



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 :

**Djeridi Boualem**

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

## **Résine de Schinus molle comme inhibiteur vert pour l'acier API 5L X70 en milieu HCl 5%**

---

### **Jury :**

Dr.	Djoudi Tarek	MCB	Université de Biskra	Président
Dr.	Bentrah Hamza	MCA	Université de Biskra	Rapporteur
Dr.	Djellab Mounir	MCB	Université de Biskra	Examineur

Année universitaire : 2019 - 2020

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de physique des couches minces et applications (LPCMA) de l'université de Biskra, et le laboratoire pédagogique de métallurgie de département de génie mécanique de l'université de Biskra.

Avant tout on remercie dieu tout puissant de nous avoir donné le privilège, la chance d'étudier et de nous avoir donné force, courage, et patience pour accomplir ce travail. Sans oublier nos parents.

J'adresse mes sincères remerciements aux membres de jury pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail. Nous remercions naturellement nos encadreurs, Dr BENTRA Hamza pour l'orientation éclairée, et l'aide dans l'élaboration de notre mémoire.

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. Djoudi Tarek** et **Dr. Djellab Mounir**.

J'exprime bien entendu mes remerciements les plus sincères à ma femme TOUHAMI Hanane et Monsieur GASMI Brahim, Ingénieurs au laboratoire LPCMA, pour leur aide et sa grande gentillesse.

Je remercie tous les professeurs qui mon enseigné au cours de cette année un grand merci à toute l'équipe Cosider et plateau technique analyse phasique et chimique de Biskra (PTAPC) et n'oubliez pas les amis du café Nassib.

## **LISTES DES FIGURES**

Fig I. 1: schémas du phénomène de corrosion.....	7
Fig I. 2: Diagramme de Pourbaix de l'acier.....	9
Fig I. 3:Classes de inhibiteur .....	14
Fig II. 1: Structure moléculaire de l'inhibiteur Schinus molle .....	22
Fig III. 1:Spectres FTIR de BRSM.....	27
Fig III. 2:Courbes de polarisation potentiodynamique pour l'acier API 5L X70 en milieu HCl 5% sans et avec différentes concentrations de BRSM à 30 °C (le temps d'immersion est de 1h).....	28
Fig III. 3: Diagrammes de Nyquist de l'acier API 5L X70 en milieu HCl 5% sans et avec différentes concentrations de BRSM à 30 °C (le temps d'immersion est de 1 h). .....	29
Fig III. 4:Diagramme de Bode pour l'acier API5L X70 en milieu HCl 5% à 30 °C sans et avec différentes concentrations de BRSM, (a) module de Bode et (b) angle de phase de Bode (le temps d'immersion est de 1 h) .....	30
Fig III. 5:Relation entre l'efficacité inhibitrice ( $\eta_{SIE}$ ) et la concentration de BRSM en milieu HCl 5% à 30 °C .....	33
Fig III. 6:Image MEB de la surface d'acier API 5L X70 à l'échelle 100 $\mu\text{m}$ , (a) avant l'immersion (b) après l'immersion en milieu HCl 5%, (c) après immersion en milieu HCl 5%+ 3 g / L BRSM, à 30 °C pendant 72 h.....	36
Fig III. 7:Image MEB de la surface d'acier API 5L X70 à l'échelle 50 $\mu\text{m}$ , (a) avant l'immersion (b) après l'immersion en milieu HCl 5%, (c) après immersion en milieu HCl 5%+ 3 g / L BRSM, à 30 °C pendant 72 h.....	37
Fig III. 8:Image MEB de la surface d'acier API 5L X70 à l'échelle 20 $\mu\text{m}$ , (a) avant l'immersion (b) après l'immersion en milieu HCl 5%, (c) après immersion en milieu HCl 5%+ 3 g / L BRSM, à 30 °C pendant 72 h.....	38

## **LISTE DES TABLEAUX**

Tab I.1: <i>Composition chimique de l'acier X70 étudié.</i> .....	6
Tab II. 1: <i>Composition chimique de l'acier API 5L-X70 en % massique</i> .....	21
Tab III. 1: <i>Paramètres de polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu HCl 5% en absence et en présence de différentes concentrations de BRSM à 30 °C</i> .....	28
Tab III. 2: <i>Paramètres d'impédance électrochimique de l'acier API 5L X70 en milieu HCl 5% en absence et en présence de différente concentration de BRSM à 30 °C</i> .....	32
Tab III. 3: <i>Paramètres de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de la BRSM à la surface d'acier API 5L X70 en milieu HCl 5% à 30 °C (obtenue par la méthode SIE)</i> .....	34

## **LISTE DES ABREVIATIONS**

**API** : American Petroleum Institute

**Rct** : résistance de transfert de charge.

**Cdl** : capacité de double couche.

**RSM** : Résine de Schinus Molle

**MEB** : Microscopie Electronique à Balayage.

**EDX** : Énergie Dispersive de rayons X.

**SIE** : spectroscopie d'impédance électrochimique.

**Hpol** : efficacité inhibitrice.

**I<sup>-</sup>** : Ion iodure

**Rt** : résistance de transfert de charge.

**Icorr** : vitesse de corrosion.

**Ecorr** : potentiel de corrosion.

**E<sub>EQ</sub>** : potentiel d'équilibre de la réaction.

**Rs** : résistance de l'électrolyte.

**θ<sub>1</sub>** : la couverture de surface.

**θ<sub>2</sub>** : la couverture de surface d'halogénure.

**θ'<sub>1+2</sub>** : la couverture de surface combinée d'inhibiteur et d'halogénure

# ANNEXE

## CERTIFICATE OF ANALYSIS

N°: 867

Date: 19/04/08

Ref. Alloy:

Operator: ADEM ÜNAL

Customer: 07/071

Order: 07/071

This is to certify that the goods

Goods: 084 C Ø 1219,2 X 22,2 mm

Sample: X 70  
Cast: HEAT NO: 672061-1  
Qt: 1

have this chemical analysis:

	C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cr%	Mo%	Ni%	Co%
Report	0.067	0.225	1.356	0.019	0.008	0.065	0.164	0.189	0.004
Reference	---	---	---	---	---	---	---	---	---

	Al%	B%	Cu%	Nb%	Ti%	V%	W%	N%	Fe%
Report	0.024	0.001	0.010	0.056	0.013	0.031	0.032	0.001	97.736
Reference	---	---	---	---	---	---	---	---	---

**Notes :** This chemical analysis is done according to ASTM A 751 standard by optical emission vacuum spectrometric analysis technique. / Bu kimyasal analiz ASTM A 751 standardına göre optik emisyon spektral analiz tekniği ile yapılmıştır.

Q.C. manager :

  
ERCIYAS  
ÇELİK ÜRETİM A.Ş.

ORIGINAL

## Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : Synthèse bibliographique .....	4
1.1. Introduction .....	5
1.2. Nuance et caractéristiques mécaniques de métal de base API 5L X70 et les électrodes de soudure .....	6
1.2.1. Métal de base API 5L X70.....	6
1.3. Corrosion des aciers au carbone .....	7
1.3.1. Diagramme de Pourbaix de l'acier .....	7
1.3.2. Réactions de corrosion.....	9
1.3.2.1. Milieu acide.....	10
1.3.2.2. Milieu neutre .....	10
1.4. Protection par les inhibiteurs de corrosion .....	11
1.4.1 Définition d'un inhibiteur.....	11
1.1.2 Différents types d'inhibiteurs de corrosion.....	11
a) Par domaine d'application .....	11
b) Par réaction électrochimique partielle.....	12
1.1.3 Les inhibiteurs mixtes : ont à la fois les propriétés des inhibiteurs anodiques et cathodiques.....	13
1.4.1. Classes de inhibiteur .....	13
1.4.1.1. Inhibiteur organiques.....	14
1.4.1.2. Inhibiteur inorganiques (minéraux).....	15

1.5. Conclusion .....	16
Chapitre 2 : Technique d'étude et conditions expérimentales .....	17
2.1. Techniques d'étude.....	18
2.1.1. Techniques électrochimiques .....	18
2.1.1.1. Courbes de polarisation .....	18
2.1.1.2. Mesures de l'impédance .....	19
2.1.2. Analyse de la surface par MEB .....	20
2.2. Conditions expérimentales .....	20
2.2.1. Matériaux .....	20
2.2.2. Milieu électrolytique .....	21
2.2.3. Inhibiteurs de corrosion .....	21
2.2.4. Techniques électrochimiques .....	22
2.2.4.1. Diagrammes d'impédances électrochimiques .....	23
2.2.4.2. Courbe de polarisation potentiodynamique.....	23
2.2.5. Techniques d'analyses de surface .....	24
2.2.5.1. Microscope électronique à balayage (MEB).....	24
Chapitre 3 : Résultats et discussion.....	25
3.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier de BRSM.....	26
3.2 Efficacité inhibitrice de BRSM pour l'acier API 5L X70 en milieu HCl 5% .....	26
3.2.1 Méthode de la polarisation potentiodynamique .....	27
3.2.2 Technique de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) .....	29
3.3 Isotherme d'adsorption et l'énergie libre standard d'adsorption.....	33

3.4 Analyse de la surface de l'acier en milieu HCl % par MEB .....	35
Conclusion générale .....	39
Références bibliographiques .....	42

# **Introduction générale**

Les coûts liés à la corrosion des ouvrages pétroliers 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.

Le raffinage de pétrole brut amène une variété de conditions corrosives. La corrosion de raffinerie est habituellement causée par des acides forts qui attaquent la surface de l'équipement. Les autres domaines d'application importants de ces acides sont le décapage à l'acide, le nettoyage industriel, le décalaminage à l'acide, l'acidification de puits de pétrole et les procédés pétrochimiques. Parmi les solutions acides, l'acide chlorhydrique est l'un des agents les plus largement utilisés.

L'acide arsénieux, les chromates et les autres inhibiteurs minéraux comme les nitrites, sont largement utilisés dans l'industrie pétrolière. Bien qu'ils soient cancérigènes et toxiques. En conséquence, ils ont des effets environnementaux et humains dévastateurs.

De nombreuses études ont été consacrées au développement des revêtements organiques acceptables pour la santé et l'environnement. Il est certain que les composés organiques naturels vont émerger comme des inhibiteurs efficaces de corrosion dans les années à venir grâce à leur bonne biodégradabilité, disponibilité facile et nature non toxique. Une lecture attentive de la littérature montre clairement que l'ère des inhibiteurs verts a déjà commencé.

Récemment, des composés naturels tels que les herbes sont encore employés comme inhibiteurs de corrosion afin de développer de nouveaux produits pour un environnement vert.

La résine de l'écorce de l'arbre schinus molle, en anglais Bark Resin of Schinus Molle (BRSM), a été sélectionnée pour la présente étude. L'arbre est facilement biodégradable ; facilement accessible à partir des sources renouvelables.

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 5%) 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 milieux acide. 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.

# **Chapitre 1 : Synthèse bibliographique**

### 1.1. Introduction

La corrosion des métaux est un phénomène naturel. En effet, à quelques rares exceptions près comme l'or et plus généralement tous les métaux de la famille du platine que l'on connaît à l'état natif (cuivre, argent, fer de provenance météoritique...), le métal se trouve dans la croûte terrestre sous forme oxydée dans les minerais. Ces espèces oxydées sont le plus souvent mélangées à des impuretés qui forment la gangue. Au cours de l'élaboration primaire, le processus de scorification permet de séparer la gangue du métal pendant ou après la réduction du métal. Depuis la Préhistoire, le travail du métallurgiste a consisté, dans un premier temps, à réduire ces minerais dans des bas-fourneaux puis des hauts-fourneaux pour fabriquer le métal et, dans un second temps, à le mettre en forme pour fabriquer des objets. La corrosion n'est alors, d'un point de vue thermodynamique, qu'un retour à l'état oxydé naturel [1].

Jusqu'à présent, les métaux et leurs alliages, notamment les métaux ferreux, demeurent les matériaux les plus employés dans le domaine industriel et domestique. Cependant, ces matériaux présentent l'inconvénient d'une dégradation de leurs propriétés de mise en œuvre au fil du temps et le premier responsable de cette dégradation est le phénomène de corrosion. Ainsi, il est nécessaire d'avoir un maximum d'informations sur les équilibres thermodynamiques ainsi que les différentes évolutions structurales de ces alliages pour remédier au problème par corrosion de leur dégradation.

## 1.2. Nuance et caractéristiques mécaniques de métal de base API 5L X70 et les électrodes de soudure

### 1.2.1. Métal de base API 5L X70

L'acier étudié est un acier micro allié de norme API 5L X 70 utilisé généralement pour construction des pipelines d'hydrocarbures (gazoduc et oléoduc). L'acier présente une fine microstructure de type ferrito- perlitique [2]. la composition chimique est donnée après prise d'échantillon sur machine SPECTRO. Le tableau I.1 donne la composition chimique de l'acier grade API 5L X70.

A partir de la certification d'analyse, l'acier contient les éléments suivants:

Elément	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Co
(%) en massique	0,067	0,225	1,356	0,019	0,008	0,065	0,164	0,189	0,004
Elément	Al	B	Cu	Nb	Ti	V	W	N	Fe
(%) en massique	0,024	0,001	0,010	0,056	0,013	0,031	0,032	0,001	97,736

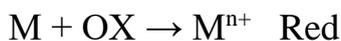
**Tab I.1:** Composition chimique de l'acier X70 étudié.

L'élément dominant est le (Mn), élément gamagène ce dernier à l'avantage d'augmenter le domaine métastable et le temps d'incubation perlitique et il permet aussi d'affiner la taille du grain ferritique lors du refroidissement.

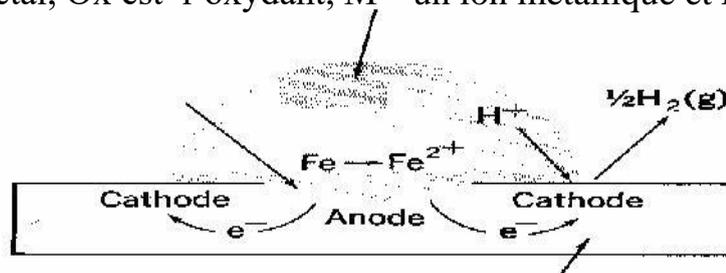
Les éléments d'addition tels que le Ni, Si, permet d'augmenter la résistance de l'acier par un durcissement de solution solide ( $\sigma_s$ ) quand le Nb, Va et le Ti ces éléments forment des précipités avec le carbone et l'azote (carbonitrures), le rôle de ces éléments est double ; ils retardent la croissance des grains austénitiques, ainsi qu'ils sont l'obstacle au mouvement des dislocations, durcissement par précipitation ( $\sigma_p$ ). [3]

### 1.3. Corrosion des aciers au carbone

La corrosion est la dégradation du matériau par réaction chimique ou électrochimique avec l'environnement. Il subit en effet une perte de matière progressive aux points de contact avec le milieu environnant. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible elle détruit le matériau et réduit ses propriétés, ce qui le rend inutilisable pour une application prévue et dans des aciers au carbone, c'est un phénomène qui est attaqué par son environnement et qui le ramène à un état d'ions métalliques, un état qui était dans sa forme d'origine dans les minerais. Il s'agit de réactions d'oxydoréduction :



Où M est le métal, Ox est l'oxydant,  $M^{n+}$  un ion métallique et Red le réducteur [5].



*Fig I. 1: schémas du phénomène de corrosion.*

#### 1.3.1. Diagramme de Pourbaix de l'acier

Sur un diagramme d'E-pH, On regroupe, Sous forme graphique. Un ensemble d'informations relatives aux équilibres qui peuvent se manifester entre différentes espèces chimiques comportant un même élément à différentes espèces d'oxydations. Ces espèces ne peuvent être formées les unes des autres que par des réactions acido-basique ou des réactions.

D'oxydoréductions. On fait apparaître graphiquement les conditions (potentiel et pH) de stabilité des espèces considérées.

Ces diagrammes de potentiel -pH appelés diagrammes de Pourbaix permettent de localiser des zones de corrosion. D'immunité et de passivité d'un métal en fonction du pH du milieu et du potentiel pris par un métal ou imposé. Pour étudier la corrosion du fer. Il est intéressant de considérer son diagramme de Pourbaix

Pourbaix a inventorié toutes les réactions chimiques et électrochimiques pouvant se produire entre un métal et l'eau. Et a définies domaines de stabilité des espèces chimiques en fonction du potentiel de l'électrode et le pH

En étudiant un tel diagramme. Il est nécessaire de prendre en compte d'autres types des réactions qui dépendent du Par exemple :



Les réactions qui dépendent du potentiel par exemple :



Donc, d'après les réactions, sur les diagrammes d'E-pH sont présentés trois types d'équilibres :

- Entre espèces solides
- Entre deux espèces en solution
- Entre une espèce solide et une espèce en solution

Le diagramme de Pourbaix de l'acier est représenté sur la figure I.2

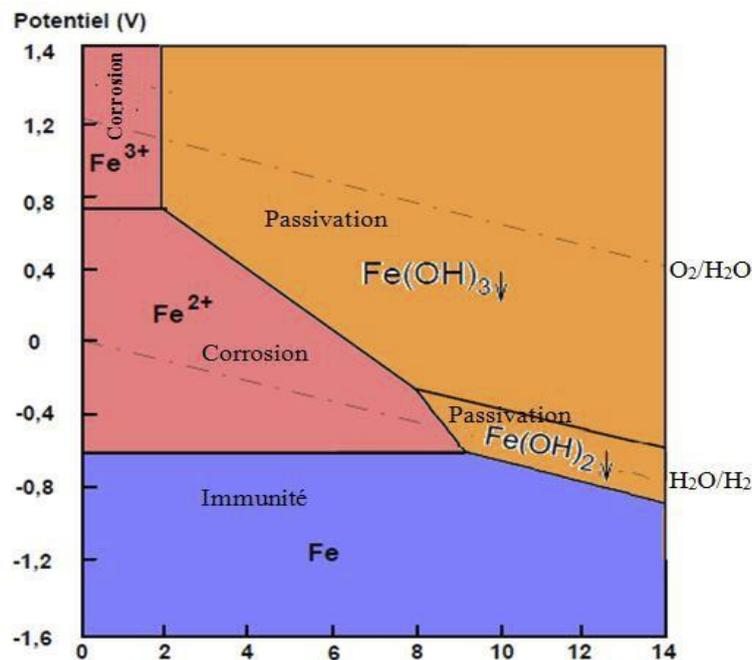
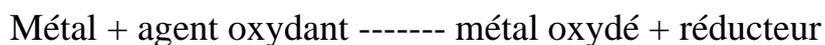


Fig I. 2: Diagramme de Pourbaix de l'acier

Le diagramme Pourbaix du fer montre clairement les trois zones différentes, un produit soluble se forme dans certaines conditions d'activités et en milieu acide. Ce sont des domaines de corrosion. Entre ces domaines, un film insoluble se forme. Il a une grande importance car il peut empêcher la corrosion, on appelle ce domaine le domaine de passivation. Le troisième correspond à la phase thermodynamiquement stable du métal où aucune corrosion ne pas apparaitre. Ces trois domaines sont décrits généralement comme les domaines de corrosion, passivation, immunité.

### 1.3.2. Réactions de corrosion

La corrosion des métaux est due à une réaction d'oxydo-réduction irréversible entre le métal et un agent oxydant contenu dans l'environnement, l'oxydation du métal implique la réaction de l'agent oxydant.



Par exemple, la corrosion du fer dans l'acide chlorhydrique est due à la réaction suivant :



### ***1.3.2.1. Milieu acide***

Dans ce type de milieu, la surface de nombreux métaux peut être considérée comme exempte de toute couche protectrice (oxyde, hydroxyde). Cependant, il ne faut pas oublier qu'elle peut être recouverte plus ou moins uniformément d'hydrogène atomique adsorbé, et au cours du temps, de couches de produits de corrosion insolubles dans le milieu acide considéré.

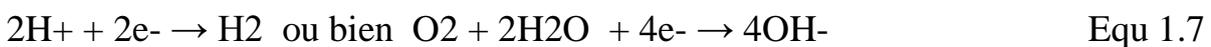
Les mécanismes décrits ci-après négligent le plus souvent la présence de toute couche superficielle préexistante [4]. Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord à la surface des métaux avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse.

### ***1.3.2.2. Milieu neutre***

La corrosion des métaux dans les milieux aqueux est un processus électrochimique mettant en œuvre des ions et des électrons. Le métal en s'oxydant produit des ions qui migrent vers le milieu aqueux, et des électrons qui sont évacués par le métal. C'est une réaction dite anodique:



Des ions ou des molécules dissoutes dans le milieu aqueux peuvent être réduites en captant les électrons libérés par la réaction anodique. C'est la réaction dite cathodique:



Les électrons étant mobiles au sein du métal et les ions étant mobiles au sein du milieu aqueux, les réactions anodiques et cathodiques peuvent se produire à des endroits différents.

Un métal ne peut être oxydé que si une réaction cathodique dont le caractère oxydant est supérieur à celui de la réaction anodique, se produit. Le pouvoir oxydo-réducteur des différentes réactions (couples) est défini par leur potentiel standard  $E_0$ .

La vitesse de corrosion dépend de:

- la vitesse de transfert des réactifs vers la surface du métal, éventuellement au travers d'une barrière d'oxyde, de phosphate, ... agissant comme protection
- la quantité de réactif présent
- le potentiel corrosif des réactifs ( $O_2$  est plus oxydant que  $H^+$ )
- la vitesse de transfert des électrons à la surface cathodique

### **1.4. Protection par les inhibiteurs de corrosion**

#### **1.4.1 Définition d'un inhibiteur**

Un inhibiteur est une substance chimique que l'on ajoute en petite quantité au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion du matériau métallique à protéger. Leur domaine d'utilisation recouvre les milieux acides, la vapeur, et les eaux de refroidissement.

#### **1.1.2 Différents types d'inhibiteurs de corrosion**

Les inhibiteurs peuvent être classés de plusieurs façons :

- Par domaine d'application,
- Par réaction partielle,
- Par mécanisme réactionnel.

##### ***a) Par domaine d'application***

Dans la classification relative au domaine d'application, on peut distinguer : les

inhibiteurs de corrosion utilisés en milieux aqueux, organiques ou gazeux.

Ceux utilisés en milieux aqueux sont choisis en fonction du pH du milieu : en milieu acide, ils sont utilisés afin d'éviter l'attaque chimique de l'acier lors d'une opération de décapage ou de détartrage et en milieu neutre/alcalin, ils sont souvent utilisés pour protéger les conduites des circuits de refroidissement.

### ***b) Par réaction électrochimique partielle***

D'après leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles, on différencie trois types d'inhibiteur :

1) ***Les inhibiteurs anodiques*** : ont une action sur la diminution du courant sur la partie anodique de la surface du métal. Si ce blocage n'est que partiel, il peut entraîner localement une augmentation de la densité de courant sur ces surfaces.

Un inhibiteur anodique diminue la densité de courant partiel anodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens positif.

2) Les inhibiteurs cathodiques : induisent une augmentation de la surtension cathodique, et réduisent donc le courant de corrosion. Si ces inhibiteurs ne stoppent jamais complètement la réaction de corrosion, ils ne présentent pas par contre le danger de corrosion localisée. Ces inhibiteurs précipitent souvent des sels ou hydroxydes, du fait de l'accumulation d'ions OH<sup>-</sup> sur les cathodes.

Un inhibiteur cathodique diminue la densité de courant cathodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Un inhibiteur mixte diminue la vitesse des deux réactions mais il influe peu sur le potentiel de corrosion.

### ***1.1.3 Les inhibiteurs mixtes : ont à la fois les propriétés des inhibiteurs anodiques et cathodiques.***

#### ***C) Par mécanisme réactionnel***

D'après le mécanisme réactionnel, on distingue l'inhibition :

- Par adsorption, par passivation,
- Par précipitation d'un film,
- Par élimination de l'agent corrosif.

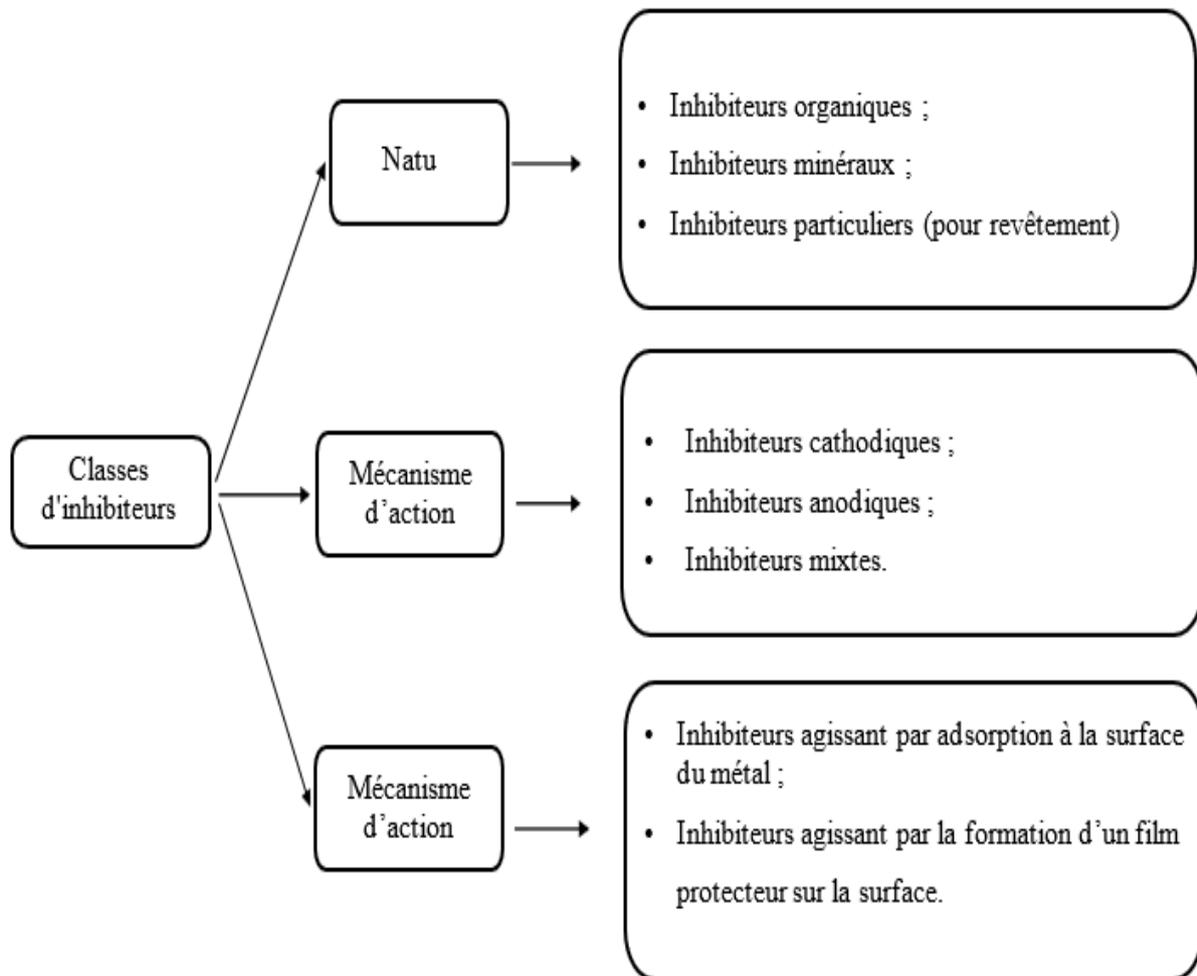
La corrosion peut ralentir suite à **l'adsorption d'un inhibiteur** à la surface du métal. Le degré d'inhibition dépend alors de l'équilibre entre espèces dissoutes et adsorbées, exprimé par une isotherme d'adsorption. Ce mécanisme est particulièrement important en milieu acide.

Certains inhibiteurs oxydants provoquent **une passivation spontanée** du métal diminuant ainsi la vitesse de corrosion.

D'autres inhibiteurs provoquent la formation de **films superficiels par précipitation de sels minéraux** ou de **complexes peu solubles**. L'inhibiteur par élimination de **l'agent corrosif** n'est que dans des systèmes fermés. Elle se pratique notamment dans les circuits d'eau chaude fermés des centrales thermique.

#### **1.4.1. Classes de inhibiteur**

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être classés selon différentes possibilités, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières, sont regroupées dans le diagramme de la figure I.3. Elles seront détaillées dans les sous-paragraphes suivants [5].



*Fig I. 3:Classes de inhibiteur*

### 1.4.1.1. Inhibiteur organiques

Il existe de très nombreux composés organiques susceptibles d'être utilisés comme inhibiteurs. On peut classer les inhibiteurs organiques en trois grandes classes:

- **Les composés azotés:** Ce sont essentiellement les amines, les pyridines et les sels quaternaires basiques (dérivés de bases comme l'ammoniaque, la pyridine, ... etc). En plus de leurs rôles important par l'adsorption à la surface des métaux, ces composés peuvent avoir des effets spécifiques tels que la neutralisation ou l'alcalinisation du milieu corrosif,
- **Les composés soufrés :** Ces composés sont d'une utilisation moins courante que les précédents, quoiqu'ils puissent être largement aussi

efficaces, notamment à température élevée. L'inconvénient majeur résultant de leurs emplois en milieu acide est le risque de décomposition avec formation de sulfure d'hydrogène favorisant la pénétration d'hydrogène et la fragilisation des aciers en particulier.

➤ **Les composés oxygénés** : Ces composés, où l'oxygène est le centre actif responsable des propriétés inhibitrices, sont peu nombreux au regard des composés azotés ou soufrés cités précédemment.

### 1.4.1.2. Inhibiteur inorganiques (minéraux)

D'une manière générale, les inhibiteurs inorganiques ou minéraux sont utilisés dans les milieux voisins de la neutralité ou alcalins. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations).

Suivant qu'ils nécessitent plus ou moins d'oxygène dissous dans les milieux corrosif pour être efficaces, on les classe en inhibiteurs passivant (composés du type MeO, nitrites, les molybdates, les chromates...etc.) et non passivants (Phosphates et polyphosphates, Phosphonates, sels de zinc...etc.).

Les inhibiteurs minéraux (inorganiques) peuvent agir : en passivant le métal, c'est-à-dire en formant ou stabilisant la couche d'oxyde à la surface du métal, en formant des films protecteurs insolubles ou en alcalinisant le milieu.

### 1.5. Conclusion

Les canalisations de transport d'hydrocarbures constituées de tubes en acier, représentent un site potentiellement privilégié pour l'apparition de défauts d'origines différentes, comme les défauts de corrosion et de soudage, susceptibles d'initier des fissures et causer leurs ruptures.

De ce fait, les défaillances des canalisations de transport d'hydrocarbures peuvent avoir des conséquences graves, telles que porter atteinte aux vies humaines ou engendrer donc des catastrophes écologiques et/ou financières. D'où l'intérêt d'étudier la fiabilité de ces canalisations par l'étude de l'admissibilité de ces défauts, afin d'augmenter la sécurité et minimiser les coûts d'exploitation, surtout en terme de maintenance

## **Chapitre 2 : 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 comparative de deux électrodes de soudure différentes. 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.

#### 2.1.1. Techniques électrochimiques

Les méthodes électrochimiques utilisées permettant l'étude du phénomène de corrosion peuvent être divisées en deux catégories :

- Méthodes électrochimiques stationnaires (Exemple : les courbes de polarisation),
- Méthodes électrochimiques transitoires. (Exemple : spectroscopie d'impédance électrochimique).

##### 2.1.1.1. Courbes de polarisation

Une réaction électrochimique sur une électrode est gouvernée par la surtension  $\eta$  appliquée, qui est l'écart entre le potentiel électrode/solution  $E$  et le potentiel d'équilibre de la réaction  $E_{EQ}$ . L'intensité du courant à travers ce matériau

est une fonction du potentiel  $E$ , représentée par une courbe  $\hat{i} = f(E)$ , ou  $\log \hat{i} = f(E)$ , qui est la somme des courants des réactions électrochimiques se produisant à la surface de l'électrode. Sa détermination en milieu corrosif permet entre autre l'étude des phénomènes de corrosion. Les courbes de polarisation sont déterminées en appliquant un potentiel entre une électrode de travail et une électrode de référence. Un courant stationnaire s'établit après un certain temps (quelques minutes à quelques heures). Il est mesuré entre l'électrode de travail et une contre-électrode (ou électrode auxiliaire). D'un point de vue cinétique, deux modes de contrôle sont distingués selon l'étape réactionnelle limitante.

- Le transport de charges à l'interface métal/électrolyte (activation).
- Le transport de masse de l'espèce électro active ou des produits de réaction.

### ***2.1.1.2. Mesures de l'impédance***

Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est largement utilisée pour l'étude de la corrosion des matériaux non revêtus ou pour mesurer le pouvoir protecteur de revêtement organique. Pour les métaux non revêtus plusieurs travaux sont consacrés à ce sujet, nous pouvons les résumer simplement par le fait que:

- Le spectre d'impédance conduit à l'élaboration d'un circuit électrique équivalent (CE).
- Parmi les éléments constituant du CE, on distingue les composantes non faradiques et la capacité de double-couche.
- La limite à hautes fréquences de l'impédance faradique est associée à la résistance de transfert de charge  $R_t$ . Cette résistance est la plus étroitement corrélée à la vitesse de corrosion.
- Aux basses fréquences apparaît la contribution du processus faradique sous forme capacitive, inductive ou d'éléments disposant d'une distribution de fréquence (impédance de diffusion par exemple)

Spectroscopie d'impédance électrochimique, en fonction de la fréquence, peuvent être représentées soit dans le plan *Bode*, sous la forme de deux courbes :

- log du module de Z-log de la fréquence.
- phase-log de la fréquence.

Soit sous la forme paramétrée en fréquence, dans le plan complexe dit de *Nyquist* :

- partie réelle-opposée de la partie imaginaire.
- 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.

### 2.1.2. Analyse de la surface par MEB

La microscopie électronique à balayage est basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images à haute résolution de la surface d'un échantillon. Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

## 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 X70 est désigné par sa limite élastique (70).

- API 5L signifie : pipeline.
- X70 signifie : le grade de l'acier. Les autres grades sont, par exemple, A, B, X60, X42.
- Le chiffre 70 signifie : 70000 psi, c'est la limite élastique de l'acier en psi « pound per square inch » (livre par pouce carré).

C (max)	Mn (max)	Si (min)	P (max)	S (max)	Cr (max)	Ni (max)	Nb (max)	Ti (max)	Fe
0,14	1,71	0,28	0,012	0,005	0,052	0,03	0,035	0,04	Bal

**Tab II. 1:** Composition chimique de l'acier API 5L-X70 en % massique

Les électrodes de travail (acier API 5L X70) 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 cm<sup>2</sup>. 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 une solution acide chlorhydrique de concentration 5%. Les solutions HCl 5% ont été préparées par dilution de l'acide HCl 36% avec de l'eau distillée.

### 2.2.3. Inhibiteurs de corrosion

Dans ce travail on a adopté un inhibiteur naturel à savoir : la résine de l'écorce de l'arbre Schinus molle, en anglais Bark Resin of Schinus Molle (BRSM) (Figure II.1).

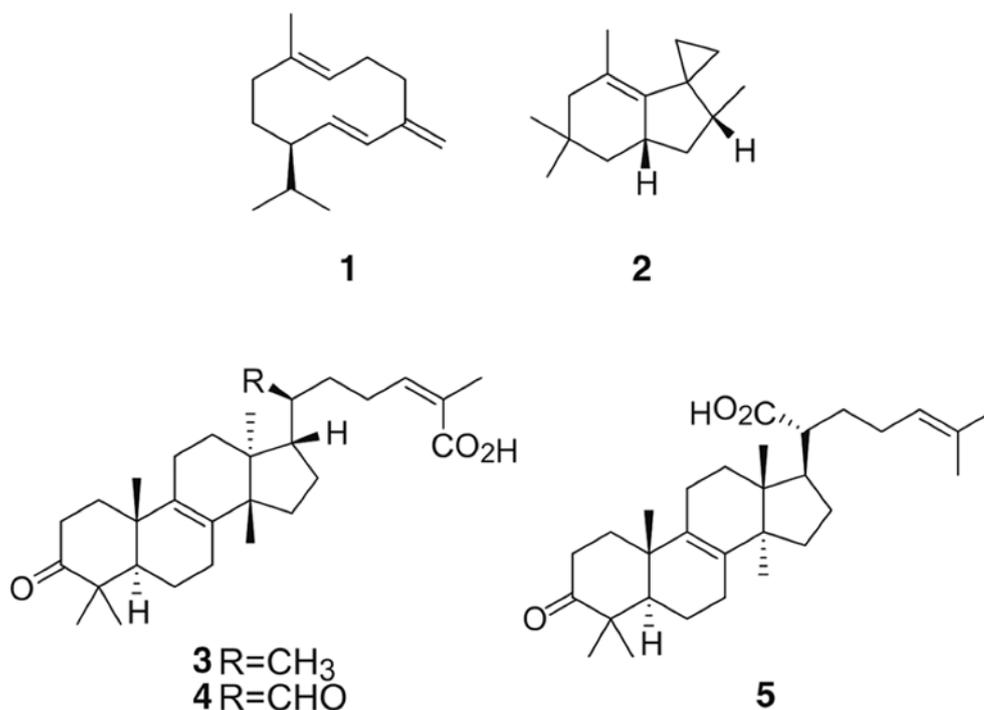


Fig II. 1: Structure moléculaire de l'inhibiteur *Schinus molle*

#### 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 X70), 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 cm<sup>2</sup>. 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  $\eta_{SIE}$  est basé sur l'utilisation de l'équation (Equ 2.1).

$$\eta_{SIE} \% = \frac{R_t - \acute{R}_t}{R_t} \times 100 \quad \text{Equ 2.1}$$

Où  $\acute{R}_t$  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  $\theta$  est défini par :  $\theta = \frac{\eta_{SIE} \%}{100}$ .

### 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 mV s<sup>-1</sup>.

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  $\eta_{pol}$  est basé sur l'utilisation de l'équation (Equ 2.2).

$$\eta_{pol} \% = \frac{I_{corr} - I_{corr}^{(inh)}}{I_{corr}} \times 100 \quad \text{Equ 2.2}$$

Où  $I_{corr}$  est la valeur de courant de corrosion sans inhibiteur, et  $I_{corr}^{(inh)}$  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 X70, 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 72 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.

## **Chapitre 3 : Résultats et discussion**

Cette partie est consacrée à l'évaluation d'un traitement contre la corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu HCl 5%. 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. Tous les essais électrochimiques ont été effectués dans des solutions aérées.

### 3.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier de BRSM

Le spectre FTIR du BRSM est illustré à la figure 3.1. La bande d'absorption à  $3438\text{ cm}^{-1}$  (hydroxyle associé) était chevauchée par l'étirement de liaison de N – H. La bande à  $1705\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique de l'étirement de liaison C = O (cétone cyclique). La bande à  $2940\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique de l'étirement de liaison O – H, elle indique la présence d'un groupe acide carboxylique dans l'inhibiteur. La bande à  $1455\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique de l'étirement de liaison aromatique C – C. La bande d'étirement asymétrique C – N est observée à  $1390\text{ cm}^{-1}$ . Il y a une bande d'absorption à  $1055\text{ cm}^{-1}$ , 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.

### 3.2 Efficacité inhibitrice de BRSM pour l'acier API 5L X70 en milieu HCl 5%

Dans l'industrie pétrolière / gazière, différentes concentrations d'acide chlorhydrique sont utilisées dans le processus d'acidification; pour cela, la concentration de HCl à 5% choisie comme cas réel pour étudier l'efficacité inhibitrice de BRSM sur l'acier API 5L X70. Les techniques électrochimiques ont été utilisées pour déterminer les paramètres électrochimiques tels que la vitesse de corrosion et le taux d'inhibition. La méthode d'analyse de surface.

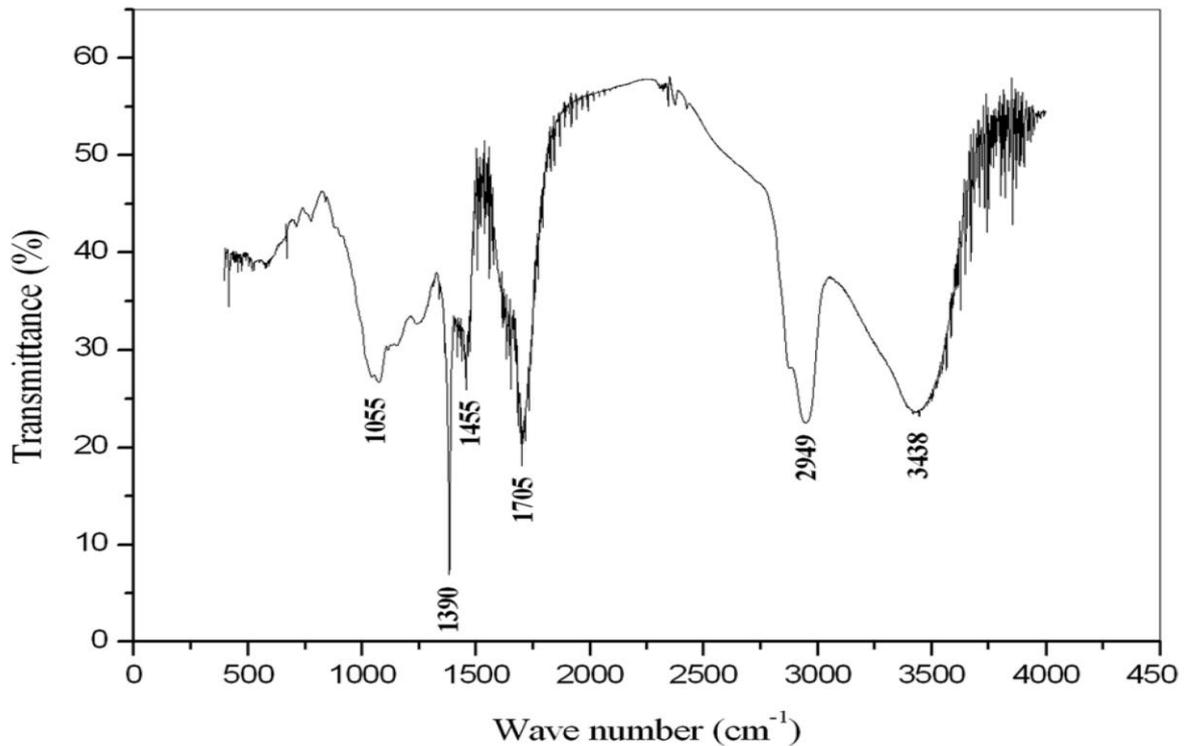
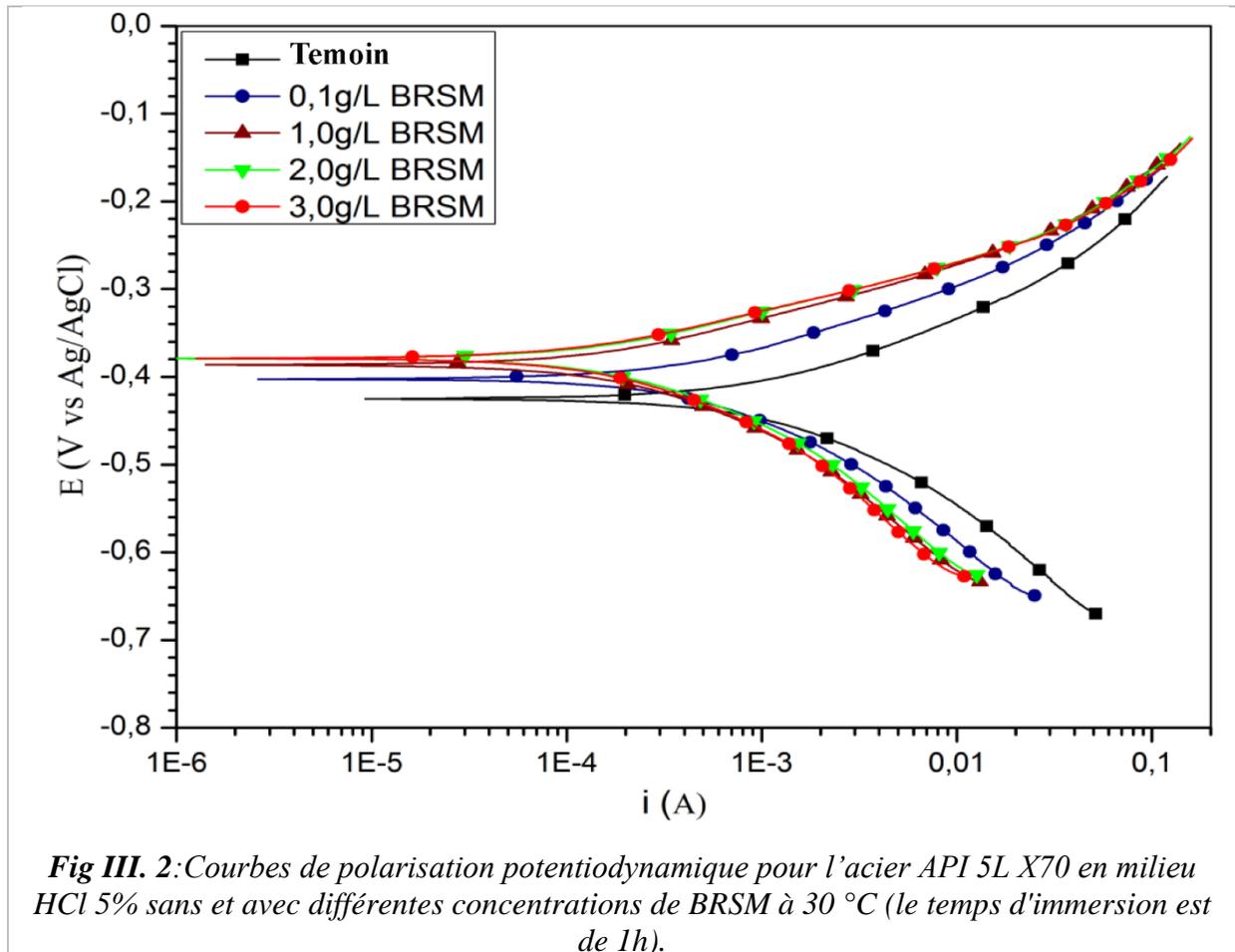


Fig III. 1: Spectres FTIR de BRSM

### 3.2.1 Méthode de la polarisation potentiodynamique

Les courbes de polarisation de l'acier API 5L X70 en milieu HCl 5%, en absence et en présence de différentes concentrations de BRSM, sont présentés dans la figure 3.2. Les paramètres électrochimiques  $E_{corr}$ ,  $I_{corr}$ ,  $i_{ba}$  et  $i_{bc}$ , et  $\eta_{pol\%}$  obtenus par la méthode de polarisation potentiodynamique sont représentés dans le tableau 3.1.

La figure 3.2 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.



Concentration	$E_{corr}$ (mV vs. SCE)	$I_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )	-bc (mV/dec)	ba (mV/dec)	$\eta_{pol}$ %
Témoin	-424	280	101	82	-
0,1 g/L BRSM	-402	119	99	71	57
0,5 g/L BRSM	-386	51	89	62	81
1 g/L BRSM	-380	49	85	59	82
3 g/L BRSM	-379	48	93	59	82

**Tab III. 1:** Paramètres de polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu HCl 5% en absence et en présence de différentes concentrations de BRSM à 30 °C

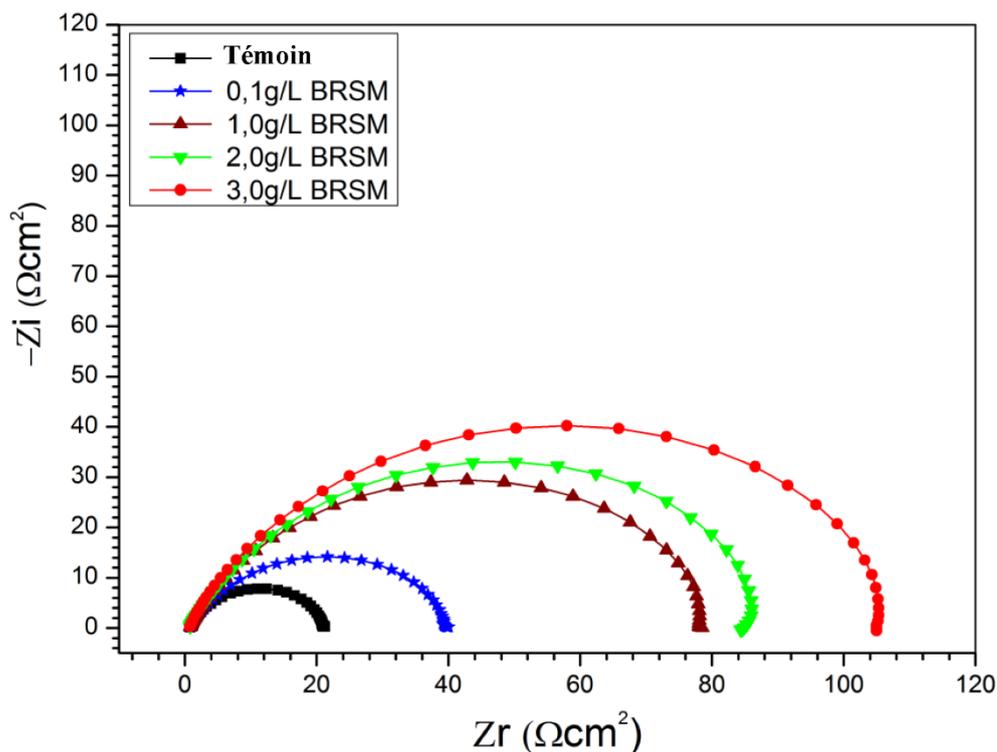
Les valeurs de  $I_{corr}$  diminuent avec l'augmentation de la concentration de BRSM. Les valeurs de taux d'inhibition  $\eta_{pol}\%$  est calculées à partir des valeurs de  $I_{corr}$ . Il est claire que le taux d'inhibition  $\eta_{pol}\%$  augmente avec l'augmentation de la

concentration de BRSM. Ce comportement montre que le BRSM agit comme un inhibiteur de corrosion efficace pour l'acier API 5L X70 en milieu HCl 5%.

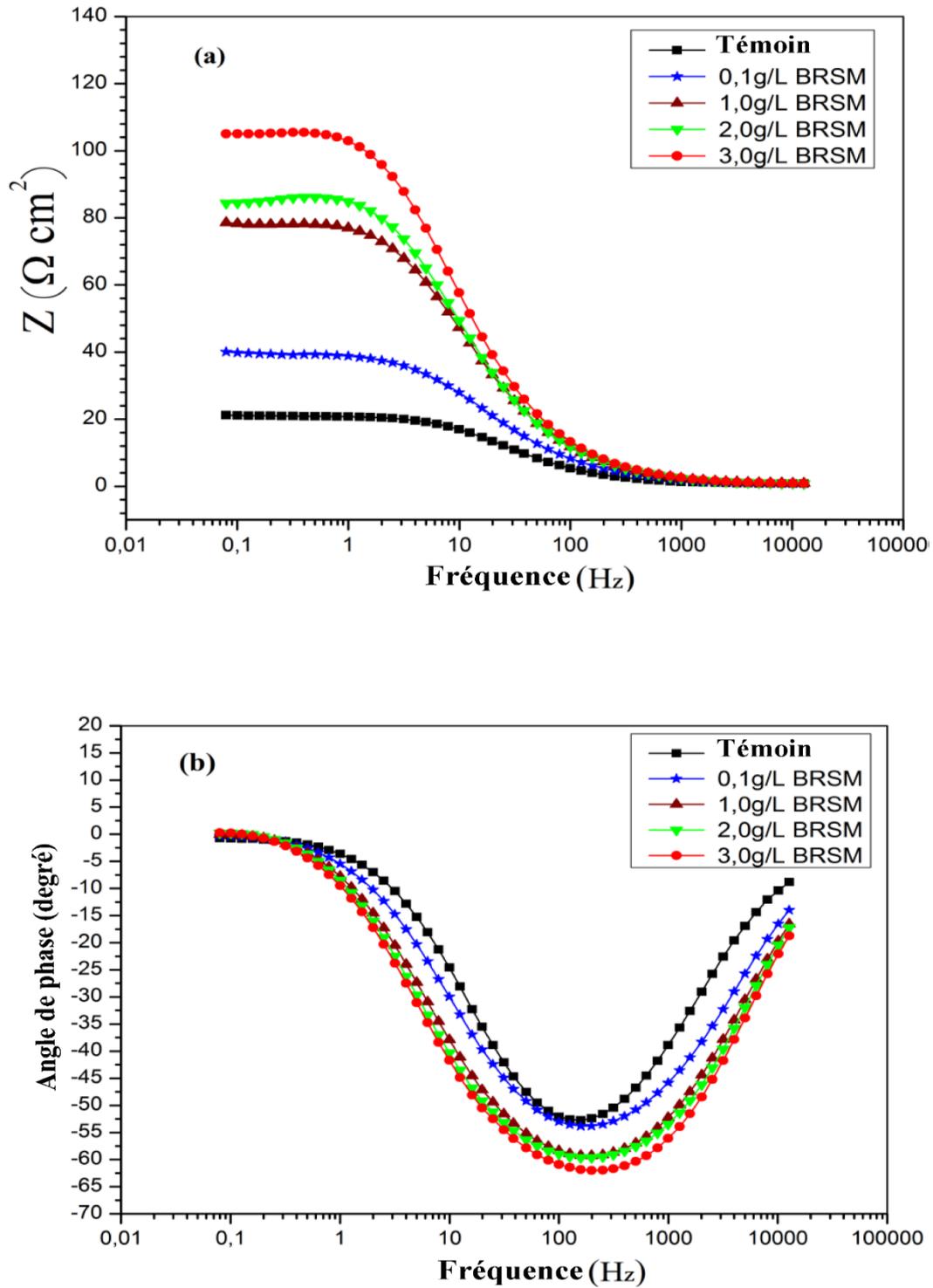
Il est remarqué qu'une légère variation des valeurs  $ba$  et  $bc$  en présence de différentes concentrations de BRSM indiquant l'inhibition des processus de dissolution du fer anodique et de dégagement d'hydrogène cathodique.

#### 3.2.2 Technique de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les diagramme SIE ont été réalisées pour étudier les processus de corrosion qui se produisent à la surface de l'acier API 5L X70 ainsi qu'à l'interface électrode / électrolyte sans et avec l'inhibiteur BRSM. Les diagrammes de Nyquist et de Bode pour l'acier API 5L X70 en milieu HCl 5% sans et avec différentes concentrations de BRSM à 30° C sont présentés respectivement sur la figure 3.3 et la figure 3.4.



**Fig III. 3:** Diagrammes de Nyquist de l'acier API 5L X70 en milieu HCl 5% sans et avec différentes concentrations de BRSM à 30 °C (le temps d'immersion est de 1 h).



**Fig III. 4:** Diagramme de Bode pour l'acier API5L X70 en milieu HCl 5% à 30 °C sans et avec différentes concentrations de BRSM, (a) module de Bode et (b) angle de phase de Bode (le temps d'immersion est de 1 h)

Les spectres d'impédance (figure 3.3) obtenus sans et avec BRSM présentent une seule boucle capacitive, ce qui suggère qu'un seul processus de transfert de charge s'est produit lors de la dissolution de l'acier API 5L X70 en milieu HCl 5% en absence et en présence de BRSM [6]. En outre, une augmentation du diamètre de la boucle capacitive a été remarquée avec l'augmentation de la concentration de BRSM. Cela reflète l'efficacité du BRSM à des concentrations plus élevées [7]. L'augmentation continue du diamètre de la boucle avec l'augmentation de la concentration de BRSM suggère que l'impédance de l'acier API 5L X70 augmente en raison de l'augmentation de taux de couverture par les molécules BRSM adsorbées sur la surface de l'acier [8]. Les molécules BRSM sont adsorbées à la surface de l'acier API 5L X70 formant une couche inhibitrice recouvrant les sites de réaction et par conséquent augmente l'impédance. La forme des diagrammes d'impédance en présence de BRSM est identique à celle de la solution témoin ce qui suggère qu'il n'y a pas de changement dans le mécanisme de corrosion [9]. Le circuit équivalent à une constante de temps est présenté dans la figure 3.5. La capacité de double couche  $C_{dl}$  calculée en utilisant l'équation suivante :

$$C_{dl} = Y_0 (2\pi F_{max})^{n-1}$$

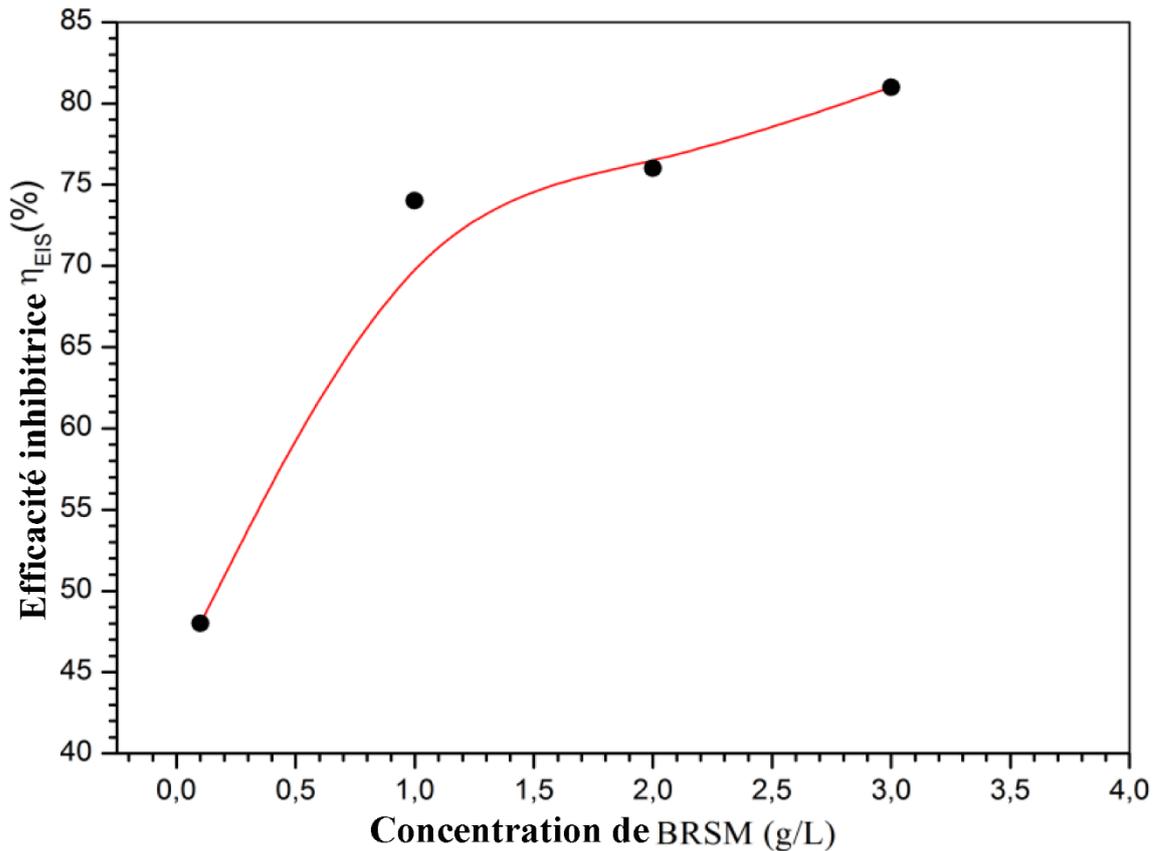
Les valeurs de  $R_t$  ont été obtenues à partir du circuit équivalent et répertoriées dans le tableau 3.2. Ce tableau contient également les valeurs de  $C_{dl}$ . La valeur de  $R_t$  augmente alors que la valeur  $C_{dl}$  diminue avec l'augmentation de la concentration de BRSM. L'augmentation de  $R_t$  est due à une augmentation de la couverture de surface par l'inhibiteur. La diminution de  $C_{dl}$  avec une augmentation de l'épaisseur de la couche adsorbée est due à l'adsorption du BRSM à l'interface métal / solution [10].

Les diagrammes de Nyquist ont démontré que l'efficacité inhibitrice du BRSM augmente avec l'augmentant de la concentration de BRSM, ce qui est confirmé par les diagrammes de Bode. Les diagrammes de Bode contient seulement un seul phase révélant que le processus de corrosion se produit par une étape correspondant à une constante de temps. Dans le diagramme de module de Bode, le module d'impédance augmente avec l'augmentation de la concentration de BRSM pour toute la gamme de fréquences, ce qui explique la diminution de la vitesse de corrosion. L'angle de phase aux hautes fréquences a donné une idée générale sur l'efficacité inhibitrice de BRSM. Une valeur plus négative de l'angle de phase indique la nature capacitive du processus électrochimique. Une valeur plus négative de l'angle de phase à haute fréquence a été observée avec l'augmentation de la concentration de BRSM, ce qui indique une excellente efficacité inhibitrice de BRSM à une concentration de BRSM plus élevée [11].

Concentration	$Y_0$ $\mu\Omega S^n cm^{-2}$	n	$R_t$ $\Omega cm^2$	$C_{dl}$ $\mu F cm^{-2}$	$\eta_{SIE}$ %
HCl %	1024	0,799	20,76	388	-
0,1 g/L BRSM	875	0,754	40,15	293	48
1,0 g/L BRSM	553	0,776	80,66	225	74
2,0 g/L BRSM	552	0,775	88,66	230	76
3,0 g/L BRSM	460	0,787	108,7	240	81

**Tab III. 2:** Paramètres d'impédance électrochimique de l'acier API 5L X70 en milieu HCl 5% en absence et en présence de différente concentration de BRSM à 30 °C

La figure 3.5 présente la variation de l'efficacité inhibitrice de l'acier API 5L X70 en milieu HCl 5% avec différentes concentrations de BRSM.



**Fig III. 5:** Relation entre l'efficacité inhibitrice ( $\eta_{SIE}$ ) et la concentration de BRSM en milieu HCl 5% à 30 °C

Les efficacités d'inhibition ( $\eta_{EIS}$ ) ont été calculées à partir des valeurs de Rt dans le tableau III-12. On peut voir sur la figure III-25 que l'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation des concentrations du BRSM. La valeur maximale de l'efficacité d'inhibition ( $\eta_{EIS}$ ) est de 81% en présence de 3 g / L de BRSM.

### 3.3 Isotherme d'adsorption et l'énergie libre standard d'adsorption

L'étude de l'isotherme d'adsorption fournit des informations essentielles concernant l'interaction entre la molécule d'inhibiteur et la surface de métal [12]. La compréhension de l'isotherme qui décrit le comportement d'adsorption de la BRSM est une partie importante de ce travail. Dans la présente étude, plusieurs isothermes d'adsorption ont été évaluées, et l'isotherme d'adsorption de Langmuir

a été trouvée pour donner la meilleure description du comportement d'adsorption de l'inhibiteur étudié en milieu HCl 5%.

Une corrélation entre le recouvrement de la surface ( $\theta$ ) et la concentration de l'inhibiteur (C) dans l'électrolyte peut être représentée par l'isotherme d'adsorption de Langmuir [13].

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad \text{Equ 3.1}$$

La constante d'équilibre d'adsorption  $K_{ads}$  est liée à l'énergie libre standard d'adsorption  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  suivant l'équation suivante [14] :

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln(1 \times 10^6 K_{ads}) \quad \text{Equ 3.2}$$

Où  $1 \times 10^6$  est la concentration en molécules d'eau exprimé en mg/ L, R est la constante de gaz universelle et T est la température absolue.

En traçant  $C/\theta$  en fonction de C, une ligne droite a été obtenue, comme on la voit sur la figure 3.6. Avec une pente très proche de 1 signifie que la BRSM est adsorbé à la surface de l'acier API 5L X70 en milieu HCl 5% selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir. De l'interception (0,124 g/L) de la ligne droite sur l'axe  $C/\theta$ , la valeur  $K_{ads}$  a été calculée pour le processus d'adsorption. Les valeurs des  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  et  $k_{ads}$  sont réunis dans le tableau 3.3.

Milieu	Type d'isotherme	Coefficient de corrélation linière	pente	$K_{ads}$ (L/g)	$\Delta G^{\circ}_{ads}$ (Kj/mol)
HCl 5%	Langmuir	0,997	1	8	-22

**Tab III. 3:** Paramètres de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de la BRSM à la surface d'acier API 5L X70 en milieu HCl 5% à 30 °C (obtenue par la méthode SIE)

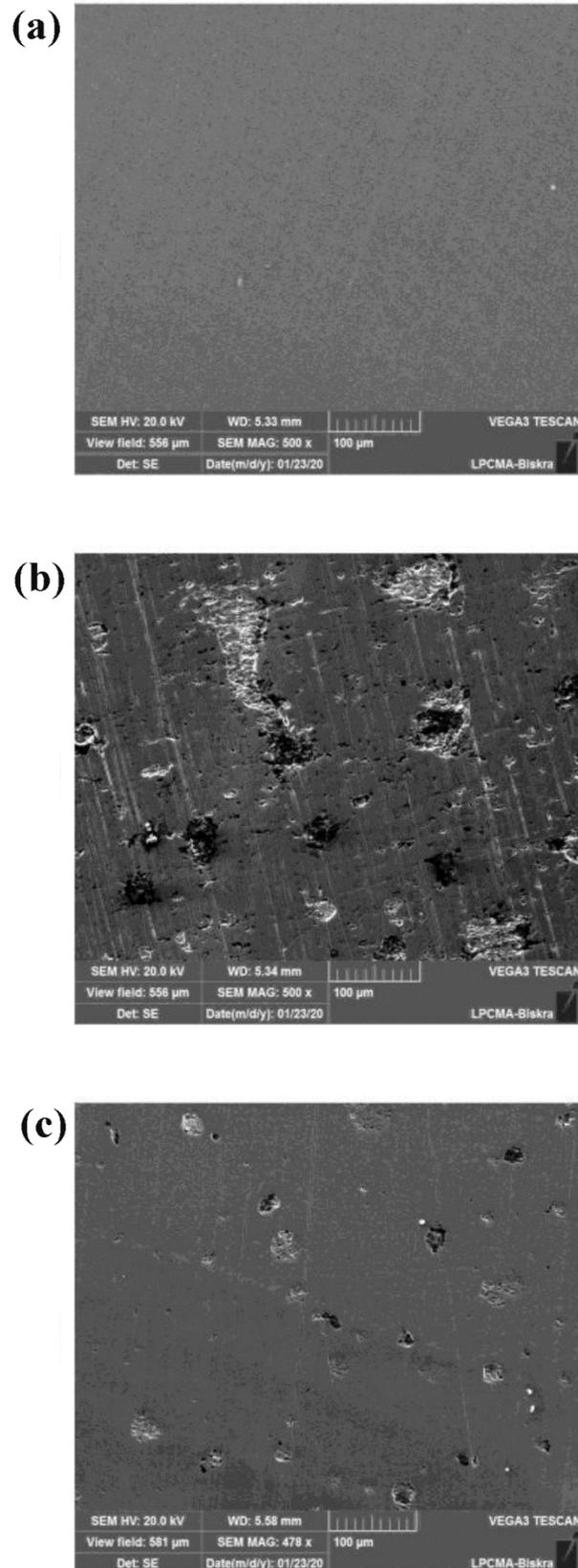
Dans le cas de la BRSM, la valeur  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  de l'inhibiteur s'est avérée être de -22,65 kJ/ mol, ceci indique les phénomènes d'adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique par processus d'adsorption physique.

#### **3.4 Analyse de la surface de l'acier en milieu HCl % par MEB**

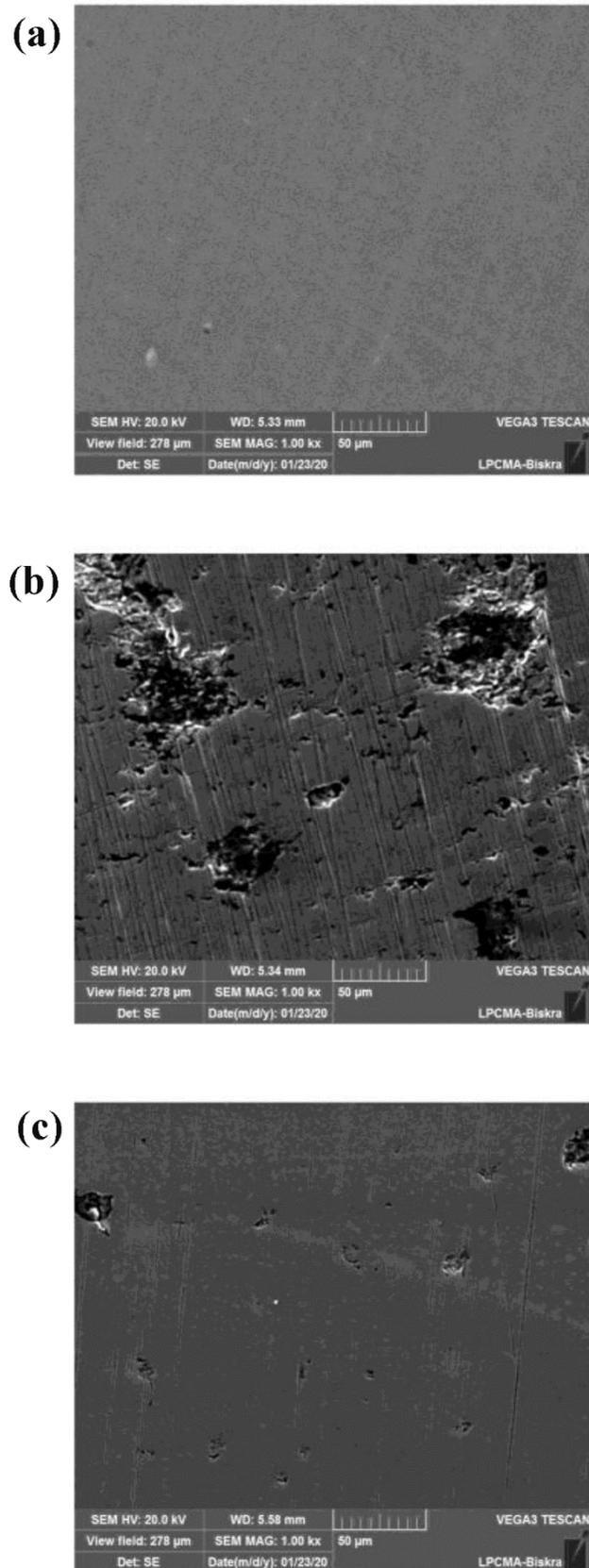
L'acier API 5L X70 a été immergé dans la solution d'acide HCl 5% en absence et en présence de la concentration optimale d'inhibiteur (3 g/L BRSM) pendant 72 heures à 30 °C. La surface des échantillons a été polis avec du papier abrasif (qualité 1200) à 10 secondes et suivie par une finition par un papier tissue pendant 30 secondes pour éliminer les produits de corrosion sur la surface d'acier.

En absence de BRSM (Figure 3.6 (b), Figure 3.7 (b) et Figure 3.8 (b)), il est claire que la surface de l'acier a été complètement endommagé à cause de la dissolution anodique de l'acier avec un type de corrosion généralisée.

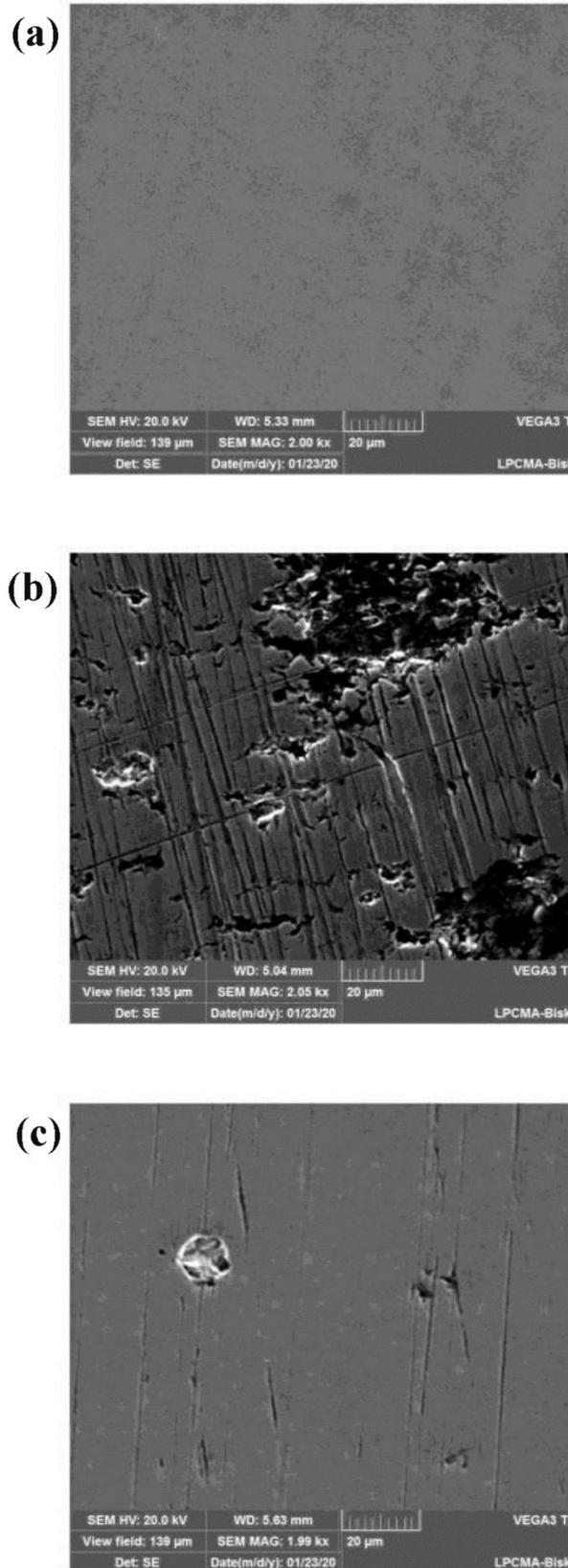
Par contre, lorsque l'acier API 5L X70 est immergé dans une solution HCl 5% contenant la concentration optimale (3 g/L) de BRSM ((Figure 3.6 (c), Figure 3.7 (c) et Figure 3.8 (c)), la surface de l'échantillon semble un peu attaquée et le degré d'endommagement et de dissolution de la surface d'acier est considérablement réduit. La taille des piqûres de corrosion en absence de BRSM est de 40  $\mu\text{m}$  tandis qu'en présence de 3 g/L de BRSM les piqûres de corrosion sont complètement réduites sur toute la surface de l'acier.



**Fig III. 6:** Image MEB de la surface d'acier API 5L X70 à l'échelle 100 µm, (a) avant l'immersion (b) après l'immersion en milieu HCl 5%, (c) après immersion en milieu HCl 5%+ 3 g / L BRSM, à 30 °C pendant 72 h



**Fig III. 7:** Image MEB de la surface d'acier API 5L X70 à l'échelle 50µm, (a) avant l'immersion (b) après l'immersion en milieu HCl 5%, (c) après immersion en milieu HCl 5%+ 3 g / L BRSM, à 30 °C pendant 72 h



**Fig III. 8:** Image MEB de la surface d'acier API 5L X70 à l'échelle 20 µm, (a) avant l'immersion (b) après l'immersion en milieu HCl 5%, (c) après immersion en milieu HCl 5%+ 3 g / L BRSM, à 30 °C pendant 72 h

## **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.

Les résultats de SIE ont révélé que l'inhibiteur BRSM a une bonne efficacité inhibitrice pour l'acier API 5L X70 en milieu HCl 5%. Une concentration de 3g/L BRSM donne un taux d'inhibition égale à 81%. Les diagrammes d'impédance présentent une seule boucle capacitive, ce qui indique que la corrosion de l'acier est principalement contrôlée par le processus de transfert de charge.

Les résultats de la polarisation potentiodynamique ont montré que l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur BRSM et atteint 82 % en présence de 1 g/L de BRSM. La BRSM ne change pas le mécanisme de dissolution de l'acier. La BRSM agit comme un inhibiteur mixte en milieu HCl.

L'adsorption de l'inhibiteur RSM à 30 °C sur la surface de l'acier API 5L X70 en milieu HCl 5% obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. La valeur de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  a été égale à -22 kJ/ mol, ce qui indique que l'adsorption de la BRSM à la surface d'acier API 5L X70 est une adsorption physique.

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 (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) et spectroscopie Raman afin d'établir avec

## **Conclusion générale**

---

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) Bachmann H.-G., The identification of slags from archaeological sites, publié par Institute of Archaeology of London (1982).
- (2) Thèse doctora (Compréhension et modélisation du comportement a la rupture d'aciers pour tubes lors de l'essai BATTELLE) de Olivier CLEIZERGUES, Université des Sciences et Technologies de Lille, 1998.
- (3) M. Marec, corrosion et protection cathodique. TRANC 92.2 JANS, (1996)
- (4) Kimbaris AC, Siatis NG, Daferera DJ, Tarantilis PA, Pappas CS, Polissiou MG (2006) Comparison of distillation and ultrasound-assisted extraction methods for the isolation of sensitive aroma compounds from garlic (*Allium sativum*). *Ultrason Sonochem.* 13: 54-60.
- (5) Roland Cazes, 'Technique de l'ingénieur', traité génie mécanique, B7730.
- (6) 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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. *Arabian Journal of Chemistry*, 2015.
- (7) 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.
- (8) Parveen, M., M. Mobin, and S. Zehra, Evaluation of L-tyrosine mixed with sodium dodecyl sulphate or cetyl pyridinium chloride as a corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl: experimental and theoretical studies. *RSC advances*, 2016. 6(66): p. 61235-61248.
- (9) Labjar, N., et al. Corrosion inhibition of carbon steel and antibacterial properties of aminotris-(methylenephosphonic) acid. *Materials Chemistry and Physics*, 2010. 119(1-2): p. 330-336.
- (10) Thanapackiam, P., et al., Electrochemical evaluation of inhibition efficiency of ciprofloxacin on the corrosion of copper in acid media. *Materials Chemistry and Physics*, 2016. 174: p. 129-137.
- (11) El-Haddad, M.N., A.S. Fouda, and A.F. Hassan, Data from Chemical, electrochemical and quantum chemical studies for interaction between Cephapirin drug as an eco-friendly corrosion inhibitor and carbon steel surface in acidic medium. *Chemical Data Collections*, 2019. 22: p. 100251.
- (12) El-Haddad, M.N., A.S. Fouda, and A.F. Hassan, Data from Chemical, electrochemical and quantum chemical studies for interaction between Cephapirin drug as an eco-friendly corrosion inhibitor and carbon steel surface in acidic medium. *Chemical Data Collections*, 2019. 22: p. 100251.
- (13) P. Muthukrishnan, B. Jeyaprabha, and P. Prakash, Adsorption and corrosion inhibiting behavior of *Lannea coromandelica* leaf extract on

mild steel corrosion. *Arabian Journal of Chemistry*, 2017. 10: p. S2343-S2354.

- (14) W. Zhang, H.-J. Li, Y. Wang, Y. Liu, and Y.-C. Wu, Adsorption and corrosion inhibition properties of pyridine-2-aldehyde-2-quinolylylhydrazone for Q235 steel in acid medium: Electrochemical, thermodynamic, and surface studies. *Materials and Corrosion*, 2018. 69: p. 1638-1648.

**الملخص:**

المثبطات العضوية المصنعة تستخدم بشكل واسع في الصناعة البترولية مما نتج عنه تأثيرات مدمرة للبيئية و لصحة الانسان. أجريت العديد من الدراسات من أجل البحث و تطوير مثبطات لا تؤثر سلبا على البيئة. من المؤكد أن المركبات العضوية الطبيعية سوف تثبت فعاليتها كمثبطات صديقة للبيئة و هذا بسبب تحللها البيولوجي الممتاز و توفرها في كل مكان و بتميزها بعدم السمية. الدراسة المتتنية للأبحاث المنشورة حول استخدام المركبات الطبيعية كمثبطات للتآكل تثبت بشكل واضح أن عصر ما يسمى بالمثبطات الخضراء قد بدأ فعلا. في هذه الدراسة تم اختيار راتنج قشرة شجرة الفلفل البيروفي في وسط حمض كلور الماء بتركيز 5 %.

**الكلمات المفتاحية:** راتنج قشرة شجرة الفلفل البيروفي , حمض كلور الماء, حديد, منحنيات الاستقطاب, الميكروسكوب الالكتروني الماسح.

**Résumé:**

Les inhibiteurs organique synthétique sont largement utilisés dans l'industrie pétrolière. En conséquent, ils ont des effets environnementaux et humains dévastateurs. Plusieurs études ont été consacrés au développement des revêtements organiques acceptables pour la santé et l'environnement. Il est certain que les composés organiques naturels vont émerger comme des inhibiteurs efficaces de corrosion dans les années à venir grâce à leur bonne biodégradabilité, disponibilité facile et nature non toxique. La résine de l'écorce de l'arbre de Schinus molle (BRSM) a été sélectionnée pour la présente étude en milieu HCl 5%.

**Mots clés :** BRSM, HCl 5%, acier, SIE, Polarisation potentiodynamique, MEB,