



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 :

Rahal Ahmed

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

Utilisation un inhibiteur de corrosion à base de plante pour l'acier au carbone en milieu acide

Jury :

Titre	DJOUDI Tarek	MCB	Université de Biskra	Président
Titre	DJELLAB Mounir	MCB	Université de Biskra	Rapporteur
Titre	LEMMADI Fatima Zohra	MCB	Université de Biskra	Examineur

Année universitaire : 2019 - 2020

REMERCIEMENTS

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 remerciés à notre encadreur **D.r Mounir DJELLAB**, pour ses aides, ses conseils directifs, et son suivi durant la réalisation de cette étude.*

*Nous remercions vivement le président de jury Dr **DJOUDI Tarek**, Et l'examineur Dr **Fatima Zohra LEMMADI** 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 à notre formation.

Enfin nous tenons à exprimer notre reconnaissance à tous nos amis et collègues, et tous ceux qui nous ont aidé de près ou de loin durant la réalisation de ce travail.

Merci

LISTES DES FIGURES

Figure 1-1 : : corrosion de fer en milieu acide	5
Figure 1-2 : Diagramme potentiel-ph de fer (T=25 C°).....	7
Figure 1-3: Variation du taux de corrosion en fonction du pH.	8
Figure 1-4 : : (a) Corrosion localisée (b) Corrosion homogène d'un métal.....	9
Figure 1-5 : Corrosion par piqûres d'un acier inoxydable.....	10
Figure 1-6 : Amorçage (a) et propagation (b) d'une piqûre.....	10
Figure 2-1 : Structure moléculaire de l'inhibiteur Schinus molle.....	18
Figure 3-1 : Diagrammes de SIE (Nyquist) de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl sans et avec addition de différentes concentrations de RSM.....	23
Figure 3-2: Diagrammes d'impédance simulés et expérimentales de l'acier de pipeline API5L X70 avec le circuit équivalents en milieu acide chlorhydrique	24
Figure 3-3: Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCL en absence et en présence différente concentrations de la RSM à 20 °C.....	25
Figure 3-4: Isotherme d'adsorption de Langmuir de RSM à la surface d'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl à 20 °C (obtenue par la méthode SIE).	28
Figure 3-5: 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 RSM	30

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2-1: Composition chimique de l'acier API 5L-X70 en % massique.....	17
Tableau 3-1: Paramètres d'impédance électrochimique de l'acier de pipeline API 5L X70 en milieu 0.5M HCl avant et après l'addition de différentes concentrations de l'inhibiteur de la résine de Schinus Molle (RSM) à 20°C.	23
Tableau 3-2 : 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 RSM à 20 °C.	27
Tableau 3-3 : les valeurs des paramètres d'adsorption de Langmuir de l'inhibiteur RSM en milieu 0,5M HCl à 20 °C.	28
Tableau 3-4 : 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 RSM.	30

LISTE DES ABREVIATIONS

AISI: American Iron and Steel Institute

ASM: American Society for Metals

NACE: National Association of Corrosion Engineers

BRSM: Bark Resin of Schinus Molle

API: American Petroleum Institute

AG-AGCL: Électrode de référence au calomel saturé

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

E : Le potentiel électrode/solution

E_{corr} : Potentiel de corrosion

E_{pit} : Potentiel de piquûre

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

\hat{i} : Intensité de courant

i : Densité de courant

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

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

b_c: Coefficient de Tafel anodique

b_a : Coefficient de Tafel cathodique

ISO : Organisation Internationale de Normalisation

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

θ : Recouvrement de la surface

C : Concentration de l'inhibiteur

Table des matières

Introduction générale.....	1
1 : Synthèse bibliographique	3
1.1. Introduction	4
1.2. Corrosion des aciers en milieu acide	4
1.2.1. Réactions électrochimiques de la corrosion de l'acier en milieu acide	5
1.2.2. Diagramme de Pourbaix de l'acier	6
1.2.3. Différents types de corrosion en milieu acide.....	8
1.2.3.1. La corrosion uniforme	8
1.2.3.2. La corrosion par piqûre	9
1.3. Méthodes de prévention et lutte contre la corrosion.....	10
1.3.1. Protection des aciers au carbone en milieu acide par les inhibiteurs de corrosion	11
a. Propriétés essentielles d'un inhibiteur de corrosion	12
b. Les classes d'inhibiteurs	12
2 : Technique d'étude et conditions expérimentales	14
2.1 Techniques d'étude.....	15
2.1.1 Techniques électrochimiques	15
2.1.2 Analyse de la surface par MEB-EDX	16
2.2 Conditions expérimentales	17
2.2.1 Matériaux	17
2.2.2 Milieu électrolytique	18

2.2.3	Inhibiteur de corrosion	18
2.2.4	Techniques électrochimiques	18
2.2.5	Techniques d'analyses de surface	20
3	: Résultats et discussion.....	21
3.1	Étude de l'inhibition d'acier X70 contre la corrosion en milieu HCl par RSM.....	22
3.1.1	La spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier X70 en milieu HCl en présence de RSM.....	22
3.1.2	Polarisation potentiodynamique de l'acier X70 en milieu HCL en présence de la résine de Schinus Molle (RSM)	25
3.1.3	Isotherme d'adsorption et l'Énergie libre standard d'adsorption de l'acier X70 en milieu HCL pour l'inhibiteur RSM	27
3.2	Analyse de la surface de l'acier X70 par le MEB en milieu HCl sans et avec l'inhibiteur RSM	29
	Conclusion générale	31
	Références bibliographiques	34

Introduction générale

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

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 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.

Récemment, des composés naturels tels que les herbes sont encore employées comme inhibiteurs de corrosion afin de développer de nouveaux produits pour un environnement vert. Les polymères naturels 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. La résine de Schinus molle (RSM) a été sélectionnée pour la présente étude. La plante est facilement biodégradable ; facilement accessible à partir des sources renouvelables.

Dans ce mémoire la résine de Schinus molle (RSM) a été adoptée, pour être testé comme inhibiteur contre la corrosion d'un acier de pipeline (API 5L X70) en milieu acide chlorhydrique, en utilisant la méthode électrochimique à savoir les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique, et la méthode d'analyse de surface par le MEB-EDX.

Le premier chapitre est consacré à une étude théorique sur la corrosion des aciers au carbone et la protection par les inhibiteurs de corrosion. Le deuxième chapitre présente les techniques électrochimiques et les méthodes de caractérisation mises en œuvre ainsi que les conditions expérimentales adoptées. L'ensemble des résultats est regroupé dans le chapitre trois.

1 : Synthèse bibliographique

1.1. Introduction

La norme ISO 8044 définit la corrosion comme suit :

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

Elle frappe essentiellement les matériaux métalliques mais touche aussi :

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

1.2. Corrosion des aciers en milieu acide

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

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

- L'acide chlorhydrique se forme par hydrolyse des chlorures à haute température (120-180°C). Il est présent dans les colonnes de distillation et dans les condenseurs. Il est aussi utilisé pour l'acidification des puits.
- L'acide sulfurique, est utilisé en grande quantité dans nombreuses opérations, telles que l'alkylation et la polymérisation.
- Les acides naphthéniques : Ces composés cycliques saturés n'ont pas d'action directe sur la corrosion en tête de tour mais au niveau du brut, ils favorisent l'hydrolyse du chlorure de sodium à un niveau de température où elle ne se produirait pas. Compte tenu du fait

que le NaCl représente 80% de la teneur en sels des bruts, la quantité de HCl ainsi générée n'est pas négligeable [2].

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

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

Métal + agent oxydant → métal oxydé + agent réducteur Par exemple, la corrosion du fer dans l'acide chlorhydrique est due à la réaction (1.4).

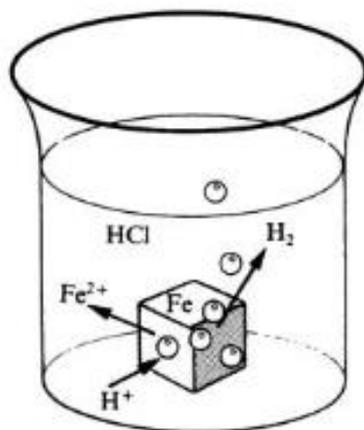
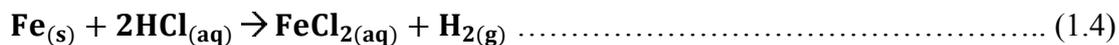


Figure 1-1 : : corrosion de fer en milieu acide

Dans cette équation les indices (s), (aq) et (g) désignent une phase solide, aqueuse ou gazeuse respectivement. En milieu aqueux, l'acide chlorhydrique et le chlorure ferreux sont sous forme ionique. On peut donc aussi écrire :



L'agent oxydant est, dans ce cas, le proton solvate, $\text{H}^+_{(aq)}$. Les produits de réaction sont le ion ferreux solvate, $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$ et l'hydrogène gazeux $\text{H}_{2(g)}$. Pour simplifier, on omet généralement

les indices qui indiquent la phase. De plus, comme les ions chlorure ne participent pas directement à la réaction, on peut simplifier la réaction (1.4):



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

- **Réaction partielle**

Toute réaction d'oxydo-réduction se compose de deux réactions partielles : la réaction partielle d'oxydation ou réaction partielle anodique, et la réaction partielle de réduction ou réaction partielle cathodique. Ainsi pour la réaction (1.5) :



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

On appelle réaction électrochimique une transformation chimique qui implique un transfert de charges à l'interface entre un conducteur électronique, appelé électrode, et un conducteur ionique, appelé électrolyte. Une réaction électrochimique peut englober une ou plusieurs réactions d'électrode. Par exemple, la réaction (1.9) est réaction électrochimique: chaque atome de fer qui passe en solution implique l'échange de deux électrons entre le métal et les protons. Elle contient deux réactions d'électrode ; l'oxydation du fer et la réduction du proton. D'après la définition donnée, toutes les réactions de corrosion qui provoquent une oxydation du métal sont des réactions électrochimiques [3].

1.2.2. Diagramme de Pourbaix de l'acier

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

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

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

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

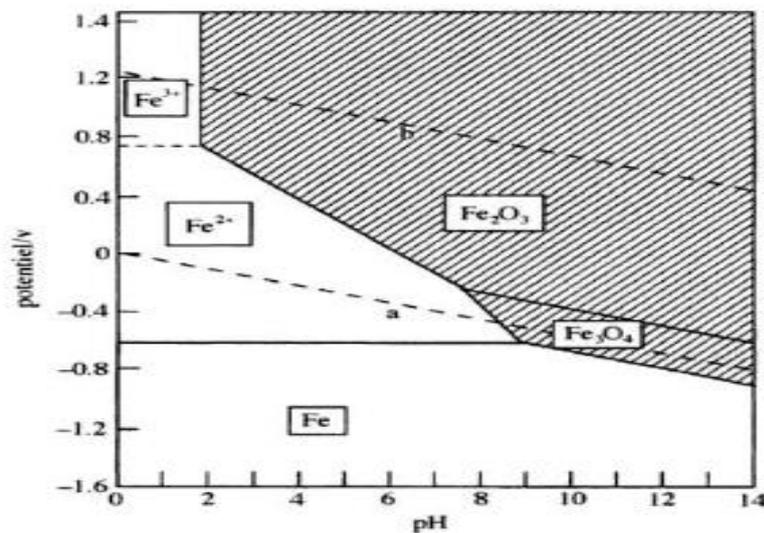


Figure 1-2 : Diagramme potentiel-ph de fer (T=25 C°).

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

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

1.2.3. Différents types de corrosion en milieu acide

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

1.2.3.1. La corrosion uniforme

Cette corrosion se caractérise par une attaque de toute la surface de l'échantillon exposée au milieu [4]. On trouve cette attaque sur les métaux exposés aux milieux acides [5]. Le phénomène se caractérise par la vitesse d'attaque, qui se mesure soit en millimètres par an, soit en milligrammes par décimètre carré et par jour [5].

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

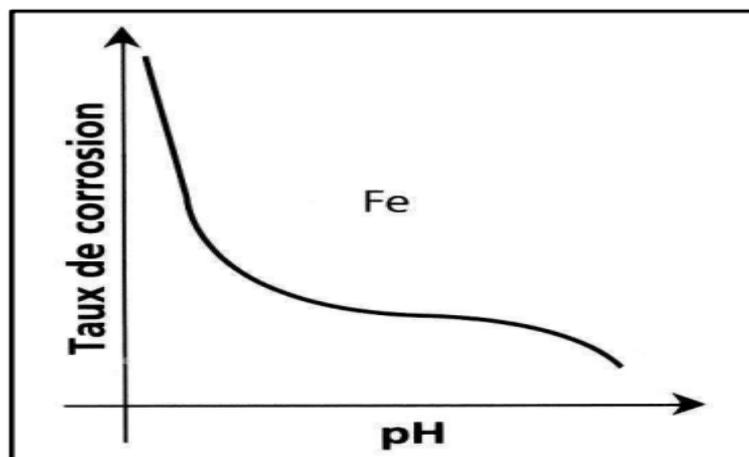


Figure 1-3: Variation du taux de corrosion en fonction du pH.

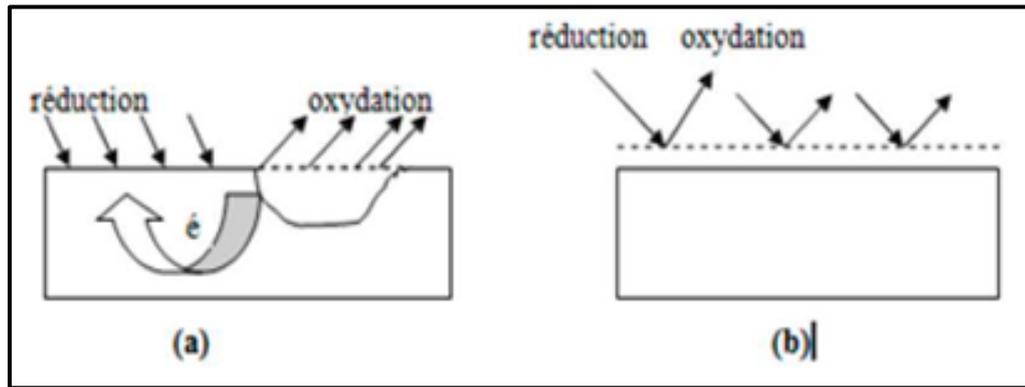


Figure 1-4 : : (a) Corrosion localisée (b) Corrosion homogène d'un métal

1.2.3.2. La corrosion par piqûre

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



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

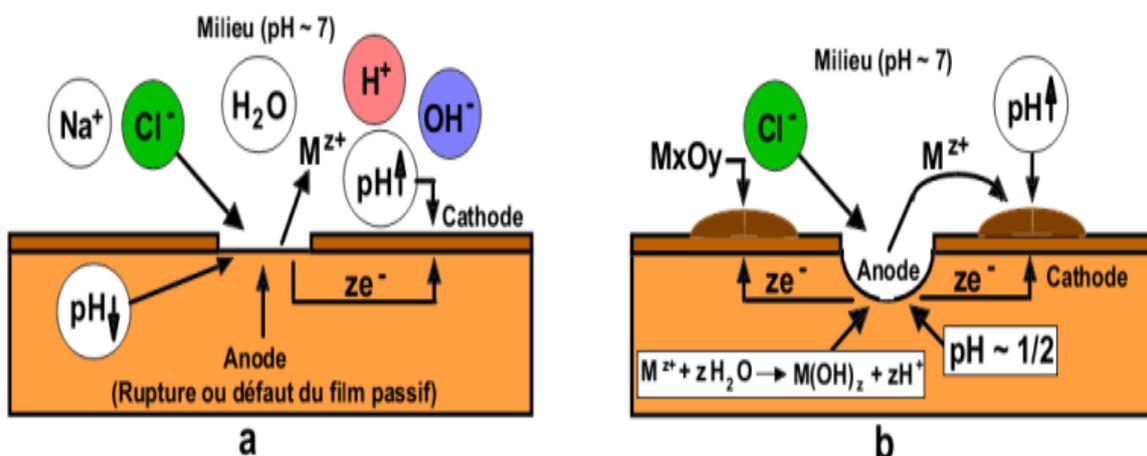


Figure 1-6 : Amorçage (a) et propagation (b) d'une piqûre

1.3. Méthodes de prévention et lutte contre la corrosion

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

La lutte contre la corrosion englobe les méthodes suivantes:

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

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

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

1.3.1. Protection des aciers au carbone en milieu acide par les inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux. L'originalité vient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif. Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur est une "substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité ; celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif" [9].

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique. Celle retenue par la "National Association of Corrosion Engineers (NACE)" est la suivante : "un inhibiteur est une substance

qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration ” [10].

a. Propriétés essentielles d'un inhibiteur de corrosion

D'une manière générale un inhibiteur doit :

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

b. Les classes d'inhibiteurs

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

- La formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux).
- Les mécanismes d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes).

- Les mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption et/ou formation d'un film)[3, 11]

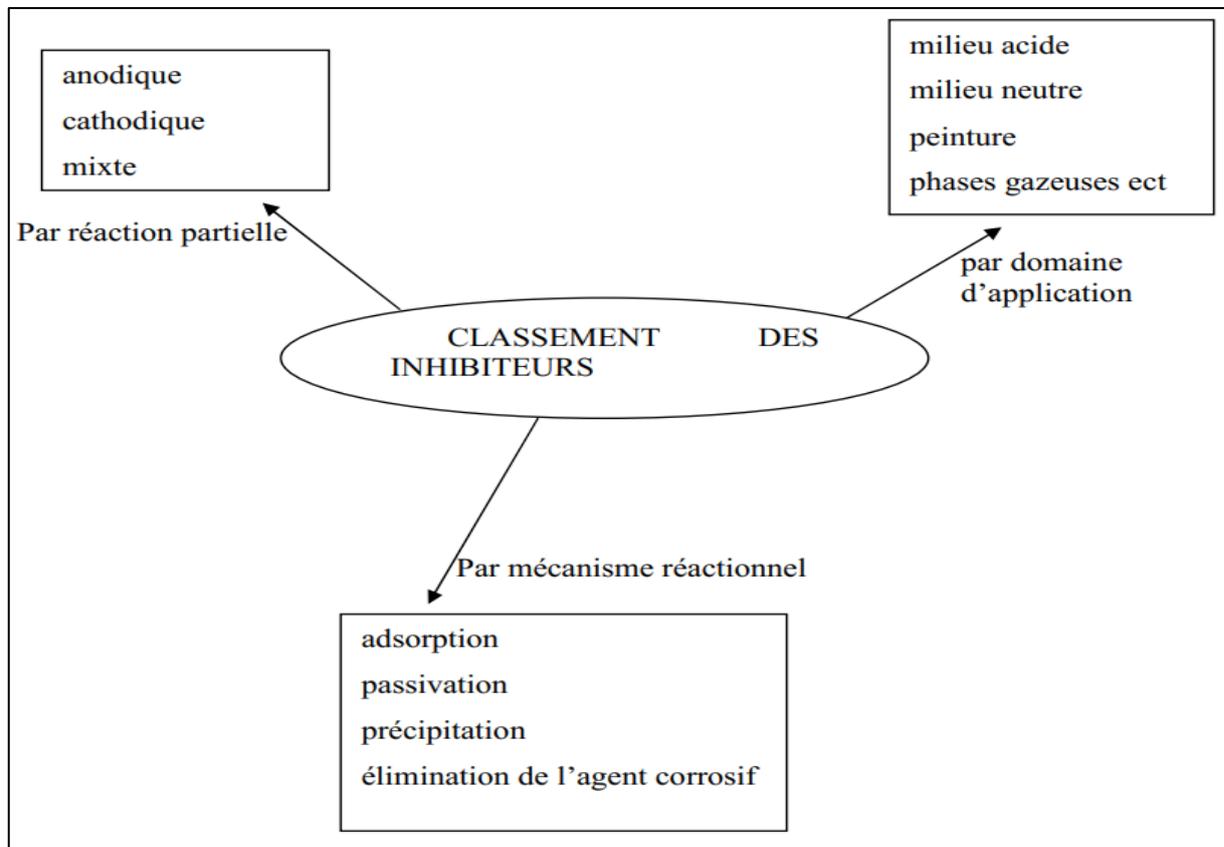


Figure (I.8) : Classement des inhibiteurs de corrosion

2 : Technique d'étude et conditions expérimentales

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales, électrochimiques et d'analyses, utilisées dans ce mémoire. Une description du matériau, de l'électrolyte, et des montages effectués est également donnée.

2.1 Techniques d'étude

Pour étudier le comportement de l'inhibiteur (RSM) en milieu HCl, deux types de méthode ont été retenus:

- Les méthodes électrochimiques permettent tout d'abord de tester le système RSM 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:

2.1.1.1 Courbes de polarisation

Elle indique le type de l'inhibiteur (anodique, cathodique) suivant le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en l'absence de cet inhibiteur. Si l'inhibiteur est à caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation de potentiel

Le tracé des courbes de polarisation renseigne sur la cinétique de l'étape la plus lente du processus global de corrosion qui se compose de différentes réactions élémentaires (transfert de charge, transport de matière, adsorption des espèces sur l'électrode...). Étant donné que la vitesse de la réaction globale est déterminée par celle de l'étape la plus lente, le tracé des courbes de polarisation peut donc être exploité pour mesurer la vitesse de corrosion. Trois types de courbes de polarisation sont observés en fonction de la cinétique de la réaction :

- a) Cinétique d'activation ou transfert de charge.
- b) Cinétique de diffusion ou transport de matière.
- c) Cinétique mixte.

2.1.1.2 Mesures de l'impédance

Les méthodes électrochimiques transitoires aident à étudier les mécanismes de corrosion et de protection des métaux. Certaines d'entre elles, notamment la méthode d'impédance, servent également à déterminer la vitesse de corrosion. Contrairement aux méthodes stationnaires, les méthodes transitoires permettent de différencier les phénomènes réactionnels par leurs temps de relaxation. Par exemple, les réactions à l'interface (adsorption, transfert de charge) sont souvent plus rapides que les phénomènes de transport en solution [3]. La spectroscopie de l'impédance électrochimique est considérée comme l'une des méthodes transitoires la plus courante.

2.1.2 Analyse de la surface par MEB-EDX

A la fois technique de contrôle et méthode puissante d'investigation, la Microscopie Électronique à Balayage (MEB) associée à la microanalyse par Énergie Dispersive de rayons X (EDX) permet une analyse locale ou globale des matériaux non organiques les plus divers.

De plus, cette technique permet de réaliser une analyse quantitative aussi bien sur échantillons massifs de quelques centimètres carrés que sur des fragments, particules ou résidus de quelques microns.

La technique MEB-EDX peut réaliser :

- Identification d'alliages métalliques
- Détermination de la nature de revêtements sur coupe métallographique.
- Analyse quantitative d'un matériau.
- Identification des phases présentes dans une microstructure.

2.2 Conditions expérimentales

2.2.1 Matériaux

Le matériau utilisé comme électrode de travail est un acier au carbone utilisé pour le transport des hydrocarbures de nomination API 5L X70, est répond à la spécification imposée par la norme API. La composition chimique est donnée dans le tableau 3.1.

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

- API 5L signifie : pipeline.
- 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 2-1: Composition chimique de l'acier API 5L-X70 en % massique

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

Les électrodes de travail (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 résine de Schinus molle (Figure 2-1).

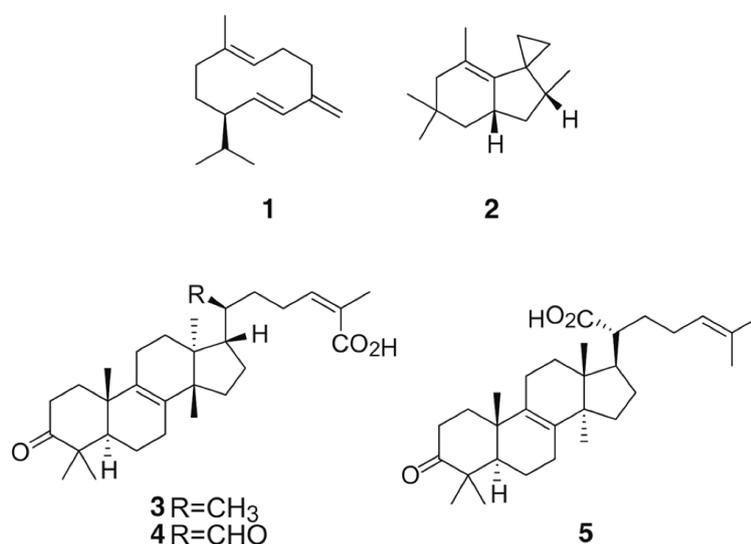


Figure 2-1 : Structure moléculaire de l'inhibiteur Schinus molle

2.2.4 Techniques électrochimiques

Deux méthodes électrochimiques à savoir : les courbes de polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique ont été utilisées pour étudier l'effet de l'inhibiteurs sélectionnés 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 2.1).

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

Où \hat{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 2.3).

$$\eta_{pol} \% = \frac{I_{corr} - I_{corr}^{(inh)}}{I_{corr}} \times 100 \quad \text{Equ 22.3}$$

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

3 : Résultats et discussion

Cette partie consiste à étudier l'effet de l'inhibiteur résine de Schinus Molle (RSM) contre la corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu acide 0,5M HCl. L'étude du pouvoir inhibiteur sera envisagée par l'utilisation des différentes techniques électrochimiques, et d'analyse de surface.

3.1 Étude de l'inhibition d'acier X70 contre la corrosion en milieu HCl par RSM

Toutes les expériences électrochimiques de l'acier API 5L X70 sont effectuées en milieu acide 0,5M HCl, après 30 minutes d'immersion à 20°C.

3.1.1 La spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier X70 en milieu HCl en présence de RSM

Les diagrammes de SIE obtenus pour l'acier de pipeline API 5L X70 immergé en milieu acide 0,5M HCl sans et avec addition des différentes concentrations de l'inhibiteur de RSM sont présentées à la figure 3.1.

Les valeurs des paramètres électrochimiques pour les différentes concentrations de l'inhibiteur de RSM obtenus par SIE pour la corrosion de l'acier de pipeline API 5L X70 en milieu acide 0,5M HCl sont réunies dans le tableau.3.1.

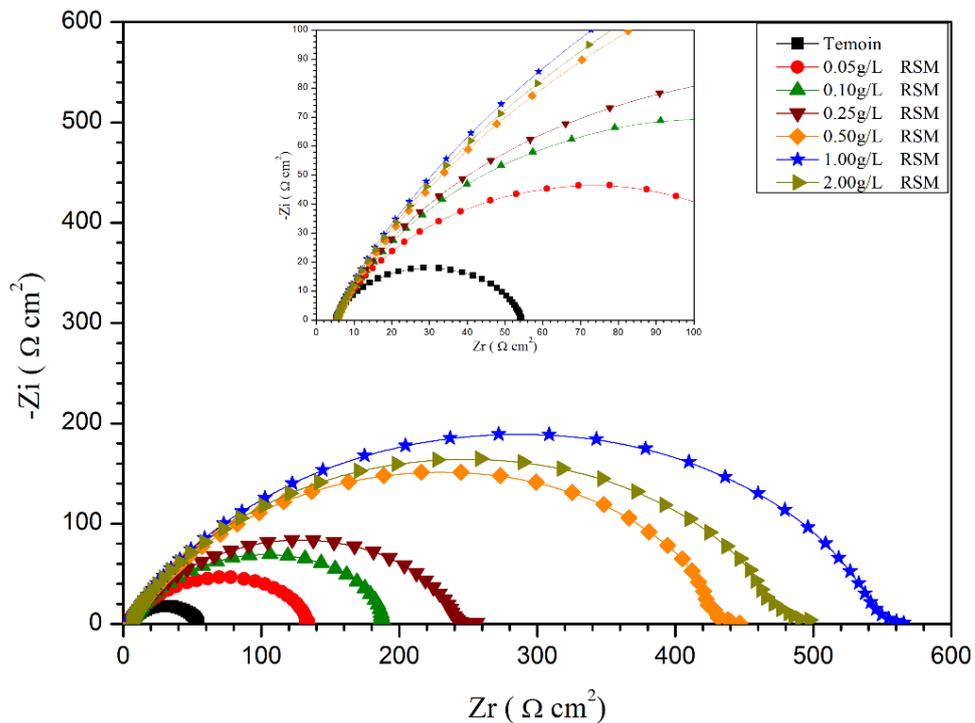


Figure 3-1 : Diagrammes de SIE (Nyquist) de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl sans et avec addition de différentes concentrations de RSM

Tableau 3-1: Paramètres d'impédance électrochimique de l'acier de pipeline API 5L X70 en milieu 0.5M HCl avant et après l'addition de différentes concentrations de l'inhibiteur de la résine de Schinus Molle (RSM) à 20°C.

0,5M HCl								
RSM	Rs (Ω cm ²)	Y ₀	n	Rt (Ω cm ²)	Cdl (μF cm ⁻²)	L'efficacité inhibitrice (ηEIS) %	RSM	Rs (Ω cm ²)
Témoïn	5.17	227.50	0.80	49.46	75.93	/	Témoïn	5.17
0,05 g/L	5.16	179.10	0.78	131.60	64.91	62	0,05 g/L	5.16
0,10 g/L	5.38	150.20	0.79	189.50	60.18	74	0,10 g/L	5.38
0,25 g/L	5.13	144.70	0.77	238.00	53.14	79	0,25 g/L	5.13
0,50 g/L	5.30	117.30	0.77	430.00	47.72	88	0,50 g/L	5.30
1,00 g/L	4.84	108.00	0.77	552.20	46.32	91	1,00 g/L	4.84
2,00 g/L	4.96	105.90	0.77	481.10	45.41	90	2,00 g/L	4.96

- L'augmentation de la concentration de l'inhibiteur entraîne également une augmentation de la résistance de transfert de charges (de $49 \Omega \text{ cm}^2$ à $552 \Omega \text{ cm}^2$) et une diminution de la capacité de la double couche (de $75 \mu\text{F cm}^{-2}$ à $46 \mu\text{F cm}^{-2}$). Cette diminution est associée à l'adsorption croissante de la RSM 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 RSM est supérieur de 1 g/L en milieu $0,5\text{M HCl}$, la valeur de l'efficacités inhibitrice a atteint certaine valeur (91%) et ne change pas de façon marquée.

La Figure 3.2 montre le diagramme d'impédance simulé et expérimentale avec le circuit équivalent pour l'acier de pipeline API5L X70 immergé dans une solution d'acide chlorhydrique.

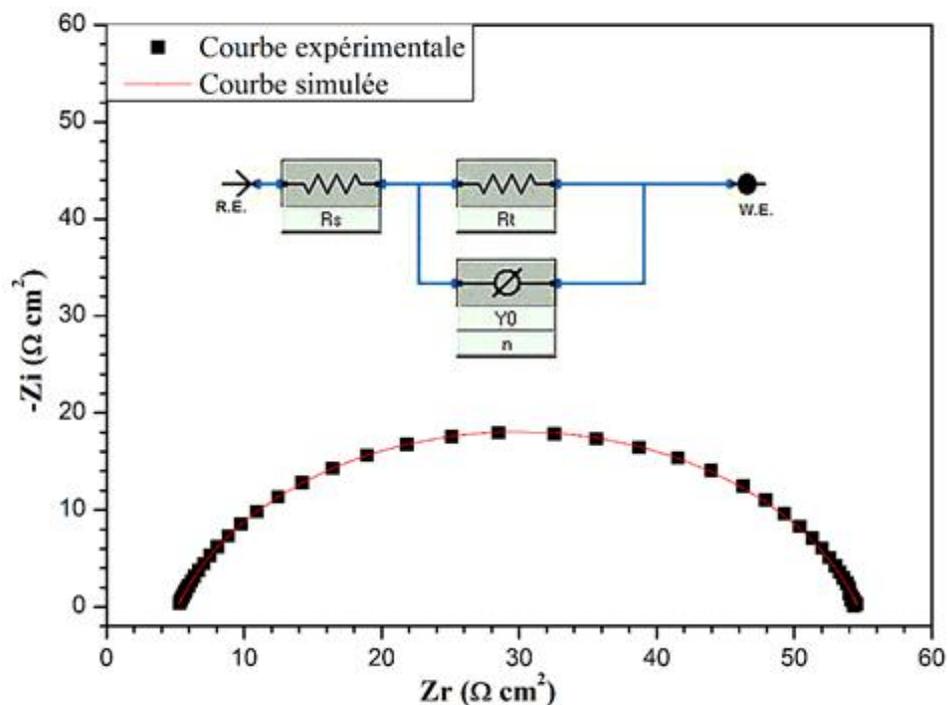


Figure 3-2: Diagrammes d'impédance simulés et expérimentales de l'acier de pipeline API5L X70 avec le circuit équivalents en milieu acide chlorhydrique

Excellent ajustement avec le modèle a été obtenu pour toutes les données expérimentales. Le circuit équivalent se compose de la résistance d'électrolyte, R_s , en série avec une résistance de transfert de charge, R_t , en parallèle avec l'élément de phase constante CPE (Figure 3.2).

3.1.2 Polarisation potentiodynamique de l'acier X70 en milieu HCL en présence de la résine de Schinus Molle (RSM)

La figure 3.3 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 RSM. L'ajout de la RSM 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 3.2.

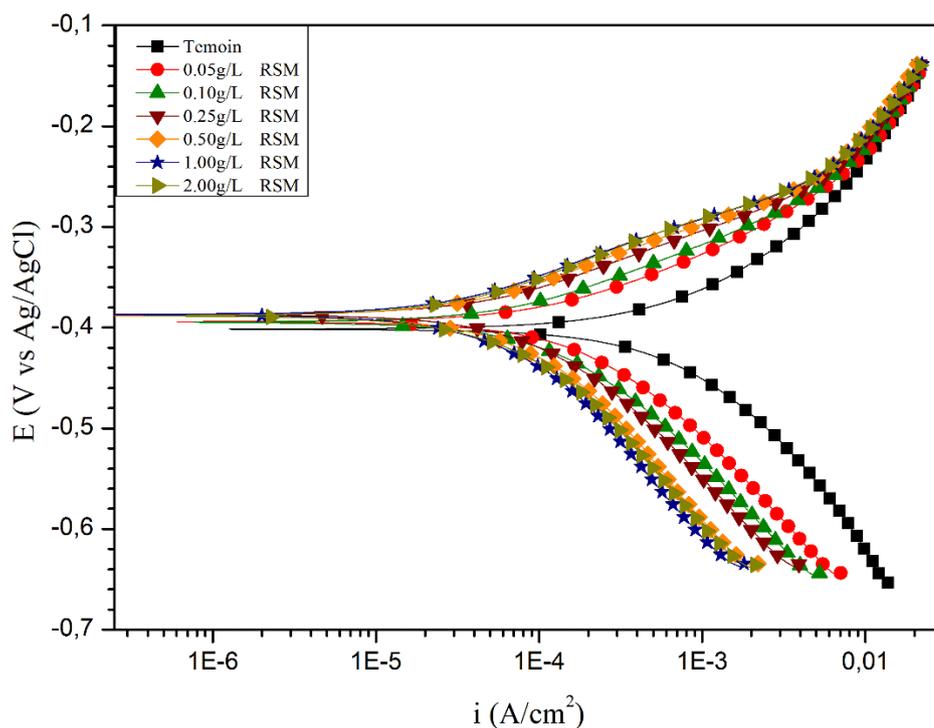


Figure 3-3: Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCL en absence et en présence différente concentrations de la RSM à 20 °C

D'après la figure 3.3 et le tableau 3.2, Nous remarquons qu'en présence d'inhibiteur :

- Les droites de Tafel cathodiques (bc) sont parallèles, indiquant que l'addition de la RSM 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 [12]. Aussi, les valeurs approximativement constantes des coefficients de droites de Tafel anodiques (ba) indiquent que la RSM ne change pas le mécanisme de dissolution de l'acier [13].
- Les valeurs des deux courants partiels anodiques et cathodiques sont diminuées avec l'augmentation de la concentration de RSM, c'est à- dire diminution de la vitesse de corrosion. Ce déplacement des branches anodiques et cathodiques vers des valeurs plus basses est une conséquence de l'inhibition des réactions anodiques et cathodiques de l'acier API 5L X70 par la résine de Schinus molle.
- Les valeurs du potentiel de corrosion sont très légèrement déplacées. 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 [14].
- Dans notre étude, le maximum déplacement est 17 mV en milieu HCl, ce qui indique que la RSM agit comme un inhibiteur mixte en milieu HCl.
- L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur et atteint 89 % en présence de 1 g/L de RSM. Les valeurs obtenues sont proches de celles déterminées par la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Tableau 3-2 : 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 RSM à 20 °C.

Milieu	Inhibiteur	Concentration	Ecorr (mV)	Icorr ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	-bc (mV dec-1)	ba (mV dec-1)	η_{pol} %
0,5M HCl	RSM	Témoin	-401.4	339.5	106.3	84.6	-
		0,05 g/L	-402.5	142.0	120,1	86,7	58.1
		0,10 g/L	-396.3	101.5	132,5	78,0	70.1
		0,25 g/L	-385.7	80.6	143.0	72.2	76.2
		0,50 g/L	-386.5	47.2	121.3	66.1	86.0
		1,00 g/L	-387.8	36.4	115.8	64.6	89.2
		2,00 g/L	-384.5	38.2	117.5	63.8	88.7

3.1.3 Isotherme d'adsorption et l'Énergie libre standard d'adsorption de l'acier X70 en milieu HCl pour l'inhibiteur RSM

Les valeurs du taux de recouvrement (θ) pour différentes concentrations de l'inhibiteur RSM 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 RSM. Dans la présente étude, l'isotherme d'adsorption de Langmuir a été trouvée pour donner la meilleure description du comportement d'adsorption de RSM 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. Ceci montre que l'adsorption de l'inhibiteur RSM à 20 °C sur la surface de l'acier en milieu 0,5M HCl obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir (Figure 3.4).

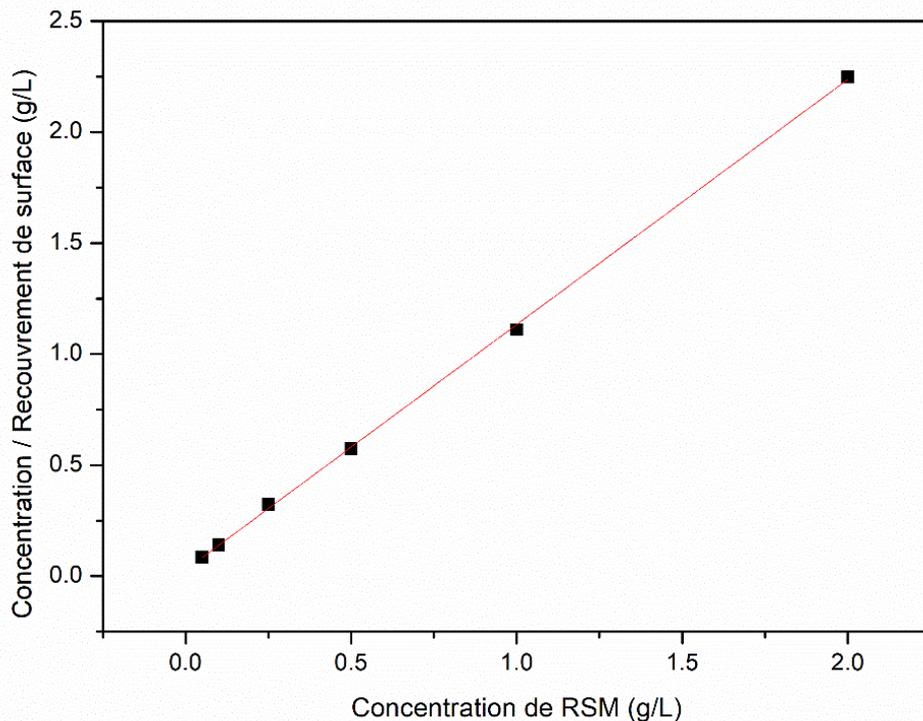


Figure 3-4: Isotherme d'adsorption de Langmuir de RSM à la surface d'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl à 20 °C (obtenue par la méthode SIE).

Tableau 3-3 : les valeurs des paramètres d'adsorption de Langmuir de l'inhibiteur RSM en milieu 0,5M HCl à 20 °C.

Milieu	Coefficient de corrélation linéaire	Kads (L/g)	G°ads (Kj/mol)
HCl/RSM	1.10458	34.87966516	-25,9

Généralement, les valeurs de ΔG°_{ads} jusqu'à -20 kJ/mol sont compatibles avec l'interaction électrostatique entre les molécules chargées des inhibiteurs et le métal chargé (qui indique adsorption physique) tandis que celles plus négatif de -40 kJ/mol implique le partage de charge ou le transfert des composants des inhibiteurs vers la surface métallique pour former une liaison de coordination (qui indique chimisorption) [29].

Dans cette étude, la valeur de ΔG°_{ads} a été égale à $-25,9$ kJ/ mol, ce qui indique que l'adsorption de RSM à la surface d'acier API 5L X70 est probablement adsorption physique et chimique.

3.2 Analyse de la surface de l'acier X70 par le MEB en milieu HCl sans et avec l'inhibiteur RSM

Les observations au MEB effectuées après 72h d'immersion, pour RSM sont présentées sur la figure 3.5. Les produits de corrosion en milieu contenant RSM présentent un motif d'aspect similaire à celui observé sur les échantillons de l'acier avant immersion. Ce motif d'aspect se caractérise, par une surface intacte. La figure xx présente aussi les spectres EDX réalisés sur la surface de l'acier API 5L X72 après 72 heures d'immersion dans un milieu sans et avec l'inhibiteur RSM, avec le spectre EDX d'un échantillon témoin de l'acier API 5L X72 (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 96,47%, 58,95% et 93,42 % et pour les pics d'oxygène le pourcentage atomique a été 3,5%, 32,66% et 6,26% pour l'échantillon témoin, l'acier en milieu HCl et en milieu 2gl-1RSM respectivement (Tableau 3.4). La diminution du pourcentage de l'oxygène et l'augmentation de pourcentage de fer montre qu'en présence de l'inhibiteur RSM, il ne se forme pas l'oxyde de fer (corrosion). Ces résultats d'analyse de surface confirment les résultats électrochimiques.

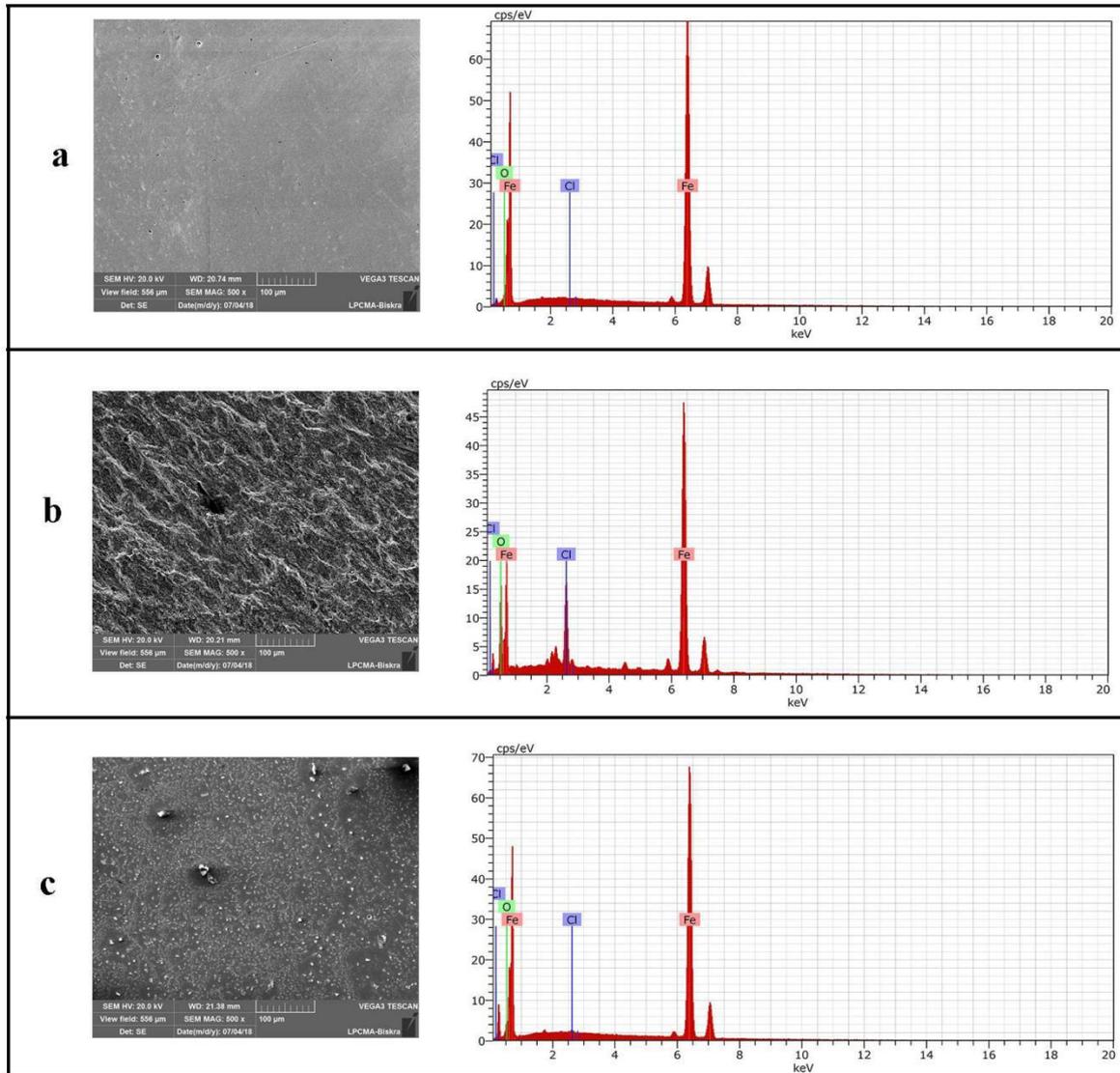


Figure 3-5: MEB-EDX de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl à 20 °C (a) l'acier avant immersion, (b) l'acier après 72h d'immersion, (c) l'acier après 72h immersion en présence 2g/L RSM

Tableau 3-4 : 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 RSM.

Éléments	% atom de X70	% atom X70+HCl	% atom X70+HCl+2g/L-RSM
Fe	96,47	58,95	93,42
O	3,53	32,66	6,26
Cl	0	8,39	0,32

Conclusion générale

Conclusion générale

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

Les résultats de SIE ont révélé que l'inhibiteur RSM a une bonne efficacité inhibitrice pour l'acier API 5L X70 en milieu HCl. Une concentration de 1g/L RSM donne un taux d'inhibition égale à 91%. Les diagrammes d'impédance présentent une seule boucle capacitive, ce qui indique que la corrosion de l'acier est principalement contrôlée par le processus de transfert de charge. Le circuit équivalent se compose de la résistance d'électrolyte, R_s , en série avec une résistance de transfert de charge, R_t , en parallèle avec l'élément de phase constante CPE.

Les résultats de la polarisation potentiodynamique ont montré que l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur RSM et atteint 89 % en présence de 1 g/L de RSM. La RSM ne change pas le mécanisme de dissolution de l'acier. La RSM agit comme un inhibiteur mixte en milieu HCl.

L'adsorption de l'inhibiteur RSM 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 -25,9 kJ/mol, ce qui indique que l'adsorption de la GA à la surface d'acier API 5L X70 est probablement adsorption physique et chimique.

Comme perspectives, nous envisagerons de faire les travaux suivants:

- Il serait plus judicieux d'étudier l'influence des conditions hydrodynamiques, dans les mêmes conditions opératoires, sur l'efficacité de la résine de Schinus Molle.
- Il serait très utile d'étudier l'efficacité inhibitrice de la résine de Schinus Molle dans d'autres milieux agressifs, ainsi que sur d'autres métaux tels que le cuivre et l'aluminium.
- Il serait également souhaitable que cette étude fasse appel à des techniques de caractérisation de surface telles que la spectroscopie des photoélectrons XPS (X-Ray Photoélectron Spectroscopie) et spectroscopie Raman afin d'établir avec plus de

Conclusion générale

précision la formation de produits de corrosion et leur interaction avec la résine de Schinus Molle, dans le but d'améliorer leurs capacités de protection contre la corrosion.

Références bibliographiques

1. François, R., *Corrosion et dégradation des matériaux métalliques: Compréhension des phénomènes et applications dans l'industrie pétrolière et des procédés*. 2009: Éd. Technip.
2. GR, H., *Failure analysis of an HCL*. Engineering Failure Analysis, 2000. **6,7**: p. 403-409.
3. Landolt, D., *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*. 1997: Presses polytechniques et universitaires romandes.
4. V.Q.kinth, *Corrosion et protections des matériaux métalliques*. callaquechimie, 2008.
5. B.Schramm, A.D., A.Kuhlles, *revêtement et lacorrosion*. Technique compact 10e édition, décembre2004.
6. bakouri, H.E., *Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique*. Université Mohammed 1: oujde.
7. Priya, V.S., A.A. Fathima Sabirneeza, and S. Subhashini, *Synergistic Effect of Halides Ions on the Corrosion Inhibition of Abelmoschus esculentus Seed Extract on Mild Steel in H2SO4*. Asian Journal of Chemistry, 2013. **25**(13): p. 7083-7087.
8. KHIRECHE, S., *Elaboration et étude de la corrosion des alliages Al-Zn et Al-Sn dans une solution à 3% en poids NaCl*. Tizi ouzou.
9. G. TrabANELLI, V.C., *Corrosion Science and Technology*. Plenum Press, 1972.
10. Bradford, S., *Corrosion and Protection*, ed. V.N. Reinhold. 1992, New York.
11. C. Fiaud, C.L., N. Pébère, *Corrosion et anticorrosion*, ed. Lavoisier. 2002.
12. Wang, X., H. Yang, and F. Wang, *Inhibition performance of a gemini surfactant and its co-adsorption effect with halides on mild steel in 0.25M H2SO4 solution*. Corrosion Science, 2012. **55**: p. 145-152.
13. Mourya, P., S. Banerjee, and M.M. Singh, *Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by Tagetes erecta (Marigold flower) extract as a green inhibitor*. Corrosion Science, 2014. **85**: p. 352-363.
14. Bentrach, H., Y. Rahali, and A. Chala, *Gum Arabic as an eco-friendly inhibitor for API 5L X42 pipeline steel in HCl medium*. Corrosion Science, 2014. **82**: p. 426-431.

المخلص:

يهدف عمل هذه المذكرة إلى دراسة تأثير راتنج الفلفل البيروفي (RSM) كمثبط طبيعي لتآكل الفولاذ API5L X70 في حمض كلور الماء HCl باستخدام تقنيات مختلفة: منحنيات الاستقطاب، مطياف الممانعة الكهروكيميائية (EIS) ومجهر المسح لإلكتروني MEB والمزود بمحلل عنصري EDX. تم اختيار هذا المثبط لأنه يتميز ب: انعدام السمية، قابلية التحلل الحيوي، رخيص الثمن، متوفرة بسهولة من مصادر متجددة. إدمصاص المثبط على سطح الفولاذ API5L X70 في وسط حمض كلور الماء يتبع إدمصاص لانغموير الحراري. بيانات منحنيات الاستقطاب تشير إلى أن المثبط يعمل كمثبط من النوع المختلط في وسط حمض كلور الماء.

الكلمات المفتاحية: صمغ شجرة الفلفل البيروفي (أو الفلفل الوردية)، الفولاذ، مطيافية المعاوقة الكهروكيميائية، استقطاب الدوران الديناميكي، ماسح مجهر الكتروني حمض الهيدروكلوريك

Résumé:

Ce travail de mémoire a pour but d'étudier l'effet de la résine de Schinus Molle (RSM) proposées comme 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) couplée à l'EDX. Cet inhibiteur a été choisi car il est caractérisé par : non toxicité, biodégradabilité, pas cher, facilement disponible à partir des sources renouvelables. L'adsorption de l'inhibiteur 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 l'inhibiteur agit comme un inhibiteur de type mixte en milieu HCl.

Mots clés : Résine de Schinus molle, acier, SIE, Polarisation potentiodynamique, MEB, acide HCl.