentiel en circuit ouvert dans la gamme de fréquences de 20 kHz à 50 mHz avec une amplitude de 10 mV. Le calcul de l'efficacité inhibitrice η_{SIE} est basé sur l'utilisation de l'équation (Equ 2.1).

$$\eta_{SIE} \% = \frac{R_t - \dot{R}_t}{R_t} \times 100 \quad \text{Equ 2.3}$$

Où \dot{R}_t est la valeur de la résistance de transfert de charge de l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique, et R_t est la valeur de la résistance de transfert de charge en présence de l'inhibiteur.

Le recouvrement de la surface θ est défini par :

$$\theta = \frac{\eta_{SIE} \%}{100} \quad \text{Equ 2.4}$$

2.2.4.2. Courbe de polarisation potentiodynamique

Les études de polarisation potentiodynamique ont été effectuées à partir du potentiel cathodique (-250 mV) vers le potentiel anodique (+250 mV) par rapport au potentiel de corrosion (E_{corr}) à une vitesse de balayage de $0,5 \text{ mV s}^{-1}$.

En raison de la présence d'un degré de non-linéarité des pentes de Tafel, les coefficients de Tafel (B_a et B_c) ont été calculés à partir de la pente des points après 50 mV de potentiel de corrosion E_{corr} . Nous avons adopté la méthode graphique pour déterminer la vitesse de corrosion. Le calcul de l'efficacité inhibitrice η_{pol} est basé sur l'utilisation de l'équation (Equ 2.5).

$$\eta_{\text{pol}} \% = \frac{I_{\text{corr}} - I_{\text{corr}}(\text{inh})}{I_{\text{corr}}} \times 100 \quad \text{Equ 2.5}$$

Où I_{corr} est la valeur de courant de corrosion sans inhibiteur, et $I_{\text{corr}(\text{inh})}$ est le courant de corrosion en présence de l'inhibiteur.

2.2.5. Techniques d'analyses de surface

2.2.5.1. Microscope électronique à balayage (MEB)

Afin d'examiner les changements de morphologie de surface de l'acier API5L X60, les échantillons ont été immergés dans une solution d'acide sulfurique 0,5 M contenant la concentration optimale de l'inhibiteur (la résine de Schinus molle). Après 96 heures d'immersion, les échantillons ont été retirés et séchés. Un microscope électronique à balayage, TESCAN VEGA3, du laboratoire LPCMA de l'université de Biskra, a été utilisé pour l'étude MEB.

Chapitre3 : Résultats et discussion

3.1. Étude de la cinétique de corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu HCl 0,5 M

Cette partie est consacrée à l'évaluation de la corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu HCl 0,5 M. Pour cela, une série d'essais électrochimiques et d'analyses de surface ont été réalisées. A partir des essais électrochimiques la vitesse de corrosion a été déterminée.

3.1.1 Essais électrochimiques de l'acier API 5L X70 en milieu HCl 0,5 M

3.1.1.1. *Technique de la voltammétrie cyclique*

Pour définir le comportement électrochimique de l'acier API 5L X70 dans l'acide HCl 0,5 M, la technique de voltammétrie cyclique a été utilisée. Cette technique a pour but de déterminer les différents domaines de potentiel (le domaine actif et le domaine passif) de l'acier API 5L X70.

Le diagramme de voltammétrie cyclique (figure 3.1) présente deux zones différentes pour l'acier API 5L X70.

- Zone I : représente le domaine cathodique

Réaction de réduction :



- Zone II : représente le domaine anodique (dissolution active).

Réaction d'oxydation :



Il est important de noter ici l'absence de la zone de passivation en milieu HCl. Cela s'explique souvent par la présence des anions Cl^- .

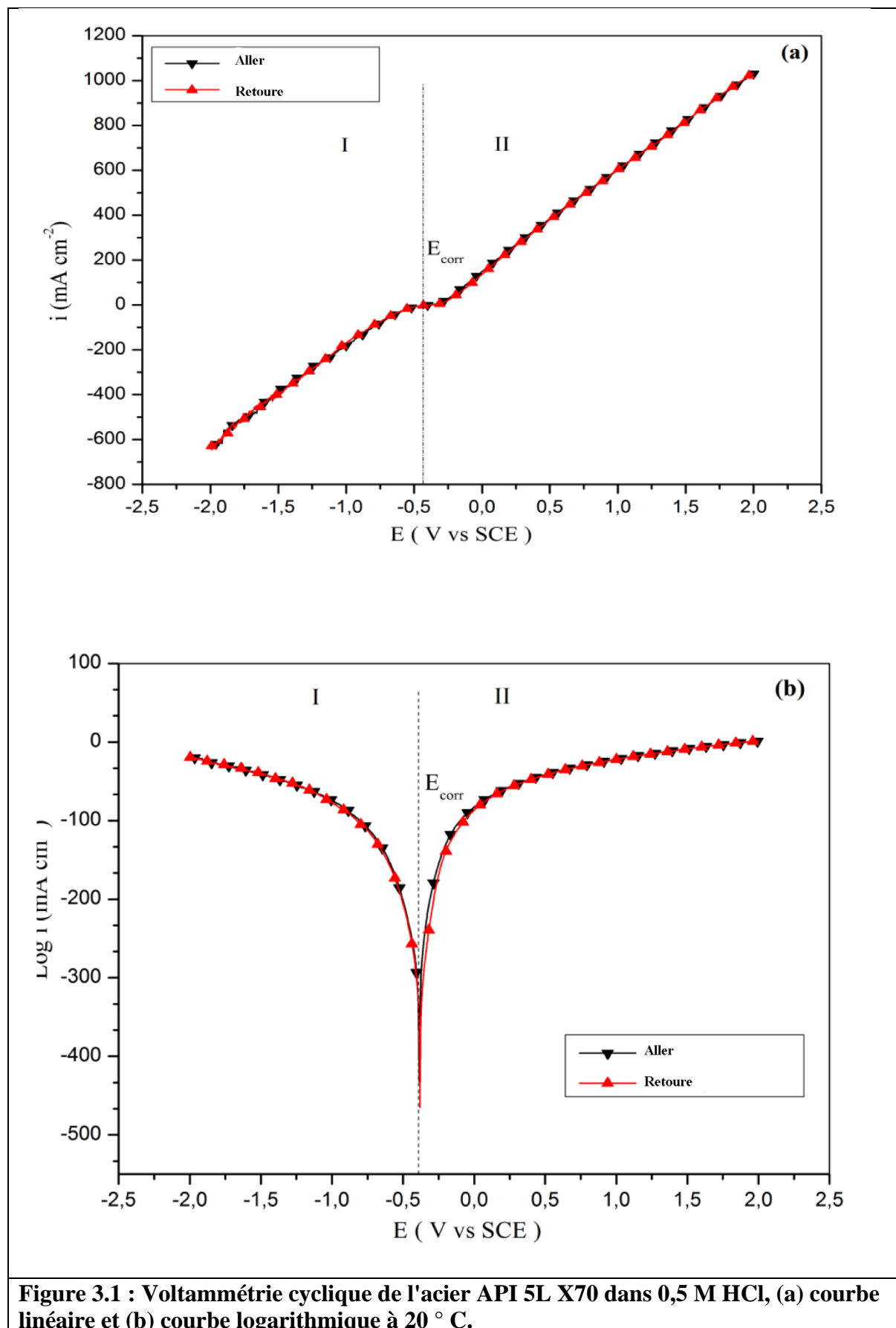
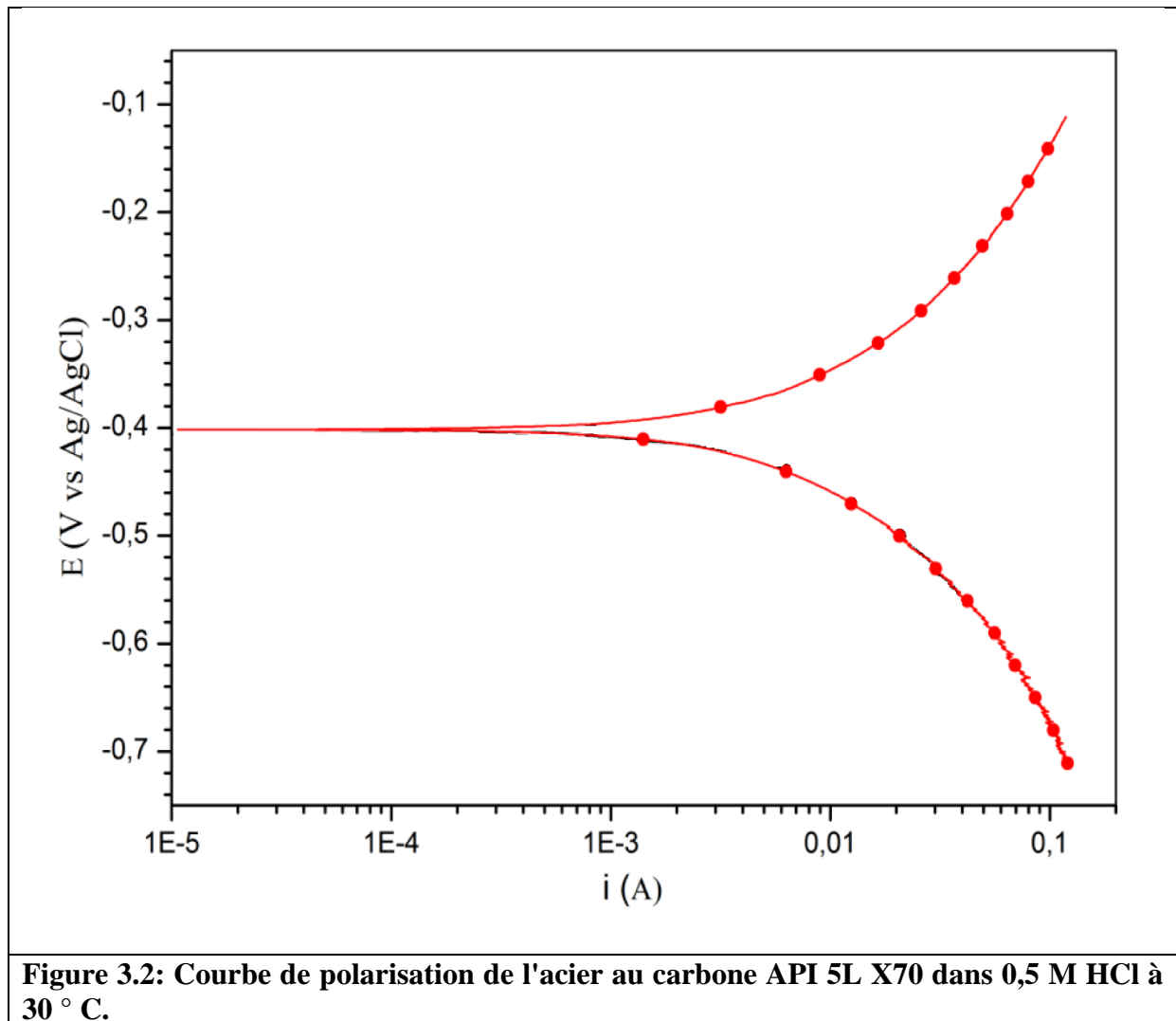


Figure 3.1 : Voltammétrie cyclique de l'acier API 5L X70 dans 0,5 M HCl, (a) courbe linéaire et (b) courbe logarithmique à 20 ° C.

3.1.1.2. Technique de polarisation potentiodynamique

Avec une vitesse de balayage de 0,3 mv/s, à 20 ° C et 1 heure de temps d'immersion, la polarisation anodique et cathodique de quelques millivolts autour du potentiel de corrosion a été tracée pour déterminer la vitesse de corrosion Figure 3.2.



Les réactions de corrosion contiennent au moins une réaction anodique partielle et une réaction cathodique partielle. Les électrons libérés par la dissolution active (réaction anodique) sont repris par les protons du milieu (réaction cathodique) pour former des molécules de gaz d'hydrogène. La cinétique de corrosion est entièrement fixée par les réactions de transfert de charge.

Le tableau 3.1 regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation de l'acier API 5L X70 en milieu HCl 0,5 M.

Tableau 3.1 : Valeurs des paramètres électrochimiques de l'acier API 5 L X70 en milieu HCl 0,5 M à 25C°.

Milieu	E_{corr} (mV vs. SCE)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	-bc (mV/dec)	ba (mV/dec)
HCl 0,5M	-472	265	128	100

3.1.1.3. Technique de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les figures (3.3 et 3.4) représentent respectivement le diagramme de Nyquist et le diagramme de Bode de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5 M HCl. La SIE a été utilisée pour déterminer essentiellement la résistance de transfert de charge R_t . Le tableau 3.2 résume les différents paramètres électrochimiques obtenus à partir de la spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5 M HCl.

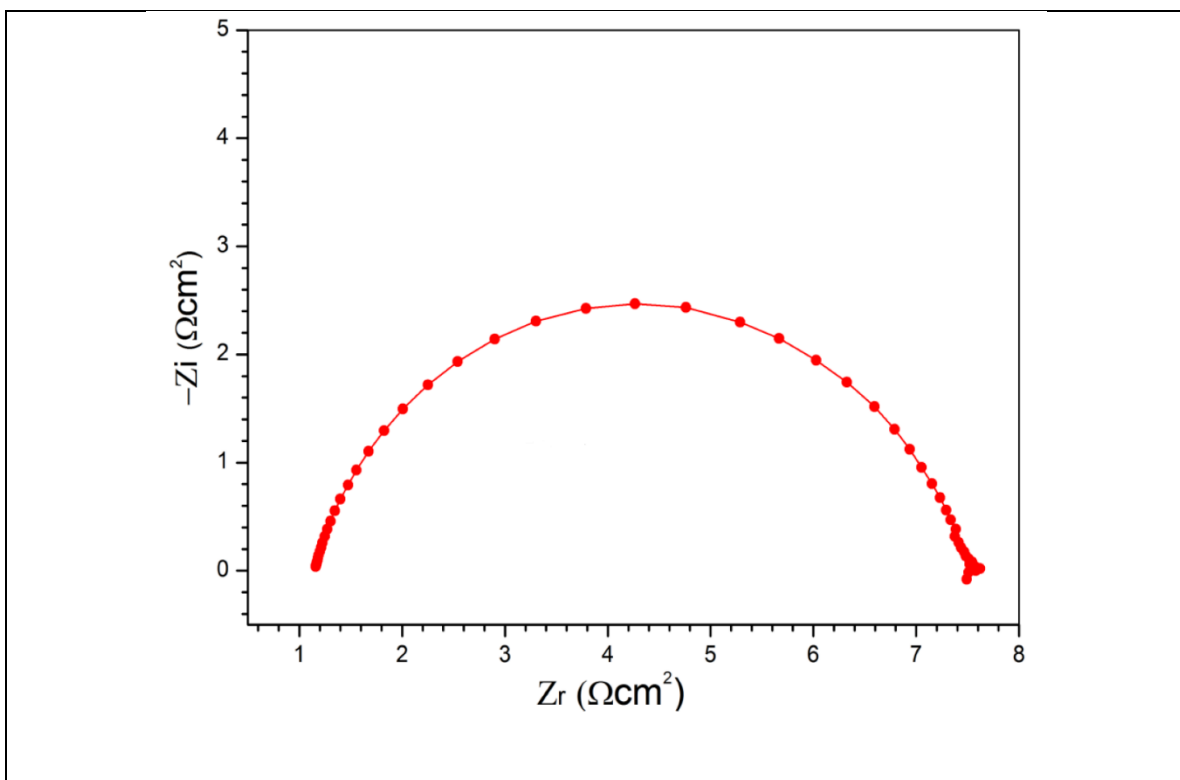
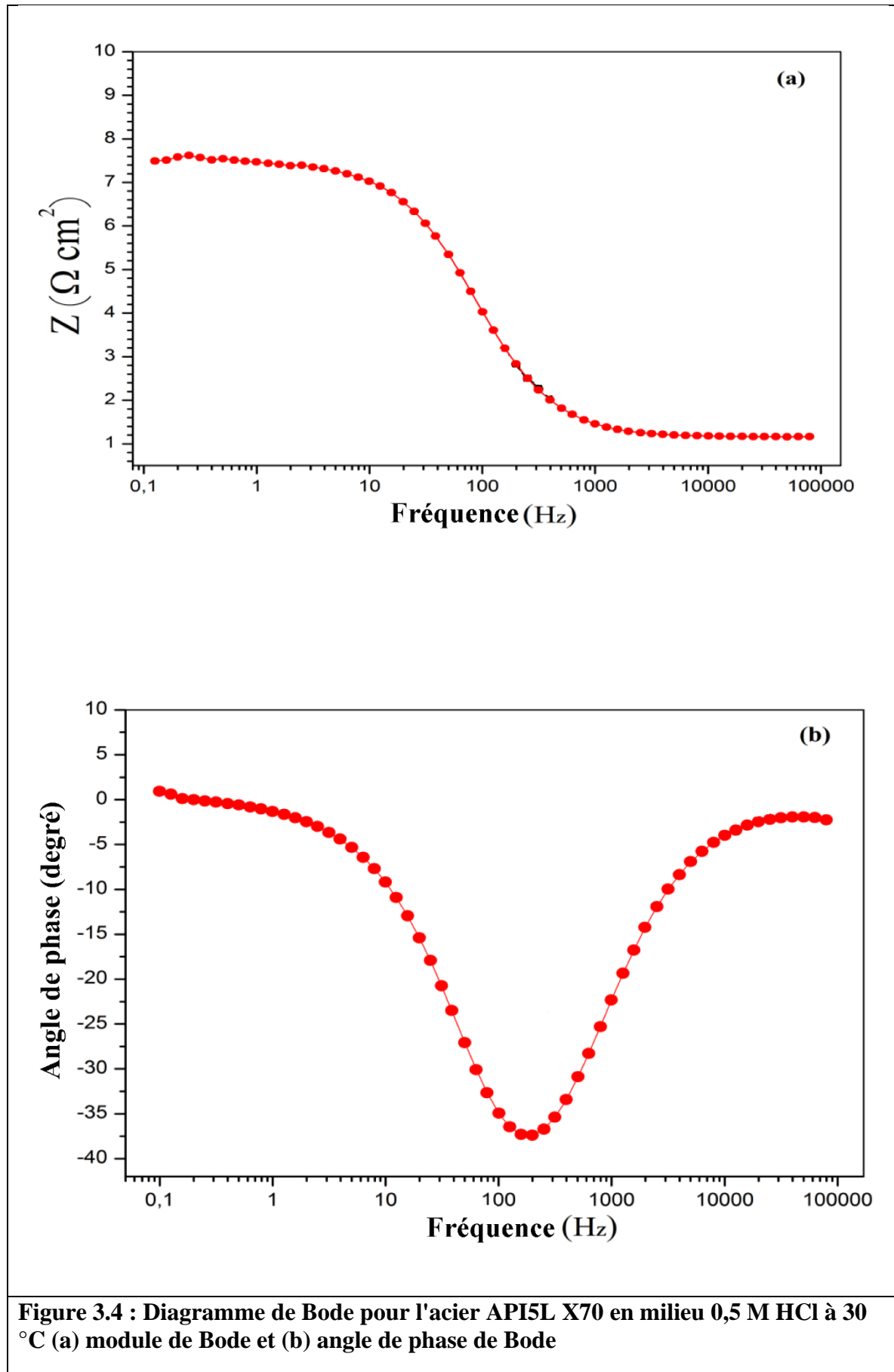


Figure 3.3 : Diagramme de Nyquist pour l'acier API5L X70 en milieu 0,5 M HCl



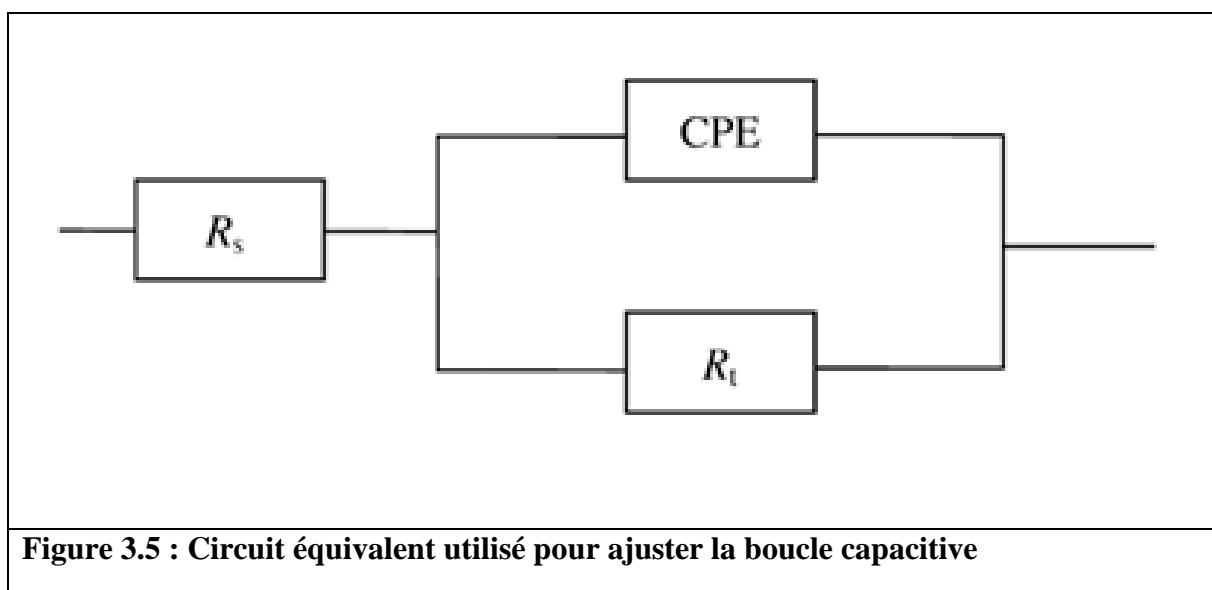
Le digramme est constitué d'une boucle capacitive à moyennes fréquences. Cette allure est typiquement observée sur les diagrammes d'impédance obtenus pour des aciers au carbone en milieu acide chlorhydrique et sulfurique [14], [15]. La boucle capacitive observée à moyennes fréquences est généralement décrite comme étant représentative de la résistance de transfert de charge sur le métal nu (notre cas) ou dans les pores d'une couche de produits de corrosion déposés sur la surface métallique.

La valeur des résistances R_s et R_t est reportée dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2 : Paramètres d'impédance électrochimique pour l'acier API 5L X70 en milieu 0,5 M HCl à 30 °C.

Milieu	$R_s \Omega\text{cm}^2$	$Y_0 \mu\Omega \text{S}^n \text{cm}^{-2}$	n	$R_t \Omega\text{cm}^2$	$C_{dc} \mu\text{F cm}^{-2}$
0,5 HCl	2	2501	0,9	7,3	1344

La boucle capacitive est simulée par le circuit équivalent représenté sur la figure 3.5. Ce circuit composé de la résistance d'électrolyte, R_s , en série avec une résistance de transfert de charge, R_t , en parallèle avec une capacité, C_{dc} . Pour prendre en compte les imperfections de la surface, la capacité est classiquement remplacée par un élément de phase constante (CPE) [16].



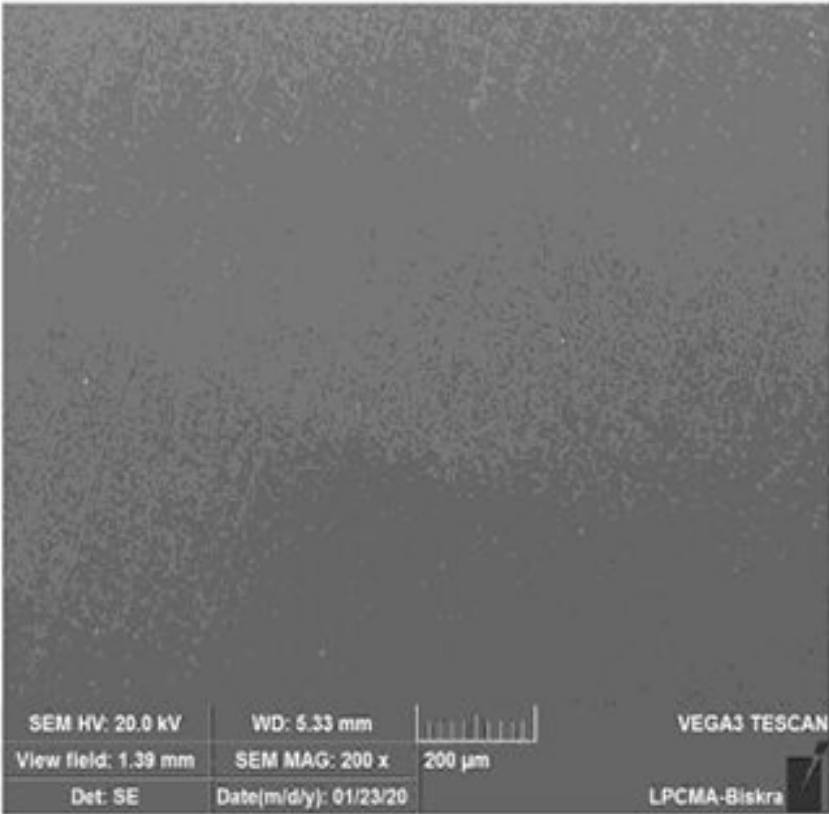
3.1.2. Analyses de la surface d'acier API 5L X70 en milieu HCl 0,5 M

Un test d'immersion a été réalisé pour étudier le type de corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu HCl 0,5 M après 72 heures d'immersion. La surface a été analysée en utilisant le MEB (Figure 3.6) après l'élimination des produits de corrosion par un polissage (papier 1200) de la surface, suivie par une finition par un papier tissu pendant 30 secondes.

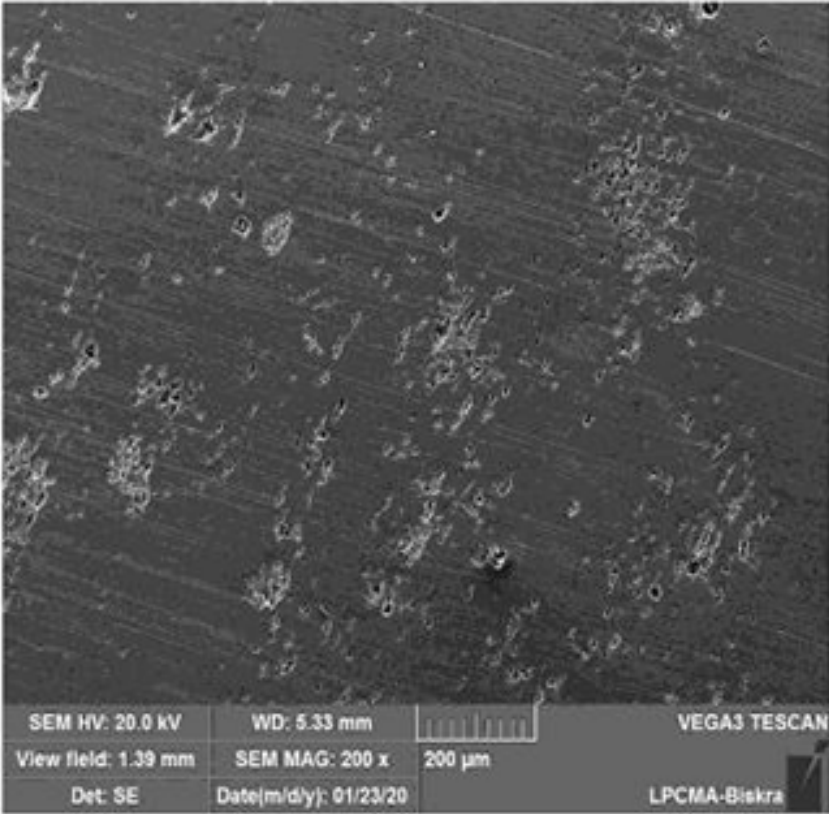
La figure 3.6 représente les morphologies obtenues par le MEB pour l'acier API 5L X70 avant ((a), (c) et (e)) et après ((b), (d) et (f)) l'immersion en milieu HCl 0,5M. La surface des échantillons semble complètement attaquée et corrodée à l'échelle 200 μ m en milieu HCl 0,5 M. La surface endommagée de l'acier API 5L X70 est due à la réaction d'oxydation de l'acier.

Avec plus de focalisation, les morphologies du MEB à l'échelle 50 μ m permettent facilement à remarquer la forme des piqûres de la corrosion par piqûres. L'apparition des piqûres sur la surface de l'acier est due aux anions Cl⁻ qui se trouvent en milieu acide chlorhydrique. Les piqûres de corrosion se développent lorsque le temps d'immersion augmente.

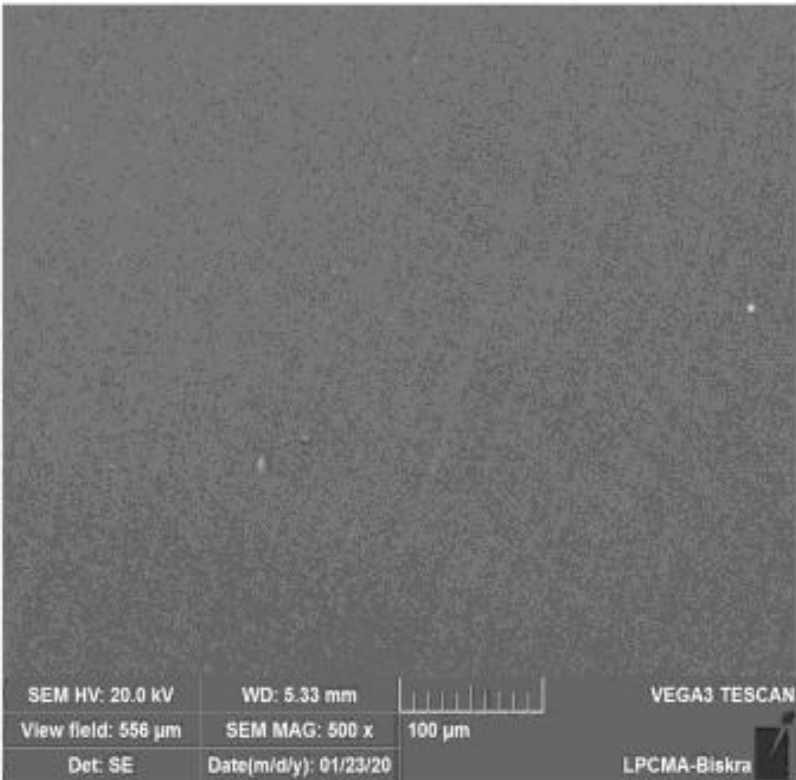
(a)



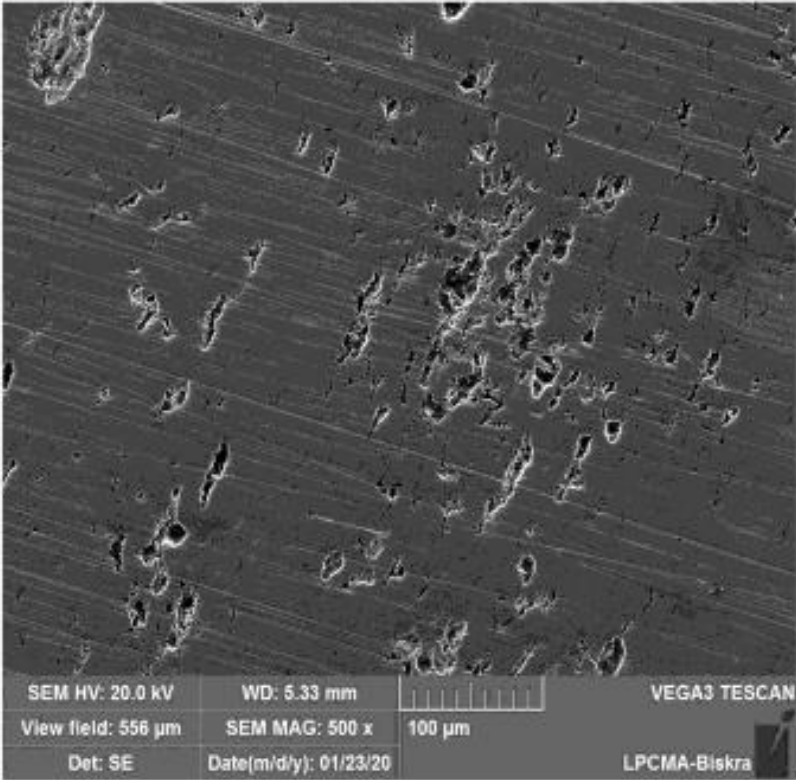
(b)



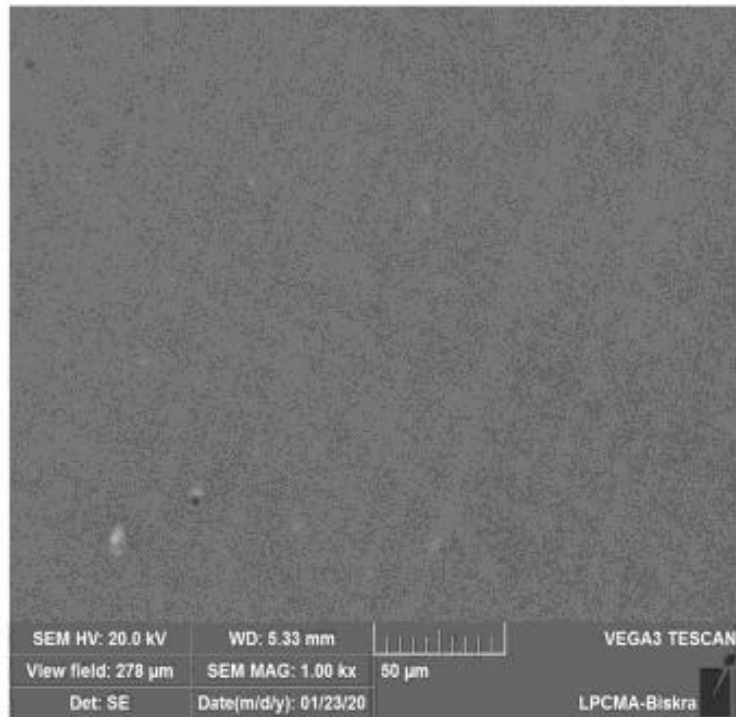
(c)



(d)



(e)



(f)

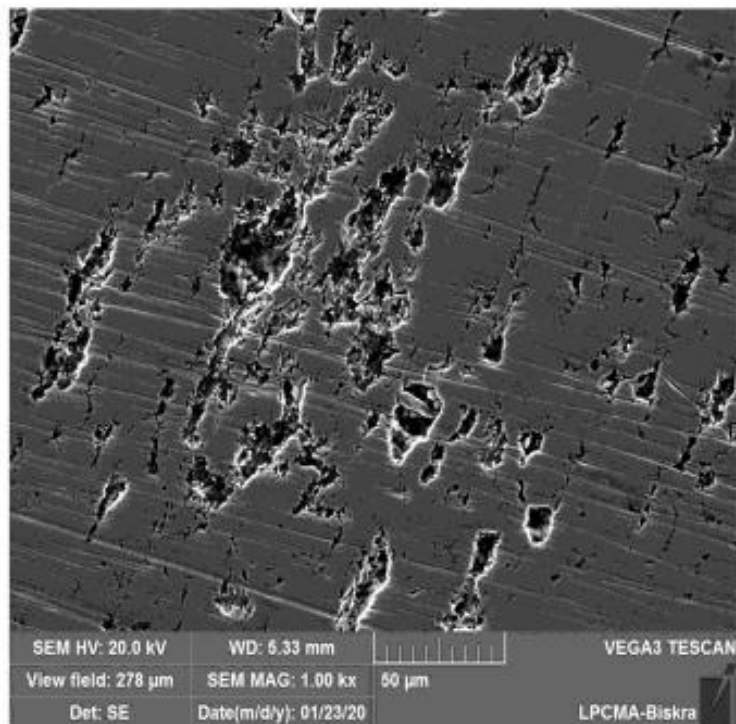


Figure 3.6: Images du MEB de la surface d'acier API 5L X70, (a), (c) et (e) avant l'immersion avec respectivement un échelle 200 µm, 100 µm et 50 µm, (b), (d) et (f) après l'immersion en milieu HCl 0,5 M avec respectivement un échelle 200 µm, 100 µm et 50 µm à 30 °C pendant 72 h.

3.2. Efficacité inhibitrice de BRSM pour l'acier API 5L X70 en milieu HCl 0,5 M

Cette partie est consacrée à l'évaluation d'un traitement contre la corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu HCl 0,5 M. Les concentrations de BRSM ont été optimisées afin d'obtenir un inhibiteur qui puisse assurer à moindre coût une bonne protection vis-à-vis de la corrosion en milieu acide. Aussi, le mode d'action a été étudié. Les techniques électrochimiques ont été utilisées pour déterminer les paramètres électrochimiques tels que la vitesse de corrosion et le taux d'inhibition. Tous les essais électrochimiques ont été effectués dans des solutions aérées. Pour confirmer les résultats des tests électrochimiques, l'analyse de surface par le MEB a été réalisé.

3.2.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier de BRSM

Le spectre FTIR du BRSM est illustré à la figure 3.7. La bande d'absorption à 3438 cm^{-1} (hydroxyle associé) était chevauchée par l'étirement de liaison de N – H. La bande à 1705 cm^{-1} est caractéristique de l'étirement de liaison C = O (cétone cyclique). La bande à 2940 cm^{-1} est caractéristique de l'étirement de liaison O – H, elle indique la présence d'un groupe acide carboxylique dans l'inhibiteur. La bande à 1455 cm^{-1} est caractéristique de l'étirement de liaison aromatique C – C. La bande d'étirement asymétrique C – N est observée à 1390 cm^{-1} . Il y a une bande d'absorption à 1055 cm^{-1} , qui peut être attribuée à la vibration d'étirement des liaisons C – N ou C – O. Ces observations ont confirmé que la résine d'écorce de S. molle contient un mélange de produits naturels. Ces résultats indiquent que BRSM contient des atomes O et probablement N dans des groupes fonctionnels (O – H, N – H, C = O (cétone), C – N, C – O) et un cycle aromatique.

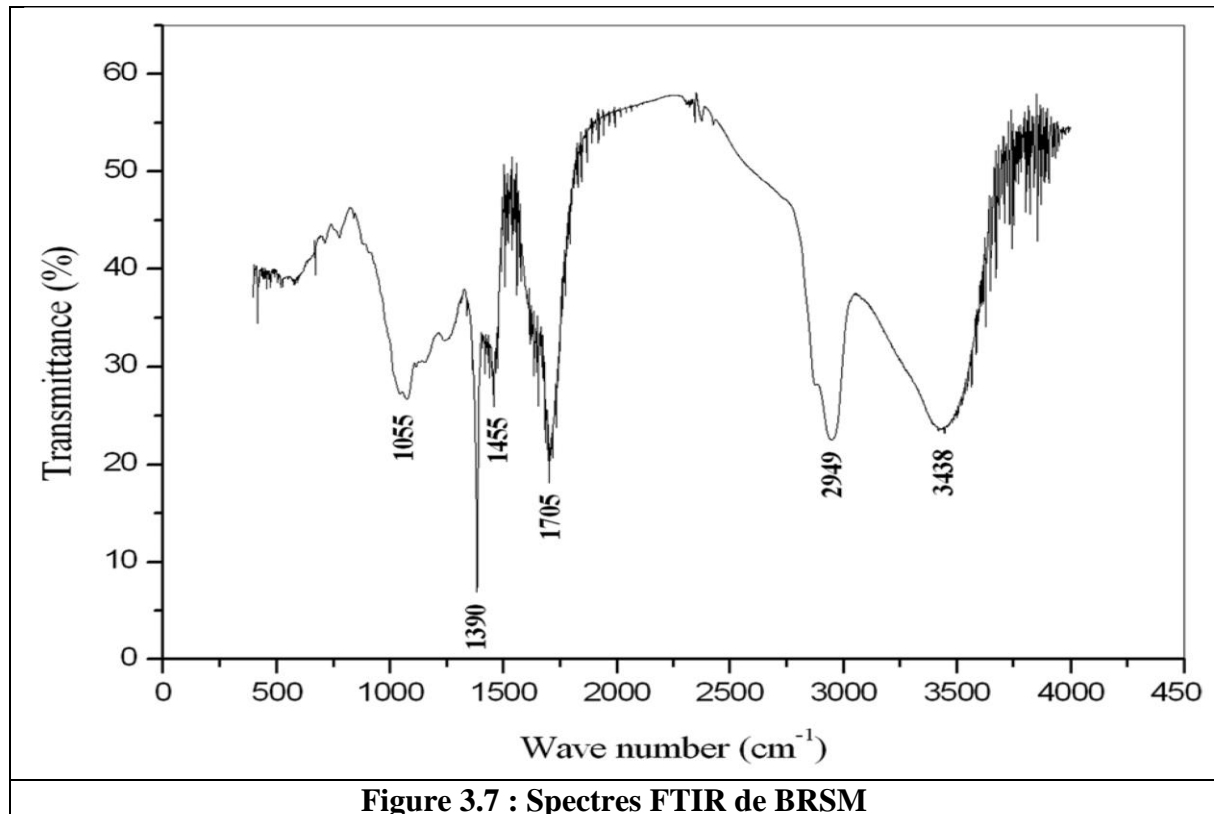


Figure 3.7 : Spectres FTIR de BRSM

3.2.2. Method de la polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu HCl en présence de BRSM

Les courbes de polarisation de l'acier API 5L X70 en milieu HCl 0,5 M, en absence et en présence de différentes concentrations de BRSM, sont présentés dans la figure 3.8. Les paramètres électrochimiques E_{corr} , I_{corr} , b_a et b_c , et $\eta_{pol\%}$ obtenus par la méthode de polarisation potentiodynamique sont représentés dans le tableau 3.3.

La figure 3.8 montre qu'en présence de BRSM, la densité de courant de la branche cathodique et anodique des courbes de polarisation est déplacée vers des valeurs inférieures à celles enregistrées dans la solution témoin.

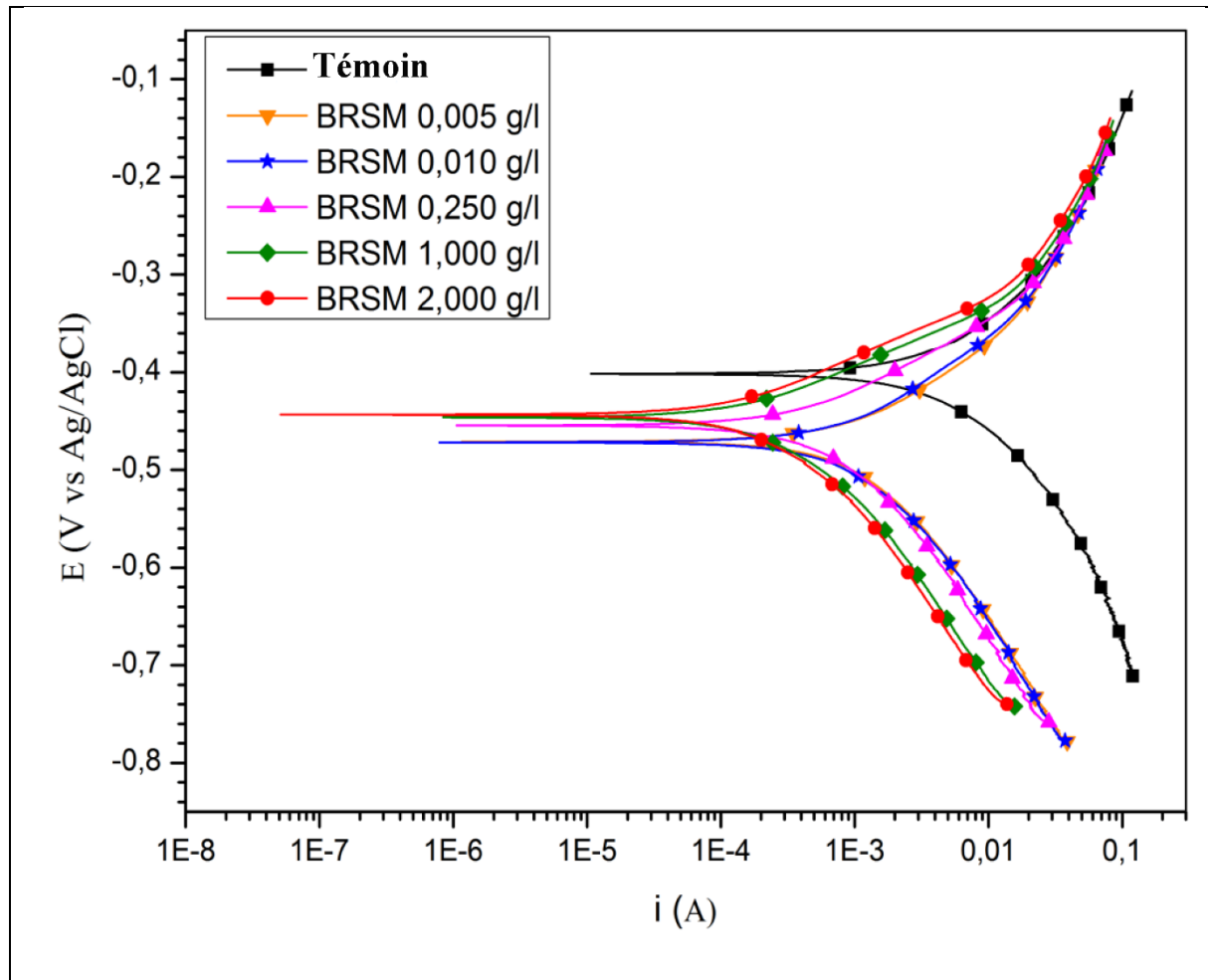


Figure 3.8 : Courbes de polarisation potentiodynamique pour l'acier API 5L X70 en milieu HCl 0,5 M sans et avec différentes concentrations de BRSM à 30 °C (le temps d'immersion est de 1h).

Tableau 3.3: Paramètres de polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu HCl 0,5 M en absence et en présence de différentes concentrations de BRSM à 30 °C

Concentration	E_{corr} (mV vs. SCE)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	-bc (mV/dec)	ba (mV/dec)	η_{pol} %
Témoïn	-472	225	128	100	-
0,005 g/L BRSM	-472	96	142	91	63
0,010 g/L BRSM	-472	79	125	90	70
0,250 g/L BRSM	-452	51	125	76	80
1,000 g/L BRSM	-448	30	130	72	88
2,000 g/L BRSM	-442	22	125	76	91

D'après la figure 3.8 et le tableau 3.3, Nous remarquons qu'en présence d'inhibiteur :

- Les droites de Tafel cathodiques (b_c) sont parallèles, indiquant que l'addition de la BRSM ne modifie pas la réduction des protons solvatés à la surface de l'acier API 5L X70, qui se produit principalement par un mécanisme de transfert de charge [17]. Aussi, les valeurs approximativement constantes des coefficients de droites de Tafel anodiques (b_a) indiquent que la BRSM ne change pas le mécanisme de dissolution de l'acier.
- Les valeurs des deux courants partiels anodiques et cathodiques sont diminuées avec l'augmentation de la concentration de la BRSM[18], c'est à- dire diminution de la vitesse de corrosion. Ce déplacement des branches anodiques et cathodiques vers des valeurs plus basses est une conséquence de l'inhibition des réactions anodiques et cathodiques de l'acier API 5L X70 par la résine de Schinus Molle.
- Les valeurs du potentiel de corrosion sont très légèrement déplacées. Le déplacement maximum est 30 mV, ce qui indique que l'inhibiteur de la résine de Schinus Molle agit comme un inhibiteur mixte en milieu HCl.
- L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur et atteint 91 % en présence de 2 g/L de la BRSM.

3.3. Analyse de la surface de l'acier en milieu HCl 0,5 M par MEB-EDX

Le tableau 3.4 et la figure 3.9 et présentent les imageries et les analyses de la surface d'acier API5LX70 par le MEB-EDX. La surface de l'acier polie constitue principalement d'élément fer (Figure 3.9 (a)), tandis que l'acier immergé en milieu HCl 0,5 M, il est observé que en plus de l'élément fer, l'élément oxygène et l'élément chlore ont lieu. La présence de l'élément oxygène et l'élément chlore sont due au phénomène de corrosion (Figure 3.9 (b)). La surface de l'acier immergé en milieu HCl 0,5 M et 2 g/L BRSM, constitue principalement de l'élément fer ce qui signifie l'efficacité inhibitrice de BRSM.

Tableau 3.4: Quantité des éléments (% atomique) obtenus à partir des spectres EDX pour l'acier API 5L X70

Éléments	% atomique		
	acier	Acier + HCl	Acier + HCl + BRSM
fer	96,47	58,95	93,42
oxygène	3,53	32,66	6,26
chlore	0,0	8,39	0,32

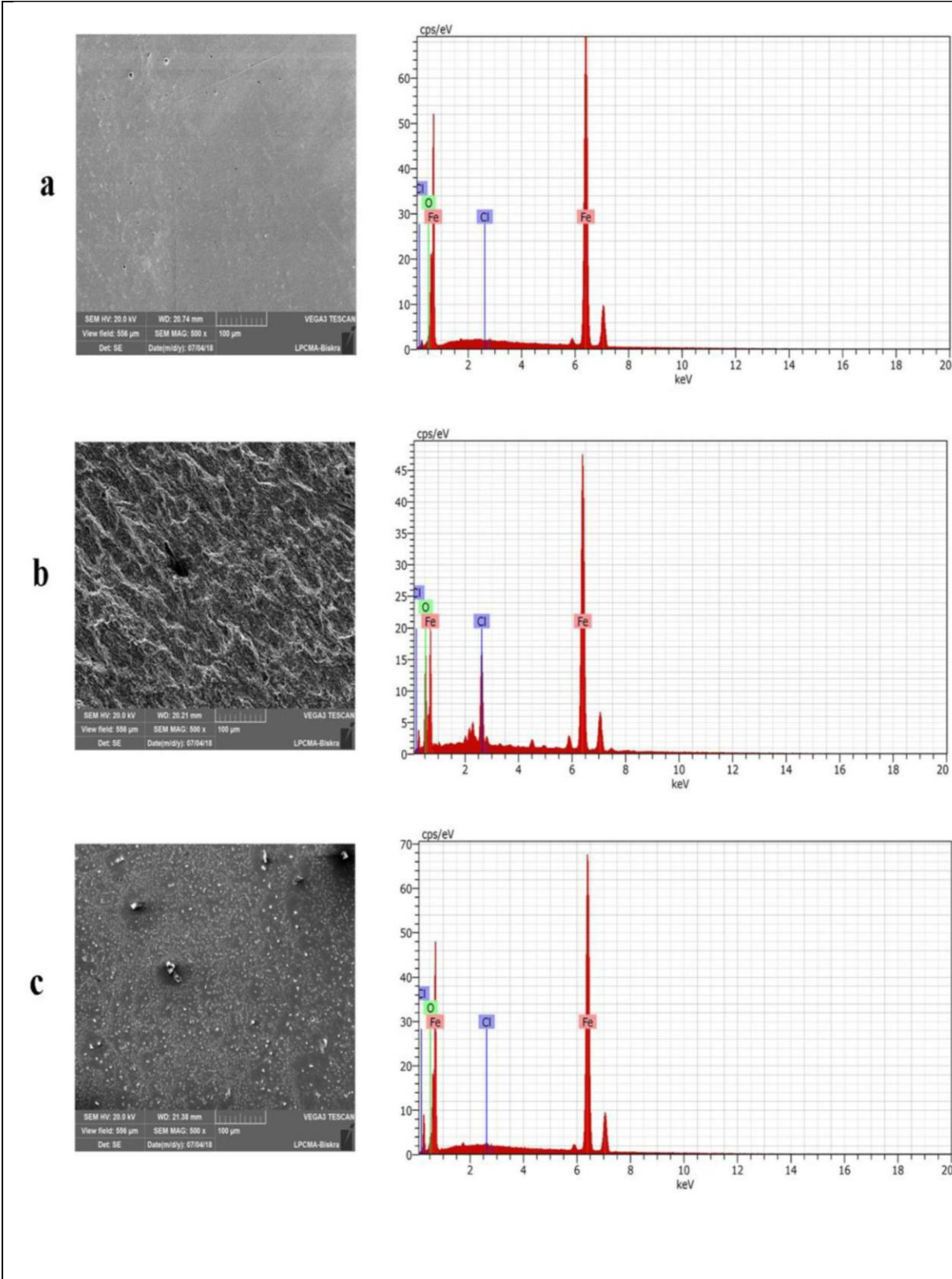


Figure 3.9: Spectres MEB-EDX de l'acier API 5L X70: acier poli (a), en présence de HCl 0,5 M (b), et en présence de 2 g/l BRSM (c)

Conclusion générale

Le but principal de ce mémoire était d'évaluer les propriétés inhibitrices d'un composé naturel, proposé pour utiliser comme inhibiteur de corrosion dans l'industrie pétrolière, qui n'a aucun impact négatif sur l'environnement et la santé humaine. Pour cela, l'efficacité inhibitrice de la BRSM (Bark Resin of Schinus Molle) a été déterminée principalement par des mesures électrochimiques. Ce produit a été choisi car il est caractérisé par: non toxicité, biodégradabilité, moins cher, facilement disponible à partir des sources renouvelables.

1) Les résultats de la polarisation potentiodynamique ont montré que :

- La réaction de réduction des protons à la surface de l'acier API 5L X70se produit principalement par un mécanisme de transfert de charge.
- La BRSM ne change pas le mécanisme de dissolution de l'acier.
- La BRSM agit comme un inhibiteur mixte en milieu HCl.
- L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur et atteint 91 % en présence de 2 g/L de la BRSM.

2) Les résultats de MEB-EDX ont révélé que :

- En absence de BRSM, la quantité (%atomique) de l'élément oxygène et l'élément chlore augmente significativement montrant que la corrosion de l'acier a lieu.
- En présence de BRSM, la quantité (%atomique) de l'élément oxygène et l'élément chlore diminue significativement montrant une bonne protection contre la corrosion de l'acier API5LX70 par l'inhibiteur BRSM.

En perspective, Il serait plus judicieux d'étudier l'influence des conditions hydrodynamiques, dans les mêmes conditions opératoires, sur l'efficacité de la BRSM.

Il serait également souhaitable que cette étude fasse appel à des techniques de caractérisation de surface telles que la spectroscopie des photoélectrons XPS

Conclusion générale

(X-Ray Photoelectron Spectroscopy) et spectroscopie Raman afin d'établir avec plus de précision la formation de produits de corrosion et leur interaction avec la BRSM, dans le but d'améliorer sa capacité de protection contre la corrosion.

Références bibliographiques

- [1] M.C Boukabache et M.Touiker, « Corrosion et Protection »Centre des Techniques Appliquées SKIKDA (SEMINAIRE). Avril 2008.
- [2] B. Hireche, H.ferhat, «Etude de l'effet inhibiteur des huiles essentielles de Cyprès (Cupressus Sempervirens. L) sur la corrosion de l'acier X70 (sans et avec soudure) Mémoire de Master Université Mohamed Khider Biskra, (2019).
- [3] A. ELGAHRI, “ Contribution à l'étude de lacorrosion interne et externe d'un pipeline en service”, Mémoire de Master Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, (2015).
- [4] l'INERIS, «Protection cathodique». Nguyen-Thuy LE, 2008.
- [5] Dieter LANDOLT, Corrosion et chimie de surfaces des matériaux, Presse polytechniques et universitaires Romandes, première édition (1993).
- [6] Monsieur MAREC, «Corrosion et Protection cathodique», Révision ,2 de 1996.
- [7] Jean-Jaque Lamoureux, « Précis de corrosion ». Edition Beauchemin Ltée 1994.
- [8] Myer Kytz, «handbook of environmental degradation of matériaux».Wiliam Andrew 2005.
- [9] A. KOUACHE, «APPLICATION A L'INHIBITION DE LA CORROSION ACIDE D'ACIER», MEMOIRE DE MAGISTER UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA (2011).
- [10] NACE Glossary of Corrosion Terms. Materials Protection, 4(1965) 79.
- [11] B. MEZHOU, SYNTHESE DES INHIBITEURS CONTRE LA CORROSION DES ACIERS» MEMOIRE DE MAGISTER UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE (2011).
- [12] M. KARLÍK, B. JOUFFREY, «Étude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) - Analyse chimique locale» (2008).
- [13] S. DJOUADI, F. MEBARKI, «ETUDE DE L'INHIBITION DE LA CORROSION DU CUIVRE EN MILIEU 0,5M HCl PAR L'ACIDE DIPHOSPHONATE» Université de Bejaia (2018).
- [14] B. D. Mert, M. Erman Mert, G. Kardaş B. Yazıcı, Experimental and theoretical investigation of 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol as a corrosion inhibitor for carbon steel in HCl medium. Corrosion Science, (2011). 53(12): p. 4265-4272.

- [15] M. A. Hegazy, A. S. El-Tabei, A. H. Bedair M. A. Sadeq, An investigation of three novel nonionic surfactants as corrosion inhibitor for carbon steel in 0.5 M H₂SO₄. Corrosion Science, (2012). 54(0): p. 219-230.
- [16] X. Li, S. Deng H. Fu, Triazolyl blue tetrazolium bromide as a novel corrosion inhibitor for steel in HCl and H₂SO₄ solutions. Corrosion Science, (2011). 53(1): p. 302-309.
- [17] Singh, M.R., P. Gupta, and K. Gupta, The litchi (Litchi Chinensis) peels extract as a potential green inhibitor in prevention of corrosion of mild steel in 0.5 M H₂SO₄ solution. Arabian Journal of Chemistry, 2015.
- [18] Ahamad, I., R. Prasad, and M.A. Quraishi, Experimental and theoretical investigations of adsorption of fexofenadine at mild steel/hydrochloric acid interface as corrosion inhibitor. Journal of Solid State Electrochemistry, 2010.14(11): p. 2095-2105.

المخلص:

هذه المذكرة تدرس فعالية التثبيط لمركب طبيعي مستخلص من قشرة شجرة تسمى شجرة الفلفل البيروفي من أجل حماية الفولاذ في وسط حمض كلور الماء. تهدف هذه المذكرة الى استبدال المثبطات السامة (المعدنية و العضوية المصنعة) المستخدمة حاليا في الصناعة البترولية. المثبطات الطبيعية تتميز ب : انعدام السمية ،قابلية التحلل الحيوي، رخيصة الثمن ومتوفرة من مصادر متجددة. استخدم في هذه الدراسة تقنية منحنيات الاستقطاب و الفحص بالمجهر الالكتروني الماسح. النتائج أثبتت أن المثبط يعمل كمثبط مختلط مع كفاءة تثبيط تصل الى 91 % بتركيز 2 غرام في اللتر من المثبط. أثبتت النتائج أنه في وجود المثبط، كمية عنصر الاكسجين و عنصر الكلور تتناقص بشكل كبير مما يدل على فعالية عالية للمثبط المدروس.

الكلمات المفتاحية:

راتنج قشرة شجرة الفلفل البيروفي، الفولاذ، حمض كلور الماء، مجهر المسح الالكتروني، منحنيات الاستقطاب.

Résumé:

Ce mémoire étudie l'efficacité inhibitrice d'un produit naturel exsudait de l'écorce d'une arbre s'appelle Schinus molle pour l'acier API5LX70 en milieu acide chlorhydrique. Cette étude a pour but de remplacer les inhibiteurs toxiques (minéraux et organiques synthétiques) actuellement utilisés dans l'industrie pétrolière. Les inhibiteurs naturels se caractérisent par : la biodégradabilité, la non toxicité, pas cher et la disponibilité à partir de sources renouvelables. La technique de polarisation potentiodynamique et l'analyse de surface par le MEB-EDX sont utilisés pour cette étude. Les résultats montrent que l'inhibiteur agit comme un inhibiteur mixte avec une efficacité inhibitrice de 91% à 2 g/L de BRSM. En présence de BRSM, la quantité (%atomique) de l'élément oxygène et l'élément chlore diminue significativement montrant une bonne protection contre la corrosion de l'acier API5LX70 par l'inhibiteur BRSM.

Mots clés : Résine de l'écorce de Schinus molle, Acier, Acide chlorhydrique, Polarisation potentiodynamique, MEB-EDX.