



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 Métallurgique

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :
Abdelhalim KAMEL

Le : mardi 9 juillet 2019

L'effet synergétique de la gomme arabique et les halogènes pour l'inhibition de l'acier API5L X70 en milieu HCl

Jury :

Dr.	Karima OUANNES	MCB	Université de Biskra	Président
Dr.	Mounir DJELLAB	MAA	Université de Biskra	Rapporteur
Dr.	Hamza BENTRAH	MCA	Université de Biskra	Examineur

Année universitaire : 2018 - 2019

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué aux deux laboratoires : laboratoire pédagogique de métallurgie de département de génie mécanique de l'université de Biskra et laboratoire de physique des couches minces et applications de l'université de Biskra.

D'abord nous remercions DIEU de nous avoir venu en aide pour que nous puissions aboutir à la réussite.

*Tous le respect et les mots de remercies à notre encadreur **Dr Mounir DJALLAB**, pour ses aides, ses conseils directifs, et son suivi durant la réalisation de cette étude.*

*Nous remercions vivement le président de jury **Dr. Karima OUANNES** Et l'examineur, **Dr Hamza BENTRAH** qui ont bien accepté de juger notre travail.*

Nous remercions aussi tous les responsables les personnels de notre département de Génie Mécanique, tous Les participants et les enseignants à notre formation.

En fin, je remercie très fortement mes parents, ma famille et tous mes amis, ainsi que tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin pendant ce travail.

Merci...

LISTES DES FIGURES

Figure (I.1) : La coupe transversale de « scale » d'une pipe.....	08
Figure (I.2) : Diagramme potentiel-ph de fer (T=25 C°). La concentration des espèces ioniques dissoutes $C_{Fe^{3+}}$ et $C_{Fe^{2+}}$ vaut 10^{-6} mol/L [5].....	11
Figure (I.3) : Niveaux d'énergie traduisant le passage d'une mole de métal en solution.....	12
Figure (I.4) : Variation de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction de du pH.....	16
Figure (I.5) : Vitesse de corrosion d'un acier au carbone en fonction de la teneur en carbone dans une solution H ₂ SO ₄ de concentration 6.5 mol/L et un temps d'immersion 24 heures.....	17
Figure (I.6) : Procédure de l'acidification.....	18
Figure (I.7) : Variation du taux de corrosion en fonction du pH.....	19
Figure (I.8) : Corrosion localisée.....	20
Figure (I.9) : Les différents types de la corrosion localisée.....	20
Figure (I.10) : Corrosion galvanique.....	21
Figure (I.11) : Attaque progressive par corrosion-érosion d'un métal recouvert d'un film de produits de corrosion :(a) érosion du film, (b) corrosion de la surface métallique exposée au milieu, (c) formation d'une figure d'attaque.....	21
Figure (I.12) : Représentation image et schématique de la piqûre de l'acier.....	22
Figure (I.13) : Corrosion inter granulaire	24
Figure (I.14) : La corrosion sous contraintes	24
Figure (I.15) : Les moyens de protection contre la corrosion.....	25
Figure (I.16) : Gomme arabique sur une branche d'arbre.....	27
Figure (II-1) : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.....	30
Figure (II.2) : Exemple de diagramme de Nyquist de l'impédance d'un circuit électrique équivalent simple de l'interface électrode/solution	31
Figure (II.3) : Spectre de l'impédance de la couche de produit de corrosion de l'acier N80 .	32
Figure (II.4) : Structure moléculaire de la Gomme Arabique.....	34
Figure (III.1) : Diagrammes de SIE (Nyquist) de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl sans et avec addition de différentes concentrations de GA à 20°C.....	39
Figure (III.2) : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl en absence et en présence différentes concentrations de la GA à 20 °C.....	40

Figure (III.3) : Diagrammes de SIE (Nyquist) de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl sans et avec l'addition de différentes concentrations de GA et 3mm KI à 20°C.....	44
Figure (III.4) : Courbes de la polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl sans et avec l'addition de différentes concentrations de GA et 3Mm KI à 20°C.....	45
Figure (III.5) : Isotherme d'adsorption de Langmuir de la GA et KI/GA à la surface d'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl à 20 °C (obtenue par la méthode SIE).....	48
Figure (III.6) : MEB-EDX de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl à 20 °C (a) l'acier avant immersion, (b) l'acier après 72h d'immersion, (c) l'acier après 72h immersion en présence 2g/L GA et (d) l'acier après 72h immersion en présence 0,5g/L GA + 3mM KI.....	49
Figure (III.7) : Morphologie de la corrosion de l'acier API 5L X70 par le MEB après l'enlèvement de produits de corrosion en milieu 0,5M HCl, (a) l'acier avant immersion, (b) l'acier après 72h d'immersion, (c) l'acier après 72h immersion en présence 2g/L GA et (d) l'acier après 72h immersion en présence 0,5g/L GA + 3mM KI.....	50

LISTE DES EQUATIONS

Métal + agent oxydant → métal oxydé + agent réducteur	Equ I.1.....09
$2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$	Equ I.209
$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$	Equ I.309
$\text{Fe} + \text{H}_2^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$	Equ I.409
$I_{corr} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$	Equ I.515
$\text{Log}\left(\frac{I_{corr2}}{I_{corr1}}\right) = \frac{E_a}{2,303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$	Equ I.615
$I_{corr} = \frac{ b_a \times b_c }{2,3 \times (b_a + b_c) \times R_p}$	Equ II.1 31
$\eta_{SIE} \% = \frac{R_t - \hat{R}_t}{R_t} \times 100$	Equ II.235
$\eta_{pol} \% = \frac{I_{corr} - I_{corr}^{(inh)}}{I_{corr}} \times 100$	Equ II.3..... 36

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Potentiels standards de réactions d'électrode par rapport à l'électrode standard à hydrogène.....	14
Tableau II.1: Composition chimique de l'acier API 5L-X70 en % massique.....	33
Tableau :III.1 Paramètres d'impédance électrochimique de l'acier de pipeline API 5L X70 en milieu 0.5M HCl avant et après addition de différentes concentrations de l'inhibiteur GA à 20°C.....	39
Tableau III.2 : Paramètres électrochimiques de la polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl avant et après addition de différentes concentrations de l'inhibiteur GA à 20 °C.....	42
Tableau III.3 : Paramètres électrochimiques de SIE de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl sans et avec l'addition de différentes concentrations de GA et 3mm KI à 20°C.....	43
Tableau III.4 : Paramètres électrochimiques de la polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl sans et avec l'addition de différentes concentrations de GA et 3mm KI à 20°C.....	44
Tableau III.5 : Paramètres de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de la GA et KI/GA à la surface d'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl à 20 °C (obtenue par la méthode SIE).....	46
Tableau III.6 : Pourcentages atomiques des différents éléments issus de l'analyse EDX de la surface de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl en absence et en présence de la GA et KI/GA.....	48

LISTE DES ABREVIATIONS

GA : Gomme Arabique

i_{cor} : Vitesse de corrosion

E_a : Énergie d'activation

R : Constante universelle des gaz parfaits

ΔG_{ads} : Énergie libre standard d'adsorption

C : Concentration de l'inhibiteur

M : Mole par litre

Θ : Recouvrement de la surface

T : Température (kelvin)

E : Le potentiel électrode/solution

E_{corr} : Potentiel de corrosion

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

I_{pass} : Densité de courant de passivation

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

b_a : Coefficient de Tafel anodique

b_c : Coefficient de Tafel cathodique

R_p : Résistance de polarisation

R_t : Résistance de transfert de charge

R_t' : Résistance de transfert de charge en présence d'inhibiteur (Gomme Arabique)

SIE : Spectroscopie d'impédance électrochimique

Z : Impédance

Z_{Re} : Partie réelle de l'impédance

Z_{Im} : Partie imaginaire de l'impédance

Cdc : Capacité de double couche

API : American Petroleum Institute

η_{SIE} : Efficacité inhibitrice ou taux d'inhibition (méthode Spectroscopie d'impédance électrochimique)

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

V' : Vitesse de balayage de potentiel (demi-cycle "retour")

V : Vitesse de balayage de potentiel (demi-cycle " aller")

KI : Iodure de potassium

Table des matières

Introduction générale.....	4
Chapitre I : Synthèse bibliographique	7
1.1. Introduction.....	8
1.2. La corrosion des aciers au carbone en milieu acide.....	9
1.2.1. Mécanismes réactionnels de la corrosion des aciers au carbone en milieu acide	9
1.2.1.1 Réactions partielles	9
1.2.1.2 Les oxydants.....	9
1.2.2. Diagramme potentiel - pH de fer	10
1.2.3 Thermodynamique des réactions de corrosion	11
1.2.4 Paramètres majeurs agissant sur la corrosion	15
1.2.4.1 Influence de la température.....	15
1.2.4.2 Influence du pH.....	16
1.2.4.3 Effet de la microstructure de l'acier au carbone	16
1.2.5 Utilisation de l'acide chlorhydrique dans l'industrie pétrolière	17
1.2.6 Procédure de l'acidification du puits de pétrole	17
1.2.7 Différents types de corrosion pour les aciers au carbone	18
1.2.7.1 La corrosion généralisée	18
1.2.7.2 La corrosion localisée :	19
1.2.7.2.1 La corrosion galvanique:.....	21
1.2.7.2.2 Corrosion érosion:.....	21
1.3 Moyens de protection contre la corrosion	24

1.3.3	La protection par les inhibiteurs de corrosion.....	25
1.3.3.1	Différents types des inhibiteurs de corrosion :	26
1.3.3.1.1	Les inhibiteurs organiques	26
1.3.3.1.2	Les inhibiteurs inorganiques (minéraux)	26
1.4	La synergie entre les halogènes et l'inhibiteur de la corrosion l'acier en milieu acide	26
Chapitre II: Technique d'étude et conditions expérimentales.....		28
2.1.	Techniques d'étude	29
2.1.1.	Techniques électrochimiques.....	29
2.1.2.	Analyse de la surface par MEB-EDX.....	32
2.2.	Conditions expérimentales.....	33
2.2.1.	Matériaux	33
2.2.2.	Milieu électrolytique.....	34
2.2.3.	Inhibiteur de corrosion.....	34
2.2.4.	Techniques électrochimiques.....	34
2.2.4.1.	Diagrammes d'impédances électrochimiques.....	35
2.2.4.2.	Courbe de polarisation potentiodynamique	35
2.2.5.	Techniques d'analyses de surface	36
2.2.5.1.	Microscope électronique à balayage (MEB).....	36
Chapitre III : Résultats et discussion.....		37
3.1.	Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu HCl par la GA	38

3.1.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier API 5L X70 en milieu HCl en présence de la GA.....	38
3.1.2. La polarisation potentiodynamique en milieu HCl en présence de GA.....	40
3.2. Étude de l'inhibition d'acier API 5L X70 contre la corrosion en milieu HCl par le système KI/GA.....	42
3.2.1. La spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier API 5L X70 en milieu HCl pour le système KI/GA.....	42
3.2.2. La polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu HCl pour le système KI/GA.....	44
3.2.3. Isotherme d'adsorption et l'Energie libre standard d'adsorption de l'acier API 5L X70 en milieu HCl pour GA et KI/GA.....	46
3.3. Analyse de la surface de l'acier API 5L X70 par le MEB en milieu HCl pour GA et KI/GA.....	47
Conclusion générale.....	51
Références bibliographiques.....	54

Introduction générale

Introduction générale

La majorité des métaux et des alliages placés dans des environnements variés sont affectés par différentes formes de corrosion, à savoir la corrosion uniforme ou localisée. Ces attaques sont particulièrement dangereuses lorsqu'elles sont localisées. Le coût occasionné par la dégradation annuelle des matériaux, a provoqué la mise en œuvre de méthodes de protection. L'adoption de mesures préventives contre la corrosion est donc nécessaire et l'utilisation des inhibiteurs est une méthode adaptée et pratique pour protéger les métaux. Elle consiste à utiliser des substances chimiques qui, lorsqu'elles sont ajoutées en faibles concentrations, en présence d'un milieu agressif, peuvent réduire ou stopper la corrosion du métal exposé.

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

Les recherches actuelles s'orientent de plus en plus vers le développement et le test des molécules organiques non toxiques, efficace et résistantes contre la corrosion des métaux. L'inhibition de la corrosion au moyen de ces composés organiques résulte de leur adsorption à la surface du métal. L'adsorption de ces molécules peut être décrite par deux principaux types d'interaction, à savoir l'adsorption physique et l'adsorption chimique. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte. Les polymères peuvent être un meilleur choix car ils possèdent des molécules à longue chaîne et présentent une grande efficacité de l'inhibition à très faible concentration dans la plupart des milieux agressifs. Un grand nombre de polymères organiques synthétiques sont signalés à ce propos, mais la plupart sont soit coûteux ou non biodégradables. Cependant, l'étude sur l'efficacité inhibitrice des polymères naturels pour les pipelines en milieu acide est restée insuffisante.

Le travail qui nous présenterons dans ce mémoire s'intéresse à la tenue à la corrosion d'un acier au carbone (pipeline) API 5L X70 en milieu acide chlorhydrique (HCl) par l'addition des ions iodures (KI) à l'inhibiteur (la gomme arabique). Nous attendons, par l'effet synergique de ce mélange de molécules organiques, une meilleure inhibition que celle obtenue par l'utilisation individuelle de la gomme arabique.

Ce manuscrit est divisé en trois chapitres :

Le premier chapitre I : est consacrée à la synthèse bibliographique sur le mécanisme de corrosion des aciers au carbone par les acides et les facteurs influençant, ainsi les propriétés inhibitrices des inhibiteurs organiques.

Le deuxième chapitre II : présente les conditions expérimentales de l'étude ainsi que les techniques électrochimiques et les méthodes de caractérisation de surface adoptées.

Le troisième chapitre III : est regroupé en deux parties ;

- **La première partie :** étude de l'inhibition de l'acier API 5L X70 en milieu HCl 0,5M par la gomme arabique (GA). Pour cela, une série d'essais électrochimiques et des analyses de surface ont été réalisées.
- **La deuxième partie :** Étude l'effet de la synergie entre les ions iodures (KI) et la Gomme Arabique pour l'inhibition de la corrosion de l'acier X70 en milieu acide chlorhydrique (HCl 0,5M)

Chapitre I : Synthèse bibliographique

1.1.Introduction

La corrosion est connue depuis longtemps, mais son étude scientifique a dû attendre les essais de De La Rive à l'Université de Grenoble, et ceux de Faraday (1791-1864) sur l'électricité et la pile de courant en 1830. Ces chercheurs ont alors découvert que la corrosion des métaux était un phénomène électrochimique. Cependant, cette explication ne s'applique pas à toutes les formes de corrosion [1].

La corrosion d'un matériau est la dégradation de celui-ci ou de ses propriétés mécaniques sous l'effet de l'environnement immédiat qui peut être le sol, l'atmosphère, l'eau ou d'autres fluides. La corrosion humide est certainement la plus répandue ; elle fait intervenir soit de l'eau ou de l'humidité, soit un acide ou une base.

La corrosion peut être vue sous sa forme globale comme une réaction spontanée d'échange d'électrons à l'interface métal-environnement. C'est un phénomène naturel qui tend à faire retourner les métaux à leur état d'oxyde par une attaque plus ou moins rapide du milieu corrosif [2].

Les travaux présentés dans cette mémoire portent sur l'évaluation d'un inhibiteur de corrosion n'a aucun impact négatif sur l'environnement et la santé humaine et en plus doit être efficace.



Figure I.1 : La coupe transversale de « scale » d'une pipe [3].

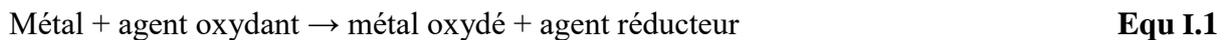
1.2. La corrosion des aciers au carbone en milieu acide

L'acier au carbone est la forme la plus rentable du fer pour les applications à grande échelle (exemple : l'industrie de pétrole et gaz). Il est sensible à la corrosion. Selon une étude fédérale en 2003, le coût de la corrosion pour les pipelines de transport peut atteindre 8,6 milliards chaque année.

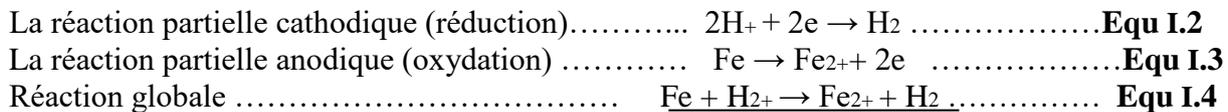
Au Brésil, la préoccupation pour la corrosion par l'acide sulfurique a augmenté dans l'industrie du gaz et pétrole en raison de la politique récente concernant la transformation des gaz H₂S et SO_x produits pendant l'extraction de pétrole et le raffinage dans l'acide sulfurique concentré. Cette politique 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 [4].

1.2.1. Mécanismes réactionnels de la corrosion des aciers au carbone en milieu acide

La corrosion des métaux est due à une réaction d'oxydoréduction irréversible entre le métal et un agent oxydant contenu dans l'environnement. L'oxydation du métal implique la réduction de l'agent oxydant selon la réaction [5] :



1.2.1.1 Réactions partielles



Les réactions partielles anodiques et cathodiques font apparaître explicitement les électrons échangés au cours de la réaction d'oxydo-réduction, contrairement la réaction globale

1.2.1.2 Les oxydants

En corrosion humide, les deux principaux oxydants rencontrés en pratique sont [5] :

- Les protons solvates (H⁺).
- L'oxygène dissous (O₂).

Pourtant, d'autres oxydants peuvent aussi corroder les métaux, tels que :

- Des cations métalliques oxydants: Cu²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Sn⁴⁺;
- des anions oxydants: NO₂⁻, NO₃⁻, CrO₄²⁻, MnO₄⁻, OCl⁻
- des gaz oxydants dissous: O₃, Cl₂, SO₃.

A haut température certaines substances chimiques, normalement inoffensives, deviennent corrosives. Parmi les oxydants responsables de la corrosion sèche, on trouve :

- L'oxygène gazeux,
- La vapeur d'eau,
- L'anhydride carbonique, CO_2 ,
- Les composés du soufre : S_2 , SO_2 , SO_4^{2-}

1.2.2. Diagramme potentiel - pH de fer

Vu l'importance des aciers pour l'ingénieur constructeur, le comportement à la corrosion du fer est particulièrement important. **La figure (I.2)** montre le diagramme potentiel-PH.

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 (I.2)**, 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 [5].

Par exemple, dans le cas du **Fer figure (I.2)**, il apparaît trois domaines distincts [6]. :

A – Région de corrosion : le métal se dissout dans la solution avec formation de sels ou d'hydroxydes (solubles).

B – Passivation : le métal est protégé par un film superficiel qui l'isole mécaniquement de la solution.

C – Région d'immunité : le métal reste à l'état métallique et la corrosion est impossible.

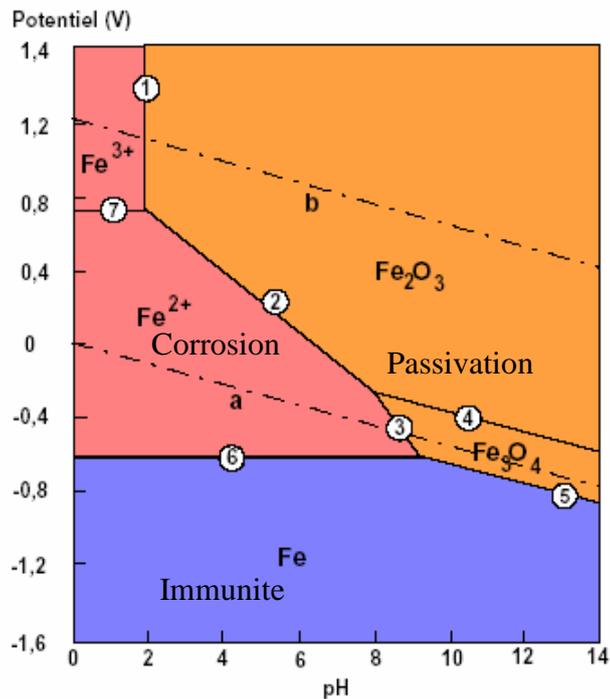


Figure I.2 : Diagramme potentiel-ph de fer ($T=25\text{ C}^\circ$). La concentration des espèces ioniques dissoutes $C_{\text{Fe}^{3+}}$ et $C_{\text{Fe}^{2+}}$ vaut 10^{-6} mol/L [5].

La thermodynamique nous dit seulement si la corrosion est possible et ne dit rien à propos du taux de corrosion. C'est l'objet de la cinétique électrochimique.

1.2.3 Thermodynamique des réactions de corrosion

La thermodynamique est appliquée dans l'étude de la corrosion depuis plusieurs années. Cela se manifeste par l'étude des changements de l'énergie libre (ΔG) qui accompagne les réactions de corrosion. Donc, ΔG est la différence entre l'énergie libre du métal ($G_{c,M}$) et de son produit de corrosion ($G_{c,s}$). Le facteur le plus important de ΔG est son signe et non pas sa grandeur, puisque la corrosion est possible si $\Delta G < 0$ [7].

Soit M un métal en contact avec un solvant polaire tel que l'eau

Cependant, la thermodynamique nous dit seulement si la corrosion est possible et ne dit rien à propos du taux de corrosion (**Figure I.3**).

Les atomes du métal doivent surmonter une barrière d'énergie avant de se corroder, et pratiquement une énergie supplémentaire (ΔG^*) est demandée pour accomplir cette action.

G (Enthalpie libre Chimique molaire)

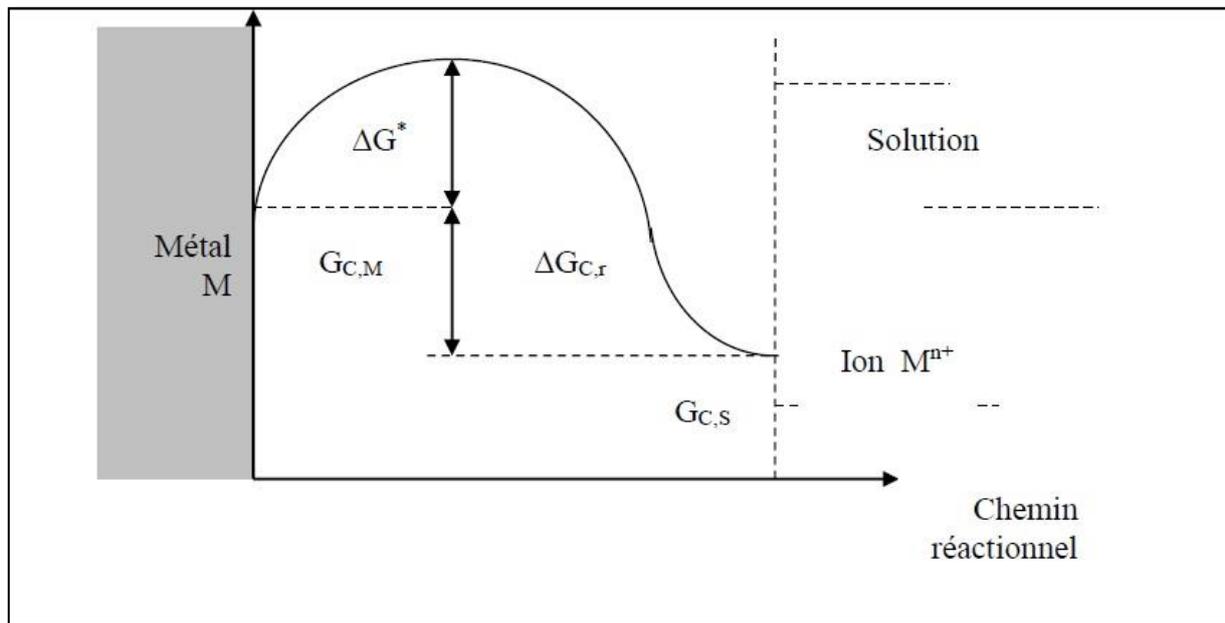


Figure I.3 : Niveaux d'énergie traduisant le passage d'une mole de métal en solution [8].

Toutefois, la présence d'ions positifs au voisinage de l'interface métal-eau ainsi que l'excès d'électrons correspondant à la surface du métal crée très rapidement une barrière de potentiel qui a tendance à inverser le phénomène de passage en solution.



L'équilibre s'établit quand les deux forces ($\Delta G_{c,r}$, WE) s'égalisent ($\Delta G_{c,r} = WE$)(I-1)

Où $\Delta G_{c,r}$: l'enthalpie libre chimique de la réaction de dissolution (énergie produite par la réaction).

WE : l'énergie électrique nécessaire au franchissement de la barrière de potentiel [9].

1.2.3.1 Calcul du potentiel absolu $E_{\text{éq}}$

Nous avons déjà indiqué que le passage des ions M^{n+} en solution est limité dans le temps car pour quitter le métal, ces ions doivent vaincre la répulsion des ions qui se trouvent déjà en solution et l'attraction des électrons en excès qui chargent négativement le métal. Le potentiel pris par le métal par rapport à la solution tend, donc vers une valeur stationnaire = $E_{\text{éq}}$ et $i_0 = i_{\text{anodique}} = i_{\text{cathodique}}$.

On a:

$$\Delta G_{C,r} = W_E \dots \dots \dots (I-1)$$

$\Delta G_{C,r}$: L'enthalpie libre chimique de la réaction de dissolution.
 W_E : L'énergie électrique nécessaire au franchissement de la barrière de potentiel (transport).

$$\Delta G_{C,r} = G_{S,C} - G_{M,C}$$

$G_{M,C}$: L'enthalpie libre chimique d'ion M_{n+} à la surface du métal.
 $G_{S,C}$: L'enthalpie libre chimique d'ion M_{n+} dans la solution

$$G_{S,C} - G_{M,C} = (G_{S,C} - G_{M,C})^0 + RT \ln \frac{[M]}{[M^{n+}]}$$

$$\Delta G_{C,r} = \underbrace{\Delta G_{C,r}^0}_{\text{Standard}} + \underbrace{RT \ln \frac{[M]}{[M^{n+}]}}_{\text{variable}}$$

$[M] = 1$ donc $\Delta G_{C,r} = \Delta G_{C,r}^0 + RT \ln [M^{n+}] \dots \dots \dots (I-2)$

n : Valence du métal

$$W_E = n f E \dots \dots \dots (I-3)$$

n : Valence du métal
 F : la constante de Faraday (F = 96500 coulombs / mole)
 E : potentiel équilibre (V/ENH)

L'égalité des relations (I-2) et (I-3) donne :

$$\Delta G_{C,r}^0 + RT \ln [M^{n+}] = n f E \quad \Rightarrow E = \frac{\Delta G_{C,r}^0}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln [M^{n+}] \quad \Rightarrow E = E^0 + \left[\frac{RT}{nF} \right] \ln [M^{n+}]$$

$$\Rightarrow \boxed{E_{M_{n+}/M} = E^0_{M_{n+}/M} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[oxyd]}{[red]}} \dots \dots \dots (I-4)$$

(I-4) est l'équation de Nernst d'une réaction d'électrode où :

- E : potentiel équilibre (V/ENH)
- E^0 : potentiel standard de l'électrode de métal M (Voir Tableau I-1)
- R : la constante des gaz parfaits (R=8.31 joules. Mole⁻¹. K⁻¹)
- T : la température absolue (K)
- F : la constante de Faraday (F = 96500 coulombs / mole)
- n : Valence du métal

$\frac{[oxyd]}{[red]}$: Rapport des activités des espèces oxydées et des espèces réduites. [9].

1.2.3.2 Echelle des Potentiels standards d'électrodes

Le potentiel standard E^0 est égal au potentiel standard de l'électrode de métal M.C'est la différence entre le métal et l'électrode standard à hydrogène. Par convention $E_H^0 = 0$ Les valeurs E^0 (V) déterminées de cette manière pour différents matériaux constituent l'échelle de Nernst qui classe les métaux selon leur tendance à 25°C (Tableau I.1).

Tableau I.1 : Potentiels standards de réactions d'électrode par rapport à l'électrode standard à hydrogène [10].

métal	Electrode	E^0 (V)
Or	Au / Au ³⁺	+1,45
Platine	Pt / Pt ²⁺	+1,2
Mercure	Hg / Hg ²⁺	+0,854
Argent	Ag / Ag ⁺	+0,7994
Cuivre	Cu / Cu ²⁺	+0,337
Hydrogène	H ₂ / H ⁺	0,0000
Plomb	Pb / Pb ²⁺	-0,126
Etain	Sn / Sn ²⁺	-0,14
Nickel	Ni / Ni ²⁺	-0,23
Cadmium	Cd / Cd ²⁺	-0,402
Fer	Fe / Fe ²⁺	-0,440
Chrome	Cr / Cr ³⁺	-0,71
Zinc	Zn / Zn ²⁺	-0,7628
Aluminium	Al / Al ³⁺	-1,66
Magnésium	Mg / Mg ²⁺	-2,371

On peut déduire de cette échelle que les métaux comme l'or, l'argent ou le cuivre qui présentent des potentiels standard positifs ne seront pas attaqués par l'eau puisqu'ils s'oxydent moins facilement que l'hydrogène. Ce sont des métaux dits "nobles".

Une autre des applications pratiques de ce tableau est la protection d'un métal par un autre, par exemple celle du Fer par le Zinc qui s'effectue industriellement soit par le procédé dit de "galvanisation", soit au moyen d'anodes sacrificielles pour les très grandes surfaces (coques de navires).

1.2.4 Paramètres majeurs agissant sur la corrosion

1.2.4.1 Influence de la température

La température peut affecter sur la corrosion de plusieurs façons. Si la vitesse de corrosion est dirigée complètement par le processus élémentaire de l'oxydation du métal, La vitesse de corrosion augmente de façon exponentielle avec l'augmentation de la température. Cette relation se traduit par l'expression d'Arrhenius [11] :

$$I_{corr} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \dots \dots \dots \text{Equ I-5}$$

Où I_{corr} est la vitesse de corrosion, A est le facteur pré-exponentiel, E_a est l'énergie d'activation, R est la constante universelle des gaz parfaits et T est la température absolue.

L'effet de la température sur la vitesse de corrosion est représenté par la résolution de l'équation (**Equ I-5**) à deux températures et en prenant le rapport de la vitesse de corrosion [4] :

$$\text{Log}\left(\frac{I_{corr2}}{I_{corr1}}\right) = \frac{E_a}{2,303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \dots \dots \dots \text{Equ I-6}$$

Où I_{corr1} et I_{corr2} sont les vitesses de corrosion à deux températures différentes T_1 et T_2 respectivement. Equation (**Equ I-6**) peut être utilisée pour évaluer l'effet d'un changement de température sur la vitesse de corrosion pour ce processus simple de vitesse. Exemples de corrosion qui suivent cette loi de vitesse sont le fer dans l'acide chlorhydrique et le fer dans le sulfate de sodium ($\text{Na}_2 \text{SO}_4$) à un pH égal à 2. Cette situation est la plus courante pour la corrosion dans des conditions acides [11].

1.2.4.2 Influence du pH

En milieu aqueux, la corrosion des aciers au carbone dépend du pH (figure I.4). Aux pH bas, il y a réduction de protons et la corrosion est d'autant plus élevée que le milieu est acide [4].

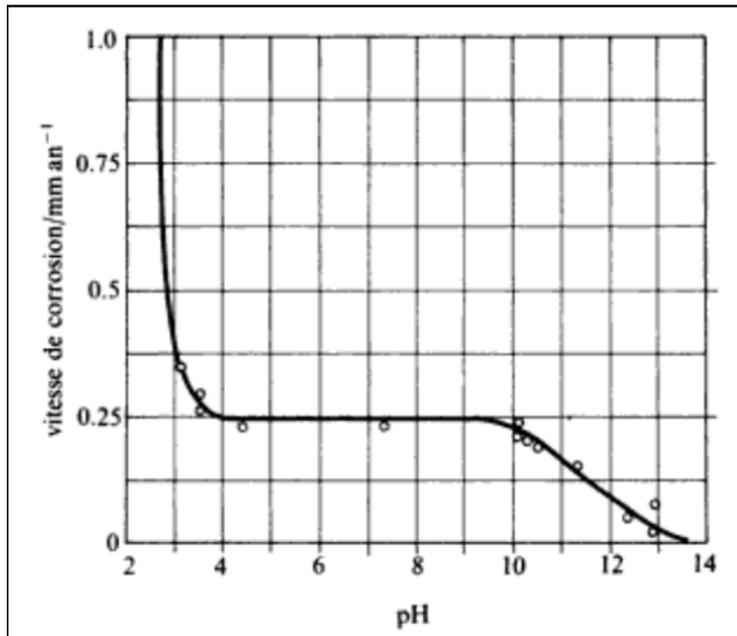


Figure I.4 : Variation de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction de du pH [5].

1.2.4.3 Effet de la microstructure de l'acier au carbone

D'après Dean et Grab [12], la vitesse de corrosion des aciers au carbone en milieux acides dépend fortement de la composition chimique de l'acier, En particulier la teneur en carbone. En conséquence, la réaction d'oxydation anodique du fer (Equ I-1) se produit sur la phase de ferrite, et la réaction de réduction cathodique d'hydrogène (Equ I-2) se produit sur la phase de cémentite (perlite) [13]. Ces réactions expliquent le rôle important de la teneur en carbone sur la vitesse de corrosion de l'acier. La figure I-5 [13] présente la vitesse de corrosion d'un acier au carbone dans un milieu acide sulfurique de concentration 6,5 mol/L en fonction de la teneur en carbone. L'acier contient 0,19% de carbone présente la plus faible vitesse de corrosion. D'après Damon, les raisons de ce résultat expérimental inhabituel ne sont pas claires [14].

La trempe des aciers au carbone (structure martensitique) augmente leur résistance à la corrosion en milieu acide [15].

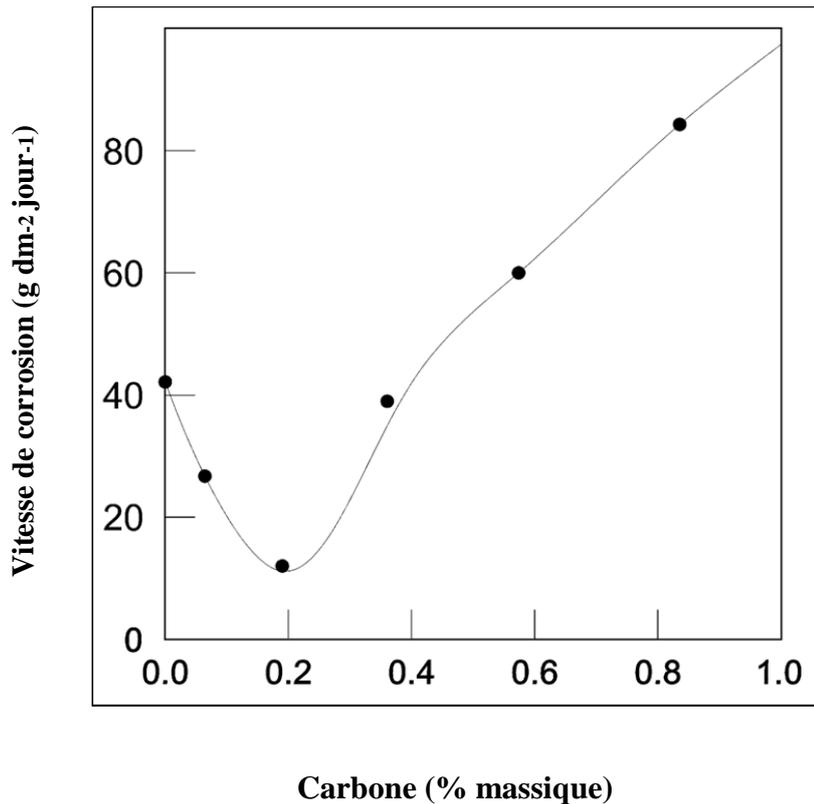


Figure I.5 : Vitesse de corrosion d'un acier au carbone en fonction de la teneur en carbone dans une solution H₂SO₄ de concentration 6.5 mol/L et un temps d'immersion 24 heures [14].

1.2.5 Utilisation de l'acide chlorhydrique dans l'industrie pétrolière

En ce qui concerne le traitement des roches réservoir, l'acide chlorhydrique (HCl) ne réagit qu'avec les carbonates ou les dolomites. Dans le cas de ces réservoirs, il est utilisé généralement à des concentrations de 15% pour des traitements matriciels ou 28% pour des fracturations à l'acide. L'acide chlorhydrique se caractérise par une très bonne vitesse de réaction avec le calcaire et les produits de réaction ne précipitent pas [16].

1.2.6 Procédure de l'acidification du puits de pétrole

L'acidification est une technique visant l'amélioration de la productivité ou l'injectivité des puits d'huile et de gaz.

Dans une stimulation matricielle, des acides sont injectés dans la formation pour éliminer les endommagements aux abords du puits qui réduisent la productivité des puits.

Les fluides de traitement sont injectés à des pressions d'injection inférieures à la pression limite de fracturation de la roche.

L'action des acides, a pour but essentiel de dégager l'endommagement de la formation afin de libérer le passage des fluides à produire, alors les acides ont utilisés pour :

- Dissoudre les particules obturant les pores de la roche réservoir
- Libère les particules insolubles
- Modifier l'état physico-chimique du réservoir et les particules solides (cas d'un gonflement des argiles) [16].



Figure 1.6 : Procédure de l'acidification

1.2.7 Différents types de corrosion pour les aciers au carbone

Différentes formes de corrosion, dépendant de la nature du matériau et des caractéristiques de son environnement, ont pu être identifiées et répertoriées selon leurs principales manifestations visibles [17]:

1.2.7.1 La corrosion généralisée

Cette corrosion se caractérise par une attaque de toute la surface de l'échantillon exposée au milieu [1]. 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 [18].

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 (Fig.I.7) [1].

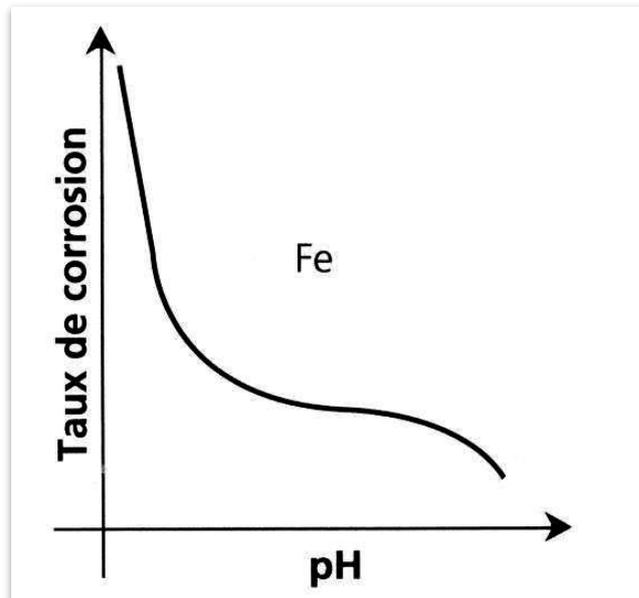


Figure I.7 : Variation du taux de corrosion en fonction du pH [1].

1.2.7.2 La corrosion localisée :

La corrosion localisée est la forme la plus insidieuse. Elle survient sur une partie du métal qui représente un lieu spécifiquement anodique, clairement distingué, dont la surface est très faible devant le reste de la structure métallique qui constitue la zone cathodique (Fig.I.8). En effet, pour une perte de poids minime, ce type de corrosion peut être catastrophique.

La corrosion uniforme peut être réduite ou évitée par un choix convenable du matériau, la modification du milieu ou la protection cathodique [19].

En pratique, la corrosion localisée provient d'une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement. Elle pose souvent plus de problème que la corrosion uniforme [5].

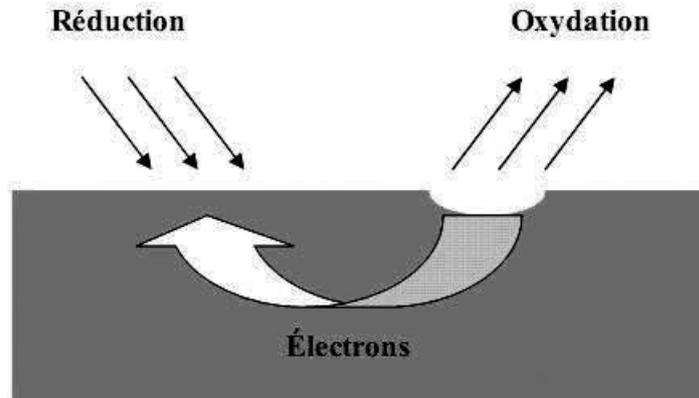


Figure I.8 : Corrosion localisée [19].

On distingue plusieurs types de corrosion localisée que nous pouvons schématiser dans la figure I.9:

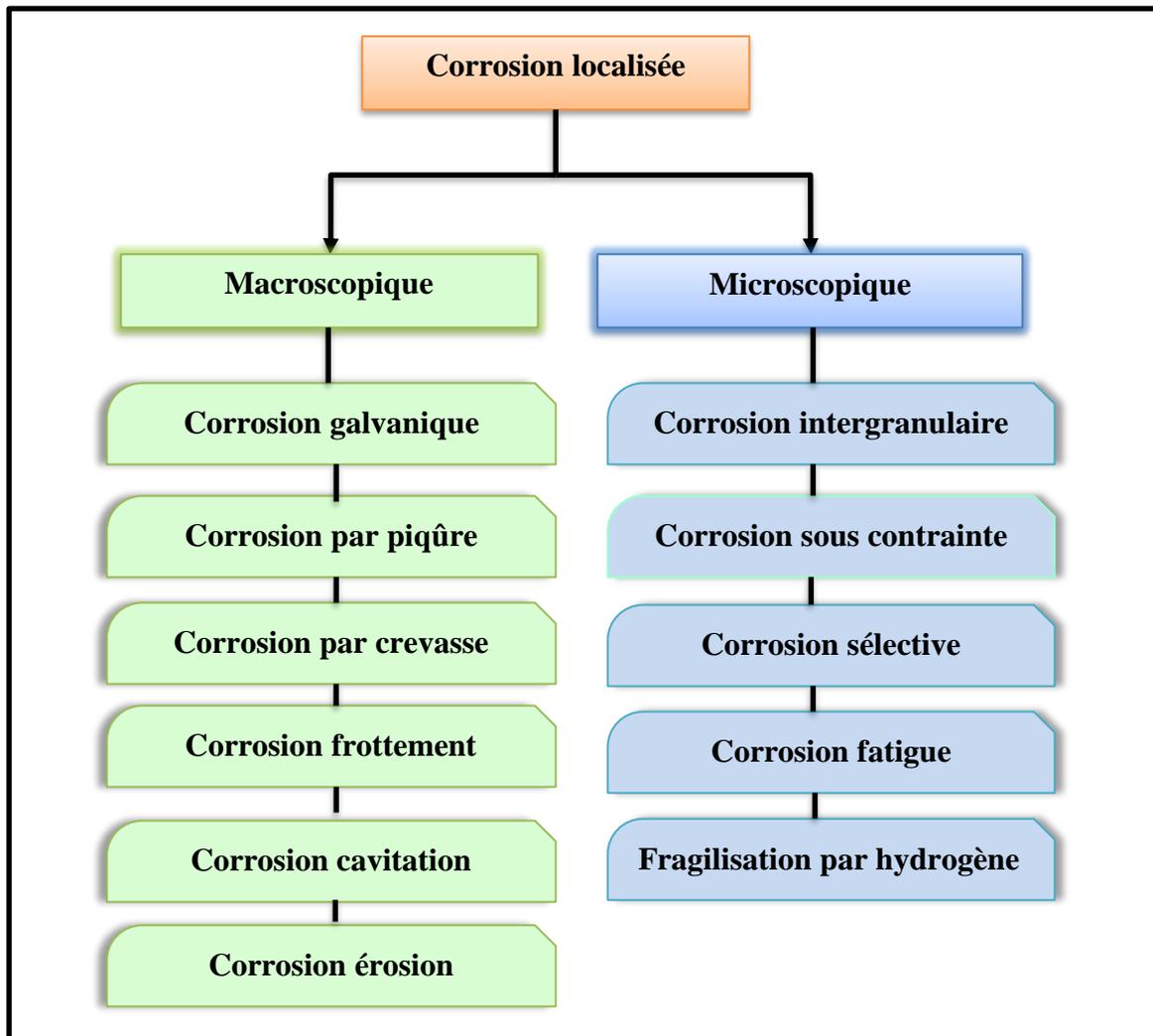


Figure.I.9 : Les différents types de la corrosion localisée [19].

1.2.7.2.1 La corrosion galvanique:

Appelée aussi corrosion bimétallique, est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux différents. La dégradation du métal le moins résistant s'intensifie [5].

L'attaque peut être considérée comme localisée à un endroit précis, mais la forme de l'usure est généralisée (**Fig.I.10**) [1].

Lors d'un couplage entre deux métaux ou alliages différents, il va s'établir un courant électronique entre eux résultant du court-circuit formé. On observe généralement un accroissement de la corrosion de l'alliage le moins noble et diminution ou suppression de la corrosion de l'alliage le plus noble [19].

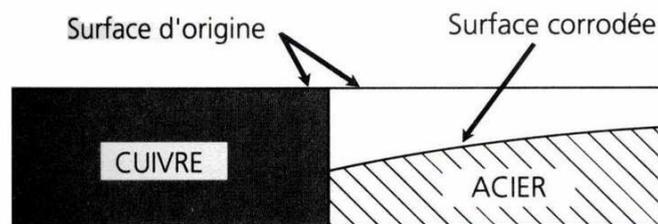


Figure.I.10 : Corrosion galvanique [1].

1.2.7.2.2 Corrosion érosion:

La corrosion érosion est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide (**Fig.I.11**) [5].

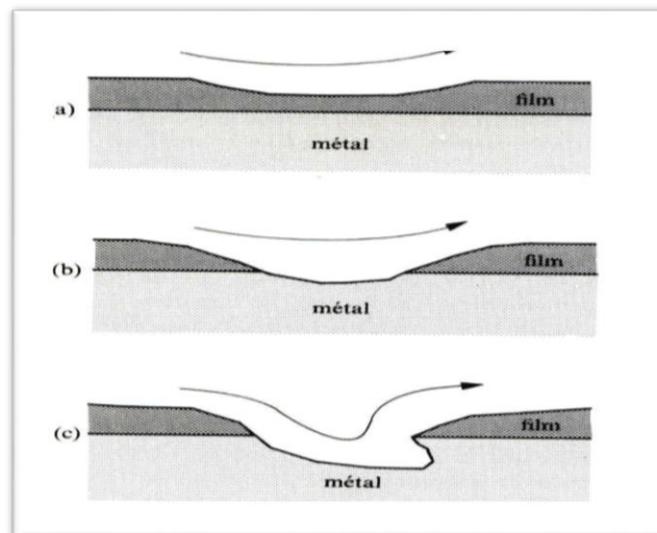


Figure.I.11 : Attaque progressive par corrosion-érosion d'un métal recouvert d'un film de produits de corrosion : (a) érosion du film, (b) corrosion de la surface métallique exposée au milieu, (c) formation d'une figure d'attaque [5].

1.2.7.2.3 La corrosion Caverneuse

Est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique. On observe une attaque sélective de métal dans les fentes et autres endroits peu accessible à l'oxygène [5].

1.2.7.2.4 La corrosion par piqûres (Fig. I.12)

Cette forme de corrosion est particulièrement insidieuse. L'attaque se limite à des piqûres, très localisées et pouvant progresser très rapidement en profondeur, alors que le reste de la surface reste indemne. Les solutions les plus agressives contiennent des chlorures, bromures, hypochlorites. Les iodures et les fluorures sont beaucoup moins actifs. La présence de sulfures et d' H_2S exacerbe les problèmes de corrosion par piqûres en abaissant systématiquement les critères de résistance. La présence d'un cation oxydant (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , ...) permet la formation des piqûres même en absence d'oxygène. Les aciers inoxydables sont particulièrement sensibles à la corrosion par piqûres, mais d'autres métaux comme le fer passif, le chrome, le cobalt, l'aluminium, le cuivre... et leurs alliages y sont aussi sensibles. La corrosion par piqûres produite par certains anions, notamment le chlorure, sur les métaux qui sont protégés par un film d'oxyde mince [11].

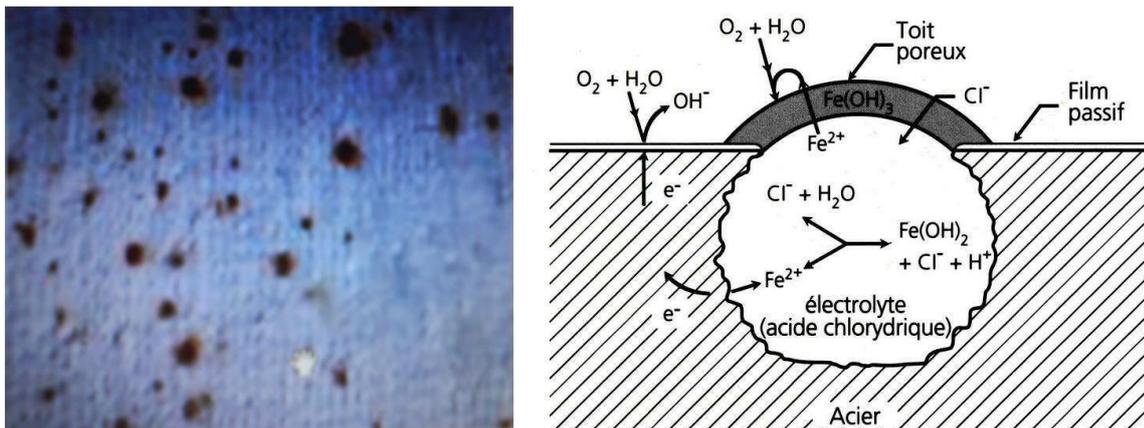


Figure.I.12 : Représentation image et schématique de la piqûre de l'acier [1].

Pour un acier donné et pour un milieu corrosif de composition globale constante, 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". En laboratoire, cette grandeur est déterminée en augmentant progressivement le potentiel métal-solution (à l'aide d'un potentiostat) et en mesurant le potentiel E_p correspondant à une augmentation brusque du courant anodique (apparition d'une piqûre).

1.2.7.2.5 La corrosion frottement:

Lorsque deux surfaces métalliques sont en contact et qu'elles se déplacent l'une par rapport à l'autre, leurs surfaces peuvent se détériorer rapidement et devenir impropres aux mouvements ultérieurs.

Pour que la corrosion par frottement puisse apparaître, il faut simultanément :

- l'existence d'une pression de contact entre les deux métaux;
- la présence de vibrations;
- l'existence d'un glissement entre les deux surfaces;
- la présence d'oxygène.

Il semble que le phénomène soit dû à l'arrachement et à l'oxydation des particules métalliques sous l'effet du frottement et de l'élévation de température qui en résulte. Les conséquences sont : l'augmentation des jeux, le grippage, l'apparition de défauts pouvant provoquer des ruptures de fatigue [18].

1.2.7.2.6 La corrosion intergranulaire:

C'est une attaque sélective aux joints de grains, souvent, il s'agit de phases qui ont précipitées lors d'un traitement thermique. [5].

C'est un type de corrosion particulièrement dangereux car, bien que la quantité de métal attaque soit faible, les caractéristiques mécaniques du métal sont altérées car les fissures ainsi produites affaiblissent le métal. Par exemple ; l'acier inoxydable austénitique sensibilisées à chaud par précipitation du carbure de chrome aux joints des grains (Fig.I.13) [20].



Figure.I.13 : Corrosion inter granulaire

1.2.7.2.7 La corrosion selective:

Est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse [5].

1.2.7.2.8 La corrosion sous contraintes

Les actions simultanées de contraintes et d'un milieu corrosif produisent des fissurations dans un métal. Les fissures sont inter granulaires ou Trans granulaires et se présentent souvent sous forme ramifiée.

Les contraintes ont diverses origines : thermique, écrouissage résiduel, soudage, charge appliquée, produits de corrosion (action de coin). Le minimum de contrainte nécessaire dépend de la température, de la composition de l'alliage et de l'environnement. Ce sont les contraintes de tension qui sont les plus dangereuses.

La vitesse de fissuration est constante au démarrage du phénomène, mais elle s'accélère très rapidement par suite de la diminution de la section (Fig.I.14) [2].



Figure I.14 : La corrosion sous contraintes

1.3 Moyens de protection contre la corrosion [21].

Etant donné que la corrosion résulte de l'action de deux partenaires, le métal ou l'alliage d'une part, la solution d'autre part, il sera possible de lutter contre ces effets par :

- Protection par revêtements ;
- Protection électrochimique ;
- Protection par inhibiteurs de corrosion.

Les moyens utilisés sont nombreux. La figure I.15 indique quels sont ces moyens :

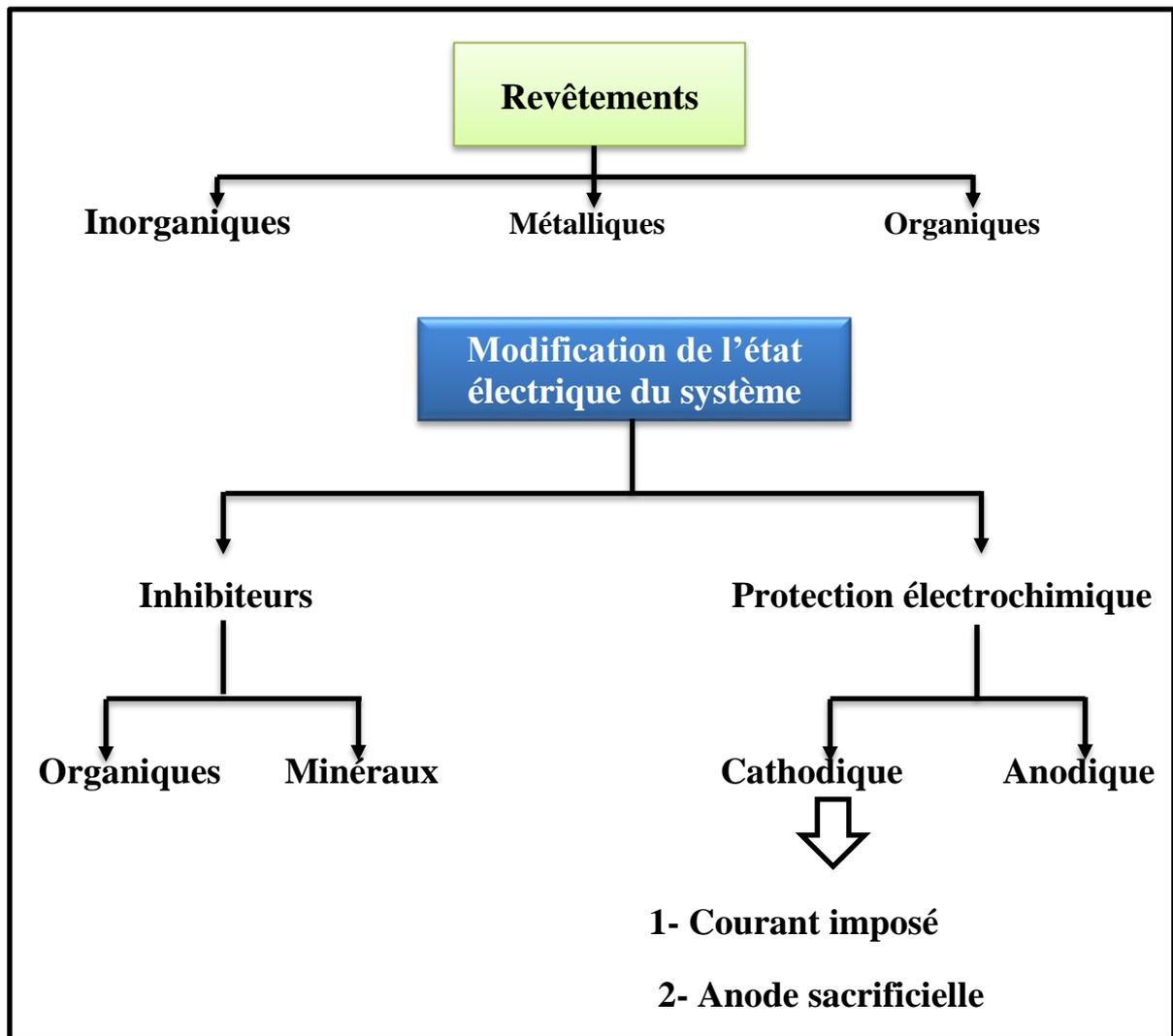


Figure.I.15 : Les moyens de protection contre la corrosion [22].

1.3.3 La protection 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" [23].

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" [24].

1.3.3.1 Différents types des inhibiteurs de corrosion :

Selon leur composition chimique :

1. Inhibiteurs organiques
2. Inhibiteurs inorganiques (minéraux)

1.3.3.1.1 Les inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques sont considérés comme le meilleur choix pour la protection des aciers au carbone en milieux acide.

Les données existantes montrent que les inhibiteurs organiques agissent par adsorption et formation d'un film sur la surface des métaux. L'adsorption des inhibiteurs organiques à la surface du métal peut changer la propriété de résistance à la corrosion des métaux.

Au cours des dernières années, des efforts considérables ont été consacrés pour trouver de nouveaux inhibiteurs de corrosion, efficaces et n'ont aucun impact négatif sur la santé humaine. L'utilisation d'inhibiteurs organiques est l'une des méthodes les plus pratiques. Différents types de composés organiques ont été rapportés en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Des études antérieures ont montré que les composés organiques portant hétéroatomes à forte densité électronique comme le phosphore, le soufre, l'azote et l'oxygène, sont des inhibiteurs efficaces pour la corrosion des métaux.

On peut diviser les inhibiteurs organiques en deux groupes essentiels :

- Les inhibiteurs organiques naturels (nature non toxique).
- Les inhibiteurs organiques synthétiques (Certains d'entre eux sont toxiques) [4].

1.3.3.1.2 Les inhibiteurs inorganiques (minéraux)

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieu alcalins et presque jamais en milieux acide. Les molécules minérales se dissocient en solution et les anions et cations assurent en fait l'inhibition. Les chromates, les molybdates, les silicates, les phosphates sont les plus inhibiteurs minéraux. Maintenant, l'emploi de la plupart de ces produits est règlement car ils créent des problèmes pour l'environnement [25].

1.4 La synergie entre les halogènes et l'inhibiteur de la corrosion l'acier en milieu acide

La plupart des travaux publiés sur la synergie entre les ions halogénures et les inhibiteurs organiques naturels ont conclu que parmi tous les ions halogénures qui améliore l'adsorption des composés naturel d'une manière synergétique, l'ion iodure s'est classé en première place. Selon Jeyaprabha et al. [26], la plus grande influence de l'ion iodure par rapport aux autres ions halogénures peut être attribuée à son grand rayon ionique, à son degré d'hydrophobie élevé et à sa faible électronégativité.

Par exemple, Umoren et al. [27] ont étudié la synergie entre l'ion iodure et l'extrait de fibre de coco. Les techniques de perte de masse et électrochimiques (potentiel de circuit ouvert, polarisation potentiodynamique et spectroscopie d'impédance électrochimique) ont été utilisées pour évaluer l'efficacité inhibitrice de l'extrait à l'éthanol et à l'acétone de fibre de coco en tant qu'inhibiteur de corrosion pour l'acier doux en milieu 0,5M H₂SO₄. Il a été constaté que l'addition de KI améliore de manière synergique la capacité de protection de l'extrait de fibre de coco obtenus à partir des deux systèmes de solvants étudiés où l'efficacité inhibitrice augmente de 58,9 % (0,5 g/L d'extrait à l'éthanol) à 92,1 % (0,5 g/L d'extrait à l'éthanol + 5mM KI) et de 36,8 % (0,5 g/L d'extrait à l'acétone) à 93,4 % (0,5 g/L d'extrait à l'acétone + 5mM KI). L'effet synergique a été confirmé par le paramètre de synergie (S1) qui s'est révélé supérieur à l'unité.

1.5 La gomme arabique :

La gomme arabique produite en Afrique en particulier par l'*Acacia Sénégal* est une espèce spontanée exploitée grâce à ses exsudations qui sont particulièrement important du point de vue commercial et industriel (alimentation, boisson, œnologie, cosmétique, pharmaceutique, etc.) [28]. Le Soudan étant le premier pays exportateur de gomme arabique, suivi par le Tchad, le Nigeria, le Sénégal, le Mali, le Niger et la Mauritanie.



Figure I-16 : Gomme arabique sur une branche d'arbre.

1.6 La gomme arabique comme inhibiteur de corrosion

L'effet inhibiteur de la gomme arabique (0,5 g/L maximum concentration) pour l'acier au carbone en milieu acide sulfurique à 30-60C° a été étudié par Umoren [29] et Umoren et al [30]. La méthode de perte de masse, l'évolution de gaz d'hydrogène et la méthode thermométrique ont été adoptées dans ces deux études. Les principaux résultats sont :

- 1) L'efficacité de l'inhibition de la gomme arabique, pour l'acier au carbone, obtenue par la méthode de perte de masse est égale 21,9%, 25,9%, 32,9%, 37,9% à la température 30, 40, 50, 60 C° respectivement.
- 2) Le type d'adsorption proposé est : l'adsorption chimique.
- 3) L'isotherme d'adsorption est l'isotherme de Temkin.
- 4) L'addition des ions halogénures (Cl^- , Br^- , I^-) augmente l'efficacité de l'inhibition de la gomme arabique.

A partir des premiers résultats, la gomme arabique ne s'est pas avéré efficace pour la corrosion des aciers au carbone en milieu acide.

Chapitre II: 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 la synergie entre la gomme arabique (GA) et l'ion iodure (I^-) en milieu HCl. La méthode d'analyse et caractérisation de surface permettent d'apporter des informations complémentaires aux résultats issus des techniques électroc

2.1. Techniques d'étude

Pour étudier la synergie entre l'inhibiteur (GA) et l'ion iodure (I^-), deux types de méthode ont été retenus :

- Les méthodes électrochimiques permettent tout d'abord de tester le système GA/ I^- comme inhibiteur de corrosion 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

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 :

➤ Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation de l'interface métal-solution sont une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global (transport de matière, adsorption des espèces sur l'électrode...) à l'interface électrochimique. Pour déterminer les courbes de polarisation, on applique, différents potentiels entre l'électrode de travail et une électrode de référence, par le biais d'un protocole de balayage imposant l'incrément. On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre l'électrode de travail et la contre-électrode.

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir : le courant de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation (R_p). Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple. La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation est étroitement liée à la cinétique régissant le processus électrochimique [31], on distingue trois principaux types de cinétique :

- Cinétique de transfert de charge (activation),
- Cinétique mixte de transfert de charge - diffusion,
- Cinétique de diffusion.

Pour déterminer expérimentalement les paramètres électrochimiques à savoir la vitesse de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), le coefficient de droite de Tafel anodique (b_a), et le coefficient de droite de Tafel cathodique (b_c), une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel (figure II. 1).

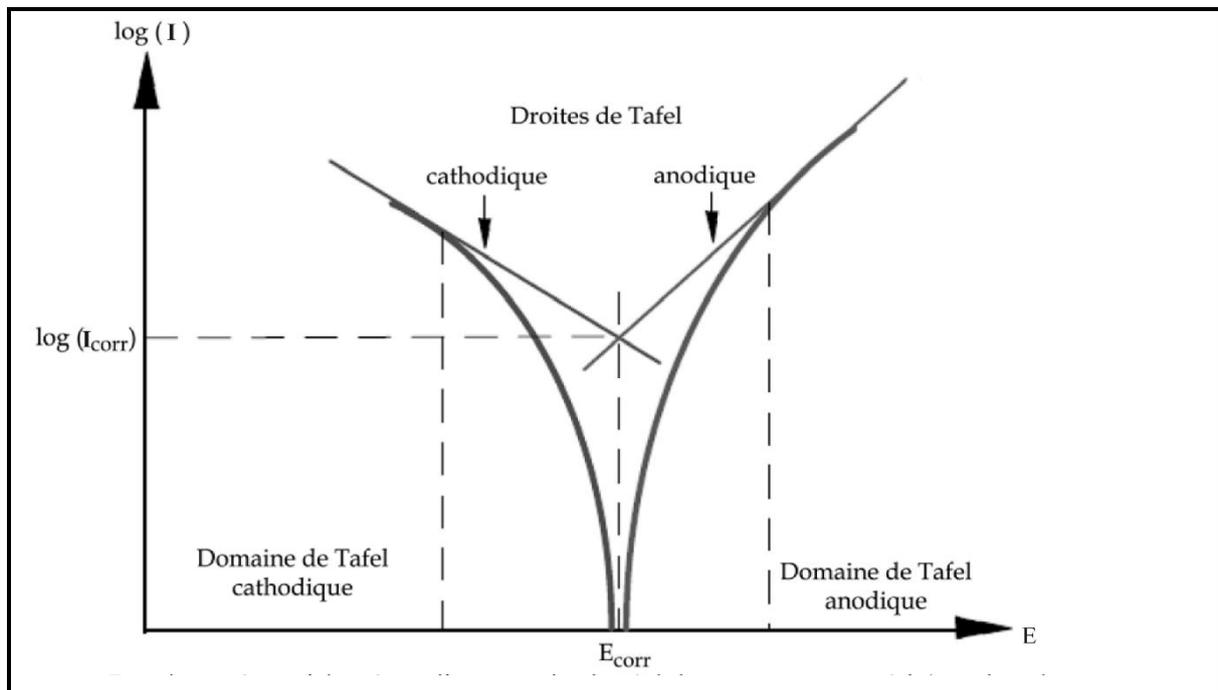


Figure II.1 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

Une autre méthode est largement utilisée pour déterminer la vitesse de corrosion à travers l'équation de Stern–Geary [32] :

Où R_p est la résistance de polarisation ($\Omega \text{ cm}^2$).

$$I_{\text{corr}} = \frac{|b_a| \times |b_c|}{2,3 \times (|b_a| + |b_c|) \times R_p} \quad \text{Eq II-1}$$

Cette méthode stationnaire reste toutefois insuffisante pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (ce qui est le cas lors des processus d'inhibition). L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable.

➤ Mesures de l'impédance

Lorsque les processus électrochimiques sont complexes, le tracé des courbes de polarisation n'est pas un indicateur suffisant du mécanisme réactionnel car il est limité par la mesure de la réaction la plus lente. La technique d'impédance permet d'avancer des circuits électroniques équivalents représentatifs des processus électrochimiques complets aux électrodes. Elle utilise des signaux de faibles amplitudes qui ne perturbent pas les propriétés des électrodes. L'impédance du système est mesurée en fonction de la fréquence du signal appliqué (entre 1 mHz et 100 kHz). Le diagramme de Nyquist obtenu comprend un (ou plusieurs) demi-cercle (s) dont l'écart à l'origine indique la résistance de l'électrolyte R_Ω et l'amplitude indique la résistance de transfert de l'électrode R_t (**Fig II.2**).

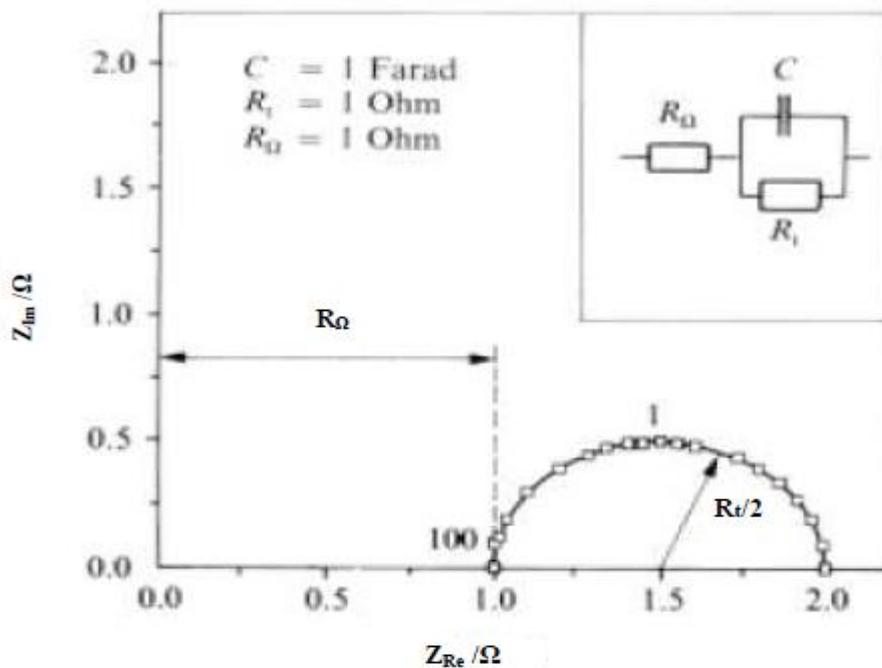


Figure. II.2 : Exemple de diagramme de Nyquist de l'impédance d'un circuit électrique équivalent simple de l'interface électrode/solution [5].

Z_{Re} et Z_{Im} sont la partie réelle et imaginaire de l'impédance Z mesurés expérimentalement, où $Z = Z_{Re} + jZ_{Im}$ (25) Ici $j = -1$. La mesure de l'impédance d'une électrode dont le circuit équivalent correspond à celui de **la figure II.2**, permet de déterminer R_t et R_c , ainsi que la capacité de la double couche C . Pour les systèmes simples, la résistance de polarisation peut également être obtenue par lecture directe sur le diagramme. Plus la résistance de transfert est élevée et plus la vitesse de corrosion du matériau sera faible ; ces diagrammes permettent donc de comparer la dégradation de différents matériaux dans différents électrolytes et d'évaluer les étapes des processus (amorçage de la piqûration, par exemple). Des informations sur les mécanismes de corrosion mis en jeu peuvent donc être obtenues d'après la forme du diagramme de Nyquist, mais le processus réactionnel reste difficile à déduire [33].

La **figure II.3** présente le diagramme de Nyquist de la couche de produit de corrosion de l'acier X70.

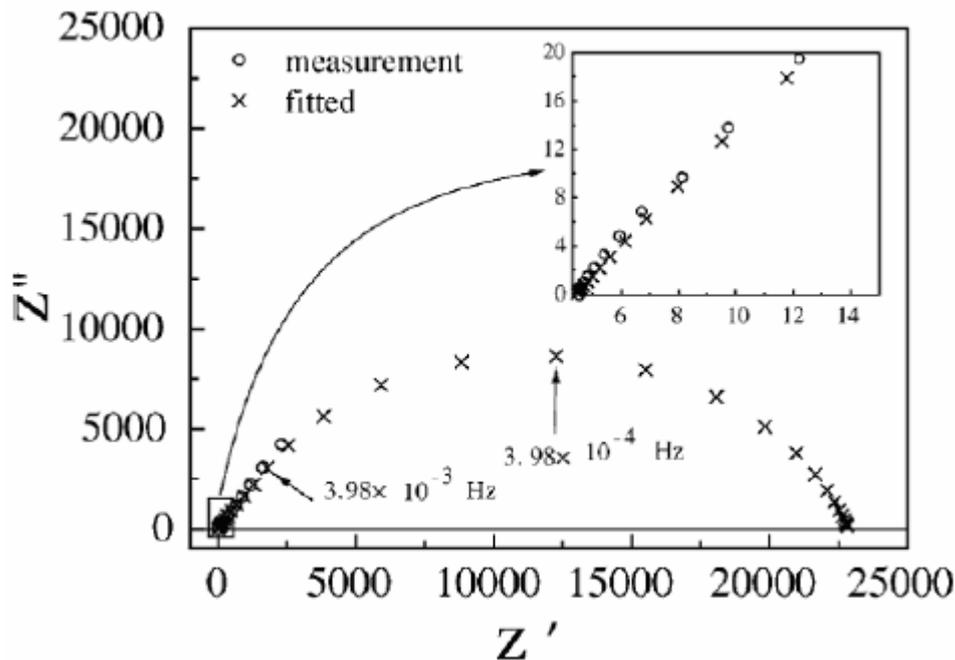


Figure II.3: Spectre de l'impédance de la couche de produit de corrosion de l'acier N80 [34]

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. 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 [35].

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 II.1**.

La norme API (American Petroleum Institute) est conçue pour être admissible à l'industrie de pétrole selon les exigences de la législation et de l'environnement. L'acier API 5L X70 est désigné par sa limite élastique (70).

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

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 (acier API 5L X70) destinées à l'analyse électrochimique ont été coupés sous forme carré de dimension 3×3×1 cm.

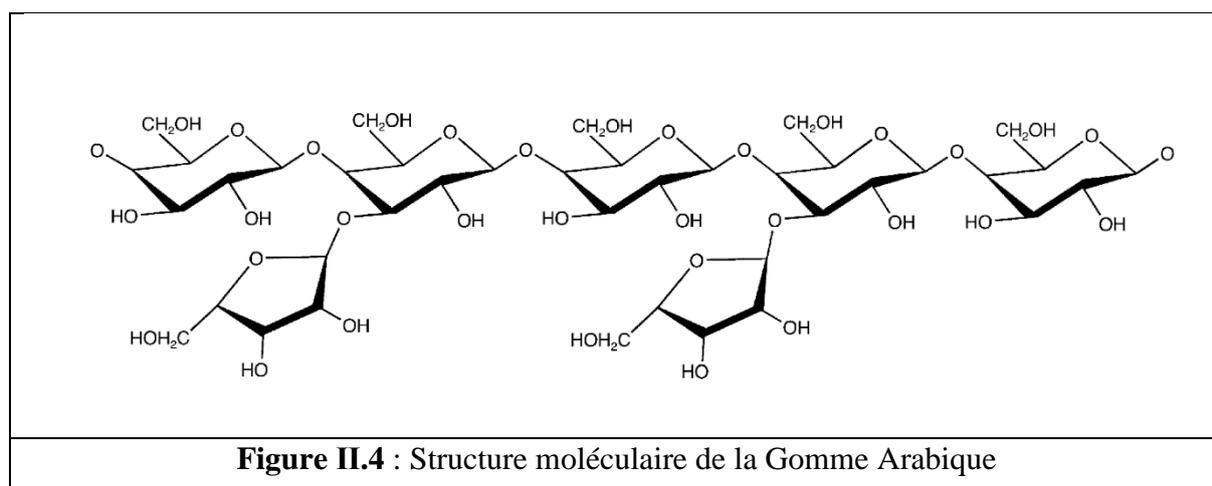
Les échantillons ont été montés dans la cellule électrochimique (**Gamry paracell**) et la surface de chaque électrode exposée à l'électrolyte est 2,85 cm². Pour les différentes analyses électrochimiques et examens de la surface, chaque échantillon a été poli aux papiers abrasifs P120, P180, P340, P600 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. Les solutions agressives de HCl ont été préparées par dilution de l'acide HCl 36 % avec de l'eau distillée.

2.2.3. Inhibiteur de corrosion

Dans ce travail on a adopté un inhibiteur naturel à savoir la Gomme Arabique (**Figure II.2**).



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. Les mesures électrochimiques ont été effectuées en utilisant Potentiostat-Galvanostat-ZRA Gamry Référence 3000 avec un logiciel opérationnel Gamry Instruments Framework (version 7.05).

Une cellule électrochimique (**Gamry Paracell**) à trois électrodes a été utilisée, une électrode de travail (API 5L X70), une électrode de référence **Ag/AgCl** (le potentiel de l'électrode **Ag/AgCl** est le même que le potentiel de l'électrode au calomel saturé qui égale 240 mV vs ENH) et une contre-électrode inerte chimiquement en graphite. L'électrode de travail est reliée par un fil de cuivre à l'arrière et installée dans la cellule où la surface qui est en contact avec l'électrolyte égale à 2,85 cm². Toutes les expériences ont été effectuées dans des solutions aérées sans agitation. Le temps d'immersion des échantillons avant les tests électrochimiques est égal à 60 minutes pour atteindre un stable potentiel de circuit ouvert. Les analyses des expériences électrochimiques ont été effectuée en utilisant Echem Analyst (un logiciel commercial développé par Gamry).

2.2.4.1. Diagrammes d'impédances électrochimiques

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) a été réalisée au potentiel en circuit ouvert dans la gamme de fréquences de 20 kHz à 50 mHz avec une amplitude de 10 mV. Le calcul de l'efficacité inhibitrice η_{SIE} est basé sur l'utilisation de l'équation (**Equ II.2**).S

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

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

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

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 II.3**).

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

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

2.2.5. Techniques d'analyses de surface

2.2.5.1. Microscope électronique à balayage (MEB)

Afin d'examiner les changements de morphologie de surface de l'acier API5L X70, les échantillons ont été immergés dans une solution d'acide HCl 0,5 M contenant la concentration optimale de l'inhibiteur (la Gomme arabique). Après 72 heures d'immersion, les échantillons ont été retirés et séchés. Un microscope électronique à balayage, TESCAN VEGA3, du laboratoire LPCMA de l'université de Biskra, a été utilisé pour l'étude MEB-EDX.

Chapitre III: Résultats et discussion

Cette partie consiste à étudier l'effet synergique des ions iodures et l'inhibiteur (GA) contre la corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu acide 0,5M HCl, où on a utilisé différentes techniques électrochimiques pour déterminer la vitesse de corrosion, le potentiel de corrosion, l'isotherme d'adsorption et l'énergie standard d'adsorption. La méthode d'analyse de surface (MEB-EDX) a été utilisée pour évaluer le pouvoir protecteur de système KI/GA sur la surface de l'acier.

3.1. Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu HCl par la GA

Toutes les expériences électrochimiques de l'acier API 5L X70 sont effectuées en milieu acide Chlorhydrique 0,5M, après 30 minutes d'immersion à 30°C.

3.1.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier API 5L X70 en milieu HCl en présence de la GA

Les diagrammes de SIE obtenus pour l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl à 20°C en absence en présence de différentes concentrations de GA sont présentés sur la (**figure III.1**).

Les valeurs des paramètres électrochimiques pour les différentes concentrations de l'inhibiteur GA obtenus par SIE pour la corrosion de l'acier de pipeline API 5L X70 en milieu 0.5M HCl sont réunies dans le **tableau III.1**

L'analyse de ces résultats révèle que :

- Les diamètres des demi-boucles capacitatives augmentent avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur GA, indiquant que l'efficacité inhibitrice est affectée par l'augmentation des concentrations de la GA en milieu 0,5M HCl.

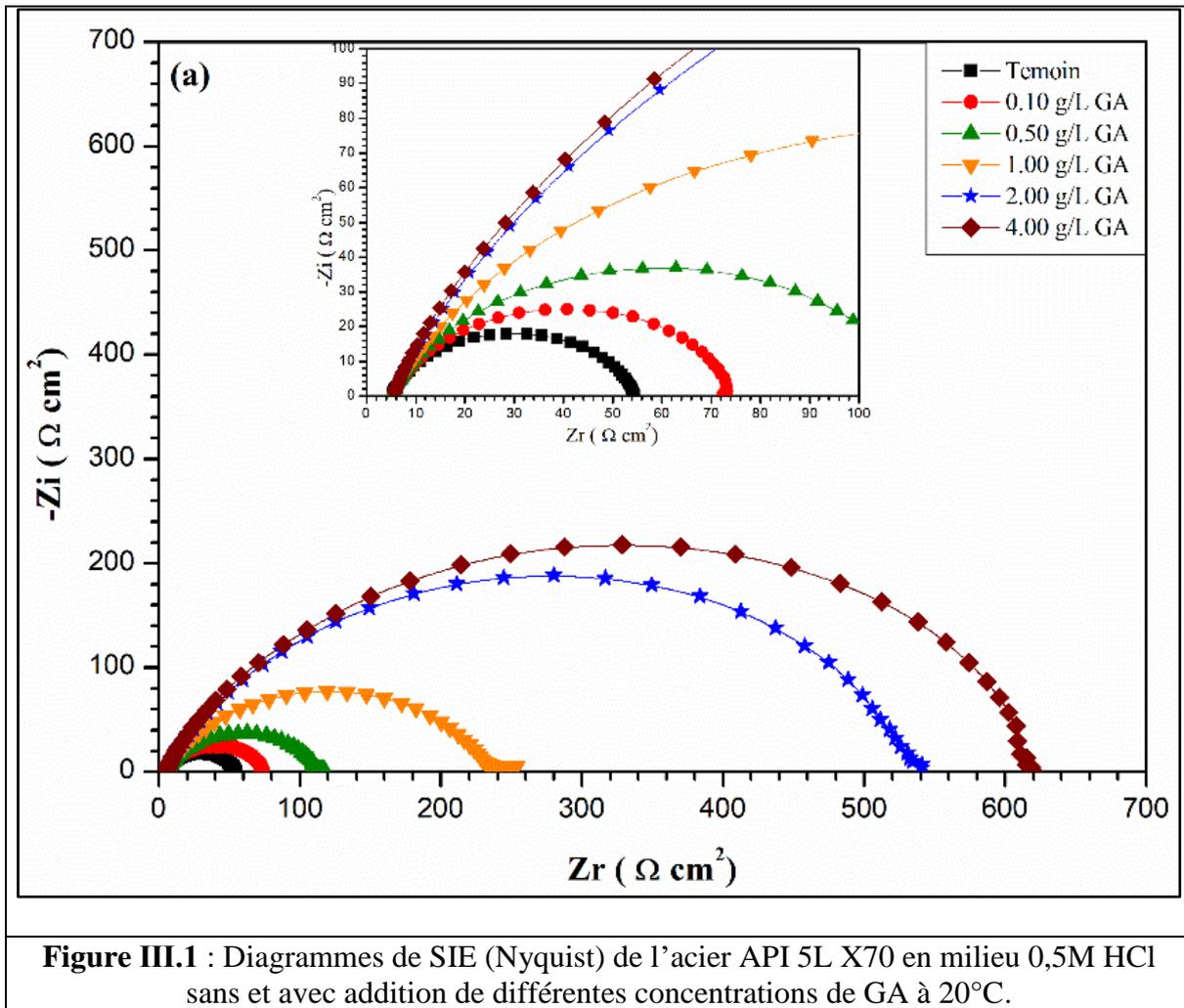


Tableau :III.1: Paramètres d'impédance électrochimique de l'acier de pipeline API 5L X70 en milieu 0.5M HCl avant et après addition de différentes concentrations de l'inhibiteur GA à 20°C.

GA (g/L)	R _t (Ω cm ²)	C _{dl} (μF cm ⁻²)	η _{EIS} %
Témoïn	49,46	75,93	/
0,10 g/L	68,98	71,94	28
0,50 g/L	108,70	67,58	54
1,00 g/L	231,00	60,18	79
2,00 g/L	536,00	44,49	91
4,00 g/L	621,40	36,35	92

- L'augmentation de la concentration de l'inhibiteur entraîne également une augmentation de la résistance de transfert de charges (de $49,46 \Omega \text{ cm}^2$ à $621,40 \Omega \text{ cm}^2$) et une diminution de la capacité de la double couche (de $75,93 \mu\text{F cm}^{-2}$ à $36,35 \mu\text{F cm}^{-2}$). Cette diminution est associée à l'adsorption croissante de la GA à la surface de l'acier API 5L X70.
- L'efficacité inhibitrice ($\eta_{\text{EIS}} \%$), augmente avec l'accroissement de la concentration de l'inhibiteur. Il convient de noter que lorsque la concentration de la GA est supérieur de 2 g/L en milieu 0,5M HCl, la valeur de l'efficacité inhibitrice a atteint certaine valeur (91%) et ne change pas de façon marquée.

3.1.2. La polarisation potentiodynamique en milieu HCl en présence de GA

La figure. III.2 rassemble les courbes de la polarisation potentiodynamique de l'acier de pipeline API 5L X70 en milieu 0,5M HCl à 20 °C avant et après addition de différentes concentrations de GA. L'ajout de la GA dans le milieu induit une diminution des courants partiels cathodiques et anodiques. Les valeurs associées aux paramètres électrochimiques déterminées par ces courbes sont données dans le tableau. III.2.

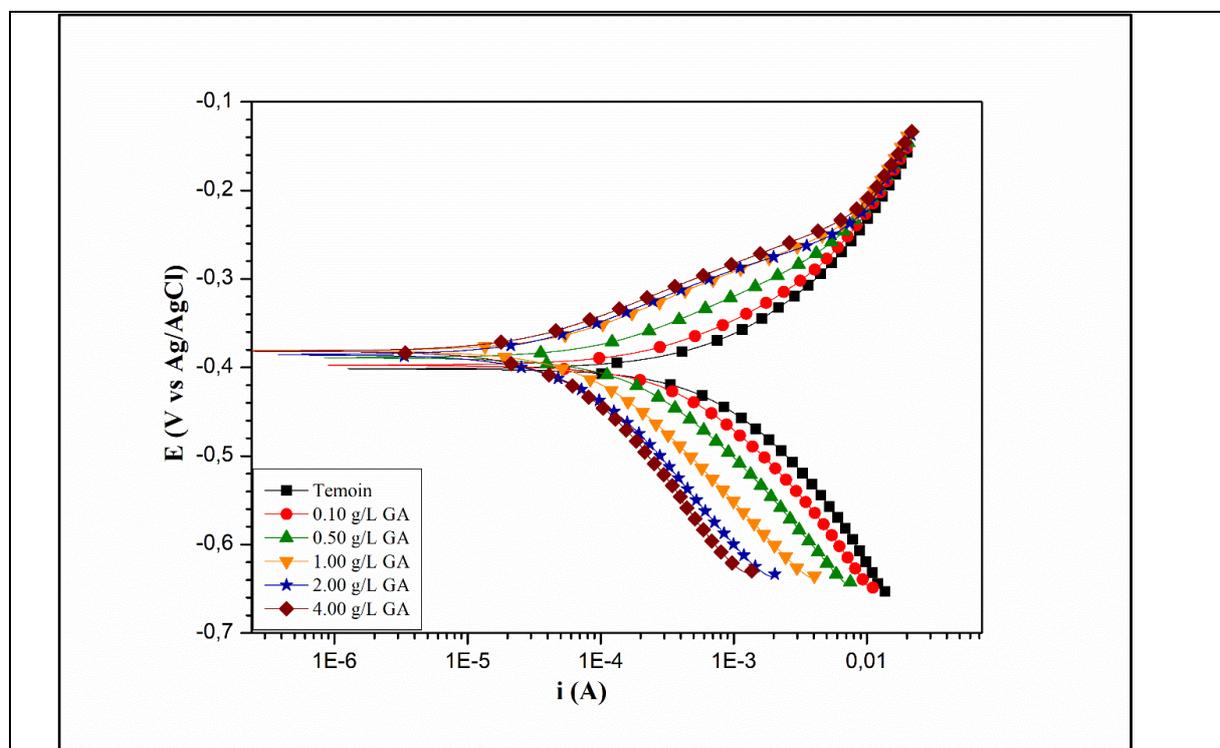


Figure III.2: Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl en absence et en présence de différentes concentrations de la GA à 20 °C

Tableau III.2 : Paramètres électrochimiques de la polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl avant et après addition de différentes concentrations de l'inhibiteur GA à 20 °C.

GA (g/L)	E_{corr}	I_{corr}	$-b_c$	b_a	η_{pol}
	(mV)	(μ A)	(mV dec ⁻¹)	(mV dec ⁻¹)	%
Témoin	-401,40	339,52	106,30	84,60	-
0,1 g/L	-398,45	267,37	126,80	89,00	21,25
0,5 g/L	-390,05	165,18	143,20	85,60	51,35
1,0 g/L	-380,80	74,34	149,80	78,40	78,10
2,0 g/L	-387,09	34,34	111,40	63,60	89,89
4,0 g/L	-382,12	30,48	120,8	64,3	91,02

D'après la figure.III.2 et le tableau.III.2 Nous remarquons qu'en présence d'inhibiteur :

- ❖ Les droites de Tafel cathodiques (b_c) sont parallèles, indiquant que l'addition de la GA 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 [36]. Aussi, les valeurs approximativement constantes des coefficients de droites de Tafel anodiques (b_a) indique que la GA ne change pas le mécanisme de dissolution de l'acier [37].
- Les valeurs des deux courants partiels anodiques et cathodiques sont diminuées avec l'augmentation de la concentration de GA, 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 Gomme Arabique.
- Les valeurs du potentiel de corrosion sont très légèrement déplacées. En général, si le déplacement de E_{corr} est supérieur à 85 mV par rapport à E_{corr} en solution non inhibée, le type d'inhibiteur peut être considéré comme anodique ou cathodique. Dans notre étude, le maximum déplacement est 19 mV en milieu HCl, ce qui indique que la GA agit comme un inhibiteur mixte en milieu HCl.
- L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur et atteint 89,89 % en présence de 2g/L de GA. Les valeurs obtenues sont proches de celles déterminées par la spectroscopie d'impédance électrochimique.

3.2. Étude de l'inhibition d'acier API 5L X70 contre la corrosion en milieu HCl par le système KI/GA

Toutes les expériences électrochimiques de l'acier API 5L X70 sont effectuées en milieu acide 0,5M HCl contenant 3 mm KI plus différentes concentrations de GA, après 30 minutes d'immersion à 20°C.

3.2.1. La spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier API 5L X70 en milieu HCl pour le système KI/GA

La **figure III.3** présente les diagrammes de SIE de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl contenant 3 mM KI avec 0,1, 0,5 et 1 g/L GA. Les valeurs associées aux paramètres électrochimiques déterminées par les diagrammes de SIE sont présentées dans le **tableau III.3**. Les spectres ont la même allure quel que soit la concentration de GA. Ils sont constitués d'une seule boucle capacitive. Le diamètre des demi-cercles augmente avec l'augmentation de la concentration de la GA conduisant à la croissance de l'efficacité inhibitrice de 85% à 95% aux concentrations de GA égale à 0,1 et 1 g/L respectivement, ce qui indique une grande adsorption de l'inhibiteur (GA) grâce aux ions iodures. L'augmentation de R_t de 49 à 898 $\Omega \text{ cm}^2$ et la diminution de C_{dl} de 75 à 25 $\mu\text{F cm}^{-2}$ confirment l'augmentation de l'adsorption de GA en présence des ions iodures.

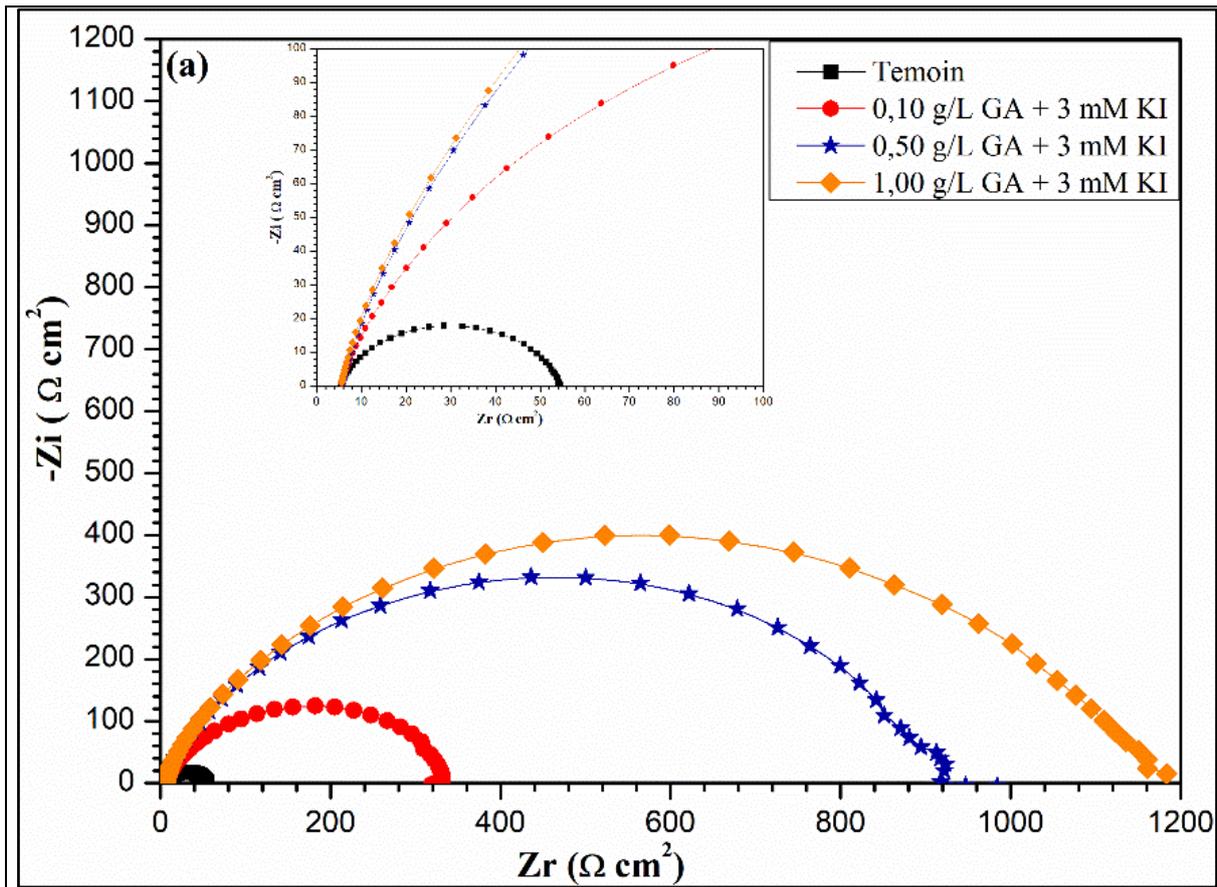


Figure III.3: Diagrammes de SIE (Nyquist) de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl sans et avec l'addition de différentes concentrations de GA et 3mm KI à 20°C.

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

0,5M HCl + 3mm KI			
GA (g/L)	R_t ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_{dl} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	η_{EIS} %
Témoins	49,46	75,93	/
2,00 g/L	536,00	44,49	91
0,10 g/L	331,70	34,26	85
0,50 g/L	903,50	28,78	95
1,00 g/L	898,00	25,45	95

Une simple comparaison révèle qu'on peut obtenir une efficacité inhibitrice de 95%, plus grande que 92% à 2g/L GA, par seulement 0,5 g/L GA et 3 mm KI. **La figure III.3** présente les diagrammes de SIE de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5 M HCl, en présence de GA ou KI/GA. Il est clair que le diamètre de la demi-cercle augmente en présence de la concentration optimale de GA (2g/L), où la résistance de transfert de charge augmente de 49 $\Omega \text{ cm}^2$ à 536 $\Omega \text{ cm}^2$ avec un taux d'inhibition égal à 91%, et après l'addition seulement de 0,5 de GA à 3 mm KI en milieu 0,5 M HCl, R_t augmente de 49 $\Omega \text{ cm}^2$ à 903 $\Omega \text{ cm}^2$ avec un taux d'inhibition de 95%.

Ces résultats indiquent qu'une forte quantité de GA a été adsorbée à la surface de l'acier en présence de KI. Pour évaluer la synergie entre GA et KI, on a calculé le paramètre de synergie S_1 à partir des résultats de SIE. La valeur de 1,4 de S_1 confirme que la Gomme Arabique est adsorbé à la surface de l'acier API 5L X70 à l'aide des ions iodures d'une manière synergique.

3.2.2. La polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu HCl pour le système KI/GA

La figure III.4 présente les courbes de la polarisation potentiodynamique de l'acier de pipeline API 5L X70 en milieu 0,5M HCl à 20 °C pour le système KI/GA. Les valeurs associées aux paramètres électrochimiques déterminées par ces courbes sont présentées dans **le tableau III.4**.

Tableau III.4 : Paramètres électrochimiques de la polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl sans et avec l'addition de différentes concentrations de GA et 3mm KI à 20°C

0,5M HCl + 3mm KI					
GA (g/L)	E_{corr}	I_{corr}	-bc	ba	η_{pol}
	(mV)	(μA)	(mV dec ⁻¹)	(mV dec ⁻¹)	%
Témoin	-401,40	339,52	106,30	84,60	-
0,10 g/L	-384,90	58,08	114,90	58,40	83
0,50 g/L	-369,02	22,06	124,50	50,20	94
1,00 g/L	-365,24	21,18	124,60	47,70	95

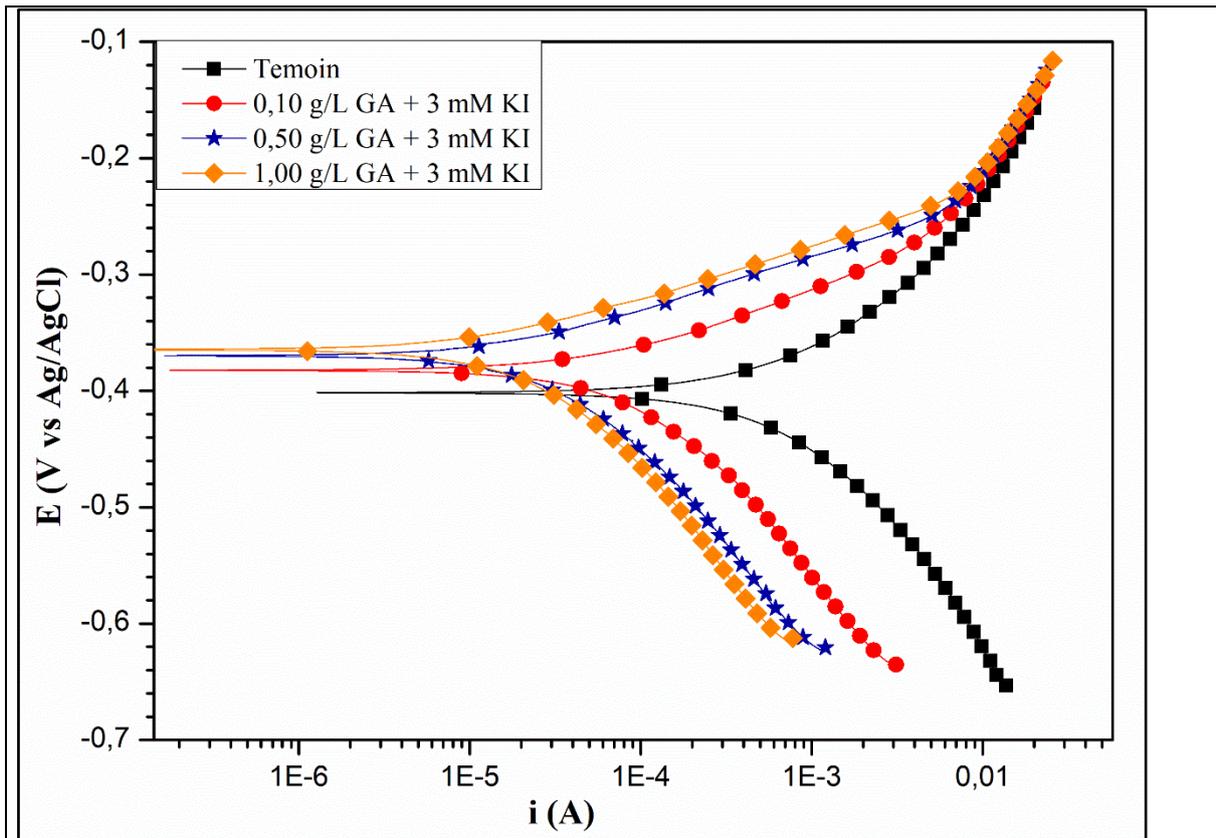


Figure III.4: Courbes de la polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl sans et avec l'addition de différentes concentrations de GA et 3Mm KI à 20°C

L'addition de différente concentration de GA dans le milieu contenant 3 mm KI a entraîné une diminution des courants partiels cathodiques et anodiques, et par conséquent, la diminution de la vitesse de corrosion I_{corr} a diminué de 339 μA à 21 μA . Les valeurs de E_{ba} et E_{bc} ne sont pas changées avec l'addition de différentes concentrations de GA, indiquant que le mécanisme de la réaction partielle de réduction et la réaction partielle d'oxydation ne changent pas avec l'augmentation de la concentration de GA. Le 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 synergie entre les ions iodures et la GA. Les valeurs du potentiel de corrosion sont très légèrement déplacées. Le déplacement maximum est 36 mV, ce qui indique que KI/GA agit comme un inhibiteur mixte en milieu HCl.

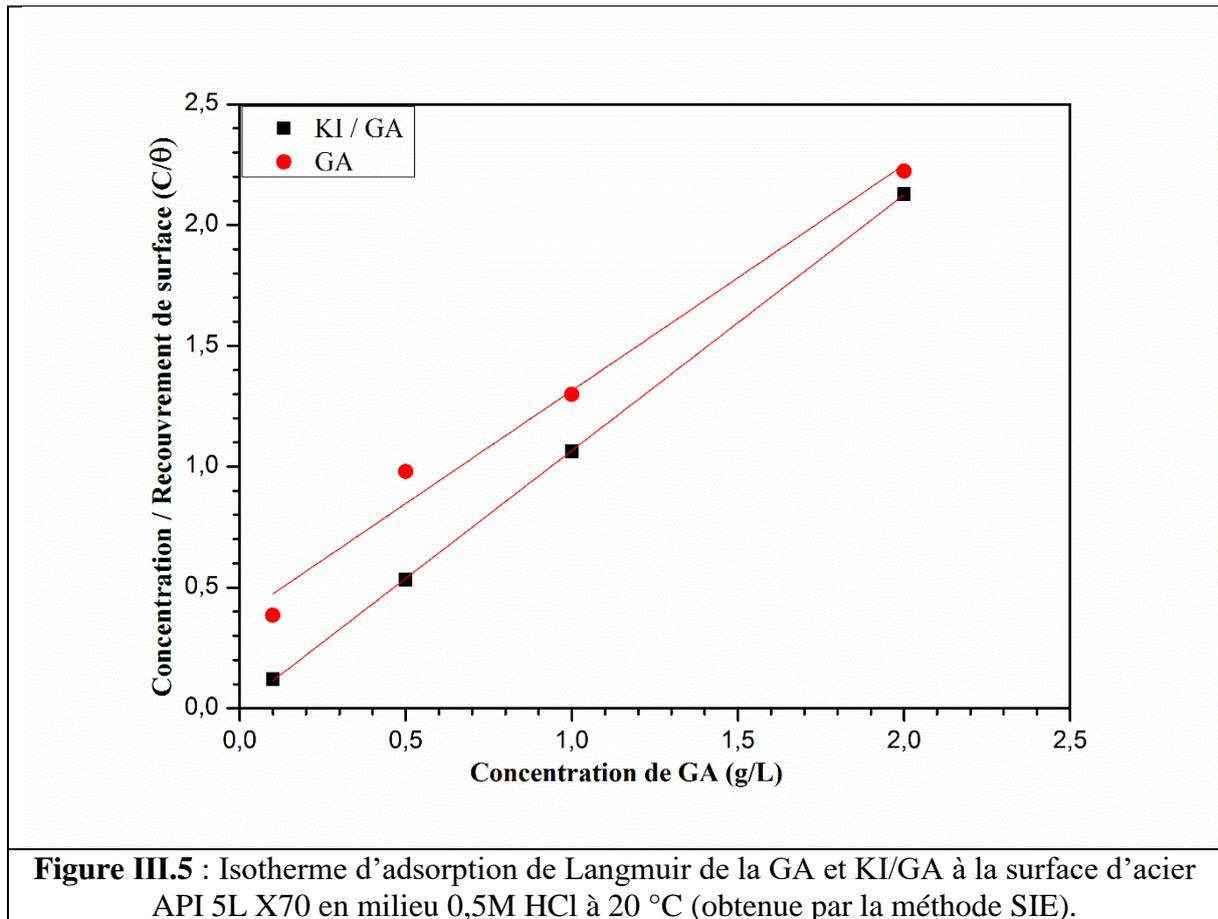
3.2.3. Isotherme d'adsorption et l'Energie libre standard d'adsorption de l'acier API 5L X70 en milieu HCl pour GA et KI/GA

Les valeurs du taux de recouvrement (θ) pour différentes concentrations de l'inhibiteur GA et KI/GA obtenues par la méthode SIE en milieu 0,5M 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 GA et KI/GA. Dans la présente étude, l'isotherme d'adsorption de Langmuir a été trouvée pour donner la meilleure description du comportement d'adsorption de GA et KI/GA en milieu 0,5M 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 pour GA et KI/GA. Ceci montre que l'adsorption de l'inhibiteur GA et KI/GA à 20 °C sur la surface de l'acier en milieu 0,5M HCl obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir (**Figure III.5**).

Le tableau III.5 : regroupe les valeurs des paramètres d'adsorption de l'inhibiteur GA et KI/GA en milieu 0,5M HCl à 20 °C.

Tableau III.5 : Paramètres de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de la GA et KI/GA à la surface d'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl à 20 °C (obtenue par la méthode SIE)

Milieu	Mode d'isotherme	Coefficient de corrélation linéaire	K_{ads} (L/g)	ΔG°_{ads} (Kj/mol)
GA	Langmuir	0,92795	2,58	-19,48
KI/GA	Langmuir	0,99998	116,95	-28,92



Dans cette étude, la valeur de ΔG°_{ads} a été égale à -19,48 kJ/mol pour GA et -28,92 pour KI/GA, ce qui indique que l'adsorption de la GA à la surface d'acier API 5L X70 est une adsorption physique tandis que, probablement adsorption physique et chimique pour le système KI/GA. La grande valeur de K_{ads} pour le système KI/GA par rapport celle de GA confirme que l'adsorption de GA augmente en présence de KI.

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

Les observations au MEB effectuées après 72h d'immersion, pour GA et KI/GA sont présentées sur la **figure III.6**. Les produits de corrosion du système KI/GA présentent un motif d'aspect similaire à celui observé sur les échantillons immergés en milieu contenant GA. Ce motif d'aspect se caractérise, par rapport aux échantillons immergés en milieu HCl, par une

surface intacte. **La figure III.6** présente aussi les spectres EDX réalisés sur la surface de l'acier API 5L X70 après 72 heures d'immersion dans le system KI/GA et dans un milieu contenant GA, 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%, 87% et 91 % et pour les pics d'oxygène le pourcentage atomique a été 3,5%, 8,7% et 6% pour l'échantillon témoin, l'acier en milieu 2g/L GA et en milieu 0,5 GA + 3 mm KI respectivement (**Tableau III.6**). Ce résultat montre qu'une petite quantité de GA (0,5 g/L) en présence d'ions iodures à la même inhibition de l'acier API 5L X70 en milieu HCl pour 2g/L GA.

Les photomicrographies MEB (**figure III.7**), 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 GA ou KI/GA, aucune attaque sur la surface d'acier n'a été observé.

Tableau III.6 : Pourcentages atomiques des différents éléments issus de l'analyse EDX de la surface de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl en absence et en présence de la GA et KI/GA.

Eléments	% atom de X70	% atom X70+HCl	% atom X70+HCl+GA	% atom X70+HCl+KI/GA
Fe	96,47	49,28	87,22	91,04
O	3,53	45,02	8,71	6,07
Cl	-	5,70	4,07	2,67
I	-	-		0,22

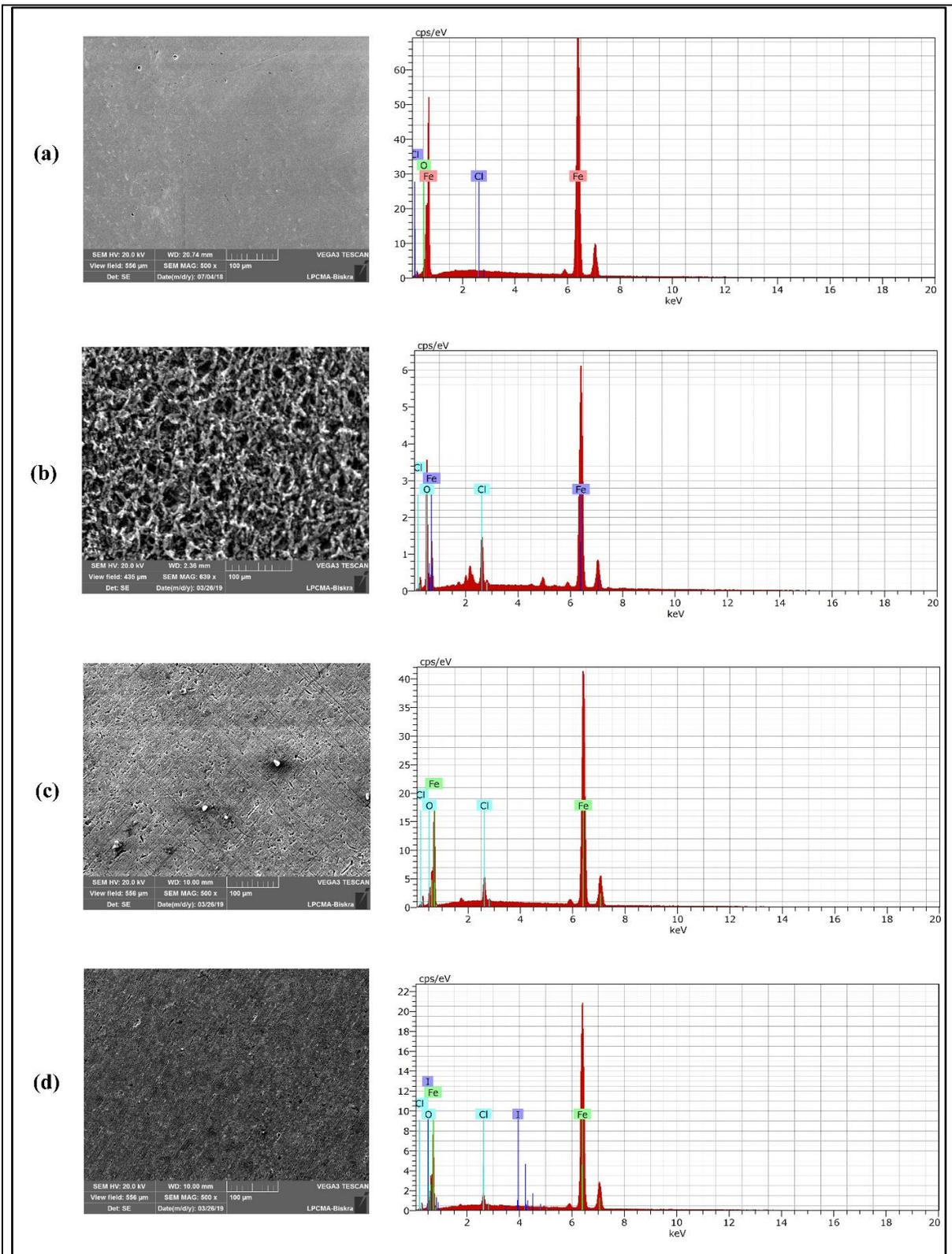


Figure III.6 : MEB-EDX de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl à 20 °C (a) l'acier avant immersion, (b) l'acier après 72h d'immersion, (c) l'acier après 72h immersion en présence 2g/L GA et (d) l'acier après 72h immersion en présence 0,5g/L GA + 3mM KI

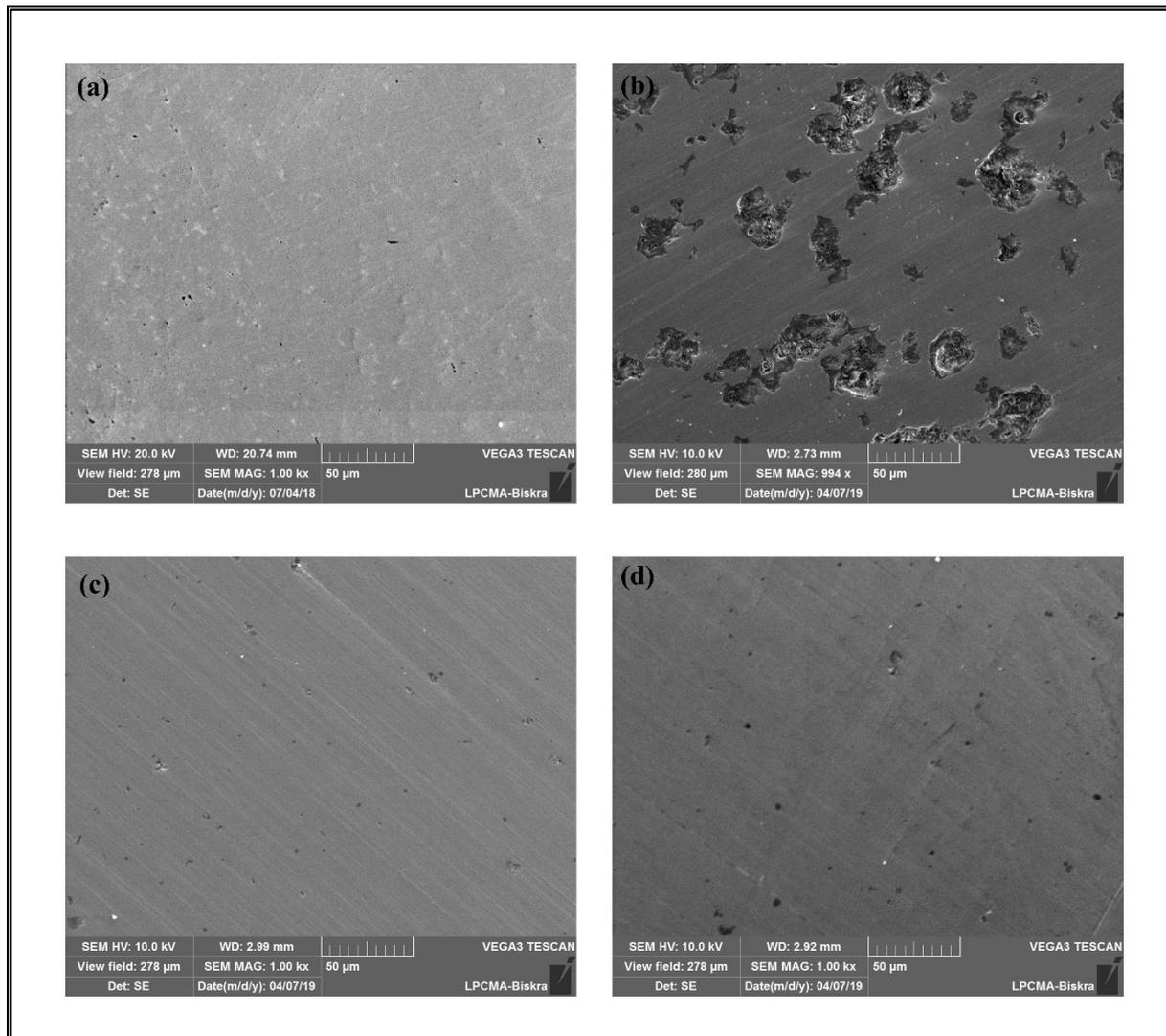


Figure III.7 : Morphologie de la corrosion de l'acier API 5L X70 par le MEB après l'enlèvement de produits de corrosion en milieu 0,5M HCl, (a) l'acier avant immersion, (b) l'acier après 72h d'immersion, (c) l'acier après 72h immersion en présence 2g/L GA et (d) l'acier après 72h immersion en présence 0,5g/L GA + 3mM KI

Conclusion générale

Conclusion générale

Le but principal de ce mémoire était d'étudier la synergie entre l'ion iodure (I-) et un composé naturel (Gomme Arabique (GA)) proposé comme inhibiteur de corrosion en milieu acide chlorhydrique dans l'industrie pétrolière. Pour cela, l'efficacité inhibitrice de GA et le système KI/GA 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.

Les principales conclusions sont les suivantes :

- Les résultats de SIE ont montré que l'efficacité inhibitrice augmente en milieu 0,5M HCl, pour une concentration de GA égale à 1 g/L, de 78% à 95% pour le système KI/GA (1g/L GA + 3mm KI).
- Une simple comparaison a révélé qu'on peut obtenir une efficacité inhibitrice maximale de 95%, plus grande que l'efficacité inhibitrice obtenu à la concentration optimale de GA (2g/L), par seulement un quart de la concentration optimale de GA (0,5 g/L GA) et l'addition de 3 mm KI.
- Une concentration de GA égale à 0,5 g/L avec 3mM KI a donné une valeur de paramètre de synergie S1 égale à 1,4, ce qui confirme que la Gomme Arabique est adsorbé à la surface de l'acier API 5L X70 à l'aide des ions iodures d'une manière synergique.
- Les résultats de la polarisation potentiodynamique ont montré que, les valeurs de b_a et b_c ne sont pas changées dans le système KI/GA en milieu HCl, indiquant que le mécanisme de la réaction partielle de réduction et la réaction partielle d'oxydation ne changent pas en présence des ions iodures.
- Les courbes de polarisation potentiodynamique ont montré que le système KI/GA agit comme un inhibiteur mixte en milieu HCl.
- L'adsorption de l'inhibiteur GA et KI/GA à 20 °C sur la surface de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.
- La valeur de ΔG°_{ads} a été égale à -19 ,48 kJ/ mol pour GA et -28,92 kJ/ mol pour KI/GA, ce qui indique que l'adsorption de la GA à la surface d'acier API 5L X70 est une adsorption physique tandis que, probablement elle est une adsorption physique et chimique pour le système KI/GA.

Conclusion générale

- La grande valeur de K_{ads} pour le système KI/GA (116,95) par rapport à celle de GA (2,58) a confirmé que l'adsorption de GA a augmenté en présence de KI.
- L'analyse de la surface d'acier par le MEB-EDX a révélé une surface intacte et sans piqûres pour le système KI/GA, avec un pourcentage atomique de fer sur la surface d'acier égale à 91%.

Références bibliographiques

- [1] J.J. Lamoureux, "*Précis de corrosion*", Editions MASSON, (1994).
- [2] Mohamed Chaouki NEBBAR, mémoire Magistère, *Etude de la tenue à la corrosion de l'acier N80 et évaluation de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion* Université Mohamed Khider de Biskra.
- [3] D. F. Oliveira, J. R. Nascimento, C. A. Marinho R. T. Lopes, *Gamma transmission system for detection of scale in oil exploration pipelines*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, (2014).
- [4] H. Bentrah , Thèse de Doctorat, Université de Biskra ,2015.
- [5] D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 1997.
- [6] M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibre in Aqueous Solutions", Pergamon Press, Cebelcor, Brussels (1966).
- [7] M.G Fontana, *Corrosion Engineering*, Mc Craw- Hill book company N.y, 1986.
- [8] A. Chala, "Corrosion", Cours P. G Métallurgie, Univ. Biskra, (2006)
- [9] H. Marmi, Thèse de doctorat, *Amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers par utilisation des inhibiteurs*, Université Mohamed Khider de Biskra. (2017).
- [10] J. Baralis, G. Maeder, "Précis de métallurgie", Ed Nathan, (1990).
- [11] ASM Handbook: *Corrosion : Fundamentals, Testing, and Protection* Vol. 13A. 2003: ASM International
- [12] S.W. Dean, G.D. Grab *Corrosion of carbon steel by concentrated sulfuric acid*. Materials Performance, (1985). **24** (6): p. 21–25
- [13] Z. Panossian, N. L. D. Almeida, R. M. F. D. Sousa, G. D. S. Pimenta L. B. S. Marques, *Corrosion of carbon steel pipes and tanks by concentrated sulfuric acid: A review*. Corrosion Science, (2012). **58**(0) : p. 1-11.
- [14] G. H. Damon, *Acid corrosion of steel: effect of carbon content on the corrodibility of steel in sulfuric acid*. Industrial an Engineering Chemistry, (1941). **33**(1): p. 67–69.
- [15] L. Zhang, A. Ma, J. Jiang X. Jie, *Effect of processing methods on microhardness and acid corrosion behavior of low-carbon steel*. Materials & Design, (2015). **65** : p. 115-119.

- [16] C Barkat, mémoire Magistère, *Etude de l'efficacité de la Gomme Arabique comme inhibiteur de corrosion pour l'acier N80 (tubing)* Université Mohamed Khider de Biskra.
- [17] *Circuits eau de mer, traitements et matériaux* ; Editions Technip : Paris, France, 1993.
- [18] J. Leconte, " *Tuyauterie : protection contre la corrosion*", Technique de l'ingénieur, traité Génie mécanique, A830, (1981).
- [19] O. Belahssen., mémoire de magister, Université de Annaba, (2008)
- [20] Chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel. Commission Exploitation, La Protection cathodique. Guide pratique, Editions Technique, Paris, 1986.
- [21] L. Ghilani, mémoire de magister, Université de Batna, (2008).
- [22] K. Youcef, R. Ali, mémoire fin d'étude, Université de Jijel, (2005).
- [23] V.C. G. TrabANELLI, Corrosion Science and Technology, Plenum Press, (1972).
- [24] S. Bradford, Corrosion and Protection, New York, 1992.
- [25] F. Constantin, Étude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement, Thèse de doctorat, Lyon 2011.
- [26] S. Jeyaprabha, S. Muralidharan, G. Venkatachari, Corrosion Inhibition of Iron in 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ by Halide Ions. J. Braz. Chem. Soc. 2006, 2006. 17 : p. 61-67
- [27] Umoren, M. M. Solomon, U. M. Eduok, I. B. Obot, A. U. Israel, Inhibition of mild steel corrosion in H₂SO₄ solution by coconut coir dust extract obtained from different solvent systems and synergistic effect of iodide ions: Ethanol and acetone extracts. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2014. 2 : p. 1048-1060
- [28] D. Carlo, A.E. Toufic, R. Francesco, *Analyse des potentialités de la commercialisation de la gomme arabique (Acacia senegal) sur les marchés Italiens et Européens*. Journal of Agriculture and Environment for International Development, (2011). **105**: p. 3 - 24.
- [29] S. A. Umoren, O. Ogbobe, I. O. Igwe E. E. Ebenso, *Inhibition of mild steel corrosion in acidic medium using synthetic and naturally occurring polymers and synergistic halide additives*. Corrosion Science, (2008). **50**(7): p. 1998-2006.
- [30] S. A. Umoren, *Inhibition of aluminium and mild steel corrosion in acidic medium using Gum Arabic*. Cellulose, (2008). **15**(5) : p. 751-761

- [31] R. G. Kelly, J. R. Scully, D. Shoesmith, and R. G. Buchheit, *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*. **2002**: CRC Press.
- [32] W. Nguyen, J. F. Duncan, T. M. Devine, and C. P. Ostertag, *Electrochemical polarization and impedance of reinforced concrete and hybrid fiber-reinforced concrete under cracked matrix conditions*. *Electrochimica Acta*, **2018**. **271**: p. 319-336.
- [33] Schweichert, H., Lorenz, W.J. et al . *J. Electrochem. Soc.*, 127, 1693. (1980).
- [34] Z.Q. Bai, C.F. Chen, M.X. Lu, J.B. Li. *Applied Surface Science* 252 (2006) 7578–7584.
- [35] A. Ul-Hamid, *A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy*. **2018**: Springer International Publishing.
- [36] I. Ahamad, R. Prasad, and M. Quraishi, Thermodynamic, electrochemical and quantum chemical investigation of some Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solutions. *Corrosion Science*, 2010. 52: p. 933-942.
- [37] M. Behpour, S. Ghoreishi, M. Khayatkashani, and N. Soltani, The effect of two oleo-gum resin exudate from *Ferula assa-foetida* and *Dorema ammoniacum* on mild steel corrosion in acidic media. *Corrosion Science*, 2011. 53: p. 2489-2501.

الملخص:

يهدف عمل هذه المذكرة إلى دراسة تأثير التضافر بين أيونات اليود (I^-) ومركب طبيعي هو: الصمغ العربي (GA) كمثبط تأكل الفولاذ $API5L X70$ في حمض كلور الماء HCl باستخدام تقنيات مختلفة: منحنيات الاستقطاب، مطياف الممانعة الكهروكيميائية (EIS) ومجهر المسح لإلكتروني MEB . تم اختيار هذا المثبط لأنه يتميز بـ: انعدام السمية، قابلية التحلل الحيوي، رخيص الثمن، متوفر بسهولة من مصادر متجددة. إدمصاص المثبط أو النظام أيون اليود /مثبط على سطح الفولاذ $API5L X70$ في وسط حمض كلور الماء يتبع إدمصاص لانغموير. بيانات منحنيات الاستقطاب تشير إلى أن المثبط أو النظام أيون اليود /مثبط يعمل كمثبط من النوع المختلط في وسط حمض كلور الماء. نتائج مطياف الممانعة الكهروكيميائية (EIS) تظهر أن كفاءة المثبط تزداد مع إضافة أيونات اليود بشكل كبير تصل إلى 95% في وسط حمض كلور الماء. اظهر لنا مجهر المسح لإلكتروني MEB كفاءة تثبيط ممتازة للنظام أيون اليود /مثبط على سطح الفولاذ $API5L X70$ ، والذي يؤكد النتائج التي تم الحصول عليها بواسطة التقنيات الكهروكيميائية.

الكلمات المفتاحية: مثبط بيئي للتآكل، الصمغ العربي، التضافر، أيونات اليود، الفولاذ، مطياف الممانعة الكهروكيميائية، منحنيات الاستقطاب، مجهر المسح لإلكتروني، حمض كلور الماء.

Résumé :

Le travail de ce mémoire a pour but d'étudier l'effet de la synergie entre les ions iodures (I^-) et un composé naturel (Gomme Arabique (GA)) proposée comme un inhibiteur de corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu acide HCl en utilisant différentes techniques : la polarisation potentiodynamique, spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et la microscopie électronique à balayage (MEB). Cet inhibiteur à été choisi car il est caractérisé par : non toxicité, biodégradabilité, pas cher, facilement disponible à partir des sources renouvelables. L'adsorption de l'inhibiteur GA ou KI/GA sur la surface de l'acier API 5L X70 en milieu acide chlorhydrique suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les données de polarisation potentiodynamique indiquent que GA ou KI/GA agissent comme un inhibiteur de type mixte en milieu HCl . 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/GA , ce qui confirme les résultats obtenus par les techniques électrochimiques.

Mots clés : Inhibiteur écologique de corrosion, Gomme Arabique, synergie, ion iodure, acier, SIE, Polarisation potentiodynamique, MEB, acide chlorhydrique.