



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 :

REGUIAI Walid

Le : Dimanche 27 juin 2021

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

Jury :

Dr.	ATHMANI Moussa	MAA	Université de Biskra	Président
Dr.	BENTRAH Hamza	MCA	Université de Biskra	Rapporteur
Dr.	OUANNES Karima	MCB	Université de Biskra	Examineur

Année universitaire : 2020 - 2021

Titre : Protection de l'acier API 5L X70 contre la corrosion par un inhibiteur naturel.

Résumé :

L'objectif de ce travail de mémoire a été d'évaluer un inhibiteur vert *Bark Résine de Schinus Molle* (BRSM) contre la corrosion et d'étudier l'effet de synergie entre les ions iodures (I^-) et ce inhibiteur proposée comme un inhibiteur de corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu acide *HCl* en utilisant un seul technique d'électrochimie : Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et la microscopie électronique à balayage (MEB). Cet inhibiteur à été choisi parce que il est caractérisé par : biodégradabilité, non toxicité, pas cher, facilement disponible à partir des sources renouvelables. L'adsorption de l'inhibiteur (BRSM) ou KI/BRSM sur la surface de l'acier API 5L X70 en milieu acide chlorhydrique suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les résultats de SIE montrent que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'addition d'ions iodures de manière significative et atteint 95% en milieu 0,5M HCL. L'examen de la surface de l'acier par le MEB nous a permis de visualiser l'excellente efficacité inhibitrice du système KI/BRSM, ce qui confirme les résultats obtenus par le technique électrochimique.

Mots clés : Inhibiteur de corrosion vert, *Bark Résine de Schinus Molle*, Synergie, Ion iodure, Acier, SIE, MEB, Acide Chlorhydrique.

Title : Protection of API 5L X70 steel against corrosion by a natural inhibitor.

Abstract :

The purpose of this memory work was to evaluate a green inhibitor *Bark Resin of Schinus Molle* (BRSM) against corrosion and study the effect of synergy between the iodide ions (I^-) and this proposed inhibitor as a corrosion inhibitor of steel API 5L X70 in acid medium *HCl* using a single electrochemical technique: Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and scanning electron microscopy (SEM). This inhibitor was chosen because it is characterized by: biodegradability, non-toxicity, cheap, readily available from renewable sources. Adsorption of the inhibitor (BRSM) or KI/BRSM on the surface of the steel API 5L X70 in acid medium Hydrochloric follows the Langmuir adsorption isotherm. EIS results show that inhibitory efficiency increases with addition of iodine ions significantly and reached 95% in medium 0.5M HCL. The examination of the surface of the steel by the SEM allowed us to visualize the excellent inhibitory efficiency of the system KI/BRSM, This confirms the results obtained by the electrochemical technique.

Keywords: Green Corrosion Inhibitor, *Bark Resin of Schinus Molle*, Synergy, Ion Iodide, Steel, EIS, SEM, Hydrochloric Acid.

REMERCIEMENTS

Ce travail de mémoire au master a été réalisé au Laboratoire de Physique des Couches Minces et Applications (LPCMA) de l'université Mohamed Khider de Biskra. A travers ce modeste mémoire, je remercie tout d'abord mon dieu Allah qui m'a facilité de terminer ce travail.

Je ne peux pas continuer à remercier sans mentionner l'encadreur Dr. BENTRAH Hamza maître de conférences classe A (MCA) à l'université Mohamed Khider de Biskra d'avoir accepté ce sujet qu'il a proposé, je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour la confiance qu'il m'a accordée, je le remercie pour son soutien continu et son encadrement scientifique nécessaire à l'accomplissement de ce travail, pour sa disponibilité ainsi que pour son enthousiasme.

J'exprime ma gratitude au ATHMANI Moussa de l'université Mohamed Khider de Biskra, pour avoir accepté de présider mon jury de mémoire.

J'exprime également ma reconnaissance aux OUANNES Karima de l'université Mohamed Khider de Biskra, pour avoir accepté d'examiner mon travail de recherche et de faire partie de mon jury de mémoire.

Je remercie tous les membres du Laboratoire de Physique des Couches Minces et Applications (LPCMA), et qu'ils reçoivent l'expression de ma profonde gratitude pour l'ambiance agréable.

Je tiens également à remercier beaucoup tous les enseignantes de département Génie Mécanique de spécialité Génie de Métallurgie de l'université Mohamed Khider de Biskra qui m'ont enseigné pendant le cursus universitaire, où il a été marqué par de nombreuses expériences, idées pratiques et scientifiques.

Je n'oublie pas de remercier mes chers collègues métallurgistes promotion de diplômés 2020/2021 de l'université Mohamed Khider de Biskra. Toute les personne qui m'a aidé de près ou de loin pour la réalisation de ce mémoire.

DEDICACES

Je dédie ce travail

À ma chère mère et mon cher père

À mes frères et sœurs

À tous mes enseignants

À tous mes collègues

À tous mes amis

LISTES DES FIGURES

Chapitre I

Figure I.1 : Pipeline de pétrole brut.....	06
Figure I.2 : Coupe transversale d'une pipeline après l'attaque de corrosion par un acide fort. ...	07
Figure I.3 : Diagramme Potentiel – PH du fer à T= 25 °C ([Fe ²⁺] = [Fe ³⁺] = 10 ⁻⁶ mol/L) [Pourbaix,1963]..	07
Figure I.4 : Les Formes de Corrosion.....	10
Figure I.5 : Des Pipelines Montrant une Corrosion Uniforme.	10
Figure I.6 : Coupe Transversale d'un Pipeline Montrant une Corrosion par Piqûres.....	11
Figure I.7 : Schéma explicatif d'adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique.	14
Figure I.8 : Schéma représentatif des modes d'adsorption.....	15

Chapitre II

Figure II.1 : Circuits équivalent électrode / solution.....	19
Figure II.2 : Diagramme de Nyquist d'impédance d'un circuit électrique électrode/solution.	19
Figure II.3 : Diagramme expérimentale de Nyquist d'acier au carbone AISI 1030 in 35% de H ₃ PO ₄ et 6% butanol + TSC inhibiteur à température ambiante.....	20
Figure II.4 : Schéma explicatif du principe physique de la microscopie électronique à balayage.....	21
Figure II.5 : Structure moléculaire de la résine de Schinus molle (BRSM).....	22

Chapitre III

Figure III.1 : Diagramme de Nyquist pour l'acier API 5L X70 en milieu 0,5 M HCl.....	25
Figure III.2 : Diagramme de Bode pour l'acier API 5L X70 en milieu 0,5 M HCl à 30 °C (a) module de Bode et (b) angle de phase de Bode..	26

Figure III.3 : Circuit équivalent utilisé pour ajuster la boucle capacitive.....	27
Figure III.4 : Images du MEB de la surface d'acier API 5L X70, (a) avant l'immersion et (b) après l'immersion en milieu <i>HCl</i> 0,5 M à 30 °C pendant 72 h.....	28
Figure III.5 : Diagramme de Nyquist pour API 5L X70 en milieu 0.5 M <i>HCl</i> + 3 mM KI + différentes concentrations de BRSM à 20 °C (le temps d'immersion est de 30 min).	29
Figure III.6 : Présentation de Bode pour l'acier API 5L X70 en milieu 0,5 M <i>HCl</i> avec 3 mM de KI+différentes concentrations de BRSM à 20 °C, (b) module de Bode et (c) angle de phase de Bode.....	30
Figure III.7 : La variation de l'efficacité inhibitrice de système BRSM/KI.	32
Figure III.8 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5 M <i>HCl</i> contenant différentes concentrations de BRSM et 3 mM KI.	33
Figure III.9 : MEB-EDX de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5 M <i>HCl</i> à 20 °C (a) l'acier avant immersion, (b) l'acier après 72h d'immersion, (c) l'acier après 72h immersion en présence 0,5g/L BRSM + 3 mM KI.....	35

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I

Tableau I.1 : Propriétés de physisorption et de chimisorption.15

Chapitre II

Tableau II.1 : Composition chimique de l'acier API 5L-X70 en % massique.....21

Chapitre III

Tableau III.1 : Paramètres d'impédance électrochimique pour l'acier API 5L X70 en milieu 0,5 M *HCl* à 30 °C.....26

Tableau III.2 : Paramètres électrochimiques de (SIE) de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5 M *HCl* sans et avec l'addition de différentes concentrations de BRSM et 3Mm KI à 20°C.31

Tableau III.3 : Regroupe les valeurs des paramètres d'adsorption de l'inhibiteur BRSM/KI en milieu 0,5 M *HCl* à 20 °C.33

Tableau III.4 : Pourcentages atomiques des différents éléments issus de l'analyse (EDX) de la surface de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5 M *HCl* en absence et en présence de système BRSM/KI.....35

LISTE DES EQUATIONS

Chapitre I

Equation I.1 : $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	06
Equation I.2 : $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	06
Equation I.3 : $\text{Fe} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$	06
Equation I.4 : <i>Efficacité</i> (%) = $\frac{I_{corr} - I_{corr}^{inh}}{I_{corr}}$	16

Chapitre II

Equation II.1 : $R_p \approx \frac{2 z(\omega) }{\tan \theta}$	19
Equation II.2 : $\eta_{SIE}\% = \frac{R_t - \hat{R}_t}{R_t} \times 100$	23
Equation II.3 : $\theta = \frac{\eta_{SIE}\%}{100}$	23

LISTE DES ABREVIATIONS

O.F.I.	: Inhibiteur vert de l'extrait de cladodes de l'Opuntia Ficus Indica.
API	: American Petroleum Institute
AISI	: American Iron and Steel Institute
REDOX	: Interaction Réduction et Oxydation
HCl	: Chlorhydrique
BRSM	: Bark Résine de Schinus Molle
KI	: Ion Iodure de Potassium
Ep	: Potentiel de piquêre
SIE	: Spectroscopie d'impédance électrochimique
AC	: Courant alternatif
R_p	: Résistance de polarisation
R_t	: Résistance de transfert de charge
R_e	: Résistance de l'électrolyte
R_s	: Résistance de la solution
R̂_t	: Valeur de la résistance de transfert de charge sans inhibiteur
R_t	: Valeur de la résistance de transfert de charge en présence de l'inhibiteur
Z	: Impédance
Z_{Re}	: Partie réelle de l'impédance
Z_{Im}	: Partie imaginaire de l'impédance
C_{dc} , C_{dl}	: Capacité double couche
CPE	: Élément de phase constante
TSC	: Trisodium Citrate
MEB	: Microscopie électronique à balayage
EDX	: Energie dispersive de rayons X
η_{SIE}	: L'efficacité inhibitrice
θ	: Recouvrement de la surface
M	: Mole par litre
S	: Paramètre de synergie
ΔG_{ads}	: Énergie libre standard d'adsorption
K_{ads}	: Constant d'adsorption

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre 1 : Synthèse bibliographique.....	4
1.1. Introduction.....	5
1.2. Corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu acide.....	5
1.3. Diagramme potentiel-pH du fer	7
1.4. Utilisation des acides dans l'industrie pétrolière	8
1.5. Procédure de l'acidification du puits de pétrole.....	8
1.6. Différentes types de corrosion pour l'acier API 5L X70.....	9
1.6.1. Corrosion uniforme.....	10
1.6.2. Corrosion par piqûre	11
1.7. Moyens de protection contre la corrosion	11
1.8. Protection par les inhibiteurs de corrosion	12
1.9. Différentes types des inhibiteurs de corrosion.....	13
1.10. Inhibiteurs de corrosion verts	13
Chapitre 2 : Techniques d'étude et conditions expérimentales.....	17
2.1. Techniques d'étude.....	18
2.1.1. Techniques électrochimiques	18
2.2. Conditions expérimentales.....	18
2.2.1. Matériaux	20
2.2.2. Milieu électrolytique.....	21
2.2.3. Inhibiteur de corrosion	21

2.2.4.	Techniques électrochimiques	22
2.2.4.1.	<i>Diagrammes d'impédances électrochimiques</i>	22
2.2.4.2.	<i>Courbe de polarisation potentiodynamique</i>	22
2.2.5.	Techniques d'analyses de surface.....	23
2.2.5.1.	<i>Microscope électronique à balayage (MEB)</i>	23
Chapitre 3 : Résultats et discussion.....		24
3.1.	Étude de la cinétique de corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu <i>HCl</i> 0,5 M	25
3.2.	Analyses de la surface d'acier API 5L X70 en milieu <i>HCl</i> 0,5 M.....	27
3.3.	Effet synergique entre la BRSM et les ions iodures.....	29
3.4.	Efficacité inhibitrice de système BRSM/KI	31
3.5.	Isotherme d'adsorption et l'Énergie libre standard d'adsorption de l'acier API 5L X70 en milieu <i>HCl</i> pour le système BRSM/KI	32
3.6.	Analyse de la surface de l'acier API 5L X70 par le MEB en milieu <i>HCl</i> pour BRSM/KI	34
Conclusion générale		36
Références bibliographiques.....		38

Introduction

Introduction générale

La corrosion représente un grand défi mondial notamment sur le plan économique et scientifique, est un problème continu qui touche plusieurs domaines industriels tels que la détérioration de matériaux résulte des interactions physico-chimiques avec leur environnement ce qui cause des pertes économique immenses chaque année.

Les procédé industriels et spécialement la côté pétrolière et gazière où l'acier au carbone est le matériau le plus couramment utilisés (des réservoirs de stockage d'hydrocarbures, des canalisations, des pipelines,...etc.) [1] est exposé à l'action des acides forts qui provoquent une variété de conditions corrosives et attaquent la surface de l'équipement, ces acides jouent un rôle important dans l'industrie, surtout dans le raffinage du pétrole brut, décapage à l'acide, le nettoyage industriel, le détartrage acide [2-3] mais engendre des dégâts coûteuses.

Dans ce contexte la mise en œuvre des méthodes de protection contre la corrosion est indispensable, l'une des méthodes utilisées pour protéger les structures métalliques on trouve les traitements par les inhibiteurs de corrosion où la demande grandissante dans le marché de l'utilisation d'eux et aujourd'hui ce sont largement utilisés comme solution la plus souple, moins cher et très efficace.

Aux années précédentes la majorité des inhibiteurs synthétiques présentent une bonne efficacité inhibitrice, mais les problèmes qui se pose étaient cancérigènes et leur toxicité potentielle élevée pour les êtres humains et l'environnement, peuvent être causer des dommages temporaires ou permanents au système d'organes tels que les reins ou le foie, ou de perturber le système enzymatique dans le corps [4].

De nos jours, un inhibiteur écologique devient un enjeu primordial par conséquent beaucoup des études ont été entamé pour développé des inhibiteurs verts prennent en compte : La toxicité, acceptables pour la santé et l'environnement et biodégradables, et comme exemple : l'inhibiteur vert de l'extrait de cladodes de l'Opuntia Ficus Indica (O.F.I.) présent à l'est Algérien (Annaba) a été testé par plusieurs méthodes d'analyses, tel que montre l'efficacité d'inhibition (97.6%) sur l'acier XC52 dans 1M H₃PO₄ [5]. De plus, aujourd'hui et notamment dans le secteur pétrochimie 90 % des inhibiteurs utilisés sont organiques.

Motivée par le développement de produits verts, L'objectif de ce mémoire consiste à évaluer un système contient une substance verte et naturelle à base de plante (*Bark Resin de Schinus Molle (BRSM) + ion iodure*) pour la corrosion de l'acier au carbone X70 largement utilisé dans la construction des pipelines en milieu acide chlorhydrique (*HCl*) par un seule méthode électrochimique à savoir la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), les résultats obtenus montrent que le système (BRSM + KI) a une bonne efficacité inhibitrice.

Ce mémoire s'articule en introduction, de trois chapitres et d'une conclusion, qui se répartit comme suit :

Le premier chapitre présente une étude bibliographique exhaustive aux théories de corrosion des aciers ordinaires et la protection par les inhibiteurs verts dans les milieux acides.

Le second chapitre consacré aux conditions expérimentales de l'étude ainsi les techniques électrochimiques mises en œuvre.

Le troisième chapitre présente les résultats expérimentaux, dans lequel nous avons mis en évidence l'efficacité de système (BRSM + KI) contre la corrosion.

Une conclusion résume l'ensemble des résultats obtenus et des perspectives d'étude qui donne un bref aperçu du travail accompli dans ce mémoire.

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

La synthèse bibliographique de ce chapitre a pour but de définir les enjeux de ce mémoire, nous avons expliqué le problème de la corrosion et leurs types et formes qui causés par les milieux acide dans l'industrie pétrolière. Ensuite nous avons articulé les différentes théories proposées pour clarifier le mécanisme de la corrosion par les milieux acide. Puis nous positionner les concepts actuelles et exhaustive sur les inhibiteurs de corrosion et les inhibiteurs verts.

1.1. Introduction

De nos jours, plusieurs des études ont été entamé et continuent d'être perpétrés dans les domaines industriels notamment l'aspect pétrolière et gazière de sorte à mieux saisir les phénomènes de corrosion des aciers avec une vue de mieux les protéger.

Les enjeux de ce problème comme la plupart des métaux ont tendance à se détériorer superficiellement lorsqu'il est soumis à des milieux corrosifs (contiennent des agents corrosifs : sol, l'air, les acides...etc.), où l'acier se tend à retourner à son état original d'oxyde de sulfure de carbonate, tel que la détérioration de matériau due à l'interaction physico-chimique avec le milieu du contact entraînant à modifier les propriétés du métal souvent conduit à une dégradation fonctionnelle de ce dernier (altération de ses propriétés électriques, mécaniques,...etc.).

La corrosion d'un métal ou d'un alliage peut se développer selon différents processus qui caractérisent chacun un type de corrosion, on peut distinguer trois types de corrosion :

- corrosion chimique
- corrosion électrochimique
- corrosion bactérienne

Dans ce travail, on s'est intéressé à la corrosion électrochimique de l'acier au carbone et spécifiquement la corrosion aqueuse interne à basse température ($T < 260\text{ }^{\circ}\text{C}$), et en particulier de l'acier au carbone de pipeline type API 5L X70.

Aujourd'hui, les recherches s'orientent vers des nouvelles inhibiteurs de corrosion organiques moins toxiques pour l'environnement, la santé, et les équipements industriel.

La lutte contre la corrosion dans ce travail basé sur l'évaluation d'une inhibiteur vert, nous avons collecté les connaissances plus approfondie sur le nouvelle génération de ces inhibiteurs et leur mécanismes de fonctionnement.

1.2. Corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu acide

Les installations de l'industrie pétrolière et gazière où l'acier au carbone est la forme la plus communément du fer utilisée, il est exposé à des milieux acides où ce sont largement utilisés dans ces équipements.

Ces environnements sont naturellement corrosifs et constituent des agents oxydant pour les métaux et alliages.

Le pipeline X70 définie par API (American Petroleum Institute) pour les qualités utilisé aux transmissions pétrolières et gazières de nuances API 5L X70 ; grade supérieur de longue distance de l'acier au carbone manganèse (Mn), et outre il est sensible à la corrosion.



Figure I.1 : Pipeline de pétrole brut [6].

D'un point de vue électrochimique deux demi-réactions électrochimiques couplées sont à l'origine du processus de corrosion en milieu acide :

- Une réaction anodique d'oxydation du fer :



- Une réaction cathodique de réduction des protons solvaté :



- La réaction électrochimique globale s'écrit ainsi :



Les principaux paramètres qui régissent cette corrosion sont la température, la concentration en acide et la présence d'agents oxydants.



Figure I.2 : Coupe transversale d'une pipeline après l'attaque de corrosion par un acide fort [7].

1.3. Diagramme potentiel-pH du fer

L'anticipation thermodynamique de réaction **REDOX** est rendue possible en établissant des diagrammes potentiel-pH qui illustrée à la **figure I.3** (a été établi par le professeur Pourbaix pour des nombreux métaux) qui permettent de prévoir uniquement (rien à voir avec la vitesse et le taux de corrosion) les domaines de stabilité du métal considéré par rapport à ses ions dans le milieu et aux produits de réaction, des différentes espèces chimiques résultant des réactions de corrosion, en fonction du pH et de la tension.

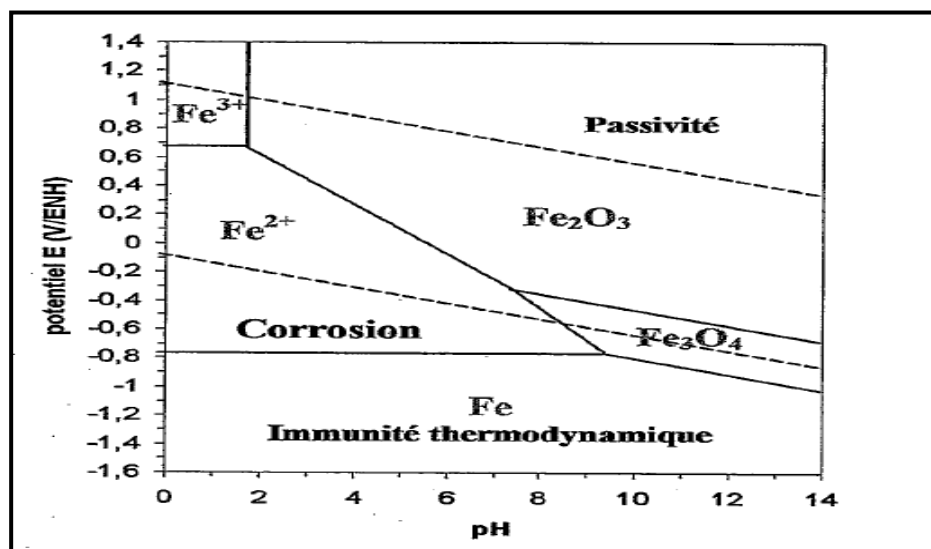


Figure I.3 : Diagramme Potentiel – PH du fer à $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$
($[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] = 10^{-6}\text{ mol/L}$) [Pourbaix,1963].

Ce diagramme a été établi généralement à température $T=25\text{ °C}$, dans le cas du fer il apparaît trois domaines distincts :

- i. **Domaine de Corrosion** : zone où le fer est soluble sous forme d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} .
- ii. **Domaine de Passivation** : zone de stabilité des oxydes qui protègent le fer Fe_2O_3 et Fe_3O_4 .
- iii. **Domaine d'Immunité Thermodynamique** : zone de stabilité du fer.

On constate que en milieu acide et neutre le fer peut se corroder, alors qu'en milieu alcalin, Il se trouve dans une zone de passivité, ces comportements correspondent aux observations pratiques.

Les données thermodynamiques n'apportent aucune donnée quant à la vitesse des réactions de transformations qu'ils peuvent indiquer, Il est donc nécessaire d'avoir également une approche cinétique, par des mesures électrochimiques, qui renseignera sur la quantité de matière dégradée par unité de temps.

1.4. Utilisation des acides dans l'industrie pétrolière

L'industrie pétrolière est divisé en deux grand parties où l'amont pétrolier (qui correspond aux opérations de forage, production puis transport du pétrole brut), l'aval pétrolier (où le pétrole est raffiné en kérosène, essence, gasoil, fiouls, naphta, composés de base de la chimie...etc.) [8], les différentes étapes de cette industrie sont effectués en présence des acides. Par ailleurs ils sont également injectés au cours de production comme exemple l'injection de chlorhydrique dans les formations rocheuses de puits pour faciliter la production, les autres domaines d'application tel que l'acidification de puits, le décapage et le décalaminage à l'acide et le nettoyage industriel, on peut trouver nombreux des acides utilisés en large gamme.

1.5. Procédure de l'acidification du puits de pétrole

Motivée par l'amélioration de la productivité des puits pétrolière l'injection des acides (Les acides forts HCl , les acides faibles, les acides gélifiés, en mousse...etc.) avec une pression inférieure à la pression de génération d'une fracture dans les puits permet en générale de stimuler et multipliant la productivité, cette opération classique et courante appeler l'acidification (Brevet de *Pure Oil* et *Dow* couvrant l'injection de HCl avec un inhibiteur qui

permettait de stimuler un puits en évitant sa corrosion) son principe a évolué, l'une des objectifs d'éliminer les endommagements aux abords des puits qui réduisent le passage des fluides à produire, où les acides jouent des rôles suivant :

- i. Dissoudre certaines particules obturant les pores des réservoirs.
- ii. Permettre lorsque telles particules sont insolubles, leur libération par une attaque de la matrice qu'elles obturent, entraîner une modification de l'état physico-chimique de ces particules (cas gonflement des argiles)
- iii. Le décolmatage des abords [9].

Le choix de l'acide de processus pour une situation donnée dépend des caractéristiques de l'équipement souterrain et de l'intention spécifique du traitement.

1.6. Différentes types de corrosion pour l'acier API 5L X70

Nombreuses formes de corrosion distinguées sont classés selon leurs principales manifestations visibles et de la morphologie d'attaque, ainsi que sur le type d'environnement auquel la surface est exposée, Ils sont rangés en deux grandes familles (**figure I.4**) :

- I. La corrosion uniforme ou généralisée.
- II. La corrosion localisée : est classé comme suit:
 - II.1. La corrosion par piqûres.
 - II.2. La corrosion inter granulaire : elle se traduit par une décohésion des grains de la structure métallique, ce qui conduit à une perte de la résistance mécanique du métal. C'est le cas des aciers inoxydables après sensibilisation par précipitation du carbure de chrome aux joints de grains.
 - II.3. La corrosion sélective : un des éléments constitutifs de l'alliage est préférentiellement attaqué ce qui conduit à une perte totale de résistance mécanique sans perte apparente de matière.
 - II.4. La corrosion sous tension : elle est provoquée par l'effet combiné de tensions mécaniques statiques à l'intérieur du métal et d'une attaque du milieu. c'est le cas de la fragilisation hydrogène de certains aciers en présence de H_2S , ou celui de la fissuration des aciers inoxydables austénitiques par l'ion chlorure.

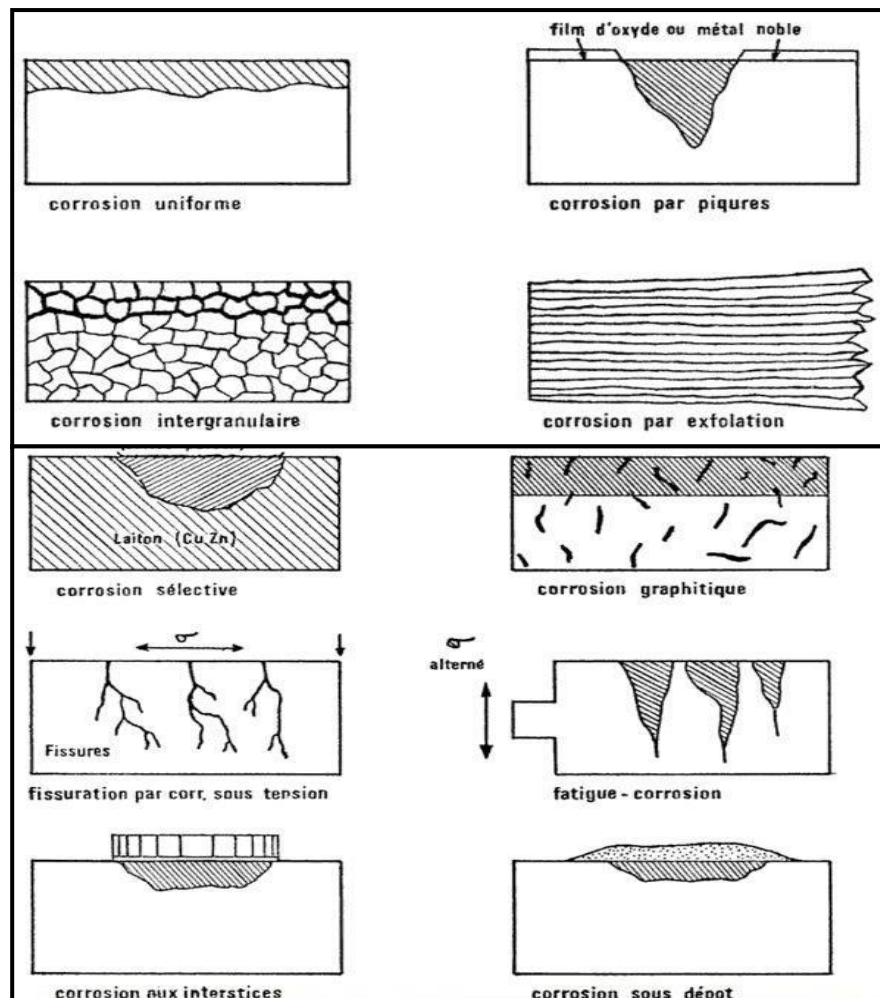


Figure I.4 : Les formes de corrosion.

1.6.1. Corrosion uniforme

On trouve cette attaque sur les métaux exposés aux milieux acides, est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface de pipe, elle est aisément contrôlable par des mesures de perte de poids ou la diminution d'épaisseur de l'équipement.



Figure I.5 : Des Pipelines Montrant une Corrosion Uniforme [10].

1.6.2. Corrosion par piqûre

Un phénomène très répandu notamment sur les aciers inoxydables exposés à l'action des acides sont sensibles à la corrosion par piqûres. De plus la présence d'un cation oxydant (Fe^{3+}) permet la formation des piqûres même en absence d'oxygène [11], c'est une attaque très localisée en certains points de la surface et provoque des piqûres.

les piqûres apparaissent lorsque la différence de potentiel entre le métal et la solution corrosive dépasse une valeur critique (E_p) communément appelée "potentiel de piqûre", deux étapes gouvernent le processus de corrosion par piqûre : l'amorçage qui se produit lors de la rupture locale de la passivité puis la propagation [12].



Figure I.6 : Coupe Transversale d'un Pipeline Montrant une Corrosion par Piqûres [13].

1.7. Moyens de protection contre la corrosion

Le coût occasionné par la corrosion annuelle des aciers au carbone dans la secteur pétrolière a provoqué la mise en œuvre de méthodes de protection, les défis actuels sont trouvés des moyens innovants plus efficaces et réduire les impacts sur l'environnement, permettre le recyclage ou l'élimination des différents composants à la fin de leur utilisation.

Il existe plusieurs techniques de protection contre la corrosion classer comme ci-après :

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

- Protection par inhibiteurs.
- Protection électrochimique.

Chacune de ces techniques a ses propres avantages et conditions d'utilisation, le choix de la méthode dépend de l'état actuel de la structure métallique, de l'intensité du développement de la corrosion et des conditions de fonctionnement des produits métalliques.

1.8. Protection par les inhibiteurs de corrosion

La protection inhibitrice contre la corrosion est devenue la technologie la plus efficace et la plus simple sur le plan technologique pour garantir l'intégrité des pipelines. Actuellement les inhibiteurs sont faciles à utiliser avec la technologie d'injection d'eau existante dans les différents équipements.

Selon les dernières données 3,7 milliards de dollars sont dépensés chaque année pour atténuer la corrosion et notamment la corrosion provoquée par l'augmentation de la corrosivité de l'eau produite avec l'huile et c'est là que la technologie de protection des inhibiteurs est nécessaire. De but augmenter la production et de prolonger considérablement la durée de vie des pipelines.

Les inhibiteurs sont utilisés depuis les années 1940, ce sont des composés chimique dont le principe est également orienté vers une diminution de l'activité du réactif lui-même, qui ajoutés à l'entrée de la canalisation à faible concentration au milieu corrosif, ralentissent ou arrêtent le processus de corrosion et lui permettent d'être protégé sur toute sa longueur à une distance allant jusqu'à plusieurs 100 km.

D'une manière générale un inhibiteur doit être :

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique.
- Stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants.
- Stable aux températures d'utilisations,
- Efficace à faible concentration,
- Compatible avec la santé et l'environnement, non-toxicité,
- Peu onéreux.

1.9. Différents types des inhibiteurs de corrosion

L'efficacité des processus de protection par les inhibiteurs de corrosion dépend directement du métal, des caractéristiques de l'environnement extérieur, de la pression sur le matériau...etc. Donc le travail de protection inhibitrice n'est pas constant, selon ces paramètres on peut classer les inhibiteurs de plusieurs façons :

- i. Par type de milieu :
 - inhibiteurs d'environnements corrosifs neutres.
 - corrosion atmosphérique.
 - les inhibiteurs des milieux acides.
 - corrosion du sulfure d'hydrogène.
 - les inhibiteurs des environnements pétroliers.

Le même inhibiteur peut se comporter très différemment dans différents environnements corrosifs.

- ii. Par mécanisme d'action :
 - inhibiteurs passivant.
 - inhibiteurs d'adsorption.
- iii. Par la nature de l'action protectrice :
 - les inhibiteurs anodiques.
 - les inhibiteurs cathodiques.
 - les inhibiteurs mixtes.
- iv. Par leur nature chimique :
 - les inhibiteurs volatils.
 - les inhibiteurs organiques.
 - les inhibiteurs inorganiques.

1.10. Inhibiteurs de corrosion verts

Les inhibiteurs verts ou organiques ce sont des molécules ont été extraites à-partir des plants (les tiges, les feuilles et graines), en raison de leur biodégradabilité, de leur respect de l'environnement et la santé, de leur faible coût et de leur disponibilité. Actuellement les inhibiteurs de corrosion utilisés dans l'industrie pétrolière/gazières sont organiques, En outre, ce sont le meilleur choix pour la protection des aciers au carbone en milieux acide.

Les inhibiteurs verts contiennent de nombreux composés organiques, des acides aminés, des alcaloïdes, des pigments et des tanins...etc., généralement ils sont identifiés comme des substances filmantes, Ils sont constitués des molécules amphiphiles qui comprennent deux caractères hydrophobe et hydrophile, l'adsorption de la partie hydrophile (des groupes fonctionnels ; $-NH_2$, $-SH$, $-OH$, $-COOH$) de l'inhibiteur sur la surface du métal engendre la formation d'un film sur toute la surface, la partie hydrophobe la plus volumineuse (plusieurs longues chaînes alcanes) permet de réaliser une couche imperméable à l'approche des molécules corrosives, Ils agissent comme une barrière entre le métal et le milieu corrosif, la **figure I.7** montre les deux parties d'inhibiteur organique :

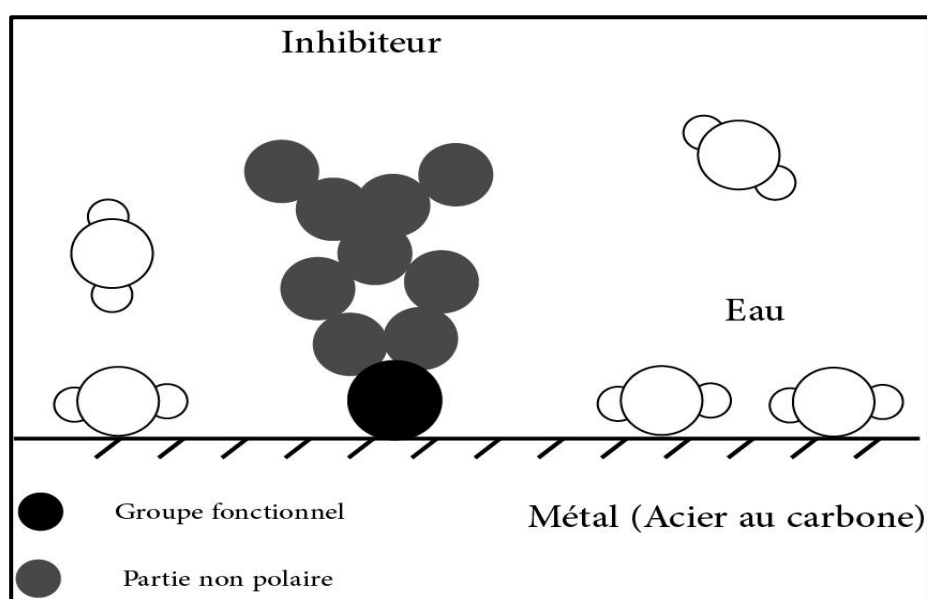


Figure I.7 : Schéma explicatif d'adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique.

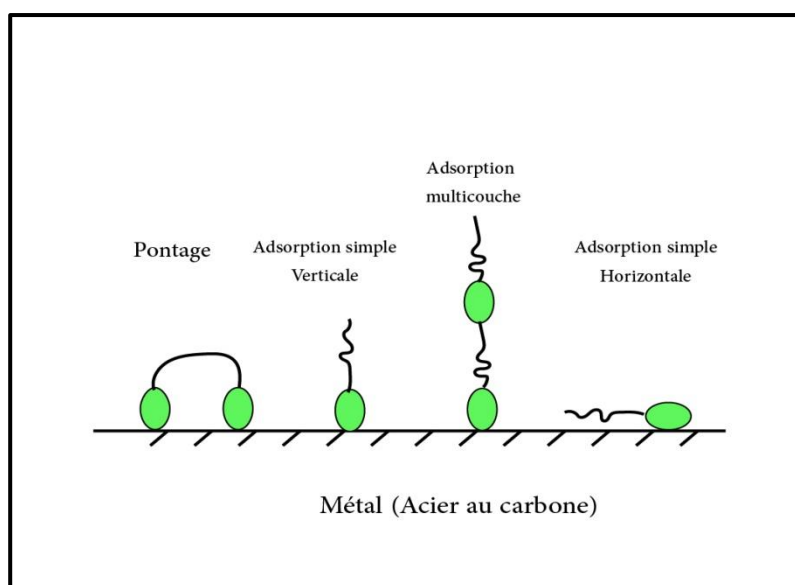
L'adsorption est un phénomène en raison de l'interaction de l'adsorbat avec la surface où la surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites qui finalement captent les atomes et les molécules se trouvant à proximité pour à combler le manque.

Deux types d'adsorption peuvent être distingués (montré dans le **tableau I-1**) [14] entre l'inhibiteur et le métal : l'adsorption physique (physisorption) et la chimisorption, le type d'adsorption dépend de la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit et le type d'électrolyte.

Tableau I-1: Propriétés de physisorption et de chimisorption.

Physisorption : Adsorption physique	Chimisorption : Adsorption chimique
<ul style="list-style-type: none"> - Adsorption à faible chaleur généralement $<40 \text{ kJ.mol}^{-1}$ - La force d'attraction sont les forces de Van der Waals - Il se déroule généralement à basse température et diminue avec l'augmentation de la température - Il est réversible - Il est lié à la facilité de liquéfaction du gaz - Ce n'est pas spécifique - Il forme des couches multimoléculaires - Il ne nécessite aucune énergie d'activation 	<ul style="list-style-type: none"> - Adsorption à haute chaleur généralement $>40 \text{ kJ.mol}^{-1}$ - La force d'attraction est une liaison chimique. - Il a lieu à haute température. - C'est irréversible - L'adsorption extérieure est généralement non lié à la liquéfaction du gaz. - C'est très spécifique - Il forme des couches monoléculaires - Requiert l'énergie d'activation

L'adsorption des molécule inhibitrice permet de former des liaisons multiples au niveau de la surface du métal qui engendre finalement des complexes surface (des couche) agissent comme une barrière entre le métal et le milieu corrosif.

**Figure I.8 :** Schéma représentatif des modes d'adsorption

Le couche barrière formée par l'inhibiteur sur la surface du métal agir comme retardateur des réactions électrochimiques, Il ralentit la vitesse de la réaction cathodique ou de la réaction anodique ou agir simultanément sur les deux.

L'efficacité d'un inhibiteur de corrosion s'exprime par l'équation comme suit :

$$\mathbf{Efficacité} (\%) = \frac{I_{corr} - I_{corr}^{Inh}}{I_{corr}} \quad \mathbf{Eq\ I.4}$$

I_{corr} et I_{corr}^{Inh} représentent respectivement les courants de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur.

Chapitre 2 : Technique d'étude et conditions expérimentales

Ce chapitre donne une brève présentation des techniques d'étude et conditions expérimentales employées dans le contexte de cette étude, des renseignements indispensables à la compréhension de la démarche expérimentale est présenté, visent à mieux évaluer un inhibiteur vert anticorrosion sur l'acier au carbone API 5L X70.

2.1. Techniques d'étude

En vue de faire des études servant à évaluer des phénomènes de corrosion en milieu acide chlorhydrique et les propriétés des inhibiteurs verts, il existe plusieurs méthodes d'évaluation chacun a des objectifs d'étude spécifiques, nous avons opté pour :

- Une méthode électrochimique (SIE) permet tout d'abord de tester le système (BRSM + KI) et de déterminer les concentrations efficaces pour une bonne protection contre la corrosion, puis elles sont utilisées pour déterminer les mécanismes d'action de ce système.
- Les analyses de surface sont utilisées pour vérifier l'efficacité inhibitrice et déterminer les compositions des films protecteurs.

2.1.1. Techniques électrochimiques

2.1.1.1. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est très utile pour caractériser un comportement de corrosion d'électrode, la caractérisation des électrodes comprend la détermination de la résistance de polarisation R_p et de la vitesse de corrosion C_R et du mécanisme électrochimique. L'utilité de cette méthode permet d'analyser les données d'impédance du courant alternatif (AC), qui est basée sur la modélisation d'un processus de corrosion par un circuit électrique [15].

La technique (SIE) est basée sur une réponse transitoire d'un circuit équivalent pour une interface électrode / solution, la réponse peut être analysée par des fonctions de transfert en raison d'une excitation potentielle de faible amplitude appliquée à des signaux ou des vitesses de balayage variables. À son tour, l'excitation potentielle produit une réponse actuelle et vice versa, dans les méthodes d'impédance, une perturbation sinusoïdale de faible amplitude est utilisée sur un système de corrosion pour déterminer le mécanisme de corrosion et la résistance de polarisation R_p [16].

Le diagramme de Nyquist obtenu comprend un demi-cercle dont l'écart à l'origine indique la résistance de l'électrolyte $R_e \equiv R_s$ (la résistance de la solution) et l'amplitude indique la résistance de transfert de l'électrode R_t (**figure II.1** et **figure II.2**) [17].

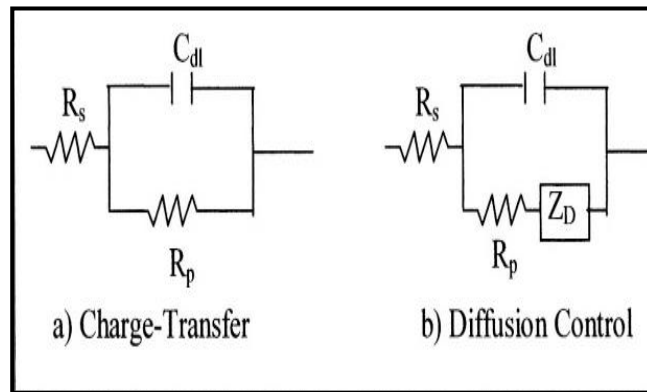


Figure II.1 : Circuits équivalent électrode / solution

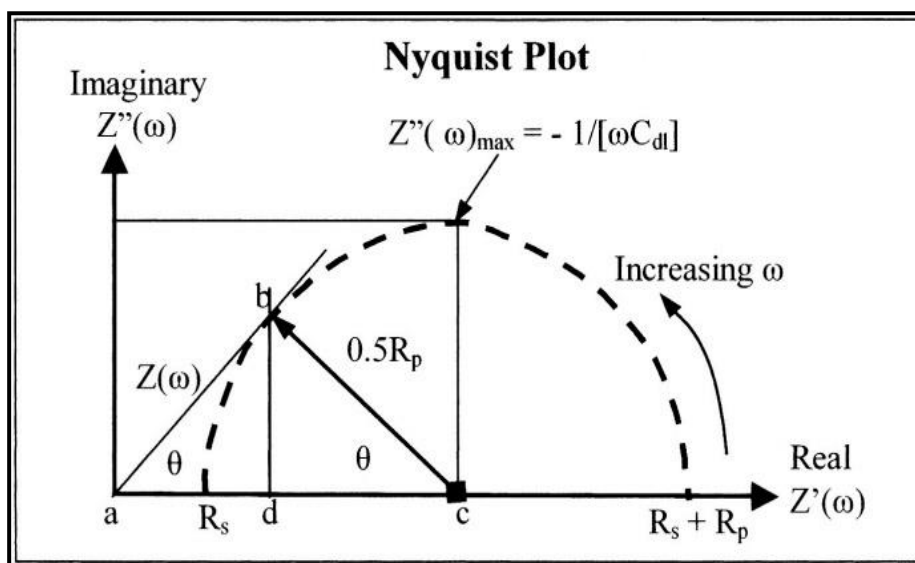


Figure II.2 : Diagramme de Nyquist d'impédance d'un circuit électrique électrode/solution.

On peut extraire de la courbe la résistance de polarisation R_p par lecture directe sur le diagramme, tel que [18] :

$$R_p \approx \frac{2|z(\omega)|}{\tan \theta} \tag{Eq II.1}$$

Des informations sur les mécanismes de corrosion mis en jeu peuvent donc être obtenues d'après la forme du diagramme de Nyquist. A titre d'exemple, notez que les demi-cercles d'impédance de Nyquist (montrant dans **figure II.3**) augmentent avec l'augmentation de la teneur en inhibiteur TSC, cela implique que la résistance de polarisation R_p augmente également avec les ajouts de cet inhibiteur, ce qui à son tour diminue la vitesse de corrosion. De plus, la capacité double couche $C_{dl} \equiv C_{dc}$ peut être calculée à l'aide de l'expression suivante : $C_{dc} = 1/[\omega R_p]$, Par contre le processus réactionnel reste difficile à déduire [19].

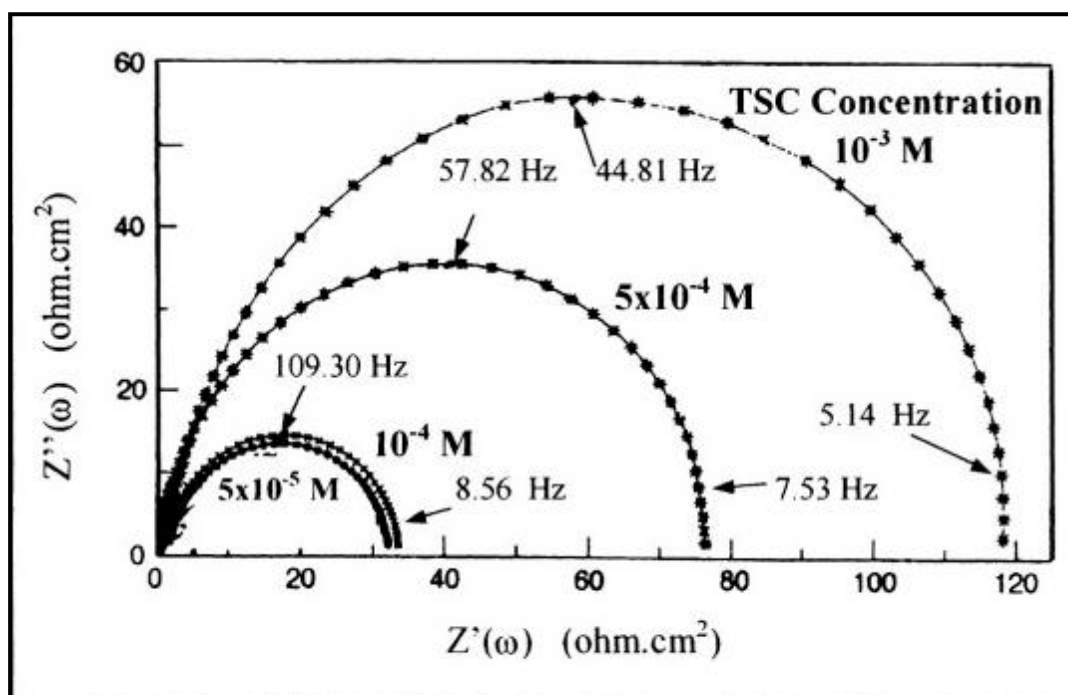


Figure II.3 : Diagramme expérimentale de Nyquist d'acier au carbone AISI 1030 in 35% de H_3PO_4 et 6% butanol + TSC inhibiteur à température ambiante.

2.1.2 Analyse de la surface par MEB-EDX

La microscopie électronique à balayage associée à la microanalyse par énergie dispersive de rayons X (EDX), est un dispositif utilise un fin faisceau d'électrons balayant émis par un canon à électrons, ceux qui interagissent avec l'échantillon qui permette finalement d'engendre ensemble des signaux permet de reconstruire la typographie de l'échantillon et de fournir une image en relief, produire des images locale ou globale en haute résolution.

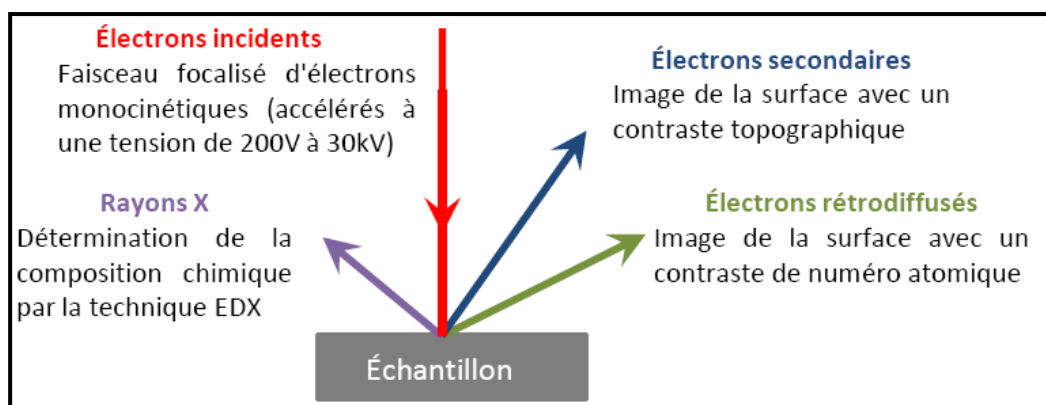


Figure II.4 : Schéma explicatif du principe physique de la microscopie électronique à balayage.

2.2. Conditions expérimentales

2.2.1. Matériaux

Le matériau utilisé comme électrode de travail est un acier au carbone API 5L X70 utilisé pour le transport des hydrocarbures, est répond à la spécification imposée par la norme API (American Petroleum Institute), Il est conçue pour être admissible à l'industrie de pétrole tel que :

- API 5L signifie : pipeline qualités normales.
- X70 signifie : grade supérieur de longue distance (acier au carbone manganèse Mn)
- 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 II.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 3×3×1 cm.

Les échantillons ont été montés dans la cellule électrochimique (GamryParacell) et la surface de chaque électrode exposée à l'électrolyte est 2,85 cm², pour les différentes analyses

électrochimiques et examens de la surface, chaque échantillon a été poli aux papiers abrasifs P120, P180, P340, P600 et P800, rincé à l'eau distillée, et dégraissé à l'acétone.

2.2.2. Milieu électrolytique

La finalité industrielle de l'étude a orienté le choix de l'électrolyte vers l'acide chlorhydrique de concentration 0,5 M, les solutions agressives de *HCl* ont été préparées par dilution de l'acide *HCl* 37% avec de l'eau distillée.

2.2.3. Inhibiteur de corrosion (système BRSM + KI) :

Dans ce travail on a adopté un système contient un inhibiteur naturel à savoir la résine de *Schinus molle* (BRSM) (**figure II.5**).

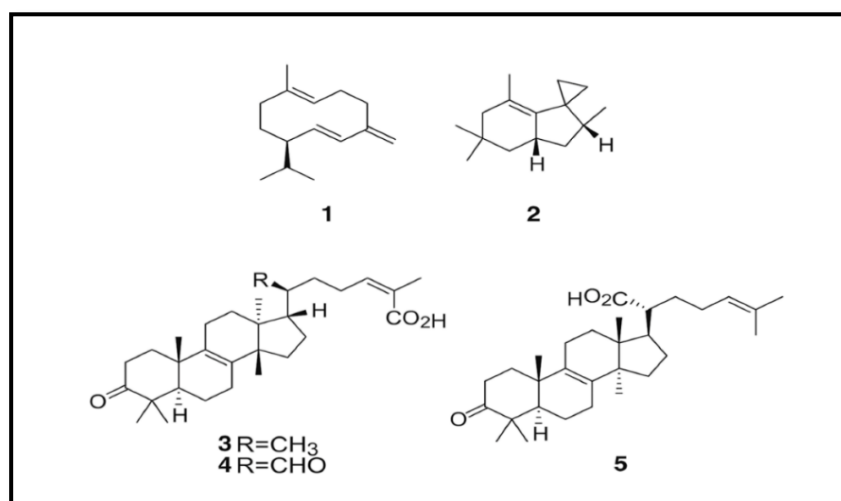


Figure II.5 : Structure moléculaire de la résine de *Schinus molle* (BRSM).

2.2.4. Techniques électrochimiques

Une seule méthode électrochimique à savoir : la spectroscopie d'impédance électrochimique a été utilisée pour étudier l'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur sélectionné, 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 (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 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 30 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 kHz avec une amplitude de 10 mV, le calcul de l'efficacité inhibitrice η_{SIE} est basé sur l'utilisation de l'équation (Eq II.2) :

$$\eta_{SIE}\% = \frac{R_t - \hat{R}_t}{R_t} \times 100 \quad \text{Eq II.2}$$

Où \hat{R}_t est la valeur de la résistance de transfert de charge sans inhibiteur, et R_t est la valeur de la résistance de transfert de charge en présence de l'inhibiteur.

Le recouvrement de la surface θ est défini par : $\theta = \frac{\eta_{SIE}\%}{100}$ Eq II.3

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 X70, les échantillons ont été immergés dans une solution d'acide chlorhydrique 0,5 M contenant la concentration optimale de l'inhibiteur (BRSM) et l'ion iodure (KI). 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

Chapitre 3 : Résultats et discussion

Ce chapitre est consacré à l'évaluation de l'inhibiteur (BRSM) notamment l'effet synergique des ions iodures et l'inhibiteur (BRSM) contre la corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu acide 0,5M *HCl*. Une série d'essais électrochimiques (SIE) et d'analyses de surface (MEB-EDX) ont été réalisés pour évaluer le pouvoir protecteur de système KI/BRSM sur la surface de l'acier.

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

Les **figures (III.1 et III.2)** représentent respectivement le diagramme de Nyquist et le diagramme de Bode de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5 M HCl . La (SIE) a été utilisée pour déterminer essentiellement la résistance de transfert de charge R_t , le **tableau III.1** résume les différents paramètres électrochimiques obtenus à partir de la spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier API 5L X70 dans le milieu chlorhydrique.

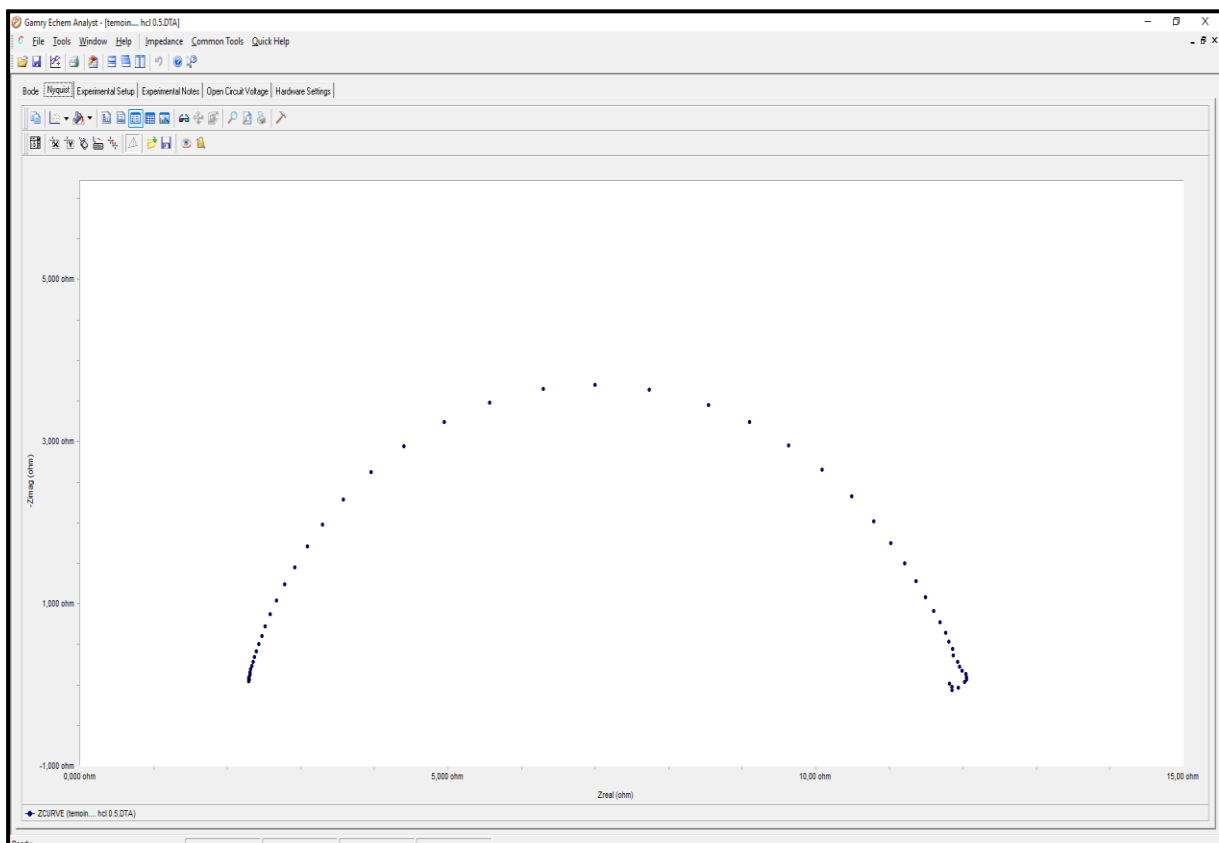


Figure III.1 : Diagramme de Nyquist pour l'acier API 5L X70 en milieu 0,5 M HCl .

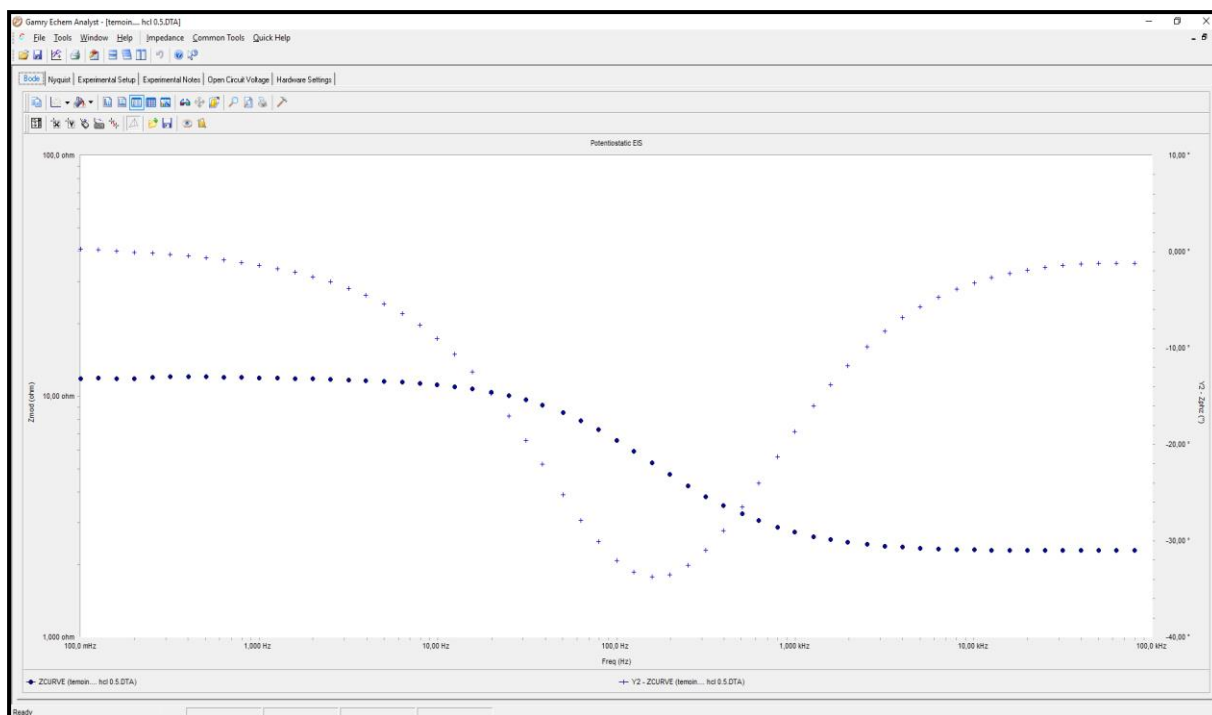


Figure III.2 : Diagramme de Bode pour l'acier API 5L X70 en milieu 0,5 M *HCl* à 30 °C
(a) module de Bode et (b) angle de phase de Bode.

Le diagramme est constitué d'une boucle capacitive à moyennes fréquences, cette allure est typiquement observée sur les diagrammes d'impédance obtenus pour des aciers au carbone en milieu acide chlorhydrique et sulfurique [20]. La boucle capacitive observée à moyennes fréquences est généralement décrite comme étant représentative de la résistance de transfert de charge sur le métal nu (notre cas) ou dans les pores d'une couche de produits de corrosion déposés sur la surface métallique.

La valeur des résistances R_s et R_{test} reportée dans le **tableau III.1** :

Tableau III.1 : Paramètres d'impédance électrochimique pour l'acier API 5L X70 en milieu 0,5 M *HCl* à 30 °C.

Milieu	$R_s \Omega\text{cm}^2$	$Y_0 \mu\Omega \text{S}^n \text{cm}^{-2}$	n	$R_t \Omega\text{cm}^2$	$C_{dc} \mu\text{F cm}^{-2}$
0,5 <i>HCl</i>	2,3	2401	0,9	8,7	1300

La boucle capacitive est simulée par le circuit équivalent représenté sur la **figure III.3**, ce circuit composé de la résistance d'électrolyte R_s , en série avec une résistance de transfert de charge R_t , en parallèle avec une capacité C_{dc} . Pour prendre en compte les imperfections de

la surface, la capacité est classiquement remplacée par un élément de phase constante (CPE) [21].

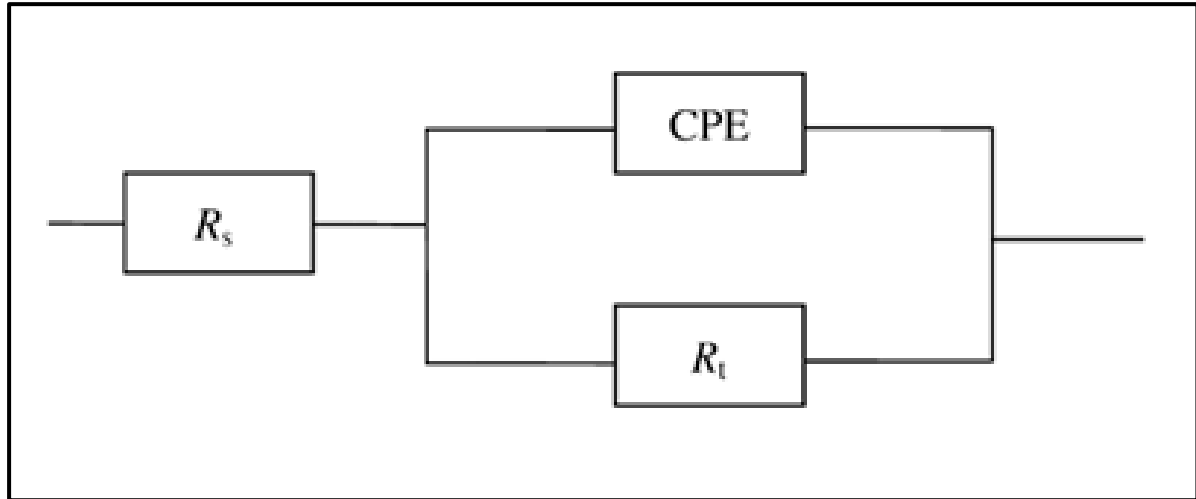


Figure III.3 : Circuit équivalent utilisé pour ajuster la boucle capacitive.

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

Un test d'immersion a été réalisé pour étudier le type de corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu HCl 0,5 M après 72 heures d'immersion, la surface a été analysée en utilisant le MEB (**figure III.4**) après l'élimination des produits de corrosion par un polissage (papier 1200) de la surface, suivie par une finition par un papier tissu pendant 30 secondes.

La **figure III.4** représente les morphologies obtenues par le MEB pour l'acier API 5L X70 avant (a) et après (b) l'immersion en milieu HCl 0,5M. la surface des échantillons semble complètement attaquée et corrodée en milieu HCl 0,5 M, la surface endommagée de l'acier API 5L X70 est due à la réaction d'oxydation de l'acier.

On peut observer la forme des piqûres de la corrosion par piqûres. L'apparition des piqûres sur la surface de l'acier est due aux anions Cl^- qui se trouvent en milieu acide chlorhydrique, les piqûres de corrosion se développent lorsque le temps d'immersion augmente.

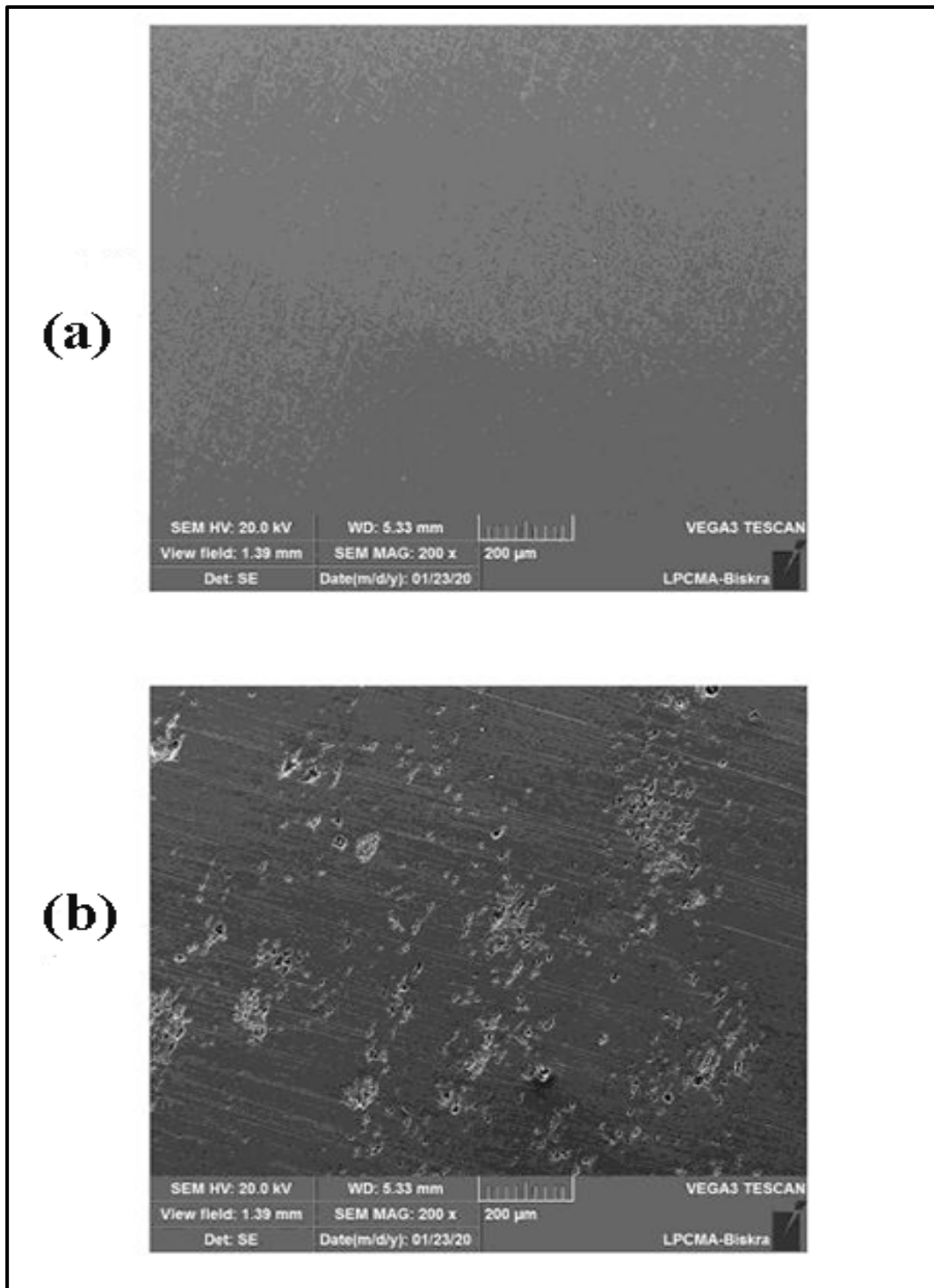


Figure III.4: Images du MEB de la surface d'acier API 5L X70, (a) avant l'immersion et (b) après l'immersion en milieu HCl 0,5 M à 30 °C pendant 72 h.

3.3. Effet synergique entre la BRSM et les ions iodures

La **figure III.5** et la **figure III.6** présentent respectivement le diagramme de Nyquist et la présentation de Bode pour l'acier API 5L X70 immergé dans une solution d'acide *HCl* 0,5 M avec 3 mM de KI et avec différentes concentrations de BRSM.

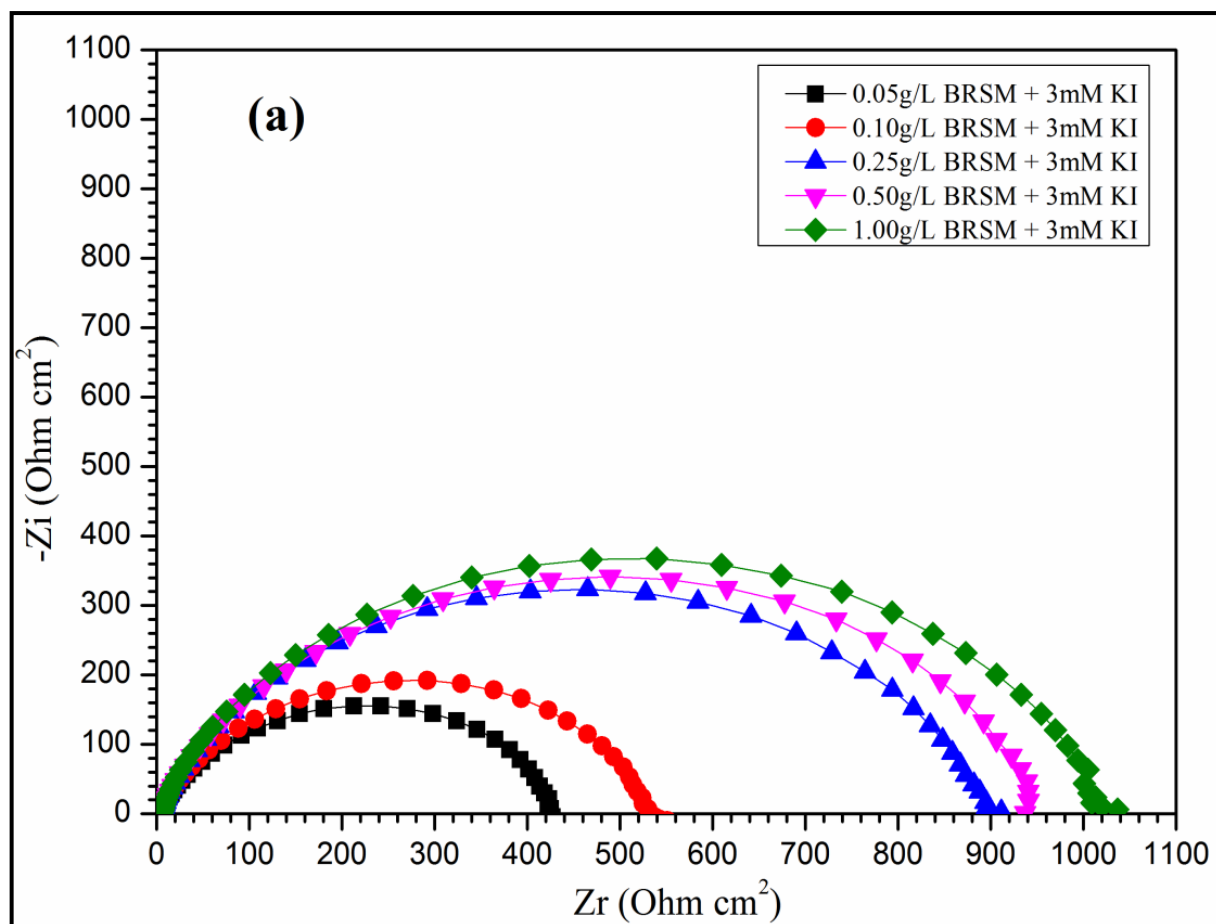


Figure III.5 : Diagramme de Nyquist pour l'acier API 5L X70 en milieu 0.5 M *HCl* avec 3 mM KI + différentes concentrations de BRSM à 20 °C (le temps d'immersion est de 30 min).

La **figure III.5** montre que les diagrammes de Nyquist ont la même allure quel que soit la concentration de BRSM. Ils sont constitués d'une seule boucle capacitive et le circuit équivalent est correspond au circuit décrit dans la **figure III.3**.

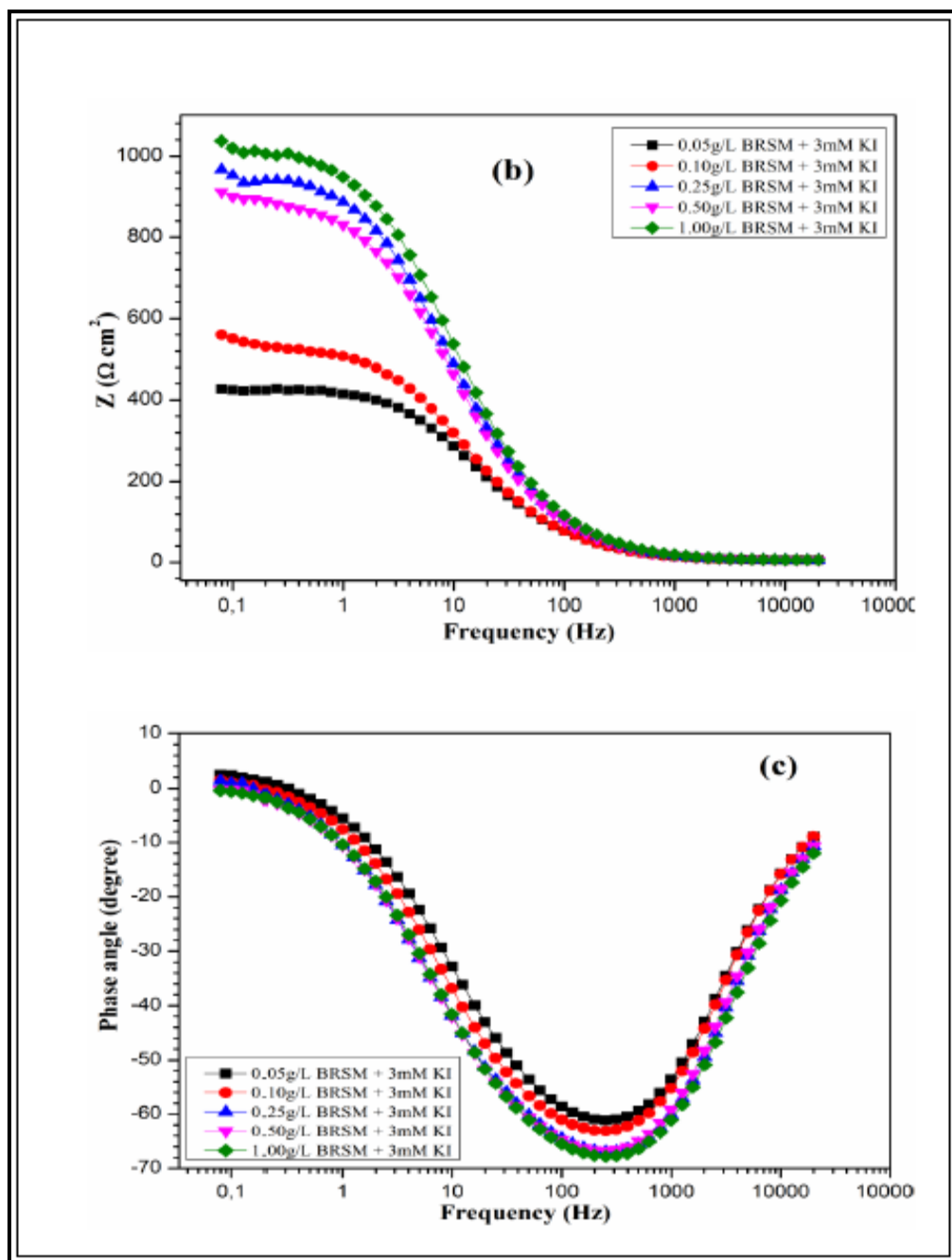


Figure III.6 : présentation de Bode pour l'acier API 5L X70 en milieu 0,5 M *HCl* avec 3 mM de KI + différentes concentrations de BRSM à 20 °C, (b) module de Bode et (c) angle de phase de Bode.

Le diamètre des demi-cercles, le module d'impédance et l'angle de phase (**figure III.6**) augmentent avec l'augmentation de la concentration de la BRSM conduisant à la croissance de l'efficacité inhibitrice jusqu'à 95% aux concentrations de BRSM égale à 0,5 g/L, ce qui indique une grande adsorption de l'inhibiteur (BRSM) grâce aux ions iodures, l'augmentation de R_s de 49 à 932 $\Omega \text{ cm}^2$ et la diminution de C_{dl} de 75 à 24 $\mu\text{F cm}^{-2}$ confirment l'augmentation de l'adsorption de BRSM en présence des ions iodures.

Tableau III.2 : Paramètres électrochimiques de (SIE) de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5 M *HCl* sans et avec l'addition de différentes concentrations de BRSM et 3Mm KI à 20°C.

BRSM (g/L)	Y_0 ($\mu\Omega S^n cm^{-2}$)	n	R_t (Ωcm^2)	C_{dl} ($\mu F cm^{-2}$)	η_{EIS} %
Témoin	227	0,80	49	75	/
0, 05 g/L	86	0,81	423	38	88
0,10 g/L	67	0,81	525	33	91
0,25 g/L	48	0,83	879	26	94
0,50 g/L	46	0,83	932	24	95

Pour évaluer la synergie entre BRSM et KI, on a calculé le paramètre de synergie S_1 à partir des résultats de (SIE). La valeur de 1,89 de S_1 confirme que la BRSM est adsorbé à la surface de l'acier API 5L X70 à l'aide des ions iodures d'une manière synergique.

3.4. Efficacité inhibitrice de système BRSM/KI

La variation de l'efficacité inhibitrice de système BRSM/KI en milieu *HCl* 0,5 M pour l'acier API 5L X70 est présentée dans la **figure III.7**, il est claire que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur BRSM jusqu'à une valeur maximal stable égale à 95% pour 0.5 g/L BRSM + 3mM KI.

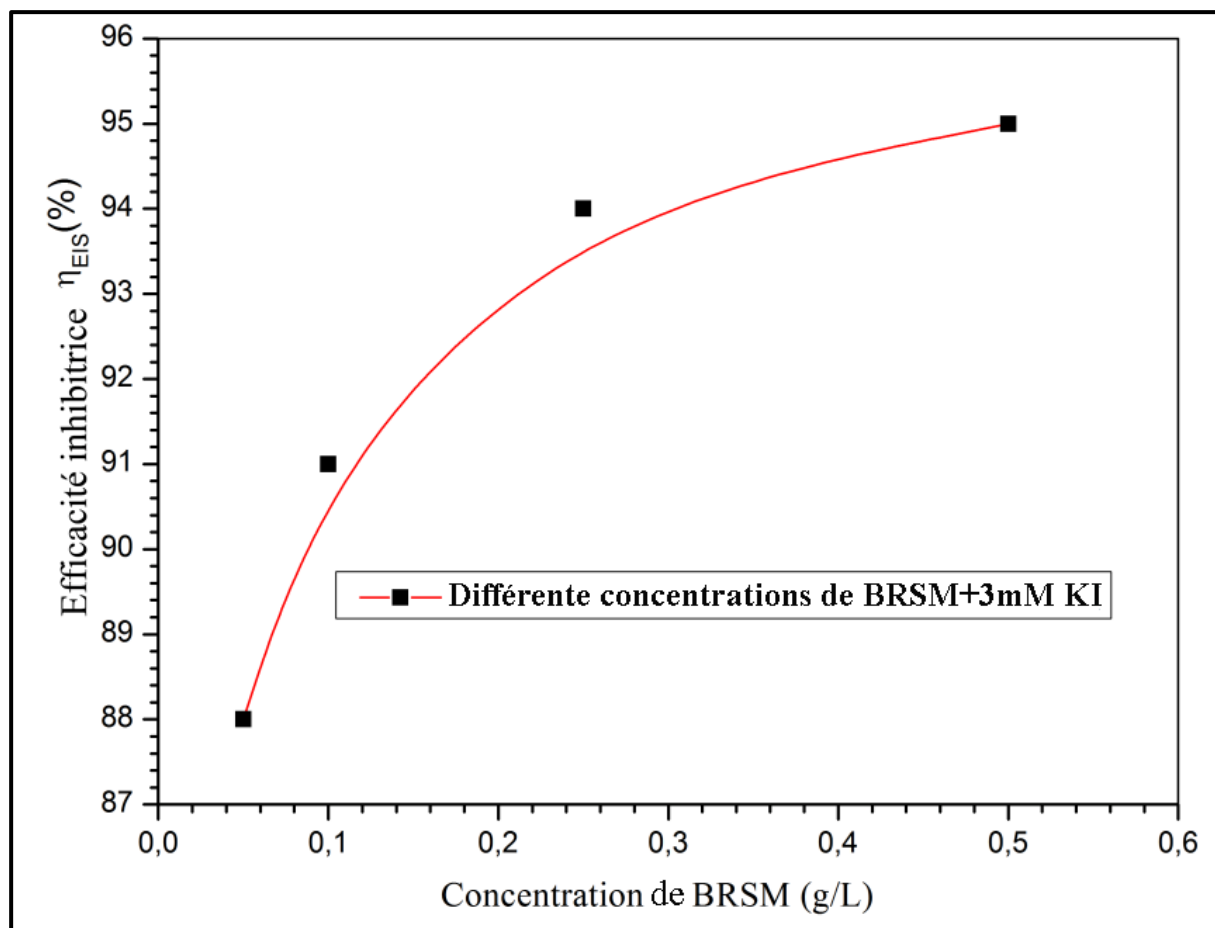


Figure III.7 : La variation de l'efficacité inhibitrice de système BRSM/KI.

3.5. Isotherme d'adsorption et l'Énergie libre standard d'adsorption de l'acier API 5L X70 en milieu *HCl* pour le système BRSM/KI

Les valeurs du taux de recouvrement (θ) pour différentes concentrations de l'inhibiteur BRSM/KI obtenues par la méthode (SIE) en milieu 0,5 M *HCl* à 20 °C ont été utilisées pour tester différentes isothermes telles que l'isotherme d'adsorption de Langmuir, Frumkin ou Temkin pour déterminer l'isotherme correspondante au processus d'adsorption de l'inhibiteur BRSM/KI. Dans la présente étude, l'isotherme d'adsorption de Langmuir a été trouvée pour donner la meilleure description du comportement d'adsorption de BRSM/KI en milieu 0,5 M *HCl*, la représentation graphique de l'isotherme d'adsorption de Langmuir donne une variation linéaire avec une valeur du coefficient de régression très proche de l'unité, ceci

montre que l'adsorption de système BRSM/KI à 20 °C sur la surface de l'acier en milieu 0,5 M *HCl* obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir (**figure III.8**).

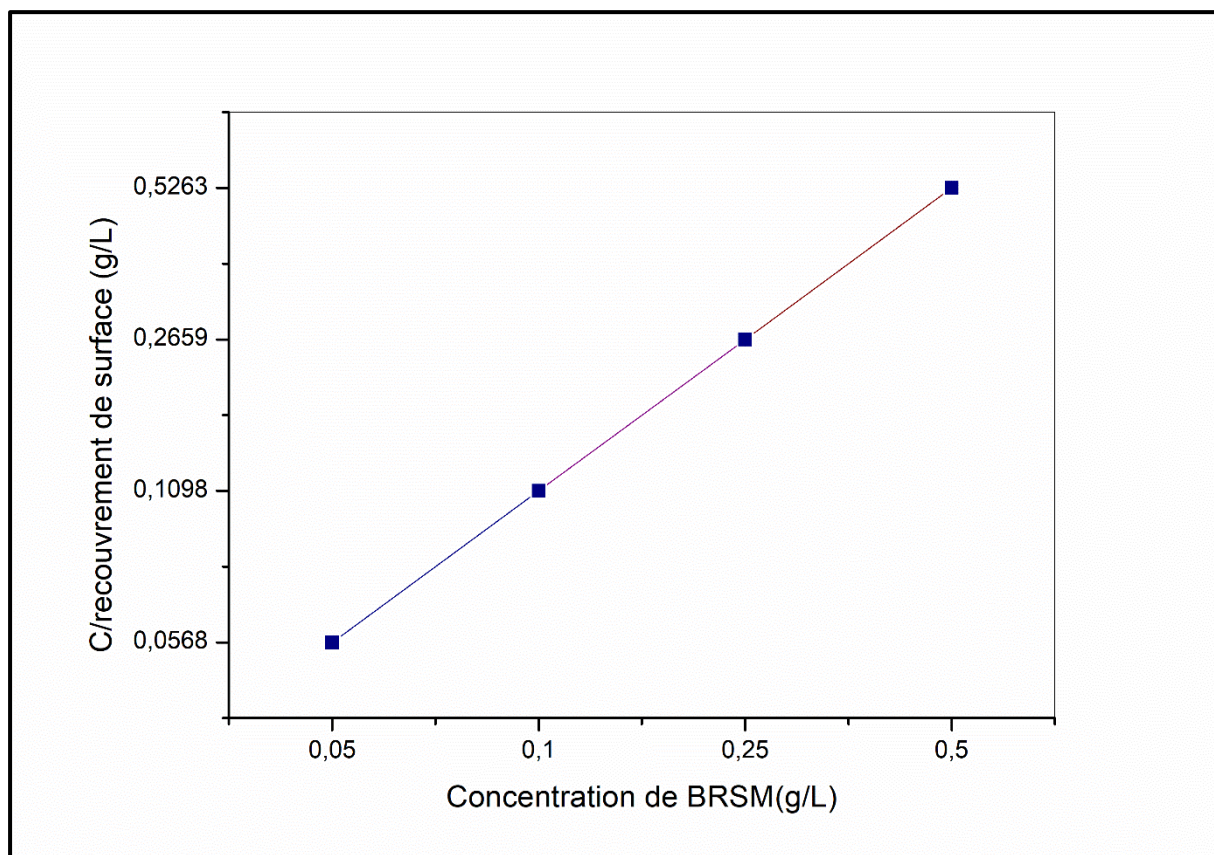


Figure III.8: Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5 M *HCl* contenant différentes concentrations de BRSM et 3 mM KI.

Le Tableau III.3 : Regroupe les valeurs des paramètres d'adsorption de l'inhibiteur BRSM/KI en milieu 0,5 M *HCl* à 20 °C.

Milieu	Mode d'isotherme	Coefficient de corrélation linéaire	K_{ads} (L/g)	ΔG°_{ads} (Kj/mol)
BRSM/KI	Langmuir	0,99999	207	-30

Dans cette étude, la valeur de ΔG°_{ads} a été égale à 30 kJ/ mol pour le système BRSM/KI, ce qui indique que l'adsorption de la BRSM à probablement adsorption physique et chimique, la grande valeur de K_{ads} pour le système BRSM/KI confirme que l'adsorption de BRSM augmente en présence de KI.

3.6. Analyse de la surface de l'acier API 5L X70 par le MEB en milieu HCl pour BRSM/KI

Les observations au MEB effectuées après 72h d'immersion, pour BRSM/KI sont présentées sur la **figure III.9**, les produits de corrosion du système BRSM/KI présentent un motif d'aspect similaire à celui observé sur les échantillons immergés en milieu contenant BRSM, ce motif d'aspect se caractérise, par rapport aux échantillons immergés en milieu HCl, par une surface intacte. La **figure III.9** présente aussi les spectres (EDX) réalisés sur la surface de l'acier API 5L X70 après 72 heures d'immersion dans le system BRSM/KI avec le spectre (EDX) d'un échantillon témoin de l'acier API 5L X70 (sans immersion), les spectres sont tout à fait comparables avec la présence des pics du fer et d'oxygène, pour les pics de fer le pourcentage atomique a été 96 %, 58% et 87 % et pour les pics d'oxygène le pourcentage atomique a été 3%, 32% et 11% pour l'échantillon témoin, en milieu 0,5 M HCl et en milieu HCl 0,5 M + BRSM 0,5 g/L + 3 mM KI respectivement (**tableau III.4**). Ces résultats montrent qu'en présence de BRSM et KI le taux de l'inhibition augmente d'une manière significative.

Les photomicrographies MEB, obtenues pour les mêmes échantillons après décapage des produits de corrosion, permettent d'identifier le type de corrosion, indiquant une corrosion par piqûres de l'acier en milieu HCl, alors qu'en présence de BRSM/KI, aucune attaque sur la surface d'acier n'a été observé.

Tableau III.4 : Pourcentages atomiques des différents éléments issus de l'analyse (EDX) de la surface de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5 M HCl en absence et en présence de système BRSM/KI.

Eléments	% atom de X70	% atom X70+HCl	% atom X70+HCl+KI/GA
Fe	96	58	87
O	3	32	11
Cl	-	8	1
I	-	-	0,03

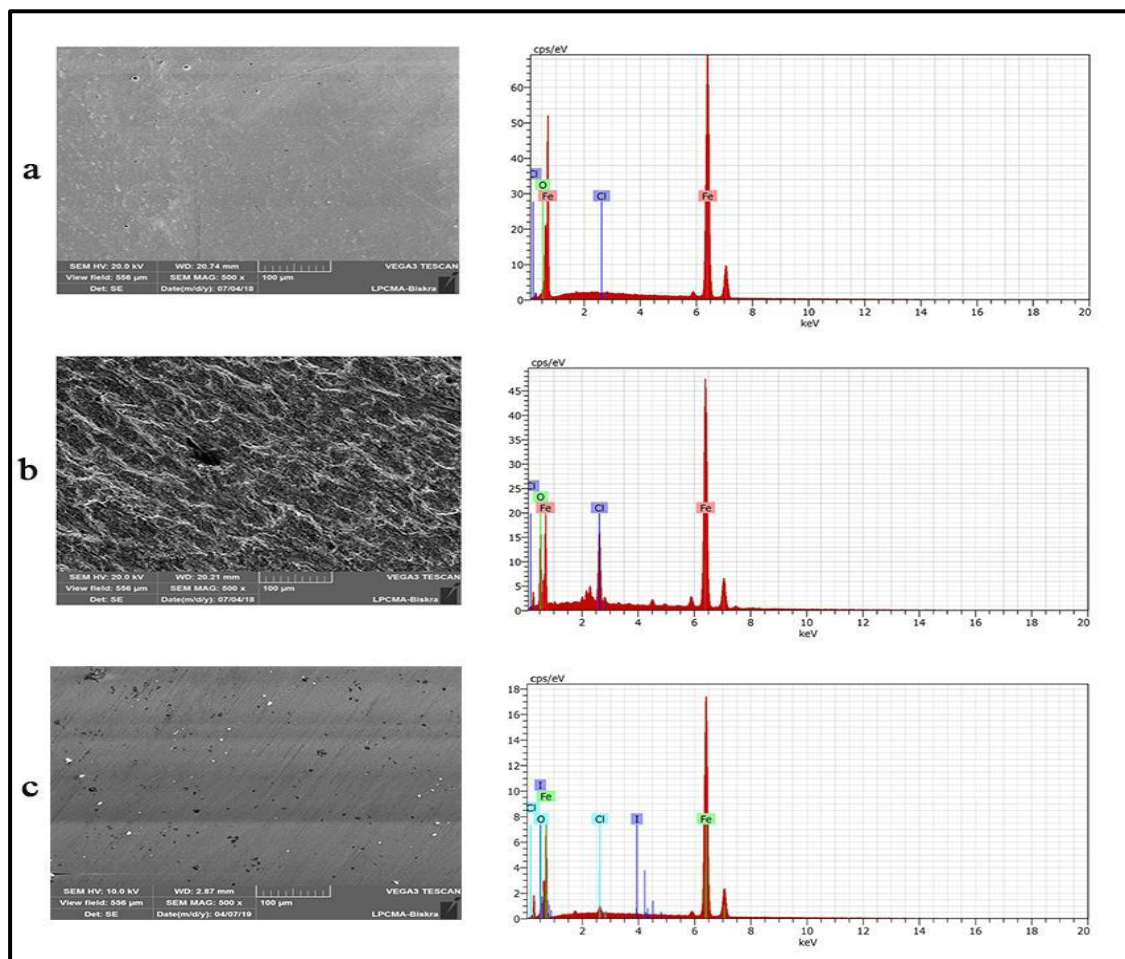


Figure III.9 : MEB-EDX de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5 M HCl à 20 °C (a) l'acier avant immersion, (b) l'acier après 72h d'immersion, (c) l'acier après 72h immersion en présence 0,5g/L BRSM + 3 mM KI.

Conclusion

Conclusion générale

Le but principal de ce mémoire était d'étudier la synergie entre l'ion iodure (I^-) et un composé naturel (résine de l'écorce de Schinus Molle (BRSM)) proposé comme inhibiteur de corrosion en milieu acide dans l'industrie pétrolière. Pour cela, l'efficacité inhibitrice de système BRSM /KI ont été déterminées principalement par des mesures électrochimiques, cet inhibiteur a été choisi car il est caractérisé par : non toxicité, biodégradabilité, pas cher, facilement disponible à partir des sources renouvelables.

Le premier objectif de ce travail était tout d'abord de mieux comprendre la corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu acide chlorhydrique pour ensuite évaluer la synergie de BRSM/KI dans le milieu acide, la représentation de Nyquist a révélé que le diagramme d'impédance est constitué en milieu *HCl* d'une seule boucle capacitive.

L'examen de la surface d'acier API 5L X70, en milieu *HCl*, par le MEB-EDX a montré une différente morphologie de la corrosion, où il a été observé, des piqûres de différents diamètres sur la majorité de la surface de l'acier.

Puis, les propriétés inhibitrices de système BRSM/KI pour l'acier API 5L X70 en milieu *HCl* ont été étudiées à l'aide des mesures électrochimiques (SIE) et d'analyses de surface, les résultats de SIE ont révélé que :

- 1) un effet synergique a été observé entre BRSM et les halogénures.
- 2) L'addition d'ions iodures augmente de manière significative l'efficacité inhibitrices de BRSM (95%) en milieu 0,5 M *HCl*.
- 3) L'adsorption de BRSM/KI sur la surface d'acier du pipeline API 5L X70 en milieu *HCl* suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir.
- 4) L'énergie standard d'adsorption (ΔG°_{ads}) a indiqué que l'adsorption de BRSM implique une adsorption physique et chimique.
- 5) L'examen de la surface d'acier par le MEB confirme l'efficacité inhibitrice excellente de BRSM/KI et a confirmé les résultats des tests électrochimiques.

Références bibliographiques

- [1] Y.F. Cheng, F.R. Steward, *Corrosion of carbon steels in high-temperature water studied by electrochemical techniques*. Corrosion Science, (2004). 46(10), 2405-2420.
- [2] Abiola, O. K., James, A.O., *The effects of Aloe vera extract on corrosion and kinetics of corrosion process of zinc in HCl solution*. Corrosion Science, (2010).52(2), 661–664.
- [3] Hussin, M. H., Kassim, M. J., Razali, N.N., Dahon, N.H., Nasshorudin, D., *The effect of Tinospora crispa extracts as a natural mild steel corrosion inhibitor in 1 M HCl solution*. Arabian Journal of Chemistry,(2011). 9(1), S616-S624.
- [4] Ostovari, A., Hoseinie, S.M., Peikari, M., Shadizadeh, S.R., Hashemi, S.J., *Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by henna extract: A comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawson, Gallic acid, α -D-Glucose and Tannic acid)*. Corrosion Science,(2009). 51(9), 1935–1949.
- [5] OULABBAS Amel, *Effets des inhibiteurs verts sur la corrosion des aciers ordinaires dans deux milieux acides*. thèse de doctorat en sciences, Université Badji Mokhtar-Annaba (2019).
- [6] Source d'image : <https://www.esi-africa.com/regional-news/east-africa/crude-oil-pipeline-on-the-cards-east-africa/>, (25/05/2021).
- [7] M.Askari, M.Aliofkhazraei, S.Afroukhteh, *A comprehensive review on internal corrosion and cracking of oil and gas pipeline*. Journal of Natural Gas Science and Engineering, (2019). 71, 102971.
- [8] François ROPITAL, *Corrosion et dégradation des matériaux métalliques*. IFP Publications,Éditions TECHNIP, Paris, (2009). p : 273.
- [9] Michel.J, Economie Kenneth G.Nolte, *Réservoir stimulation*.Wiley, (2000). Vol. 3, p: 856.
- [10] Source d'image : <https://nipponsteelpipevn.com/wp-content/uploads/2019/03/file3-6-Copy.jpeg>, (28/05/2021).
- [11] Stephen D. Cramer and Bernard S. Covino, Jr. , *Corrosion : Fundamentals, Testing, and Protection*. ASM International,(2003). Vol. 13A, p: 1135.
- [12] Chambre Syndicale de la Recherche et de la Production du Pétrole et du Gaz Naturel (France) , *Protection cathodique*, Éditions TECHNIP, (1986).

- [13] Source d'image <https://insights.globalspec.com/article/1921/>, January 14, 2016, (29/05/2021).
- [14] Mccafferty, E., *Introduction to Corrosion Science*. Springer-Verlag New York, Vol. 1(2010). p: 302
- [15] Nestor Perez, *Electrochemistry and corrosion science*. Kluwer Academic- Boston, (2004). Vol. 1, p: 353.
- [16] Nestor Perez, *Electrochemistry and corrosion science*. Kluwer Academic- Boston, (2004). Vol. 1, p: 353.
- [17] Nestor Perez, *Electrochemistry and corrosion science*. Kluwer Academic- Boston, (2004). Vol. 1, p: 353.
- [18] Nestor Perez, *Electrochemistry and corrosion science*. Kluwer Academic- Boston, (2004). Vol. 1, p: 353.
- [19] Nestor Perez, *Electrochemistry and corrosion science*. Kluwer Academic- Boston, (2004). Vol. 1, p: 353.
- [20] M. A. Hegazy, A. S. El-Tabei, A. H. Bedair M. A. Sadeq, *An investigation of three novel nonionic surfactants as corrosion inhibitor for carbon steel in 0.5 M H₂SO₄*. Corrosion Science, (2012). 54(0), p : 219-230.
- [21] Li, S. Deng H. Fu, *Triazolyl blue tetrazolium bromide as a novel corrosion inhibitor for steel in HCl and H₂SO₄ solutions*. Corrosion Science, (2011). 53(1), p : 302-309.