



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 :

**Saad Toufik**

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

## **utilisation d'une résine naturelle comme inhibiteur de corrosion pour les aciers au carbone**

---

### **Jury :**

Titre	Ouannes Karima	MAA	Université de Biskra	Président
Titre	Bentrah Hamza	MCA	Université de Biskra	Rapporteur
Titre	Athmani moussa	MCB	Université de Biskra	Examineur

Année universitaire : 2020 - 2021

## **REMERCIEMENTS**

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

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

*J'adresse aussi mes vifs remerciements aux membres des jurys, M.Athmani moussa et Dr.Ouannes Karimapour avoir bien voulu examiner et juger ce travail.*

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

# LISTES DES FIGURES

<b>Figure 01-1 :</b> Diagramme potentiel-ph de fer (T=25 C°).....	7
<b>Figure 01-2:</b> Variation du taux de corrosion en fonction du pH.....	8
<b>Figure 01-3 :</b> (a) Corrosion localisée (b) Corrosion homogène d'un métal.....	8
<b>Figure 1-4 :</b> Corrosion par piqûres d'un acier inoxydable.....	9
<b>Figure 1-5 :</b> Amorçage (a) et propagation (b) d'une piqûre.....	10
<b>Figure 1-6 :</b> schéma d'un inhibiteur cathodique, anodique et mixte.....	12
<b>Figure 2.1 :</b> Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.....	17
<b>Figure 2.2 :</b> Structure moléculaire de l'inhibiteur Schinus molle.....	18
<b>Figure 3.1:</b> Courbe de polarisation de l'acier au carbone API 5L X70 dans 0,5 M HCl à 30 ° C.....	22
<b>Figure 3-2 :</b> Images du MEB de la surface d'acier API 5L X70, (a) avant l'immersion et (b) après l'immersion en milieu HCl 0,5 M à 30 °C pendant 72 h.....	24
<b>Figure 3-3:</b> Courbes de polarisation potentiodynamique pour l'acier API 5L X70 en milieu HCl 0,5 M sans et avec différentes concentrations de BRSM + 3 mM à 30 °C (le temps d'immersion est de 1h).....	25
<b>Figure 3-4:</b> variation de l'efficacité inhibitrice de système BRSM/KI.....	27
<b>Figure 3.5 :</b> Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl contenant différentes concentrations de BRSM et 3Mm KI.....	28

**Figure 3-6:** 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 BRSM.....31

## **LISTE DES TABLEAUX**

**Tableau 2-1:** Composition chimique de l'acier API 5L-X70 en % massique.....18

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

**Signet non défini.**

**Tableau 3.2:** Paramètres de polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu  
HCl 0,5 M en absence et en présence de différentes concentrations de BRSM à 30 °C.....26

**Le tableau 3.3:** regroupe les valeurs des paramètres d'adsorption de l'inhibiteur BRSM/KI en  
milieu 0,5M HCl.....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 système  
BRSM/KI .....29

## LISTE DES ABBREVIATIONS

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<sub>corr</sub> : Potentiel de corrosion

E<sub>pit</sub> : Potentiel de piqûre

E<sub>q=0</sub> : Le potentiel de charge nulle

$\hat{i}$  : Intensité de courant

i : Densité de courant

I<sub>corr</sub> : Densité du courant de corrosion (vitesse de corrosion)

I<sub>corr(inh)</sub> : Densité du courant de corrosion en présence d'inhibiteur (Gomme Arabique)

b<sub>c</sub>: Coefficient de Tafel anodique

b<sub>a</sub> : Coefficient de Tafel cathodique

ISO : Organisation Internationale de Normalisation

$\Delta G^{\circ}_{ads}$  : l'énergie libre standard d'adsorption

$\theta$  : Recouvrement de la surface

C : Concentration de l'inhibiteur

## Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : Synthèse bibliographique .....	4
1.1. Introduction .....	5
1.2. Corrosion des aciers en milieu acide .....	5
4.1. Diagramme de Pourbaix du fer.....	6
4.2. Différentes types de corrosion pour les aciers au carbone .....	7
4.2.1. Corrosion uniforme .....	8
4.2.2. Corrosion par piqûre .....	9
4.3. Moyens de protection contre la corrosion .....	10
4.4. Protection par les inhibiteurs de corrosion .....	11
4.5. Différentes types des inhibiteurs de corrosion .....	12
4.6. Inhibiteurs de corrosion écologiques .....	13
Chapitre 2 : Technique d'étude et conditions expérimentales .....	14
2.1. Techniques d'étude.....	15
2.1.1. Techniques électrochimiques .....	15
2.2. Conditions expérimentales .....	16
2.2.1. Matériaux .....	16
2.2.2. Milieu électrolytique .....	17
2.2.3. Inhibiteur de corrosion (système BRSM + KI).....	17
2.2.4. Techniques électrochimiques .....	18
2.2.4.1. <i>Courbe de polarisation potentiodynamique</i> .....	18

2.2.5. Techniques d'analyses de surface .....	19
2.2.5.1. <i>Microscope électronique à balayage (MEB)</i> .....	19
Chapitre 3 : Résultats et discussion.....	20
3.1. Étude de la cinétique de corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu HCl 0,5 M...	21
<b>3.2. Analyses de la surface d'acier API 5L X70 en milieu HCl 0,5 M.....</b>	<b>22</b>
3.3. Effet synergique entre la BRSM et les ions iodures.....	24
3.4. Efficacité inhibitrice de système BRSM/KI .....	25
<b>3.5. Isotherme d'adsorption et l'Énergie libre standard d'adsorption de l'acier API 5L X70 en milieu HCl pour le système BRSM/KI.....</b>	<b>26</b>
3.6. Analyse de la surface de l'acier API 5L X70 par le MEB en milieu HCl pour BRSM/KI .....	28
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 (BRSM) a été sélectionnée pour la présente étude dans un système (BRSM + ion iodure). La plante est facilement biodégradable ; facilement accessible à partir des sources renouvelables.

Dans ce mémoire le système (BRSM + KI) 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 un seule méthode électrochimique à savoir les courbes de polarisation, 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 la technique électrochimique et les méthodes de caractérisation mises en œuvre ainsi que les conditions expérimentales adoptées. L'ensemble des résultats est regroupé dans le chapitre trois.

# **Chapitre 1 : Synthèse bibliographique**

### 1.1.Introduction

La norme ISO 8044 définit la corrosion comme suit :

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

Elle frappe essentiellement les matériaux métalliques mais touche aussi :

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

### 1.2.Corrosion des aciers en milieu acide

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

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

2. 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.
3. L'acide sulfurique, est utilisé en grande quantité dans nombreuses opérations, telles que l'alkylation et la polymérisation.

4. 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].

### 4.1. Diagramme de Pourbaix du fer

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

On y tient compte de deux oxydes  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  hydraté et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (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].

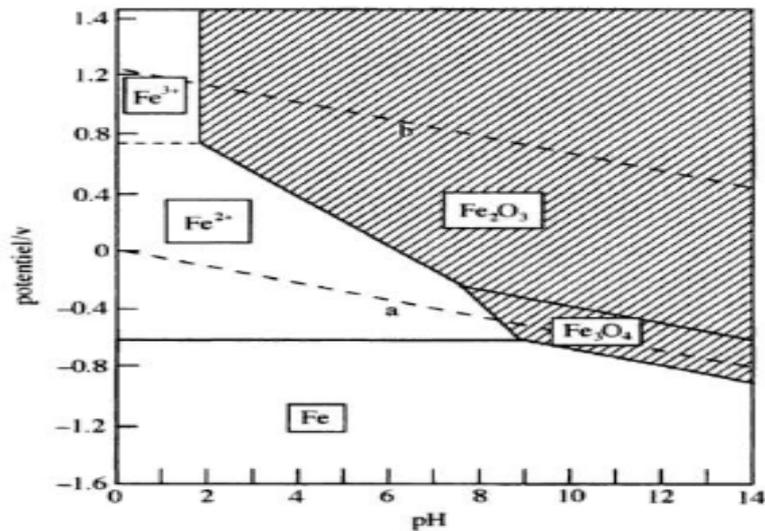


Figure 1-1 : Diagramme potentiel-ph de fer (T=25 C°).

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 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ;
- **Corrosion** : zone d'attaque du métal avec formation d'ions ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ). On distingue la corrosion en milieu acide ou en milieu basique ;
- **Immunité** : zone de stabilité thermodynamique fer (Fe).

Utilisation de l'acide chlorhydrique dans l'industrie

### 4.2. Différents types de corrosion pour les aciers au carbone

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 principales ont été identifiées.

### 4.2.1. 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].

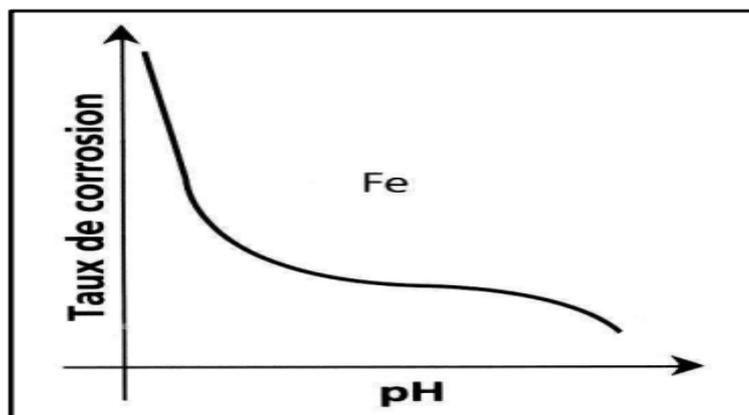


Figure 1-2: Variation du taux de corrosion en fonction du pH.

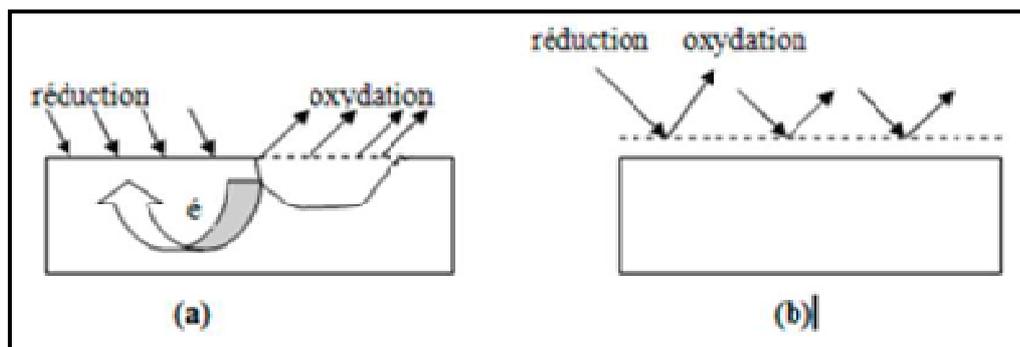


Figure 1-3 : (a) Corrosion localisée (b) Corrosion homogène d'un métal

### 4.2.2. 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  $\text{Cl}^-$ . 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 1-4 : Corrosion par piqûres d'un acier inoxydable

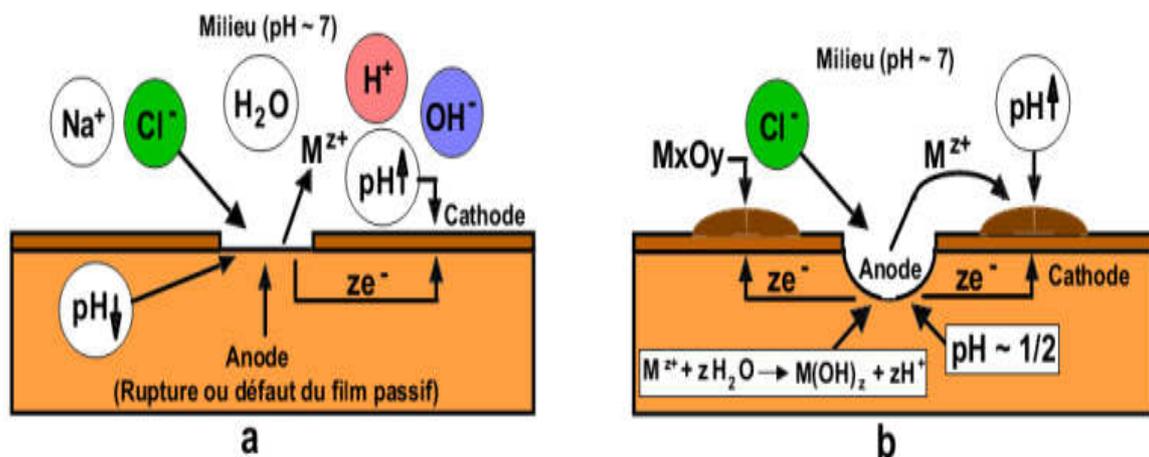


Figure 1-5 : Amorçage (a) et propagation (b) d'une piqûre

### 4.3. Moyens de protection 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].

#### **4.4. 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" [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].

### 4.5. Différents types des inhibiteurs de corrosion

D'après leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles, on différencie trois types d'inhibiteurs [11.]

- les inhibiteurs anodiques,
- les inhibiteurs cathodiques,
- les inhibiteurs mixtes.

La figure 1-6 montre schématiquement l'influence de ces trois types d'inhibiteurs sur les courbes de polarisation, dans un système où la cinétique des réactions partielles suit l'équation de Butler-Volmer. Un inhibiteur anodique diminue la densité de courant partiel anodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens positif. Un inhibiteur cathodique, au contraire, diminue la densité de courant partiel cathodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Un inhibiteur mixte diminue la vitesse des deux réactions partielles, mais il modifie peu le potentiel de corrosion.

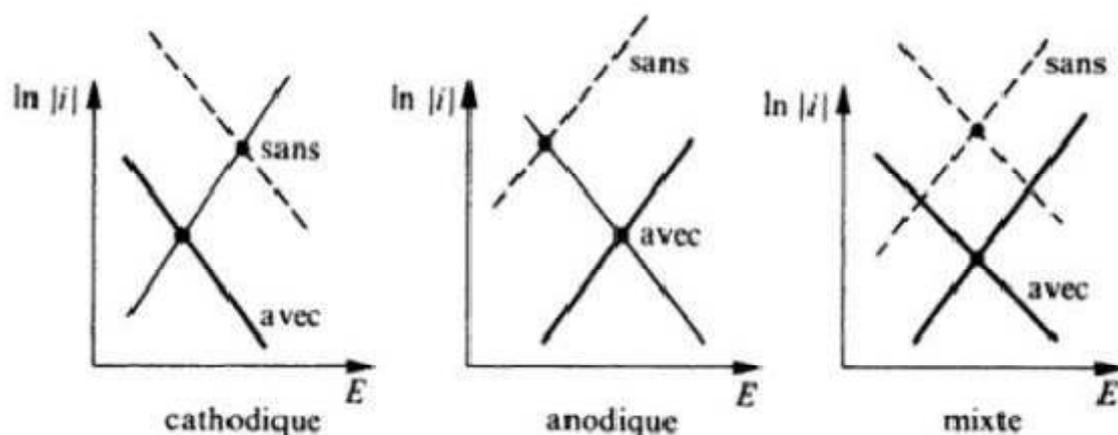


Figure 1-6 : schéma d'un inhibiteur cathodique, anodique et mixte.

### 4.6. Inhibiteurs de corrosion écologiques

L'utilisation des inhibiteurs pour empêcher le processus de dissolution des métaux reste une application inévitable et très répandue. Il est certain que les composés organiques naturels vont émerger comme des inhibiteurs efficaces de corrosion dans les années à venir grâce à leur bonne biodégradabilité, disponibilité facile et nature non toxique.

El Hamdani et al.[12] ont utilisé un extrait d'alcaloïdes de *Retamamonosperma* (L.) Boiss. L'extrait peut être utilisé comme inhibiteur efficace contre la corrosion de l'acier au carbone en milieu acide 1M HCl. Les techniques électrochimiques et d'analyses de surfaces ont été utilisées pour évaluer l'efficacité inhibitrice. Les auteurs ont constaté que l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur, ce qui entraîne une augmentation de la valeur de résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ) et une diminution de la valeur de la capacité de double couche ( $C_{dl}$ ). Les résultats obtenus ont montré que l'inhibiteur est un inhibiteur mixte dont l'efficacité a atteint 94% avec 400 mg/L de l'extrait d'alcaloïde à 30 °C. L'adsorption de l'extrait d'alcaloïde sur la surface de l'acier a suivi l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Qiang, Yujie et al.[13] ont étudié l'inhibition de la corrosion de l'acier X70 en milieu 1M HCl par l'extrait de feuille de Ginkgo (GLE), Les résultats électrochimiques ont indiqué que le GLE peut être classé comme un inhibiteur efficace du type mixte. De plus, les valeurs de l'efficacité inhibitrice obtenues à partir des tests de polarisation ont atteint les valeurs suivantes : 90,0% à 298 K, 91,3% à 308 K et 92,2% à 318 K pour 200 mg/L de GLE. Ainsi, les observations par le MEB et MFA ont confirmé les performances d'inhibition de l'inhibiteur.

## **Chapitre 2 : Technique d'étude et conditions expérimentales**

Cette partie consiste à étudier l'effet synergique des ions iodures et la résine de Schinus molle (BRSM) contre la corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu acide 0,5M HCl, où on a utilisé une seule technique électrochimique (courbes de polarisation) 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/BRSM sur la surface de l'acier.

### 2.1. Techniques d'étude

Pour étudier les propriétés inhibitrices de l'inhibiteur, deux types de méthode ont été retenus:

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

#### 2.1.1. Techniques électrochimiques

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

##### ➤ **Tracé des courbes stationnaires intensité-potentiel**

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

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

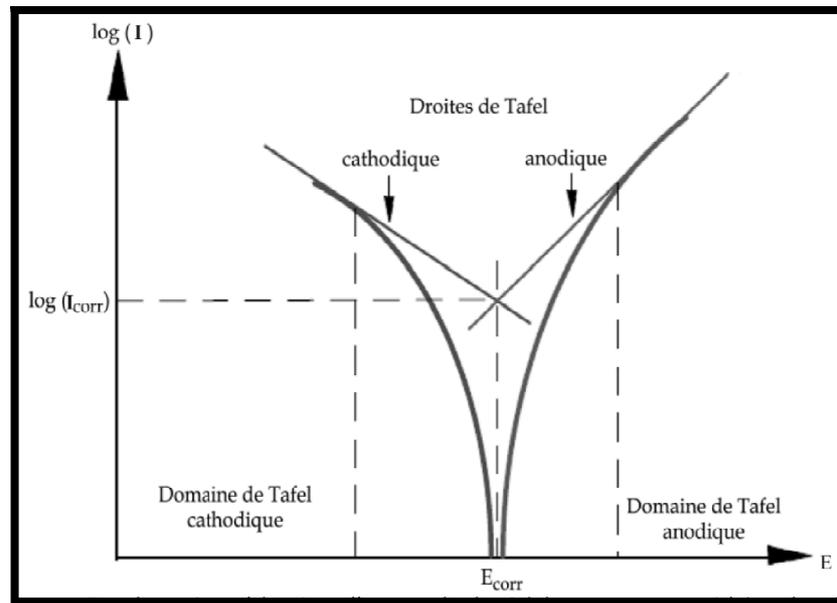


Figure (2.1) : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel

## 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 2.1.

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 destinées à l'analyse électrochimique ont été coupées sous forme carré de dimension  $3 \times 3 \times 1$  cm.

Les échantillons ont été montés dans la cellule électrochimique (Gamryparacell) et la surface de chaque électrode exposée à l'électrolyte est  $2,85$   $\text{cm}^2$ . Pour les différentes analyses électrochimiques et examens de la surface, chaque échantillon a été poli aux papiers abrasifs P120, P180, P340, P600 et P800, rincé à l'eau distillée, et dégraissé à l'acétone.

### 2.2.2. Milieu électrolytique

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

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

Dans ce travail on a adopté un système contient un inhibiteur naturel à savoir la résine de Schinus molle (BRSM) (Figure 2.2).

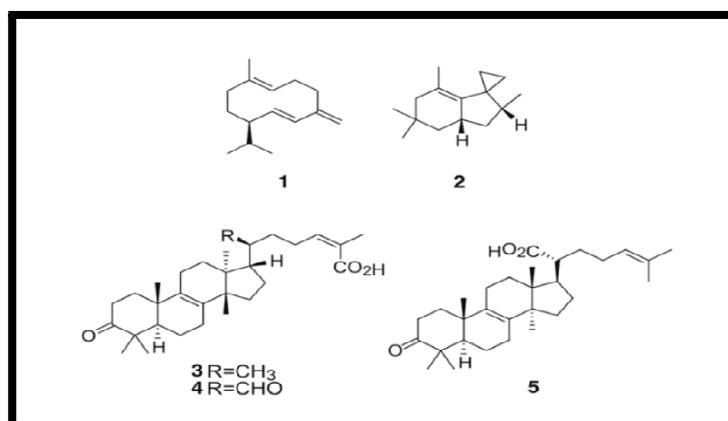


Figure (2.2) : Structure moléculaire de l'inhibiteur Schinus molle.

### 2.2.4. Techniques électrochimiques

Une seule méthode électrochimique à savoir : les courbes de polarisation potentiodynamique a été utilisé pour étudier l'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur sélectionné. Les mesures électrochimiques ont été effectuées en utilisant Potentiostat-Galvanostat-ZRA Gamry Référence 3000 avec un logiciel opérationnel Gamry Instruments Framework (version 7.05).

Une cellule électrochimique (GamryParacell) à trois électrodes a été utilisé, une électrode de travail (API 5L X70), une électrode de référence Ag/AgCl (le potentiel de l'électrode Ag/AgCl est le même que le potentiel de l'électrode au calomel saturé qui égale 240 mV vs ENH) et une contre-électrode inerte chimiquement en graphite. L'électrode de travail est reliée par un fil de cuivre à l'arrière et installée dans la cellule où la surface qui est en contact avec l'électrolyte égale à 2,85 cm<sup>2</sup>. Toutes les expériences ont été effectuées dans des solutions aérées sans agitation. Le temps d'immersion des échantillons avant les tests électrochimiques est égal à 30 minutes pour atteindre un stable potentiel de circuit ouvert.

Les analyses des expériences électrochimiques ont été effectuée en utilisant EchemAnalyst (un logiciel commercial développé par Gamry).

#### 2.2.4.1. 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 ( $E_{\text{corr}}$ ) à une vitesse de balayage de 0,5 mV s<sup>-1</sup>.

En raison de la présence d'un degré de non-linéarité des pentes de Tafel, les coefficients de Tafel ( $B_a$  et  $B_c$ ) ont été calculés à partir de la pente des points

après 50 mV de potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$ . Nous avons adopté la méthode graphique pour déterminer la vitesse de corrosion.

Le calcul de l'efficacité inhibitrice  $\eta_{\text{pol}}$  est basé sur l'utilisation de l'équation (Equ 2.1).

$$\eta_{\text{pol}} \% = \frac{I_{\text{corr}} - I_{\text{corr}}(\text{inh})}{I_{\text{corr}}} \times 100 \quad \text{Equ22.1}$$

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

### 2.2.5. Techniques d'analyses de surface

#### 2.2.5.1. Microscope électronique à balayage (MEB)

Afin d'examiner les changements de morphologie de surface du l'acier X70, les échantillons ont été immergées dans une solution d'acide chlorhydrique 0,5 M contenant la concentration optimale de l'inhibiteur (BRSM) et l'ion iodure, Après 96 heures d'immersion, les échantillons ont été retirés et séchés, Un microscope électronique à balayage TESCAN VEGA3 du laboratoire LPCMA de l'université de Biskra a été utilisé pour l'étude MEB

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

Cette partie consiste à étudier l'effet synergique des ions iodures et l'inhibiteur (BRSM) contre la corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu acide 0,5M HCl, où on a utilisé une seule technique électrochimique : les courbes de polarisation. La méthode d'analyse de surface (MEB-EDX) a été utilisée pour évaluer le pouvoir protecteur de système KI/BRSM sur la surface de l'acier.

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

Les figures (3.1) représentent respectivement la courbe de polarisation de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5 M HCl. La polarisation potentiodynamique a été utilisée pour déterminer essentiellement la vitesse de corrosion  $I_{corr}$  et le potentiel de corrosion  $E_{corr}$ . Le tableau 3.1 résume les différents paramètres électrochimiques obtenus à partir de la polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5 M HCl.

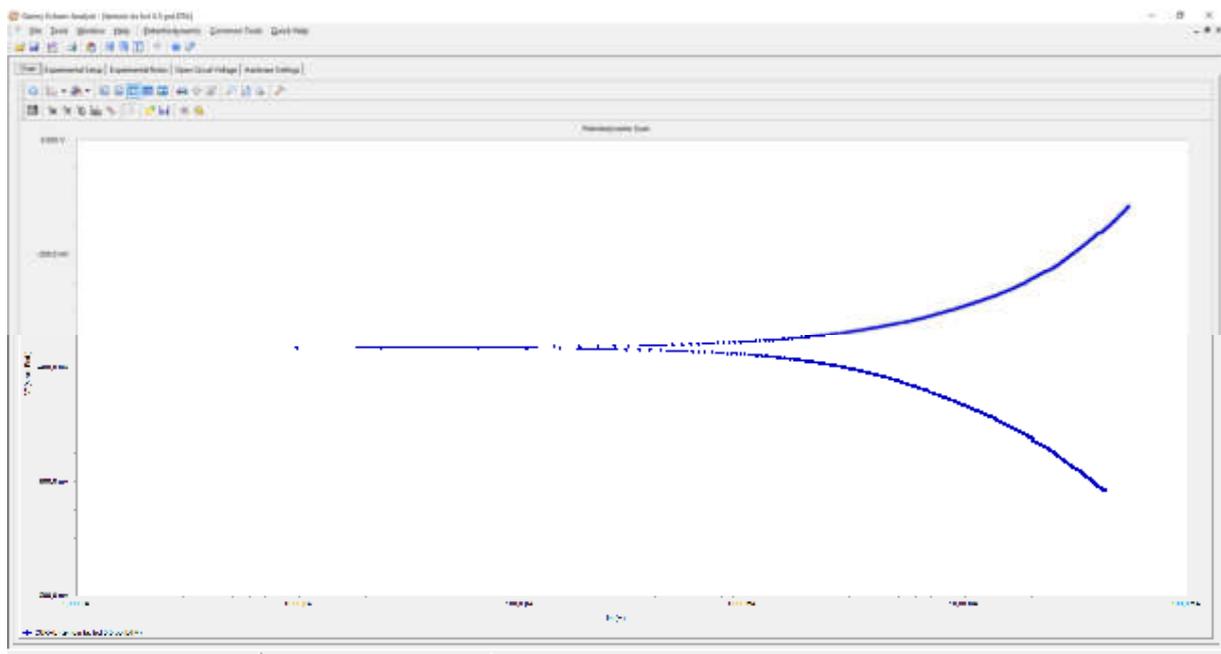


Figure 3.1: Courbe de polarisation de l'acier au carbone API 5L X70 dans 0,5 M HCl à 30 ° C.

Les réactions de corrosion contiennent au moins une réaction anodique partielle et une réaction cathodique partielle. Les électrons libérés par la dissolution active (réaction anodique) sont repris par les protons du milieu (réaction cathodique) pour former des molécules de gaz d'hydrogène. La cinétique de corrosion est entièrement fixée par les réactions de transfert de charge.

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

<b>Milieu</b>	<b>E<sub>corr</sub> (mVvs.SCE)</b>	<b>I<sub>corr</sub> (<math>\mu</math>A/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>-bc (mV/dec)</b>	<b>ba (mV/dec)</b>
<b>HCl 0,5M</b>	<b>-401</b>	<b>339</b>	<b>106</b>	<b>84</b>

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

Un test d'immersion a été réalisé pour étudier le type de corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu HCl 0,5 M après 72 heures d'immersion. La surface a été analysée en utilisant le MEB (Figure 3.4) après l'élimination des produits de corrosion par un polissage (papier 1200) de la surface, suivie par une finition par un papier tissu pendant 30 secondes.

La figure 3.2 représente les morphologies obtenues par le MEB pour l'acier API 5L X70 avant (a) et après (b) l'immersion en milieu HCl 0,5M. La surface des échantillons semble complètement attaquée et corrodée en milieu HCl 0,5 M. La surface endommagée de l'acier API 5L X70 est due à la réaction d'oxydation de l'acier.

On peut observer la forme des piqûres de la corrosion par piqûres. L'apparition des piqûres sur la surface de l'acier est due aux anions Cl<sup>-</sup> qui se trouvent en

milieu acide chlorhydrique. Les piqûres de corrosion se développent lorsque le temps d'immersion augmente.

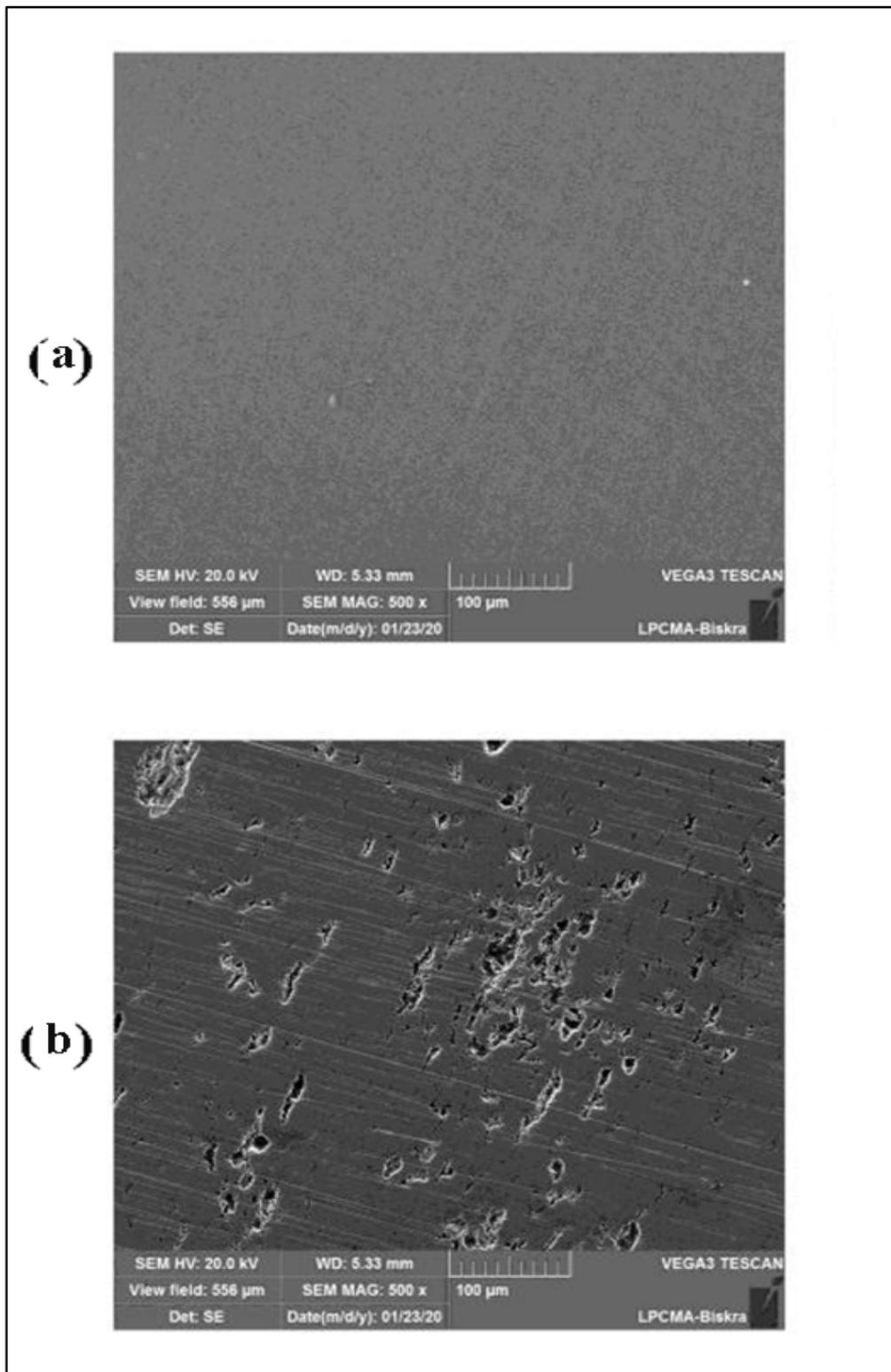


Figure 3.2: Images du MEB de la surface d'acier API 5L X70, (a) avant l'immersion et (b) après l'immersion en milieu HCl 0,5 M à 30 °C pendant 72 h.

### 3.3. Effet synergique entre la BRSM et les ions iodures

Les courbes de polarisation de l'acier API 5L X70 en milieu HCl 0,5 M, en absence et en présence de différentes concentrations de BRSM dans le système BRSM/KI (la concentration de KI est fixée à 3 mM), sont présentés dans la figure 3.5. Les paramètres électrochimiques  $E_{\text{corr}}$ ,  $I_{\text{corr}}$ ,  $b_a$  et  $b_c$ , et  $\eta_{\text{pol}}\%$  obtenus par la méthode de polarisation potentiodynamique sont représentés dans le tableau 3.2.

La figure 3.3 montre qu'en présence de BRSM/KI, la densité de courant de la branche cathodique et anodique des courbes de polarisation est déplacée vers des valeurs inférieures à celles enregistrées dans la solution témoin.

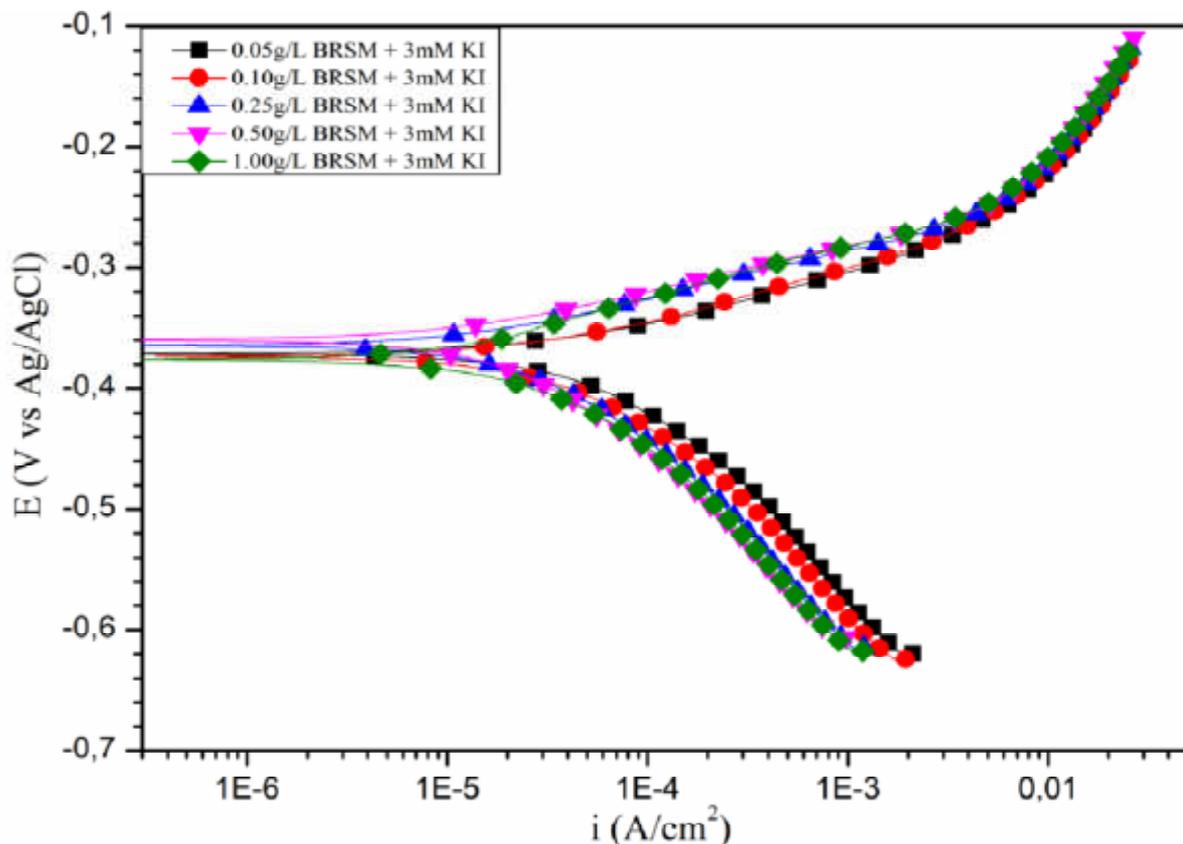


Figure 3.3 : Courbes de polarisation potentiodynamique pour l'acier API 5L X70 en milieu HCl 0,5 M sans et avec différentes concentrations de BRSM + 3 mM à 30 °C (le temps d'immersion est de 1h).

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

<b>Concentration</b>	<b>E<sub>corr</sub> (mVvs.SCE)</b>	<b>I<sub>corr</sub> (<math>\mu</math>A/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>-bc (mV/dec)</b>	<b>ba (mV/dec)</b>	<b><math>\eta_{pol}</math> %</b>
<b>Témoin</b>	<b>-401</b>	<b>339</b>	<b>106</b>	<b>84</b>	<b>-</b>
<b>0,05 g/L BRSM +3 mM KI</b>	<b>-370</b>	<b>46</b>	<b>132</b>	<b>50</b>	<b>86</b>
<b>0,1 g/L BRSM+3 mM KI</b>	<b>-374</b>	<b>38</b>	<b>128</b>	<b>52</b>	<b>89</b>
<b>0,25 g/L BRSM+3 mM KI</b>	<b>-365</b>	<b>21</b>	<b>118</b>	<b>46</b>	<b>93</b>
<b>0,50 g/L BRSM+3 mM KI</b>	<b>-358</b>	<b>20</b>	<b>134</b>	<b>44</b>	<b>94</b>

Pour évaluer la synergie entre BRSM et KI, on a calculé le paramètre de synergie S1 à partir des résultats de SIE. La valeur de 1,84 de S1 confirme que la BRSM est adsorbé à la surface de l'acier API 5L X70 à l'aide des ions iodures d'une manière synergique.

### **3.4. Efficacité inhibitrice de système BRSM/KI**

La variation de l'efficacité inhibitrice de système BRSM/KI en milieu HCl 0,5 M pour l'acier API 5L X70 est présentée dans la figure 3.6. il est claire que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur BRSM jusqu'à une valeur maximal stable égale à 94% pour 0.5 g/L BRSM + 3mM KI.

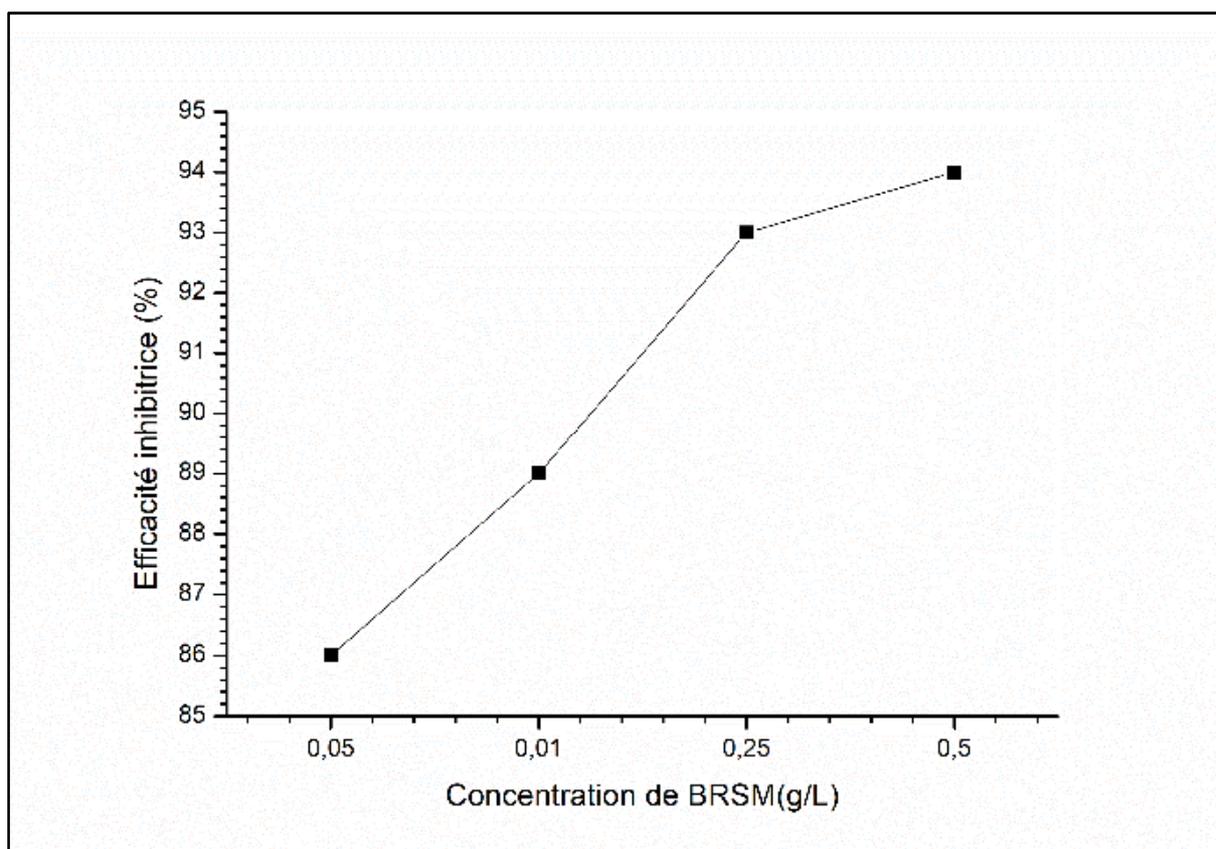


Figure 3.4 : variation de l'efficacité inhibitrice de système BRSM/KI

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

Les valeurs du taux de recouvrement ( $\theta$ ) pour différentes concentrations de l'inhibiteur BRSM/KI obtenues par la polarisation potentiodynamique en milieu 0,5M HCl ont été utilisées pour tester différentes isothermes telles que l'isotherme d'adsorption de Langmuir, Frumkin ou Temkin pour déterminer l'isotherme correspondante au processus d'adsorption de l'inhibiteur BRSM/KI. Dans la présente étude, l'isotherme d'adsorption de Langmuir a été trouvée pour donner la meilleure description du comportement d'adsorption de BRSM/KI en milieu 0,5M 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 système

BRSM/KI sur la surface de l'acier en milieu 0,5M HCl obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir (Figure 3.5).

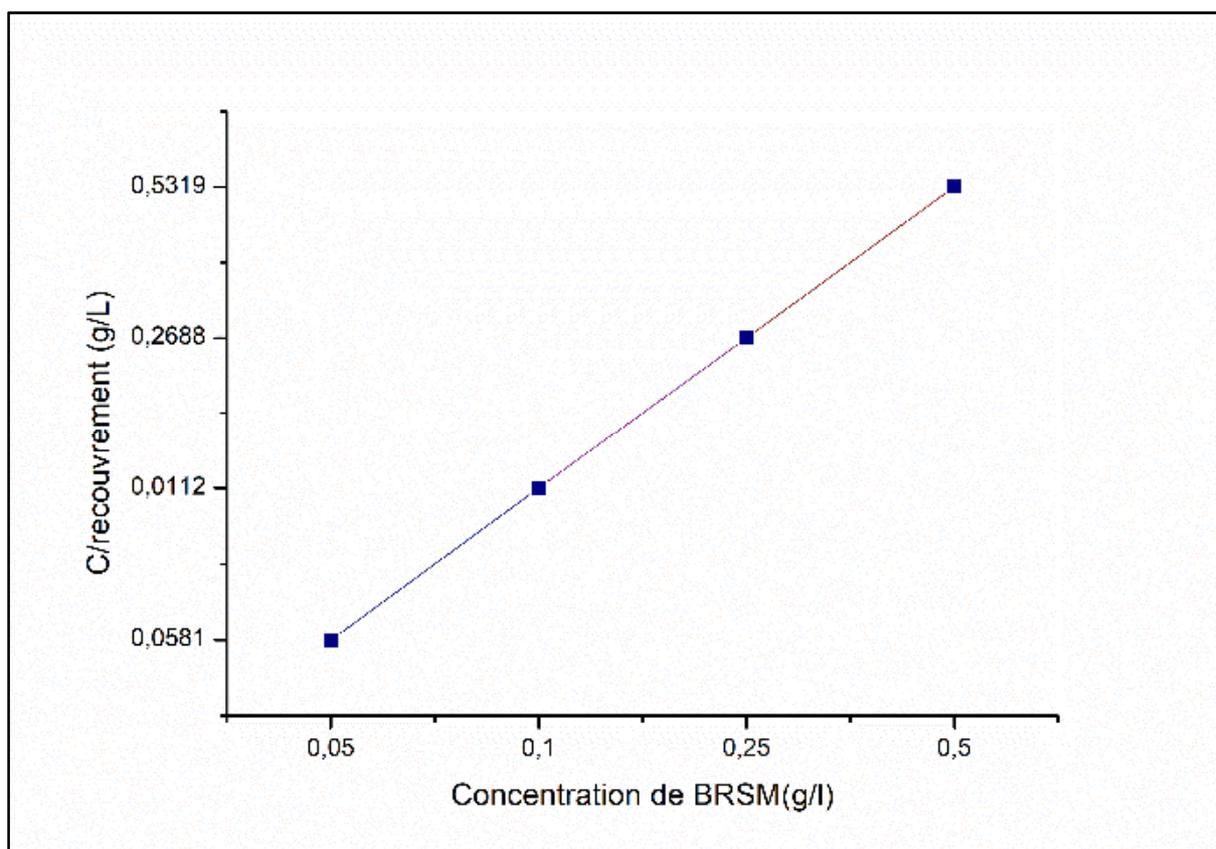


Figure 3.5 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl contenant différentes concentrations de BRSM et 3Mm KI.

Le tableau 3.3 regroupe les valeurs des paramètres d'adsorption de l'inhibiteur BRSM/KI en milieu 0,5M HCl

Milieu	Mode d'isotherme	Coefficient de corrélation linéaire	$K_{ads}$ (L/g)	$\Delta G^{\circ}_{ads}$ (Kj/mol)
BRSM/KI	Langmuir	0,99999	190	-28

Dans cette étude, la valeur de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  a été égale à 28 kJ/ mol pour le système BRSM/KI, ce qui indique que l'adsorption de la BRSM à probablement adsorption physique et chimique. La grande valeur de  $K_{ads}$  pour le système BRSM/KI confirme que l'adsorption de BRSM augmente en présence de KI.

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

Les observations au MEB effectuées après 72h d'immersion, pour BRSM/KI sont présentées sur la figure 3.8. Les produits de corrosion du système BRSM/KI présentent un motif d'aspect similaire à celui observé sur les échantillons immergés en milieu contenant BRSM. Ce motif d'aspect se caractérise, par rapport aux échantillons immergés en milieu HCl, par une surface intacte. La figure 3.6 présente aussi les spectres EDX réalisés sur la surface de l'acier API 5L X70 après 72 heures d'immersion dans le system BRSM/KI avec le spectre EDX d'un échantillon témoin de l'acier API 5L X70 (sans immersion). Les spectres sont tout à fait comparables avec la présence des pics du fer et d'oxygène. Pour les pics de fer le pourcentage atomique a été 96 %, 58% et 87 % et pour les pics d'oxygène le pourcentage atomique a été 3%, 32% et 11% pour l'échantillon témoin, en milieu 0,5 HCl et en milieu HCl 0,5 M + BRSM 0,5 g/L + 3 mM KI respectivement (Tableau 3.4).

**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 système BRSM/KI .**

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

Ces résultats montrent qu'en présence de BRSM et KI le taux de l'inhibition augmente d'une manière significative.

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

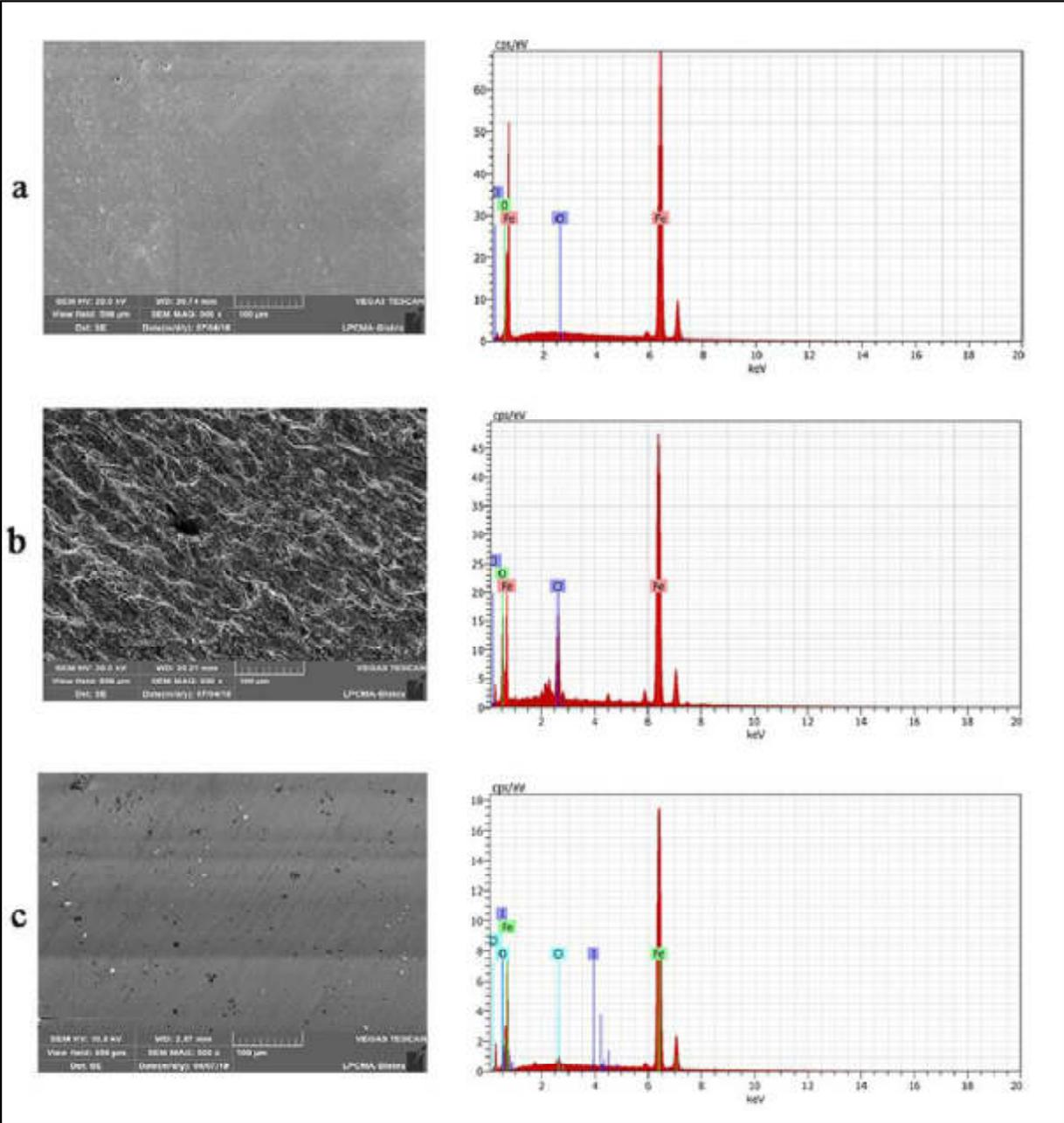


Figure 3.6 : MEB-EDX de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl à 20 °C (a) l'acier avant immersion, (b) l'acier après 72h d'immersion, (c) l'acier après 72h immersion en présence 0,5g/L BRSM + 3mM KI

## **Conclusion générale**

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

Le premier objectif de ce travail était tout d'abord de mieux comprendre la corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu acide chlorhydrique pour ensuite évaluer la synergie de BRSM/KI dans le milieu acide. La courbe de polarisation a révélé que le mécanisme de transfert de charge qui gouverne la corrosion de l'acier.

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

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

- 1) un effet synergique a été observé entre BRSM et les halogénures.
- 2) L'addition d'ions iodures augmente de manière significative l'efficacité inhibitrices de BRSM (94%) en milieu 0,5 M HCL.
- 3) L'adsorption de BRSM/KI sur la surface d'acier du pipeline API 5L X70 en milieu HCl suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir.
- 4) L'énergie standard d'adsorption ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ) a indiqué que l'adsorption de BRSM implique une adsorption physique et chimique.

- 5) Le système BRSM/KI est un inhibiteur mixte
- 6) L'examen de la surface d'acier par le MEB confirme l'efficacité inhibitrice excellente de BRSM/KI et a confirmé les résultats des tests électrochimiques.

## Références bibliographiques

1. 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. Chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel, *Circuits eau de mer*, Éditions TECHNIP, 1993

- 12 N. El Hamdani, R. Fdil, M. Tourabi, C. Jama, F. Bentiss, Alkaloids extract of *Retama monosperma* (L.) Boiss. seeds used as novel eco-friendly inhibitor for carbon steel corrosion in 1M HCl solution: Electrochemical and surface studies. *Applied Surface Science*, 2015. 357: p. 1294-1305.
- 13 Y. Qiang, S. Zhang, B. Tan, S. Chen, Evaluation of Ginkgo leaf extract as an eco-friendly corrosion inhibitor of X70 steel in HCl solution. *Corrosion Science*, 2018. 133: p. 6-16.

## الملخص:

يهدف عمل هذه المذكرة إلى دراسة تأثير التضافر بين أيونات اليود ( $I$ ) و مركب طبيعي هو : راتنج قشرة شجرة الفلفل البيروفي ( $BRSM$ ) كمثبط تأكل الفولاذ  $API5L X70$  في حمض كلور الماء  $HCl$  باستخدام تقنيات مختلفة: منحنيات الاستقطابومجهر المسح إلكتروني  $MEB$  والمزود بمحلل عنصري  $EDX$ . تم اختيار هذا المثبط لأنه يتميز ب: 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 مع كفاءة تصل إلى 94%. اظهر لنا مجهر المسح إلكتروني  $MEB$  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، التضافر، أيونات اليود، الفولاذ، منحنيات الاستقطاب، مجهر المسح إلكتروني، حمض

## Résumé:

Le travail de cet mémoire a pour but d'étudier l'effet de la synergie entre les ions iodures ( $I$ ) et un composé naturel (résine de l'écorce de Schinus Molle ( $BRSM$ )) proposée comme un inhibiteur de corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu acide  $HCl$  en utilisant différentes techniques : la polarisation potentiodynamique 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 système  $BRSM/KI$  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  $BRSM/KI$  agit comme un inhibiteur de type mixte en milieu  $HCl$  et l'efficacité inhibitrice augmente jusqu'à 94%. L'examen de la surface de l'acier par le  $MEB$  nous a permis de visualiser l'excellente efficacité inhibitrice du système  $BRSM/KI$ , ce qui confirme les résultats obtenus par les techniques électrochimiques.

**Mots clés :** Inhibiteur écologique de corrosion, synergie, ion iodure, acier, Polarisation potentiodynamique,  $MEB$ , acide.