



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 :
Tobbeche Abdelhafide

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

Résine de Schinus molle comme inhibiteur écologique pour l'acier au carbone en milieu H₂SO₄

Jury :

Dr.	Djemai Hocine	MCB	Université de Biskra	Président
Titre	Bentrah Hamza	MCA	Université de Biskra	Rapporteur
Titre	Begar Abdelhakim	MCB	Université de Biskra	Examineur

Année universitaire : 2019 - 2020

REMERCIEMENTS

Je ne peux entamer cette thèse, sans exprimer toute ma gratitude et mes sincères remerciements à Dieu, le tout puissant, qui grâce à lui j'ai pu réaliser cet humble travail.

Je voudrai exprimer mes remerciements à mon encadreur Monsieur BENTRAH HAMZA Maître de conférences à l'Université mohamedkhider de biskra qui n'a ménagé aucun effort pour m'orienter et me conseiller tout au long de la réalisation de ce travail par sa disponibilité et son immense savoir-faire.

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 remercié Dr. Djemai Hocine et Dr. Begar Abdelhakim.

Je ne laisserai pas cette occasion passer, sans remercier tous les .

Enfin, mes remerciements vont aussi à ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

LISTES DES FIGURES

Figure 1.1 : corrosion de fer en milieu acide..	7
Figure 1.2: Diagramme potentiel-ph de fer (T=25 C°).	9
Figure 1-3: Variation du taux de corrosion en fonction du pH	10
Figure 1-4 : (a) Corrosion localisée (b) Corrosion homogène d'un métal	10
Figure 1.5: Corrosion par piqûres d'un acier inoxydable	11
Figure 1.6 : Amorçage (a) et propagation (b) d'une piqûre	11
Figure 1.7 : Classement des inhibiteurs de corrosion	14
Figure 2.1 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel	17
Figure 2.2 : Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes.	18
Figure 2.3: Représentation schématique d'un diagramme d'impédance de Nyquist d'un système électrochimique.	19
Figure 2.4 : Structure moléculaire de l'inhibiteur Schinus molle	21
Figure 3.1 : Voltammétrie cyclique de l'acier API 5L X70 dans 0,5 M H ₂ SO ₄ , (a) courbe linéaire et (b) courbe logarithmique à 20 ° C.	26
Figure 3.2: Courbe de polarisation de l'acier au carbone API 5L X70 dans 0,5 M H ₂ SO ₄ à 30 °C.	27
Figure 3.3: Diagramme de Nyquist pour l'acier API5L X70 en milieu 0,5 M H ₂ SO ₄ à 30 °C.	28
Figure 3.4: Diagramme de Bode pour l'acier API5L X70 en milieu 0,5 M H ₂ SO ₄ à 30 °C (a) module de Bode et (b) angle de phase de Bode	29
Figure 13.5 : Le circuit équivalent de l'acier API 5L X70 en milieu H ₂ SO ₄ 0,5 M	30
Figure 3.6: Images du MEB de la surface d'acier API 5L X70 en milieu H ₂ SO ₄ 0,5 M à l'échelle 200 µm à 30 °C pendant 72 h, (a) avant l'immersion et (b) après l'immersion	32
Figure 3.7: Images du MEB de la surface d'acier API 5L X70 en milieu H ₂ SO ₄ 0,5 M à l'échelle 100 µm à 30 °C pendant 72 h, (a) avant l'immersion et (b) après l'immersion	33
Figure 3.8: Images du MEB de la surface d'acier API 5L X70 en milieu H ₂ SO ₄ 0,5 M à l'échelle 50 µm à 30 °C pendant 72 h, (a) avant l'immersion et (b) après l'immersion	34
Figure 3.9 : Spectres FTIR de BRSM	36
Figure 3.10 : Courbes de polarisation potentiodynamique pour l'acier API 5L X70 en milieu H ₂ SO ₄ 0,5 M sans et avec différentes concentrations de BRSM à 30 °C (le temps d'immersion est de 1h).	37
Figure 3.11 : Diagrammes de Nyquist de l'acier API 5L X70 en milieu H ₂ SO ₄ 0,5 M sans et avec différentes concentrations de BRSM à 30 °C (le temps d'immersion est de 1 h)	40

Figure 3.12: Diagramme de Bode pour l'acier API5L X70 en milieu H_2SO_4 0,5 M 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)	41
--	----

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 : Composition chimique de l'acier API 5L-X70 en % massique.	21
Tableau 3.1 : Valeurs des paramètres électrochimiques de l'acier API 5 L X70 en milieu H_2SO_4 0,5 M à 25°C.	28
Tableau 3.2: Paramètres de polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu H_2SO_4 0,5 M en absence et en présence de différentes concentrations de BRSM à 30 °C.	38
Tableau 3.3 : Paramètres d'impédance électrochimique de l'acier de pipeline API 5L X70 en milieu 0.5M H_2SO_4 avant et après l'addition de différentes concentrations de l'inhibiteur BRSM à 30°C.	39

LISTE DES ABREVIATIONS

AISI: American Iron and Steel Institute

ASM: American Society for Metals

NACE: National Association of Corrosion Engineers

BRSM: Bark Resin of Schinus Molle

API: American Petroleum Institute

AG-AGCL: Électrode de référence au calomel saturé

n_{pol} : Efficacité inhibitrice ou taux d'inhibition (méthode courbe de polarisation)

E : Le potentiel électrode/solution

E_{corr} : Potentiel de corrosion

E_{pit} : Potentiel de piquûre

E_{q=0} : Le potentiel de charge nulle

\hat{i} : Intensité de courant

i : Densité de courant

I_{corr} : Densité du courant de corrosion (vitesse de corrosion)

I_{corr(inh)} : Densité du courant de corrosion en présence d'inhibiteur (Gomme Arabique)

b_c: Coefficient de Tafel anodique

b_a : Coefficient de Tafel cathodique

ISO : Organisation Internationale de Normalisation

ΔG°_{ads} : l'énergie libre standard d'adsorption

θ : Recouvrement de la surface

C : Concentration de l'inhibiteur

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : Synthèse bibliographique	4
1.1. Introduction	5
1.2. Corrosion des aciers en milieu acide.....	5
1.2.1. Réactions électrochimiques de la corrosion de l'acier en milieu acide.....	6
1.2.2. Diagramme de Pourbaix de l'acier.....	8
1.2.3. Différents types de corrosion en milieu acide	9
1.3. Méthodes de prévention et lutte contre la corrosion	12
1.3.1. Protection des aciers au carbone en milieu acide par les inhibiteurs de corrosion	13
Chapitre 2 : Technique d'étude et conditions expérimentales	16
2.1. Techniques d'étude.....	17
2.1.1. Techniques électrochimiques.....	17
2.1.1.1. Courbes de polarisation	19
2.1.1.2. <i>Mesures de l'impédance</i>	20
2.1.2. Analyse de la surface par MEB-EDX.....	21
2.2. Conditions expérimentales	22
2.2.1. Matériaux	22
2.2.2. Milieu électrolytique	23
2.2.3. Inhibiteur de corrosion.....	23
2.2.4. Techniques électrochimiques.....	24

2.2.4.1.	<i>Diagrammes d'impédances électrochimiques</i>	24
2.2.4.2.	<i>Courbe de polarisation potentiodynamique</i>	25
2.2.5.	Techniques d'analyses de surface	26
2.2.5.1.	<i>Microscope électronique à balayage (MEB)</i>	26
Chapitre 3 : Résultats et discussion		27
3.1.	Étude de la cinétique de corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu H ₂ SO ₄ 0,5 M	28
1.1.1	Essais électrochimiques de l'acier API 5L X70 en milieu H ₂ SO ₄ 0,5 M.....	28
1.1.2	Analyses de la surface d'acier API 5L X70 en milieu H ₂ SO ₄ 0,5 M.....	34
3.2.	Efficacité inhibitrice de BRSM pour l'acier API 5L X70 en milieu H ₂ SO ₄ 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 H ₂ SO ₄ en présence de BRSM	39
3.2.3.	spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier API 5L X70 en milieu H ₂ SO ₄ en présence de BRSM	41
Conclusion générale		45
Références bibliographiques		48

Introduction générale

Au Brésil, la préoccupation pour la corrosion par l'acide sulfurique a augmenté dans l'industrie du gaz et pétrole en raison de la politique récente concernant la transformation des gaz H_2S et SO_x produits pendant l'extraction de pétrole et le raffinage dans l'acide sulfurique concentré. Cette politique est adoptée pour réduire l'impact négatif du dégagement de ces gaz dans l'atmosphère parce que la combustion des carburants est une cause majeure du réchauffement climatique en raison de la production des gaz à effet de serre.

Durant les dernières décennies, les chromates (agents cancérigènes) étaient les plus couramment utilisés comme des inhibiteurs de corrosion. Cependant, Elles posent problème à cause de leur toxicité potentielle élevée. En effet, un certain nombre d'entre elles sont sur le point d'être interdites et c'est pour cela que les recherches tendent à proposer des molécules moins dangereuses pour l'environnement.

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 BarkResin 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 sulfurique 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 H_2SO_4 . 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 norme ISO 8044 définit la corrosion comme suit :

La corrosion est une interaction physico-chimique entre un métal et son environnement entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs.

Elle frappe essentiellement les matériaux métalliques mais touche aussi :

- Les bétons par attaque chimique.
- Les minéraux (granite, calcaire, briques ...)
- Les polymères

1.2. Corrosion des aciers en milieu acide

Les aciers au carbone sont les plus utilisés dans la construction des pipelines. Les pertes par corrosion, représentent une composante importante du pourcentage des pertes technologiques au cours du processus de transport par pipelines, ainsi qu'une considérable source de pollution [1].

La présence des acides dans le milieu augmente l'agressivité des attaques de ce dernier envers le métal. Dans le pétrole brut et ses dérivés, on peut trouver une grande quantité et variété d'acides, parmi les plus répandus, on a :

- L'acide chlorhydrique se forme par hydrolyse des chlorures à haute température (120-180°C). Il est présent dans les colonnes de distillation et dans les condenseurs. Il est aussi utilisé pour l'acidification des puits.
- L'acide sulfurique, est utilisé en grande quantité dans nombreuses opérations, telles que l'alkylation et la polymérisation.

- Les acides naphténiques : Ces composés cycliques saturés n'ont pas d'action directe sur la corrosion en tête de tour mais au niveau du brut, ils favorisent l'hydrolyse du chlorure de sodium à un niveau de température où elle ne se produirait pas. Compte tenu du fait que le NaCl représente 80% de la teneur en sels des bruts, la quantité de HCl ainsi générée n'est pas négligeable [2].

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

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

Métal + agent oxydant → métal oxydé + agent réducteur Par exemple, la corrosion du fer dans l'acide chlorhydrique est due à la réaction (1.1).

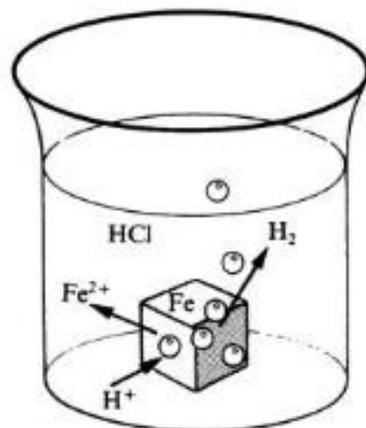


Figure 1-1 : corrosion de fer en milieu acide

Dans cette équation les indices (s), (aq) et (g) désignent une phase solide, aqueuse ou

gazeuse respectivement. En milieu aqueux, l'acide chlorhydrique et le chlorure ferreux sont sous forme ionique. On peut donc aussi écrire :



L'agent oxydant est, dans ce cas, le proton solvate, $\mathbf{H}^+_{(aq)}$. Les produits de réaction sont le ion ferreux solvate, $\mathbf{Fe}^{2+}_{(aq)}$ et l'hydrogène gazeux $\mathbf{H}_{2(g)}$. Pour simplifier, on omet généralement les indices qui indiquent la phase. De plus, comme les ions chlorure ne participent pas directement à la réaction, on peut simplifier la réaction (1.1):



Pour cette raison, on distingue la corrosion humide, ou la corrosion à température ambiante [3].

- **Réaction partielle**

Toute réaction d'oxydo-réduction se compose de deux réactions partielles : la réaction partielle d'oxydation ou réaction partielle anodique, et la réaction partielle de réduction ou réaction partielle cathodique. Ainsi pour la réaction (1.3) :



Les réactions partielles anodiques et cathodiques font apparaître explicitement les électrons échangés au cours de la réaction d'oxydo-réduction, contrairement la réaction globale. On appelle réaction électrochimique une transformation chimique qui implique un transfert de charges à l'interface entre

un conducteur électronique, appelé électrode, et un conducteur ionique, appelé électrolyte. Une réaction électrochimique peut englober une ou plusieurs réactions d'électrode. Par exemple, la réaction (1.3) est réaction électrochimique: chaque atome de fer qui passe en solution implique l'échange de deux électrons entre le métal et les protons. Elle contient deux réactions d'électrode ; l'oxydation du fer et la réduction du proton. D'après la définition donnée, toutes les réactions de corrosion qui provoquent une oxydation du métal sont des réactions électrochimiques [3].

1.2.2. Diagramme de Pourbaix de l'acier

Vu l'importance des aciers pour l'ingénieur constructeur, le comportement à la corrosion du fer est particulièrement important. La figure (1.3) montre le diagramme potentiel-PH du fer.

On y tient compte de deux oxydes Fe_2O_3 hydraté et le Fe_3O_4 (magnétite). La concentration des espèces dissoutes vaut 10^{-6} mol/l. Sur la figure (1.3), On remarque que le fer peut réagir avec les protons en milieu acide et neutre, accompagné d'un dégagement d'hydrogène.

En milieu alcalin. Par contre, il résiste à la corrosion, car les oxydes formés ne se dissolvent pas facilement par réaction avec les ions hydroxydes. Ce comportement correspond aux observations pratiques : en milieu acide et neutre, l'acier non protégé se corrode facilement, alors qu'en milieu alcalin, comme le béton, il résiste bien[3].

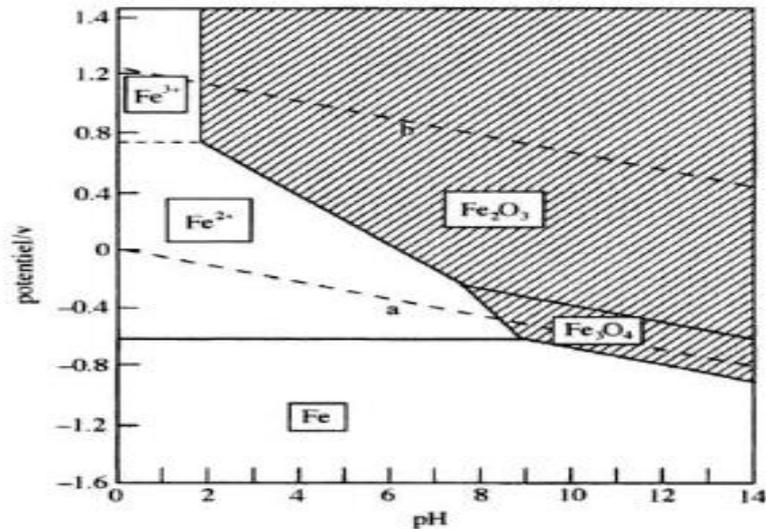


Figure 1-2 : Diagramme potentiel-ph de fer (T=25 C°).

Selon le diagramme de la Figure I.3, le fer peut se trouver dans trois états thermodynamiques suivant son potentiel et le pH de la solution dans laquelle il est immergé :

- **Passivation** : zone de protection du métal par la formation d'oxydes ou d'hydroxydes à sa surface (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) ;
- **Corrosion** : zone d'attaque du métal avec formation d'ions (Fe^{3+} , Fe^{2+}).
On distingue la corrosion en milieu acide ou en milieu basique ;
- **Immunité** : zone de stabilité thermodynamique fer (Fe).

1.2.3. Différents types de corrosion en milieu acide

La corrosion influe sur le métal par différentes façons qui dépendent de sa nature et des conditions environnementales. Il existe une large classification des diverses formes de corrosion dans lesquelles deux formes principaux ont été identifiés.

1.2.3.1. La corrosion uniforme

Cette corrosion se caractérise par une attaque de toute la surface de l'échantillon exposée au milieu [4]. On trouve cette attaque sur les métaux exposés aux milieux

acides [5]. Le phénomène se caractérise par la vitesse d'attaque, qui se mesure soit en millimètres par an, soit en milligrammes par décimètre carré et par jour [5].

Dans ce mode de corrosion on ne distingue pas, à l'échelle macroscopique, les lieux cathodiques des lieux anodiques [5]. La corrosion généralisée est la forme la plus répandue et peut être détectée longtemps avant qu'un ennui vienne interrompre la vie de la structure métallique. La vitesse d'écoulement, le pH et la température du milieu ont une influence importante sur le taux de corrosion uniforme (Figure 1 3) [5].

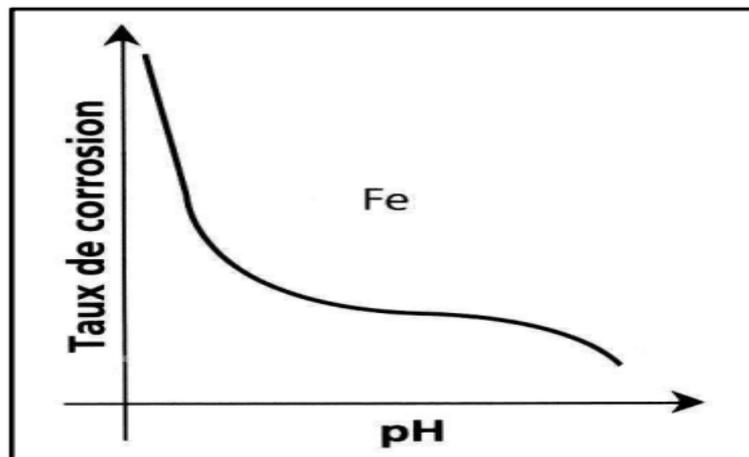


Figure 1-3: Variation du taux de corrosion en fonction du pH.

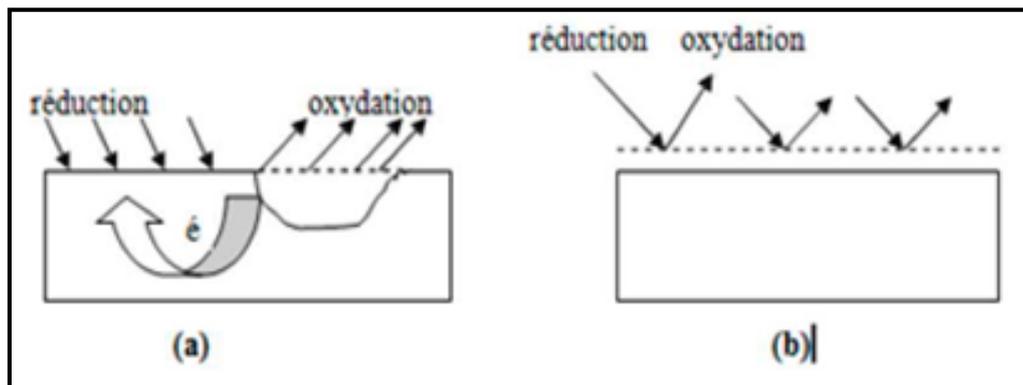


Figure 1-4 : (a) Corrosion localisée (b) Corrosion homogène d'un métal

1.2.3.2. La corrosion par piqûre

Elle se produit quand les métaux protégés par un film d'oxyde mince comme l'aluminium et ses alliages et les aciers inoxydables sont mis en contact avec un milieu aqueux (pour un pH voisin de la neutralité) contenant les halogénures, notamment le chlorure Cl^- . La quantité de métal corrodé est très faible telle que, elle introduit des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre à l'intérieur du matériau à partir d'une ouverture de faible surface. On distingue deux étapes dans le processus de corrosion par piqûre, l'amorçage qui se produit lors de la rupture locale de la passivité et la croissance ou propagation[6-8].



Figure 1-5 : Corrosion par piqûres d'un acier inoxydable

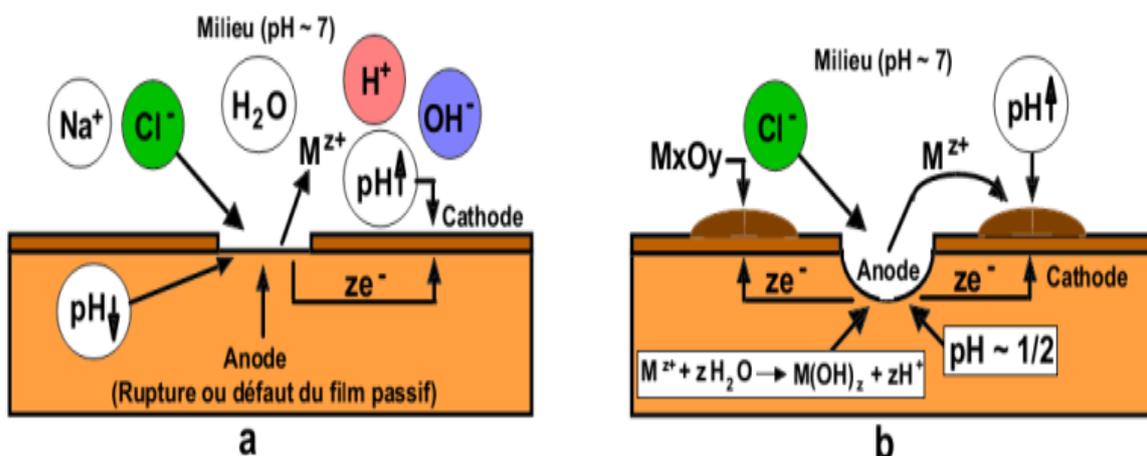


Figure 1-6 : Amorçage (a) et propagation (b) d'une piqûre

1.3. Méthodes de prévention et lutte contre la corrosion

La prévention de la corrosion doit commencer déjà dans la phase de planification. En d'autres mots. On doit prendre en considération la corrosion depuis le début d'un projet et jusqu'à sa réalisation. Il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un objet, pour un coût minimal, comprenant tant les frais d'investissement que d'entretien. En plus, la solution adoptée doit être compatible avec les prescriptions concernant la protection de l'environnement naturel et doit permettre le recyclage ou l'élimination des différents composants à la fin de leur utilisation. Dans certains

cas (aviation, centrales nucléaires, réacteurs chimiques. etc.), la minimalisation des risques d'accidents prime sur toute autre considération.

La lutte contre la corrosion englobe les méthodes suivantes:

- Prévention par une forme adaptée des pièces,
- Prévention par un choix judicieux des matériaux,
- Protection par revêtements,
- Protection par inhibiteurs,
- Protection électrochimique.

Des mesures préventives, prises au bon moment, permettent d'éviter de nombreux problèmes de corrosion, et cela souvent sans frais supplémentaires. D'autres mesures de lutte contre la corrosion (revêtements, inhibiteurs, polarisation électrochimique) demandent parfois des connaissances plus spécifiques et peuvent nécessiter l'intervention de spécialistes. Souvent, elles amènent des coûts d'entretien et de contrôle. La distinction entre mesures de prévention et de protection n'est pas nette pour autant. La protection par revêtement par exemple peut être considérée comme mesure de prévention ou de protection, selon les cas.

La notion de système de corrosion prend toute son importance lorsqu'il s'agit de choisir les matériaux et de spécifier les mesures de protection dans un cas concret. En effet, il ne suffit pas de trouver un matériau qui résiste bien à un certain milieu, il faut également tenir compte de toutes les interactions électrochimiques, mécaniques et physiques prévisibles qui pourraient influencer le comportement du système métal-milieu[3].

1.3.1. Protection des aciers au carbone en milieu acide 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. Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur est une “substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité ; celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif” [9].

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique. Celle retenue par la “National Association of Corrosion Engineers (NACE)” est la suivante : “un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration ” [10].

1.3.1.1. Propriétés essentielles d'un inhibiteur de corrosion

D'une manière générale un inhibiteur doit :

- Baisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique (par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide) ;
- Être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants ;
- Être stable aux températures d'utilisation ;
- Être efficace à faible concentration ;
- Être compatible avec les normes de non-toxicité ;
- Être peu onéreux

1.3.1.2. Les classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières :

- La formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux).
- Les mécanismes d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes).
- Les mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption et/ou formation d'un film)[3, 11]

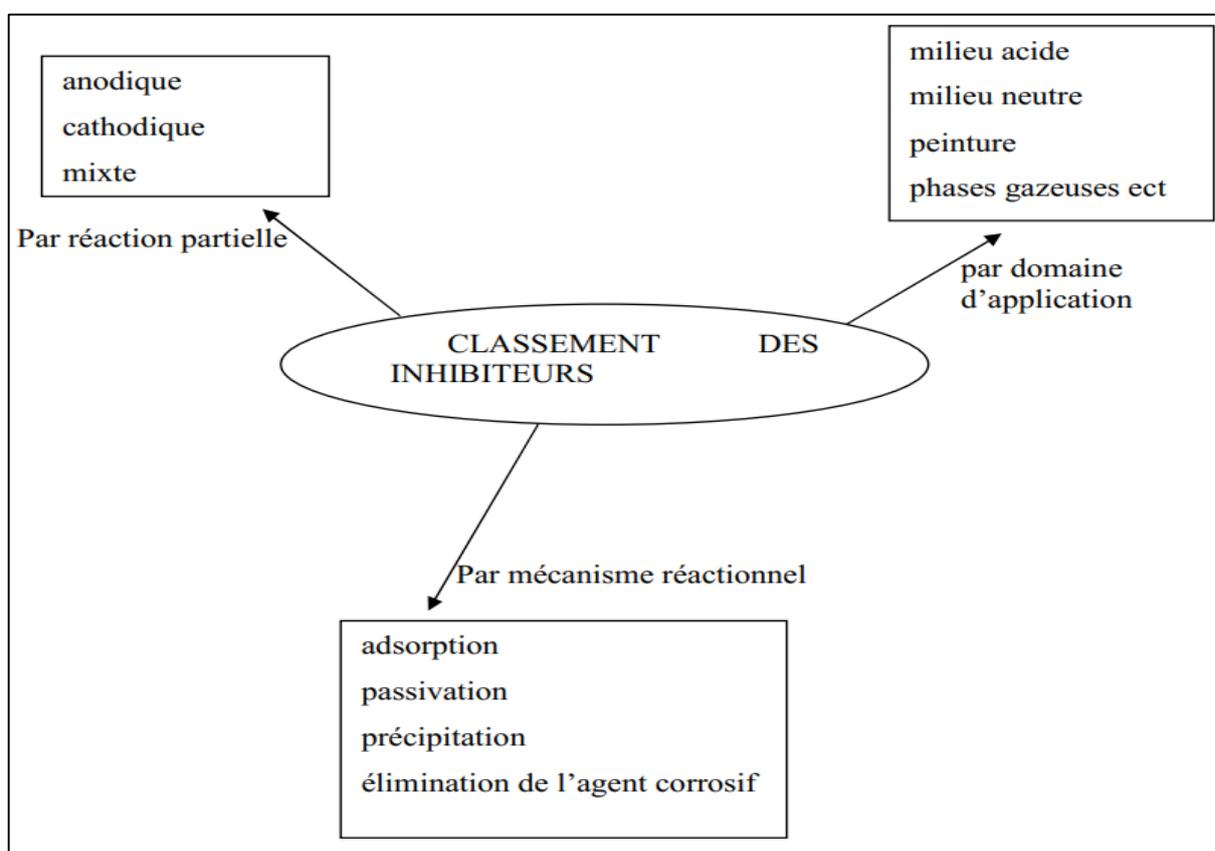


Figure 1.7 : Classement des inhibiteurs de corrosion

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 de l'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur. 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 les propriétés inhibitrices de la résine de Schinus molle, deux types de méthode ont été retenus:

- Les méthodes électrochimiques permettent tout d'abord de tester l'inhibiteur et de déterminer les concentrations efficaces pour une bonne protection contre la corrosion, puis elles sont utilisées pour déterminer les mécanismes d'action de cet inhibiteur.
- Les analyses de surface sont utilisées pour vérifier l'efficacité inhibitrice et déterminer les compositions des films protecteurs.

2.1.1. Techniques électrochimiques

Les essais électrochimiques apportent d'intéressantes indications sur le mécanisme d'action de l'inhibiteur, la résistance de transfert de charge R_t , la vitesse de corrosion I_{corr} , le potentiel de corrosion E_{corr} et l'isotherme d'adsorption. Parmi ces méthodes, on peut citer les deux suivantes:

- Tracé des courbes stationnaires intensité-potentiel

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir: la vitesse de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel anodiques b_a et cathodiques b_c ainsi que la résistance de polarisation. Pour déterminer expérimentalement ces paramètres, une présentation logarithmique de l'intensité

de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de l'intensité de courant et le potentiel (figure II.1).

➤ La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les mesures d'impédance électrochimique sont largement utilisées dans la recherche d'une meilleure connaissance des processus de corrosion et d'une évaluation plus sûre de la vitesse de corrosion. L'un des objectifs des courbes courant-potentiel qui consiste à recueillir des informations mécanistiques à des fins de modélisation du processus interracial n'est que très partiellement atteint quand il s'agit de mesurer dans l'état stationnaire. En effet, elle ne rend compte que de la vitesse globale du processus ou de l'étape la plus lente qui limite celle-ci.

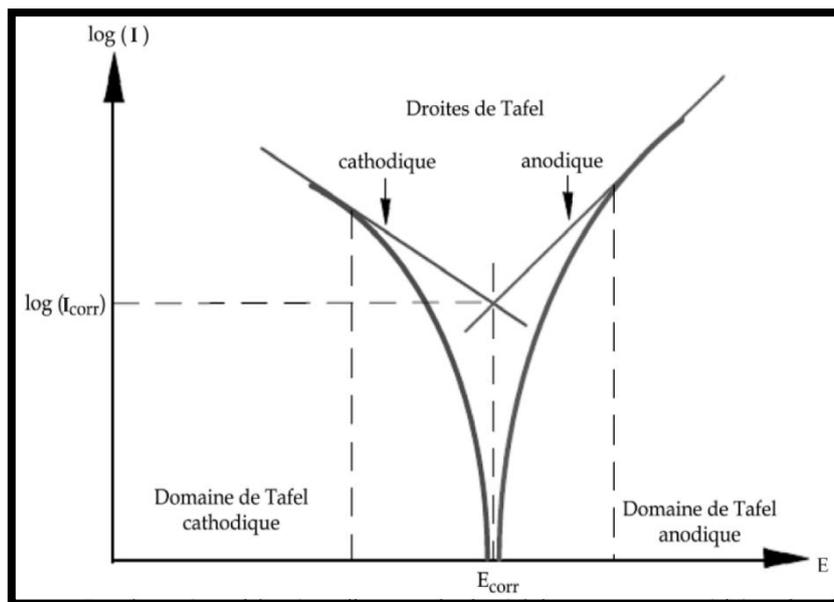


Figure (2.1) : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel

Parmi les techniques électrochimiques transitoires, l'impédance électrochimique qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global. Elle va pouvoir différencier les divers phénomènes élémentaires sur la base de leur constante du temps [12]:

- Les phénomènes électrochimiques rapides sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences (transfert de charges).
- Les phénomènes lents apparaissent dans le domaine des basses fréquences (transfert de masse, réaction de diffusion et d'adsorption).

Son principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur. La réponse en courant est également sinusoïdale, superposée à un courant stationnaire mais déphasée d'un angle \varnothing par rapport au potentiel.

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 [13].

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.

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir: la vitesse instantanée de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation (R_p), les courants limites de diffusion.

Le tracé des courbes intensités potentielles stationnaires est très délicat, car l'état stationnaire est dans la plupart des cas assez lent à s'établir, pour cela, on peut tracer la courbe de polarisation « intensité-potentiel » en faisant varier le potentiel en partant de E_{corr} et en allant vers un potentiel plus positif ou plus négatif afin de faire sortir le système de son équilibre.

Le dispositif utilisé pour le tracé de ces courbes (**figure.II.1**), est donc constitué d'un montage classique à trois électrodes, composé d'un potentiostat, d'un générateur programmant l'évolution du potentiel en fonction du temps et d'un enregistreur.

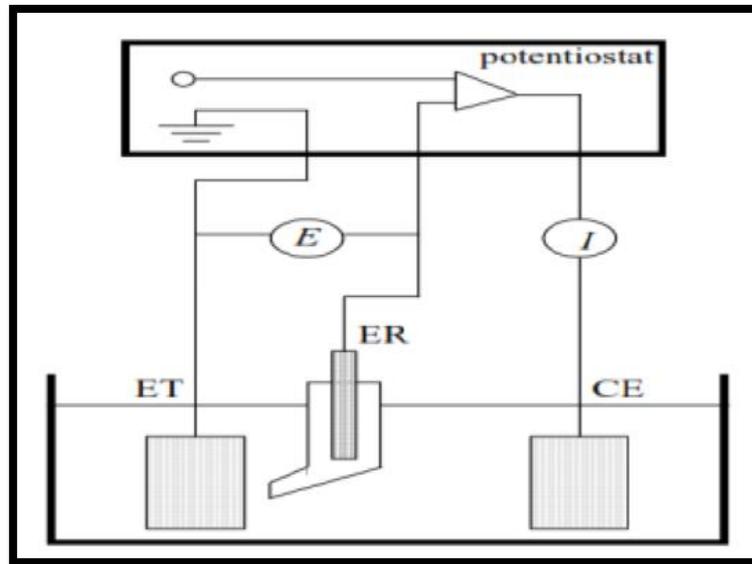


Figure 2.2 : Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes.

2.1.1.2. Mesures de l'impédance

La Mesure de l'impédance est des techniques qui permet de caractériser plus finement les différentes réactions électrochimique à la surface du métal qui se corrode [14]. Il est ainsi possible de séparer, entre autres, les effets des courants impliqués dans la dissolution stationnaire du métal de ceux liés à des courants impliqués dans des modifications d'états de surface :

- Soit dans le liquide (capacité de double couche au contact du métal).
- Soit sur le solide (adsorbat, croissance d'un film).

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 [15].

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

$$Z(\omega) = |Z|. \exp(j \varphi) = \text{Re}(Z) + j. \text{Im}(Z) \text{ (Equ II.1)}$$

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 :

$$Z = R_e + R_p Z = R_e + \frac{R_p}{1 + j\omega C_d R_p} \quad \text{(Equ II.2)}$$

Le diagramme de Nyquist qui en découle est représenté sur la Figure 3 :

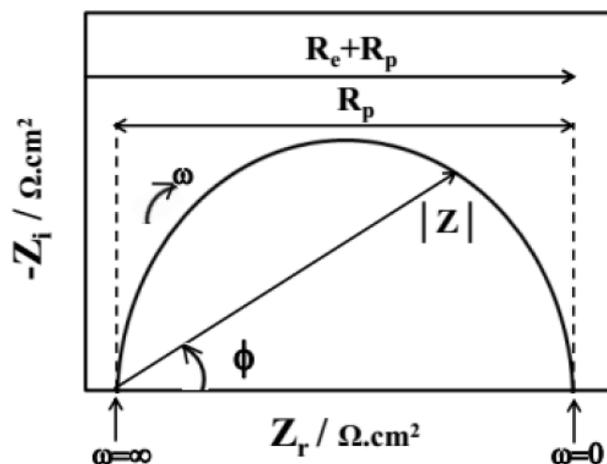


Figure 2.3: Représentation schématique d'un diagramme d'impédance de Nyquist d'un système électrochimique.

2.1.2. Analyse de la surface par MEB-EDX

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 [24]. Le MEB équipé par un détecteur à électrons secondaires et un système d'analyse chimique élémentaire par spectrométrie en dispersion d'énergie (EDX), permet d'obtenir une image en contraste chimique. Cette technique, basée sur l'analyse des photons X émis par un échantillon bombardé par le faisceau d'électrons incident, a permis de caractériser de manière qualitative la composition chimique de la surface des échantillons [15].

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 X70, 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.
- X60 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).

Tableau 2.1 : Composition chimique de l'acier API 5L-X70 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 destinées à l'analyse électrochimique ont été coupés sous forme carré de dimension $3 \times 3 \times 1$ cm.

Les échantillons ont été montés dans la cellule électrochimique (Gamryparacell) et la surface de chaque électrode exposée à l'électrolyte est $2,85$ cm^2 . 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 sulfurique de concentration $0,5$ M. Les solutions agressives de H_2SO_4 ont été préparées par dilution de l'acide H_2SO_4 96% 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 Schinus molle (Figure 2.4).

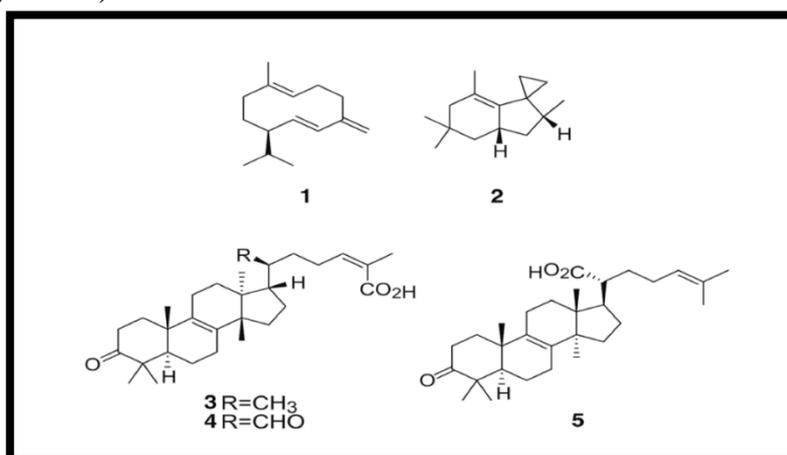


Figure (2.4) : Structure moléculaire de l'inhibiteur Schinus molle.

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 (GamryParacell) à trois électrodes a été utilisée, une électrode de travail (cuivre pur), 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 effectuées en utilisant EchemAnalyst (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).

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

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 θ est défini par : $\theta = \frac{\eta_{\text{SIE}} \%}{100}$.

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⁻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 2.3).

$$\eta_{\text{pol}} \% = \frac{I_{\text{corr}} - I_{\text{corr}}^{(\text{inh})}}{I_{\text{corr}}} \times 100 \quad \text{Equ22.3}$$

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 du cuivre pur, les échantillons ont été immergées 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.

Chapitre 3 : Résultats et discussion

3.1. Étude de la cinétique de corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu H_2SO_4 0,5 M

Cette partie est consacrée à l'évaluation de la corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu H_2SO_4 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.

1.1.1 Essais électrochimiques de l'acier API 5L X70 en milieu H_2SO_4 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 H_2SO_4 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.

La figure 3.1 présente la courbe de voltamétrie cyclique de l'acier API 5L X70 en milieu H_2SO_4 .

La zone I : l'acier sous la polarisation cathodique. L'acier est protégé et la réaction qui se déroule est la réaction de réduction des protons.



La zone II : c'est la zone de dissolution active de l'acier (corrosion généralisée) suivant la réaction :



La zone III : c'est la zone de dissolution limitée par le transport de masse. L'influence de produit de corrosion a commencé.

La zone IV : zone transitoire entre la zone de dissolution et la zone de passivation, se caractérise par la grande diminution de la dissolution d'acier.

La zone V : zone de passivation.

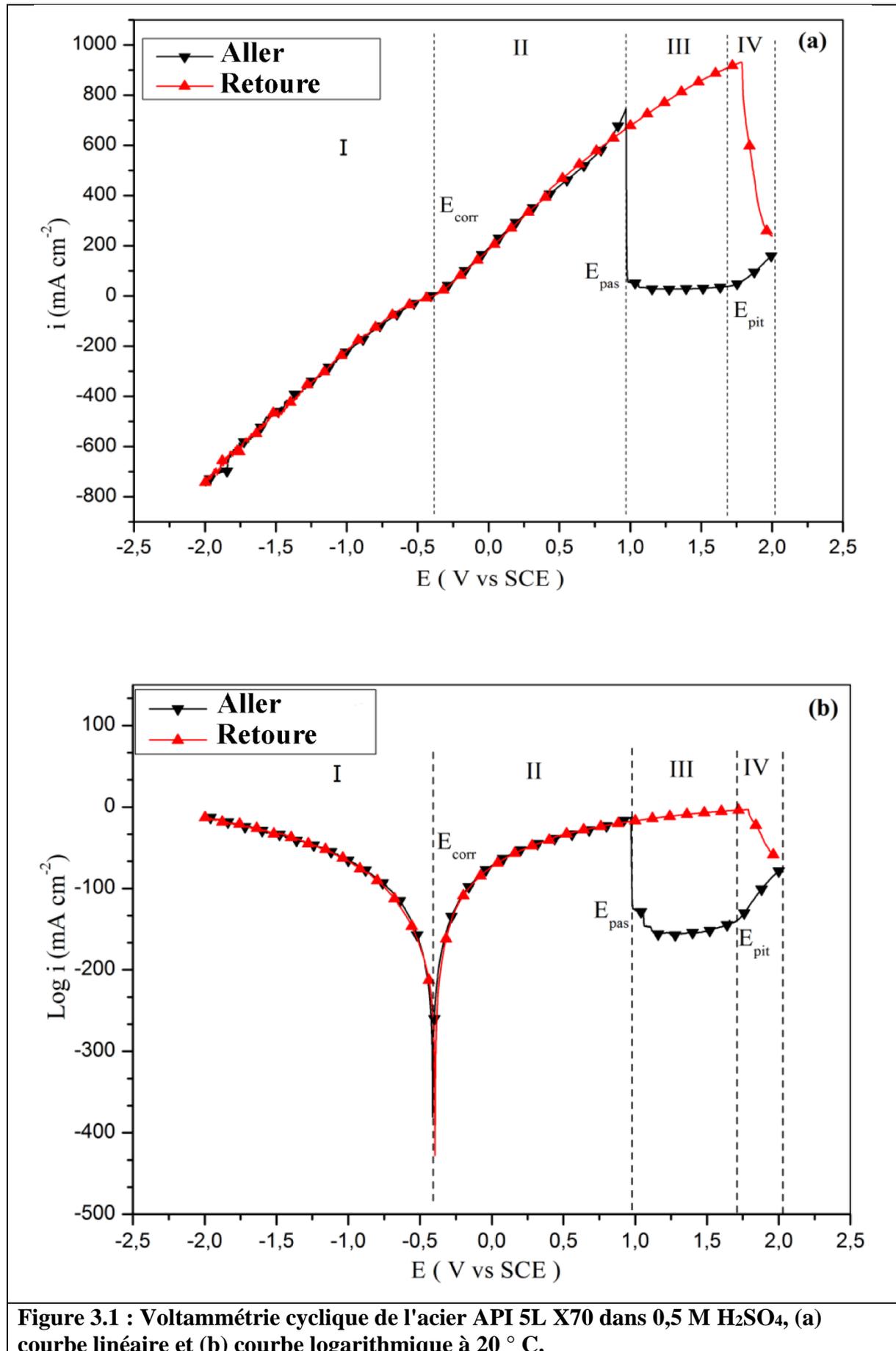


Figure 3.1 : Voltammétrie cyclique de l'acier API 5L X70 dans 0,5 M H₂SO₄, (a) courbe linéaire et (b) courbe logarithmique à 20 ° C.

3.1.1.2. Technique de polarisation potentiodynamique

Avec une vitesse de balayage de 0,3 mv/s, à 30° 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.

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 H_2SO_4 0,5 M.

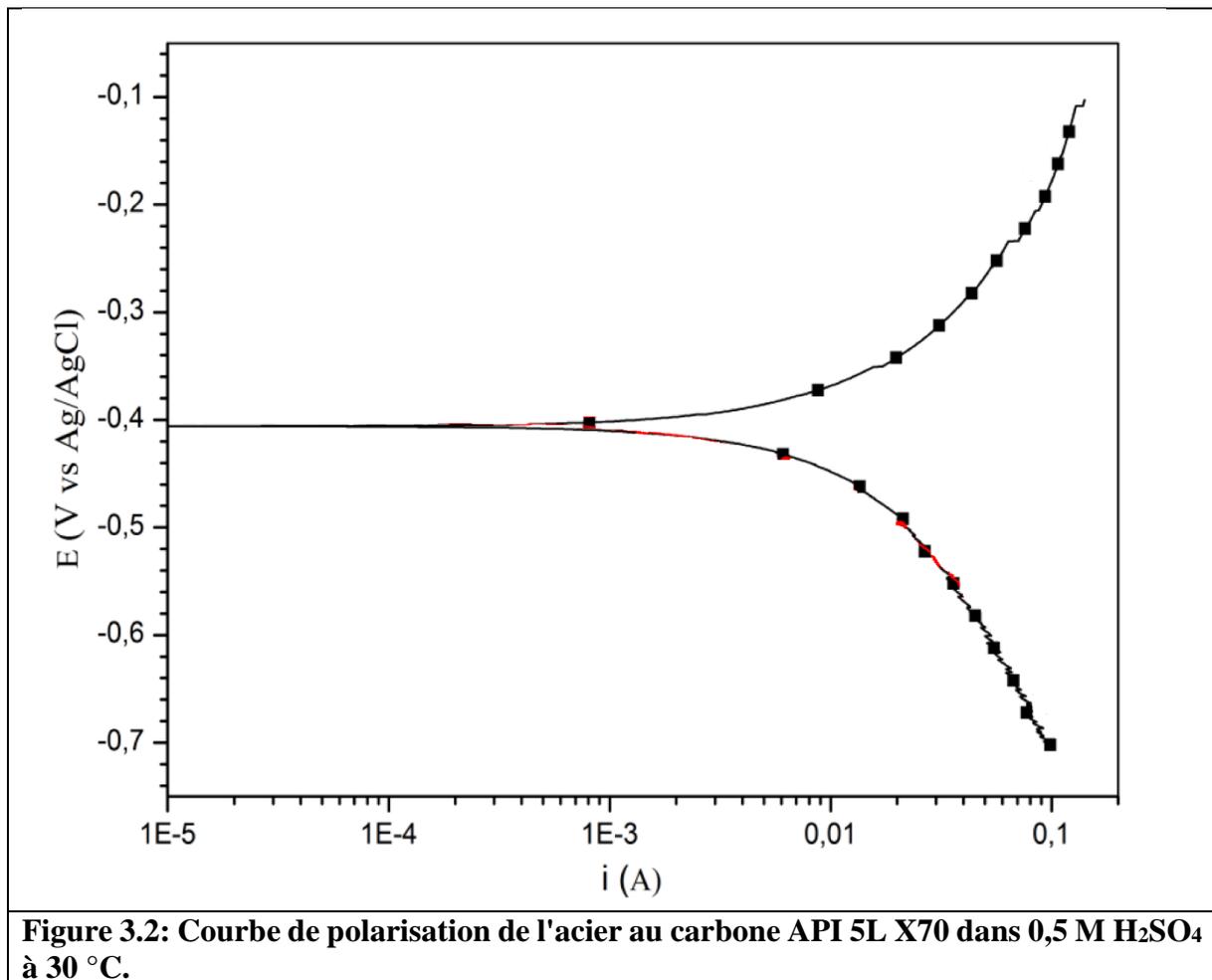


Figure 3.2: Courbe de polarisation de l'acier au carbone API 5L X70 dans 0,5 M H_2SO_4 à 30 °C.

Tableau 3.1 : Valeurs des paramètres électrochimiques de l'acier API 5 L X70 en milieu H₂SO₄ 0,5 M à 25C°.

Milieu	E _{corr} (mV vs. SCE)	I _{corr} (μA/cm ²)	-bc (mV/dec)	ba (mV/dec)
H ₂ SO ₄ 0,5M	-406	1661	126	102

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

Les figure (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 H₂SO₄. 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 H₂SO₄.

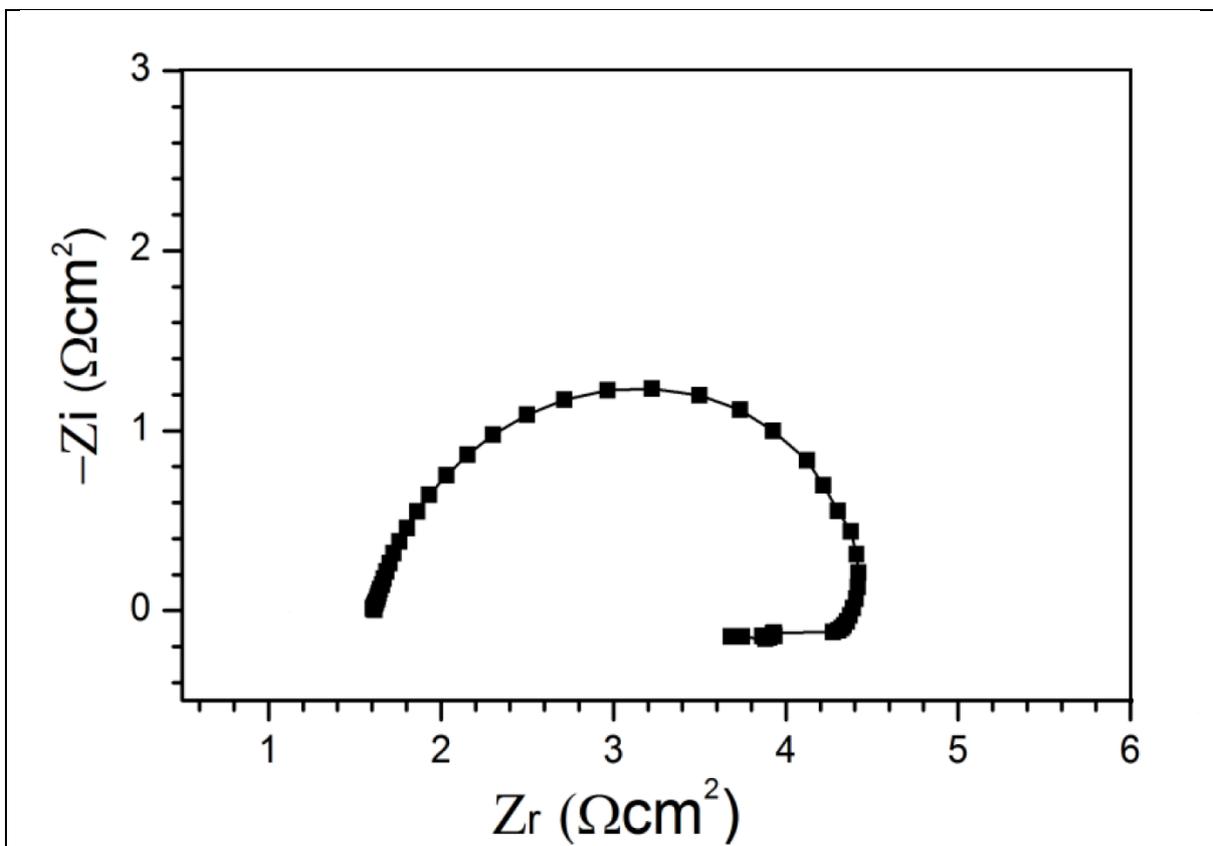


Figure 3.3: Diagramme de Nyquist pour l'acier API5L X70 en milieu 0,5 M H₂SO₄ à 30 °C.

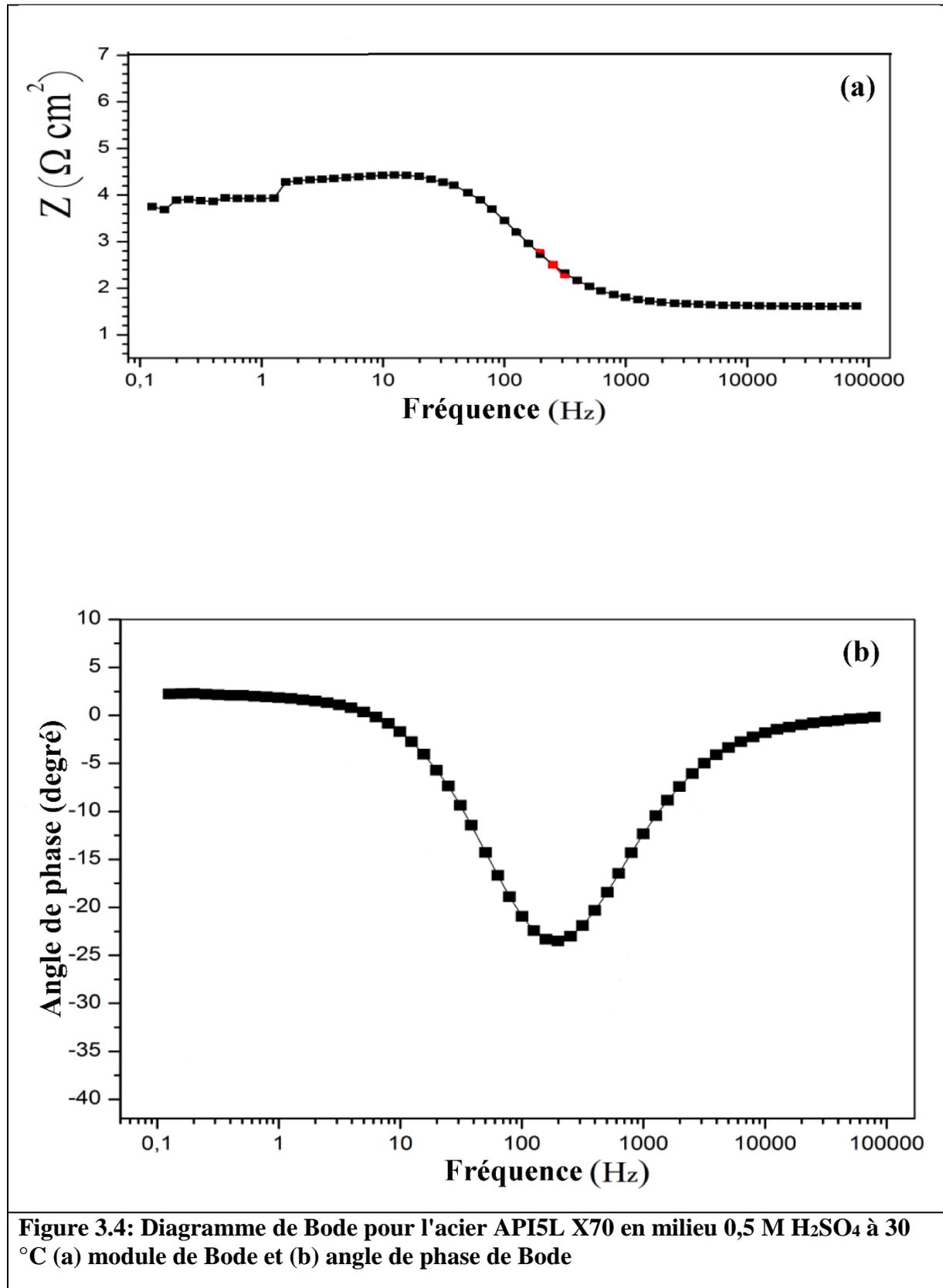


Figure 3.4: Diagramme de Bode pour l'acier API5L X70 en milieu 0,5 M H₂SO₄ à 30 °C (a) module de Bode et (b) angle de phase de Bode

Pour l'acier API 5L X70 en milieu H_2SO_4 , la représentation de Nyquist révèle que le diagramme d'impédance est constitué, à la fois, d'une grande boucle capacitive à hautes fréquences et d'une boucle inductive à basses fréquences. La présence de deux constantes de temps pour la dissolution du fer au potentiel de corrosion en l'absence d'inhibiteurs a été rapportée dans la littérature[16]. La boucle capacitive à hautes fréquences peut être attribuée à la capacité de la double couche en parallèle avec la résistance de transfert de charge (R_t). La boucle inductive à basses fréquences peut provenir du processus de relaxation obtenu par les espèces à adsorption sous forme de H^+ et SO_4^{2-} sur la surface du métal. Cela peut également être attribué à la redissolution de la surface passive à basses fréquences [17].

le circuit se compose de la résistance de solution R_s , de la résistance de transfert de charge R_t , de l'élément de phase constante (CPE), des éléments inductifs ; de R_L et de L (Figure 3.5).

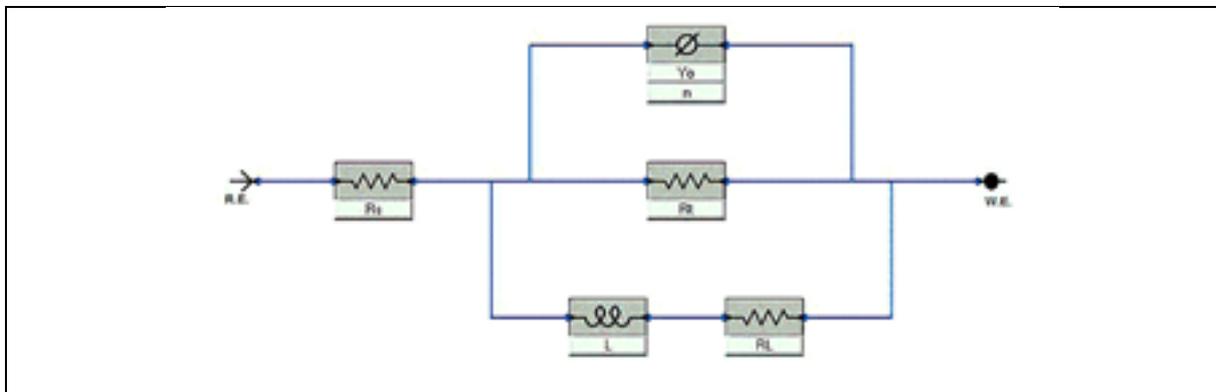


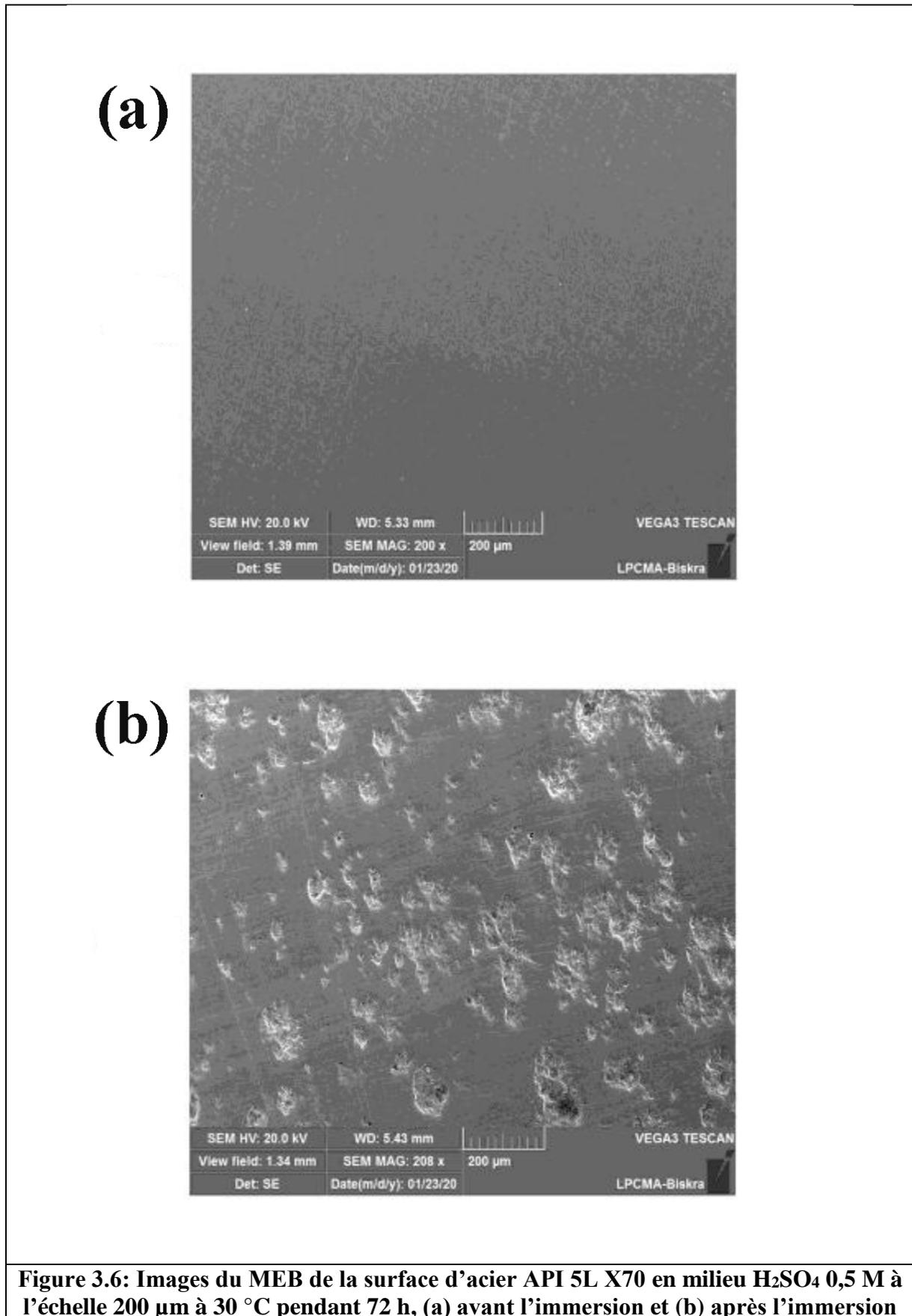
Figure 33.5 : Le circuit équivalent de l'acier API 5L X70 en milieu H_2SO_4 0,5 M

1.1.2 Analyses de la surface d'acier API 5L X70 en milieu H₂SO₄ 0,5 M

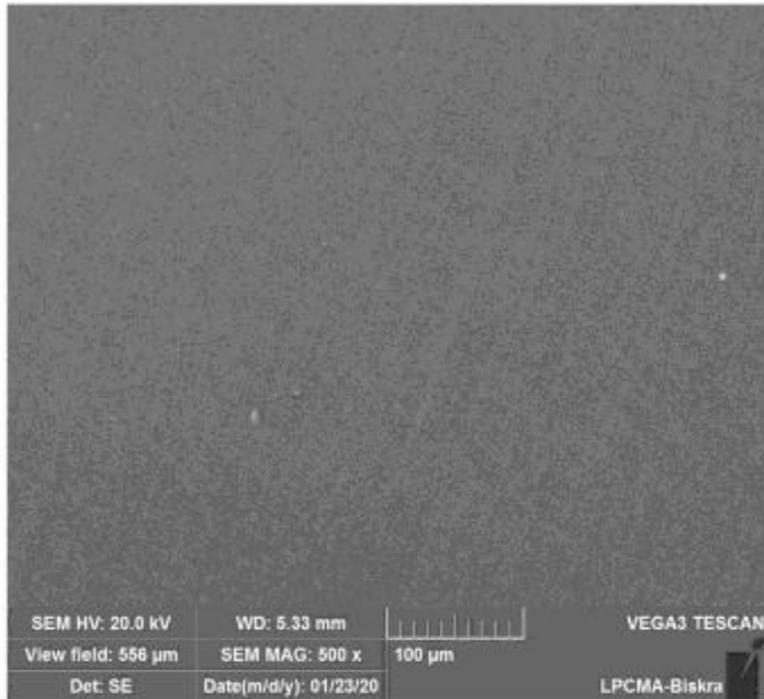
Un test d'immersion a été réalisé pour étudier le type de corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu H₂SO₄ 0,5 M après 72 heures d'immersion. La surface a été analysée en utilisant le MEB (Figure 3.6, Figure 3.7 et Figure 3.8) après l'élimination des produits de corrosion par un polissage (papier 1200) de la surface, suivie par une finition par un papier tissu pendant 30 secondes. La surface des échantillons (figure 3.6 (b) et figure 3.7 (b)) semble complètement attaquée et corrodée respectivement à l'échelle 200 μm, 100 μm en milieu H₂SO₄ 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, la morphologie du MEB à l'échelle 50 μm (figure 3.8 (b)) permet facilement à remarquer la forme de la corrosion par piqûres.

L'apparition des piqûres sur la surface de l'acier est due aux anions SO₄²⁻ qui se trouvent en milieu acide sulfurique. Les piqûres de corrosion se développent lorsque le temps d'immersion augmente.



(a)



(b)

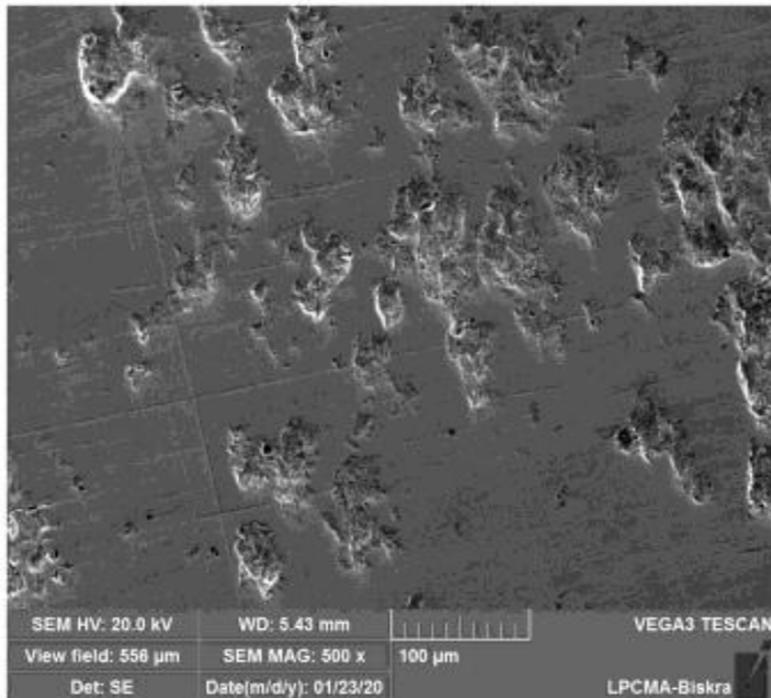
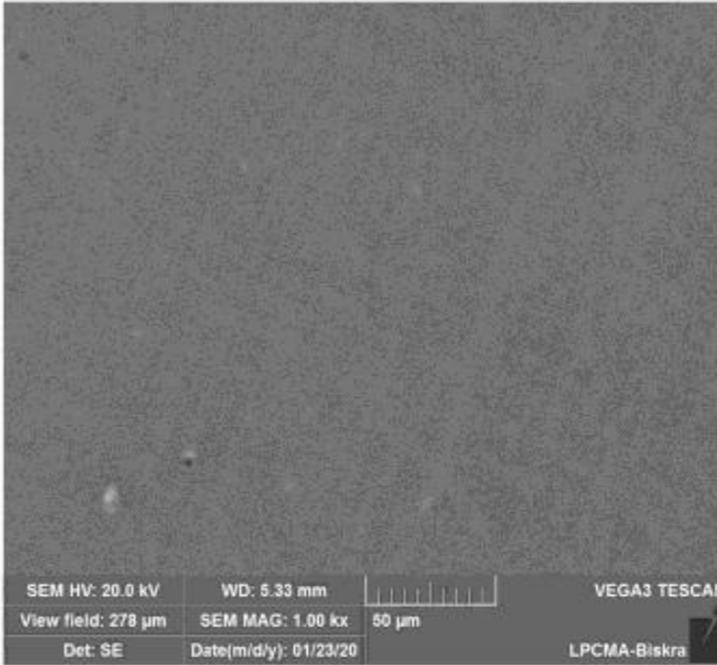


Figure 3.7: Images du MEB de la surface d'acier API 5L X70 en milieu H_2SO_4 0,5 M à l'échelle 100 µm à 30 °C pendant 72 h, (a) avant l'immersion et (b) après l'immersion

(a)



(b)

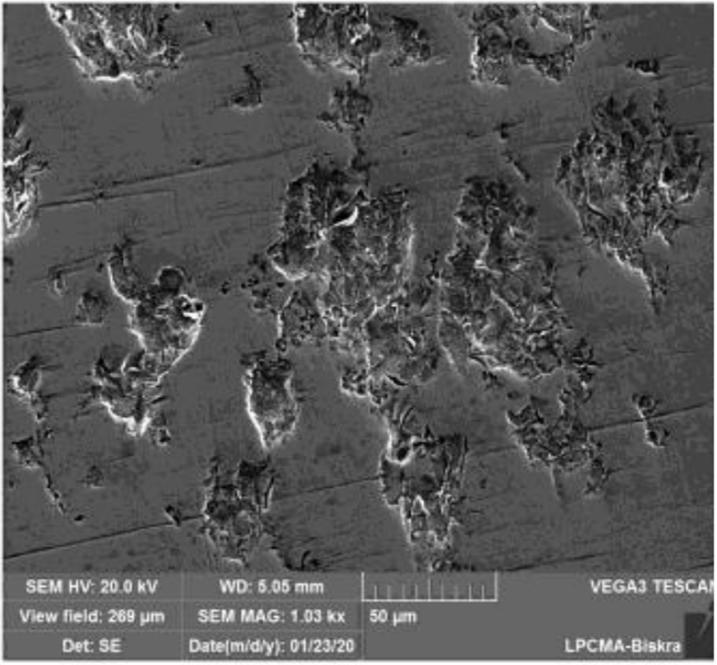


Figure 3.8: Images du MEB de la surface d'acier API 5L X70 en milieu H_2SO_4 0,5 M à l'échelle 50 µm à 30 °C pendant 72 h, (a) avant l'immersion et (b) après l'immersion

3.2. Efficacité inhibitrice de BRSM pour l'acier API 5L X70 en milieu H_2SO_4 0,5 M

Cette partie est consacrée à l'évaluation d'un traitement contre la corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu H_2SO_4 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 réalisée.

3.2.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier de BRSM

Le spectre FTIR du BRSM est illustré à la figure 3.9. 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.

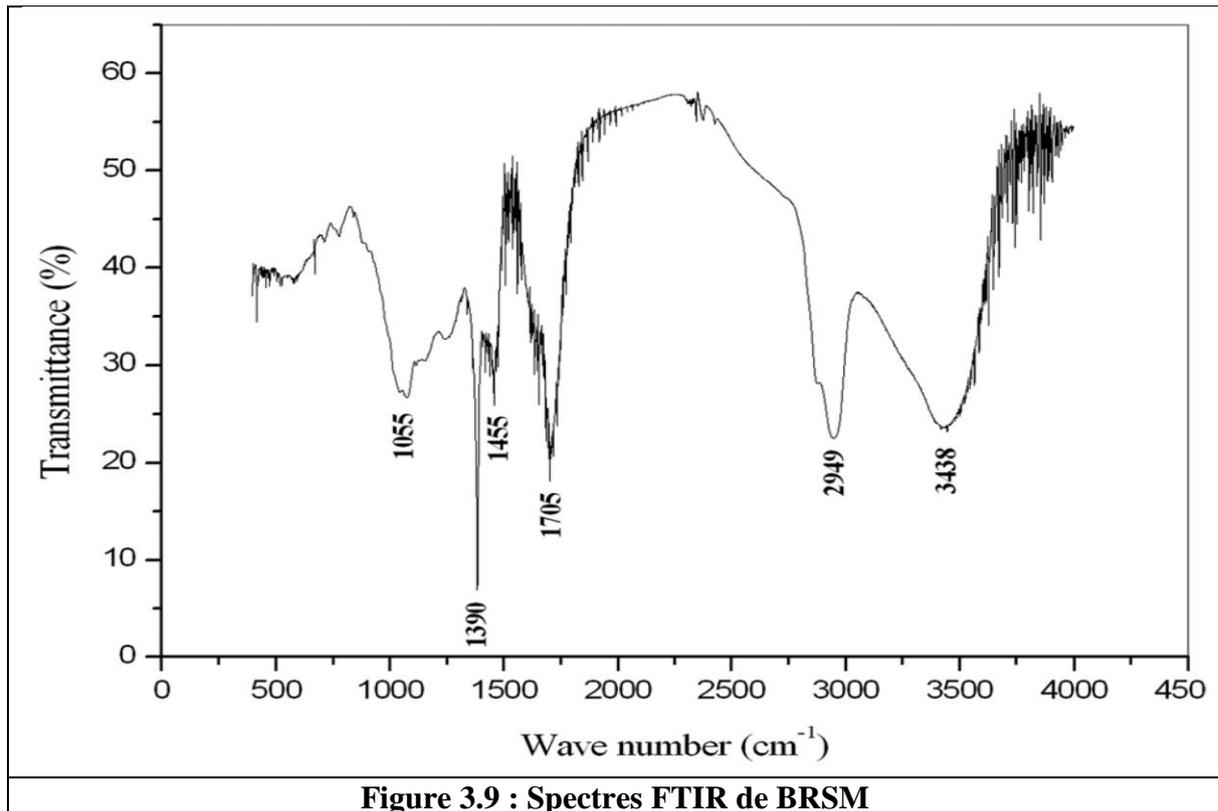


Figure 3.9 : Spectres FTIR de BRSM

3.2.2. Method de la polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu H₂SO₄ en présence de BRSM

Les courbes de polarisation de l'acier API 5L X70 en milieu H₂SO₄ 0,5 M, en absence et en présence de différentes concentrations de BRSM, sont présentés dans la figure 3.10. 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 3.2.

D'après la figure 3.10 et le tableau 3.2, 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 [18]. 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[19], 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 21 mV, ce qui indique que l'inhibiteur de la résine de Schinus Molle agit comme un inhibiteur mixte en milieu H_2SO_4 .

L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur et atteint 77 % en présence de 3 g/L de la BRSM.

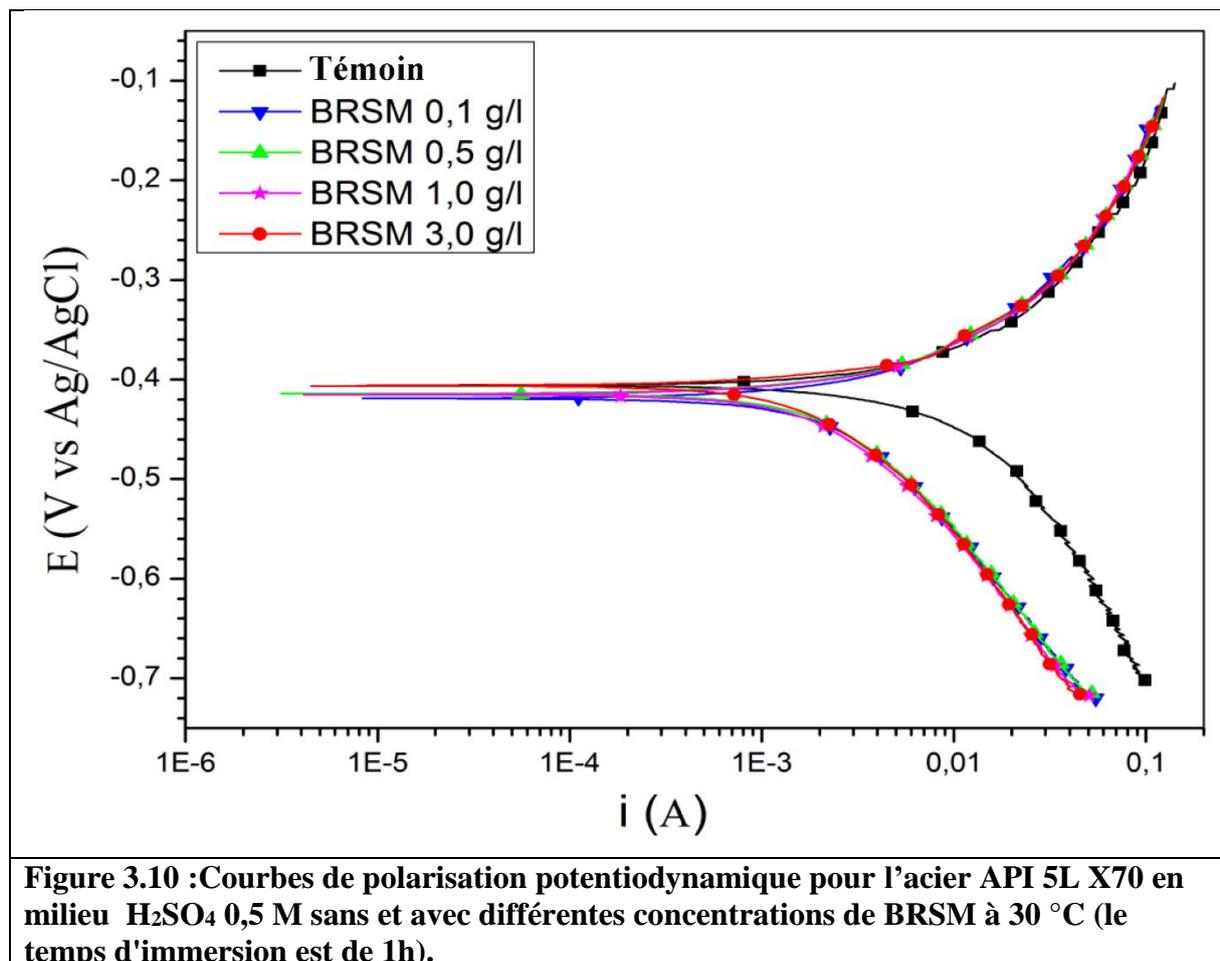


Figure 3.10 : Courbes de polarisation potentiodynamique pour l'acier API 5L X70 en milieu H_2SO_4 0,5 M sans et avec différentes concentrations de BRSM à 30 °C (1e temps d'immersion est de 1h).

Tableau 3.2: Paramètres de polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu H₂SO₄ 0,5 M en absence et en présence de différentes concentrations de BRSM à 30 °C

Concentration	E _{corr} (mVvs.SCE)	I _{corr} (μA/cm ²)	-bc (mV/dec)	ba (mV/dec)	η _{pol} %
Témoin	-406	1661	126	102	-
0,1 g/L BRSM	-419	556	142	62	66
0,5 g/L BRSM	-415	473	130	52	71
1 g/L BRSM	-415	440	130	46	73
3 g/L BRSM	-407	380	120	34	77

3.2.3. spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier API 5L X70 en milieu H₂SO₄ en présence de BRSM

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 H₂SO₄ 0,5 M sans et avec différentes concentrations de BRSM à 30° C sont présentés respectivement sur la figure 3.11 et la figure 3.12. Les valeurs des paramètres électrochimiques sont réunies dans le tableau 3.3

Tableau 33.3 : Paramètres d'impédance électrochimique de l'acier de pipeline API 5L X70 en milieu 0.5M H₂SO₄ avant et après l'addition de différentes concentrations de l'inhibiteur BRSM à 30°C.

RSM (g/L)	Y ₀ (μΩ S ⁿ cm ⁻²)	n	R _t (Ω cm ²)	L (H cm ²)	R _L (Ω cm ²)	C _{dl} (μF cm ⁻²)	η _{EIS} %
Témoin	940	0,89	2,86	1,17	10	367	-
0,10 g/L	695	0,82	8.34	7.4	41.2	226	65
0,50 g/L	735	0.8	9	7.3	42	229	68
1,00 g/L	738	0.81	9.46	8.3	41.5	236	70
2,00 g/L	728	0.81	9.4	9,5	41.7	235	70

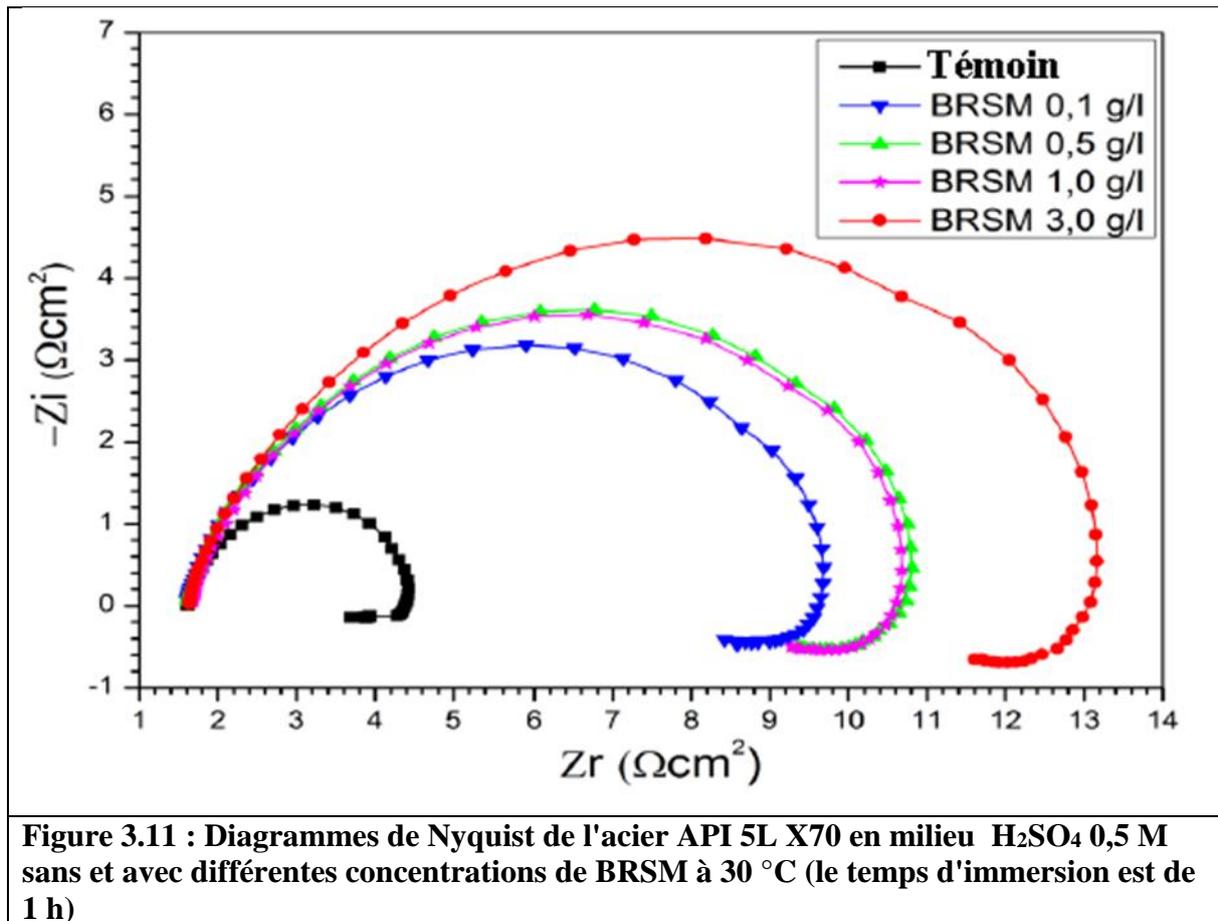
L'analyse de ces résultats révèle que :

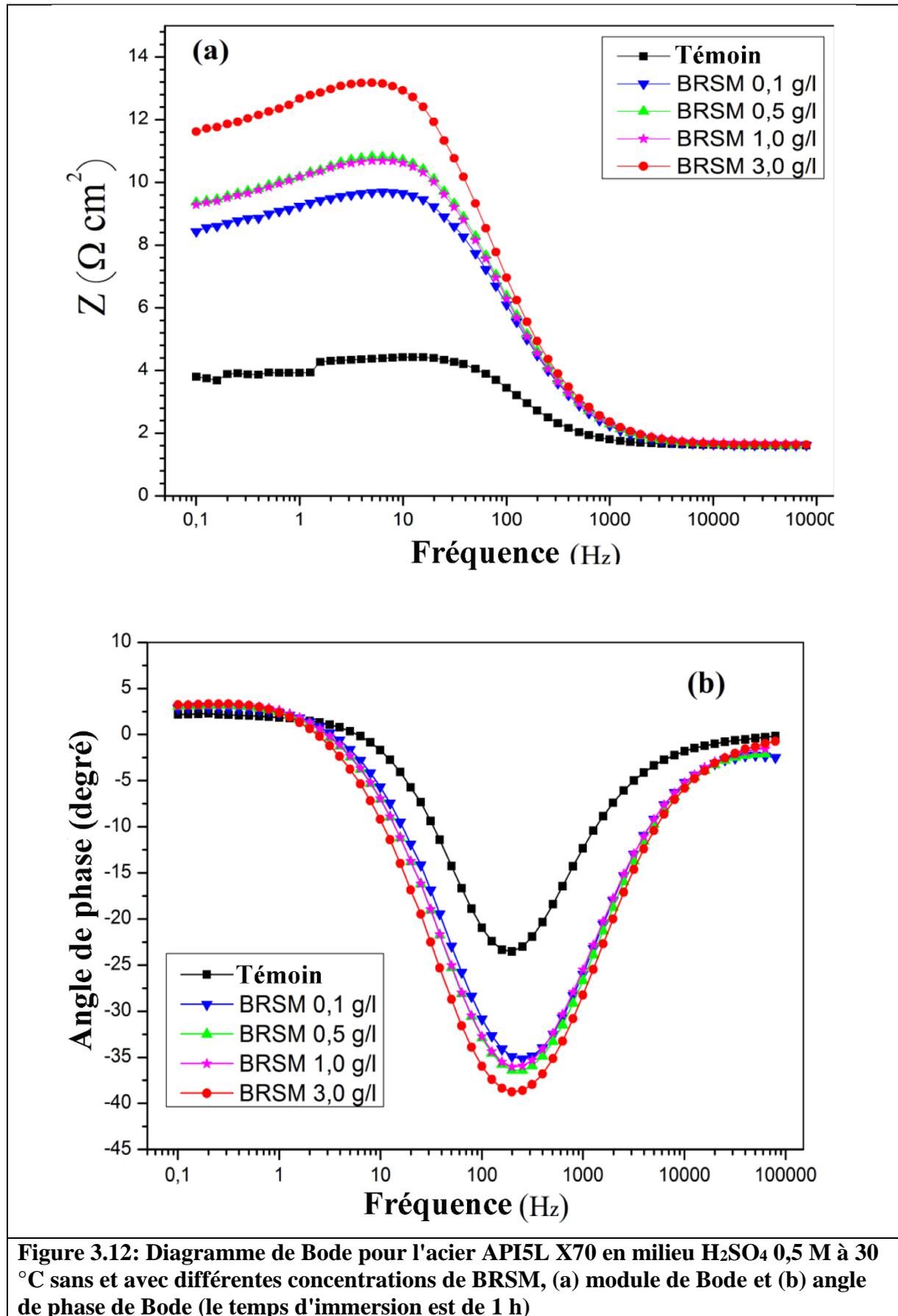
Les diamètres des demi-boucles capacitives augmentent avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur de BRSM, indiquant que l'efficacité inhibitrice est affectée par l'augmentation des concentrations de l'inhibiteur en milieu H₂SO₄0,5M. La Figure 3.12 (b) montre clairement que la valeur absolue de l'impédance |Z| augmente avec l'augmentation de la concentration de BRSM[20]. L'augmentation de la concentration de l'inhibiteur entraîne également une augmentation de la résistance de transfert de charges (de 2,86 Ω cm² à 9,4 Ω cm²) et une diminution de la capacité de la double couche (de 367μF cm⁻² à 236 μF cm⁻²). Cette diminution est associée à l'adsorption croissante de l'inhibiteur de BRSM à la surface de l'acier API 5L X70.

L'efficacité inhibitrice (η_{EIS} %), augmente avec l'accroissement de la concentration de l'inhibiteur. Il convient de noter que lorsque la concentration de

l'inhibiteur de BRSM est supérieur de 1 g/L en milieu H_2SO_4 0,5M, la valeur de l'efficacité inhibitrice a atteint la valeur de (70%) et ne change pas de façon marquée.

Les valeurs obtenues sont proches de celles déterminées par la polarisation potentiodynamique.





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 H_2SO_4 .
- L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur et atteint 77 % en présence de 3 g/L de la BRSM.

2) Les résultats de SIE ont révélé que :

- L'inhibiteur BRSM a une bonne efficacité inhibitrice pour l'acier API 5L X70 en milieu H_2SO_4 . Une concentration de 3g/L BRSM donne un taux d'inhibition égale à 70%.
- 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.

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] François, R., Corrosion et dégradation des matériaux métalliques: Compréhension des phénomènes et applications dans l'industrie pétrolière et des procédés. 2009: Éd. Technip.
- [2] GR, H., Failure analysis of an HCL. Engineering Failure Analysis, 2000. 6,7: p. 403-409.
- [3] Landolt, D., Corrosion et chimie de surfaces des métaux. 1997: Presses polytechniques et universitaires romandes.
- [4] V.Q.kinh, Corrosion et protections des matériaux métalliques. callaquechimie, 2008.
- [5] B.Schramm, A.D., A.Kuhlles, revêtement et lacorrosion. Technique compact 10e édition, décembre2004.
- [6] bakouri, H.E., Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique. Université Mohammed 1: oujde.
- [7] Priya, V.S., A.A. Fathima Sabirneeza, and S. Subhashini, Synergistic Effect of Halides Ions on the Corrosion Inhibition of Abelmoschus esculentus Seed Extract on Mild Steel in H₂SO₄. Asian Journal of Chemistry, 2013. 25(13): p. 7083-7087.
- [8] KHIRECHE, S., Elaboration et étude de la corrosion des alliages Al-Zn et Al-Sn dans une solution à 3% en poids NaCl. Tizi ouzou.
- [9] G. Trabanelli, V.C., Corrosion Science and Technology. Plenum Press, 1972.
- [10] Bradford, S., Corrosion and Protection, ed. V.N. Reinhold. 1992, New York.
- [11] C. Fiaud, C.L., N. Pébère, Corrosion et anticorrosion, ed. Lavoisier. 2002.
- [12] Jorcin, J.B., «Spectroscopie d'impédance électrochimique locale: caractérisation de la d'élimination des peintures et de la corrosion des alliages: Al-Cu» 2007, Institut National Polytechnique de Toulouse.

- [13] El-Sayed M. Sherif, R. M. Erasmus, J. D. Comins, *Corros. Sci.*, 50 (2008) 3439.
- [14] N. Pujol, « Etude du mécanisme d'action du monofluorophosphate de sodium comme inhibiteur de la corrosion des armatures métalliques dans le béton », thèse de doctorat, Université de Paris, 2004.
- [15] L. Jaubert, « Etude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés et inoxydables : utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques », thèse de doctorat, Université de Lyon, 2004.
- [16] S. A. Umoren, Y. Li, and F. H. Wang, *Synergistic effect of iodide ion and polyacrylic acid on corrosion inhibition of iron in H₂SO₄ investigated by electrochemical techniques*. *Corrosion Science*, **2010**. **52**: p. 2422-2429.
- [17] B. Qian, J. Wang, M. Zheng, and B. Hou, *Synergistic effect of polyaspartic acid and iodide ion on corrosion inhibition of mild steel in H₂SO₄*. *Corrosion Science*, **2013**. **75**: p. 184-192.
- [18] 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.
- [20] 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.

المخلص:

تتميز مثبطات التآكل المستخدمة حاليا في الصناعة البترولية بسميتها و كونها عوامل مسرطنة وباهظة الثمن بالإضافة إلى صعوبة تحليلها بعد الاستخدام، تتركز الدراسات حاليا على حل هذه المشاكل بإيجاد بدائل تتميز ب: انعدام السمية، قابلية التحلل الحيوي، رخيصة الثمن ومتوفرة من مصادر متجددة. من الواضح أن هذه المزايا تتوفر في المركبات العضوية الطبيعية. في هذه المذكرة تم دراسة فاعلية التثبيط لراتنج قشرة شجرة الفلفل البيروفي من أجل أنابيب نقل البترول في وسط حمض الكبريت باستخدام الطرق الكهروكيميائية مثل منحنيات الاستقطاب و منحنيات نيكويست و بود و كذلك الفحص بالمجهر الالكتروني الماسح. أثبتت النتائج أن المثبط يعمل كمثبط مختلط مع كفاءة تثبيط تصل إلى 70%. ادمصاص المثبط على سطح الفولاذ يتبع ادمصاص لانغميور. تبين نتائج تحليل السطح كفاءة تثبيط عالية.

الكلمات المفتاحية:

مثبط بيئي للتآكل، راتنج قشرة شجرة الفلفل البيروفي، الفولاذ، تقنيات الكهروكيميائية، مجهر المسح الالكتروني، حمض.

Résumé:

Les inhibiteurs de corrosion utilisés actuellement dans l'industrie pétrolière sont toxiques, cancérigènes et coûteux en plus de la difficulté de leur décomposition après utilisation. Actuellement, les études se sont concentrés sur la recherche des composés caractérisés par: la biodégradabilité, la non toxicité, pas cher et la disponibilité à partir de sources renouvelables. Toutes ces propriétés sont disponibles dans les composés organiques naturels. Ce mémoire présente une étude sur l'efficacité inhibitrice de la résine de l'écorce de l'arbre de shinus molle, (en anglais : *Bark Resine of Shinus Molle (BRSM)*), pour l'acier API 5L X70 en milieu acide sulfurique en utilisant les techniques électrochimiques comme les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique et aussi l'analyse de surface par le microscope électronique à balayage (MEB). Les résultats montrent que l'inhibiteur agit comme un inhibiteur mixte avec une efficacité inhibitrice de 70%. L'adsorption de l'inhibiteur BRSM sur la surface d'acier suit isotherme d'adsorption de Langmuir. L'analyse de surface montrent également une grande efficacité d'inhibition de BRSM.

Mots clés : Résine de l'écorce de l'arbre de Schinus molle, acier, SIE, Polarisation potentiodynamique, MEB, acide sulfurique.