

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université de Biskra

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie Mécanique

Filière : Génie Mécanique

Option : Transport et Distribution des hydrocarbures

Réf:.....

Mémoire de Fin d'Études

En vue de l'obtention du diplôme de :

MASTER

Thème

**Tenue à la corrosion d'un acier au carbone (pipeline)
N80 en milieu acide sulfurique (H₂SO₄) par l'addition
des halogènes**

Présenté par :

Ahlem KHENFER

Proposé et dirigé par :

Mounir DJELLAB

Promotion : Juin 2017

REMERCIEMENT

*Nous remercions tout d'abord « **ALLAH** » le tout puissant qui nous a fourni l'aide et la confiance pour réaliser ce modeste travail.*

*Au terme de ce travail, Je remercie vivement **Mr DJELLAB Mounir** doctorant à l'Université de Biskra et mon directeur de mémoire, pour l'intérêt qu'elle a porté à mon travail, pour ses compétences scientifiques, sa rigueur et son soutien.*

*Mes remerciements vont également à Melle **LEMADI Fatima Zohra** et Mr **BEGGAR ABED ALHKIM** d'avoir accepté de faire part de mon jury de soutenance en qualité de Président et examinateur.*

*Mon vif remerciement à **Mr HAMZA BENTRAH**, doctorant au département de Métallurgie université de Biskra pour les aides afin de compléter cette étude.*

*Monsieur **IBRAHIM GASMI**, ingénieur et responsable du laboratoire MEB et DRX à l'Université de Biskra qui m'a beaucoup aidé dans les analyses de DRX.*

*A tous les professeurs et les cadres du hall mécanique, sans oublier **Mr SAMIR** le responsable du laboratoire de métallurgie au sein de département de génie mécanique ; qui ont contribué de près ou de loin à ma formation.*

*Tous mes remerciements profonds à **ma famille, mes amis et mes collègues.***

DÉDICACE

Je dédie ce modeste travail :

À mes chers parents, Que dieu les protège

À mes frères et sœurs

À tous mes amis et collègues

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I. 1 : Nuance et caractéristiques mécaniques des tubes tubing (Spécifications).....	3
Tableau I. 2 : Nuance et caractéristiques mécaniques des tubes tubing (Contraste)	4
Tableau II. 1 Composition chimique de l'acier N80 en % massique	26
Tableau III. 1 Les valeurs des paramètres électrochimiques de l'acier N80 en milieu H ₂ SO ₄ 0,5M à 30°C	31
Tableau III. 2 Paramètres de polarisation potentiodynamique de l'acier N80 en milieu H ₂ SO ₄ contenant différentes concentrations de GA à 30°C	38
Tableau III. 3. Paramètres de polarisation potentiodynamique de l'acier N80 en milieu H ₂ SO ₄ contenant différentes concentrations de GA et en présence de 0.05M de KI à 30°C.....	43

LISTE DES FIGURES

Figure I. 1 Corrosion du fer en milieu acide.....	6
Figure I. 2 : variation de l'énergie libre en fonction du sens de la réaction.[6].....	8
Figure I. 3 : Diagramme potentiel - pH simplifié du fer.....	9
Figure I. 4 : Procédure de l'acidification [9]	10
Figure I. 5 Diagramme d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur anodique, cathodique ou mixte. [5]	14
Figure I. 6 : Schéma d'adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface	15
Figure I. 7.(a) Formation de couches barrières cathodiques et (b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide	16
Figure I. 8 Schéma récapitulatif des modes d'adsorption [17].....	17
Figure I. 9 Structure moléculaire de la gomme arabique [18].....	18
Figure I. 10 La structure moléculaire d'Arabinogalactan[23]	19
Figure I. 11 Influence de la concentration de l'inhibiteur TBTB (triazolyl blue tetrazolium bromide) sur l'efficacité de l'inhibition Ew obtenue par la méthode de perte de masse en milieu 1 M HCl et 0.5 M H ₂ SO ₄ à 30 C° [26].....	21
Figure II. 1 Photographie du dispositif de mesures électrochimiques.....	28
Figure II. 2 Microscope optique HUND T100-WETZLAR.....	29
Figure II. 3 Diffractomètre PanalyticalX'Pert (D8 ADVENCE) BRUKER.	30
Figure II. 4 DRX d'une poudre (en haut) et l'hématite référence (en bas).....	30
Figure III. 1 Courbes de polarisation de l'acier N80 en milieu H ₂ SO ₄ 0,5M à 30C°, (a) courbe linéaire, (b) courbe logarithmique.	32
Figure III. 2 Photo macroscopique des échantillons immergés pendant 168 heures en solution H ₂ SO ₄ à 30°C.....	33

Figure III. 3 La morphologie de produit de corrosion de l'acier N80 par le microscope optique (x 100), (a) l'acier sans produit de corrosion, (b) l'immersion de l'acier en solution H ₂ SO ₄ (168).	34
Figure III. 4 La morphologie de la corrosion par piqûre par le microscope optique (x 100) de l'acier N80 après le teste d'immersion 168 heures en milieu H ₂ SO ₄ à 30°C.	35
Figure III. 5 Courbes de polarisation linéaire (a) et logarithmique (b) de l'acier N80 en milieu H ₂ SO ₄ à 30°C, en absence et en présence de différentes concentrations de GA.....	37
Figure III. 6 aspect macroscopique de produit de corrosion de l'acier N80 en milieu H ₂ SO ₄ 0.5M en absence et présence 3 g/L de GA	38
Figure III. 7 la morphologie de produit de corrosion (168 heures) de l'acier N80 par le microscope optique x100, (a) l'acier sans produit de corrosion, (b) l'acier avec produit de corrosion sans inhibiteur, (c) l'acier avec produit de corrosion avec inhibiteur	39
Figure III. 8 la morphologie de la corrosion par piqure par le microscope optique (x100), (a) l'acier sans inhibiteur, (b) l'acier avec inhibiteur.....	40
Figure III. 9 la morphologie de produit de corrosion (168 heures) de l'acier N80 par le microscope optique x100, (a) l'acier sans produit de corrosion, (b) l'acier sans produit corrosion avec 3g/l GA, (c) l'acier sans produit de corrosion avec 3g/l GA +3g/l GA 0.05 M.....	41
Figure III. 10 Courbes de polarisation linéaire (a) et logarithmique (b) de l'acier N80 en milieu H ₂ SO ₄ à 30°C, en absence et en présence de différentes concentrations de GA et l'addition de KI.....	42
Figure III. 11 DRX acier sens produits de corrosion (rouge), acier N80 avec 3g/l GA+KI 0.05M dans H ₂ SO ₄ 0.5M.	43

NOMENCLATURE

AISI : American Iron and Steel Institute

ASM: l'American Society for Metals

NACE : National Association of Corrosion Engineers

GA : Gomme Arabique

API: American Petroleum Institute

ECS: Électrode de référence au calomel saturé

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

CEN : Comité Européen de Normalisation

E : Le potentiel électrode/solution

E_{corr} : Potentiel de corrosion

E_{pit} : Potentiel de piqûre

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

\hat{i} : Intensité de courant

i : Densité de courant

i_0 : Densité de courant d'échange

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

R_p : Résistance de polarisation

ISO : Organisation Internationale de Normalisation

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

C : Concentration de l'inhibiteur

Table des matières

<i>REMERCIEMENT</i>	I
<i>DÉDICACE</i>	II
<i>LISTE DES TABLEAUX</i>	III
<i>LISTE DES FIGURES</i>	IV
<i>NOMENCLATURE</i>	VI
<i>Table des matières</i>	VII
Introduction générale	1
Chapitre I. Synthèse bibliographique	3
I.1.Introduction	3
I.2.Nuance et caractéristiques mécaniques des tubes tubing	3
I.3.Utilisation de l'acide sulfurique dans l'industrie pétrolière	4
I.4.La corrosion des aciers au carbone en milieu acide sulfurique.....	5
I.4.1.Réactions de corrosion	5
I.4.2. Thermodynamique de corrosion	7
I.4.3.Procédure de l'acidification des puits de pétrole	10
I.4.3.1. Le pickling	11
I.4.3.2. Le preflush	11
I.4.4.Type de corrosion de tubing N80.....	11
I.1.4.4.1. Corrosion chimique (sèche) :	11
I.1.4.4.2. Corrosion électrochimique (humide) :	11
I.5.La protection des aciers au carbone en milieu acide sulfurique par les inhibiteurs de corrosion	12
I.5.1.Propriétés essentielles d'un inhibiteur de corrosion :	12
I.5.2.Les classes d'inhibiteurs.....	12
I.5.3.Les inhibiteurs cathodiques, anodiques et mixtes	13
I.5.4.Les inhibiteurs organiques en milieux acide sulfurique.....	14
I.5.1.1.Mécanisme d'inhibition.....	15
I.5.2.1.Modes d'adsorption.....	16

I.6. La gomme arabique	17
I.6.1. La gomme arabique comme inhibiteur de corrosion.....	19
I.6.2. L'effet inhibitrice de la Gomme Arabique pour l'acier N80 en milieu H ₂ SO ₄	20
I.6.2.1 Effet de la température	20
I.6.2.2. Effet de la concentration d'inhibiteur.....	20
I.6.2.3. Vitesse d'écoulement.....	21
I.6.2.4. Les cations métalliques	21
I.6.2.5 La nature de métal.....	21
I.6.2.6. Electrolytes.....	22
I.6.2.7. Le pH.....	22
I.6.2 Effet synergique des halogènes sur l'inhibition de la corrosion de l'acier N80 par des inhibiteurs organiques en milieu H ₂ SO ₄	22
I.7. Conclusion.....	23
Chapitre II. Technique d'étude et conditions expérimentales	24
II.1. Techniques d'étude	24
II.1.1. Techniques électrochimiques.....	24
II.1.1.1. Courbes de polarisation	24
II.2. Conditions expérimentales.....	26
II.2.1. Nomenclature.....	26
II.2.2. Milieu électrolytique.....	27
II.2.3. L'inhibiteur de corrosion : la Gomme Arabique (GA)	27
II.2.4. Mesures électrochimiques.....	27
II.2.4.1. Les courbes intensité-potentiel (courbes de polarisation).....	28
II.2.5. Microscopie optique.....	29
II.2.6. La diffraction des rayons X.....	29
Chapitre III. Résultats et discussion	31
III.1. Partie 1 : Etude de la cinétique de corrosion de l'acier N80 en milieu H ₂ SO ₄	31
III.1.1. Caractérisation de la corrosion de l'acier N80 en milieu H ₂ SO ₄	31
III.1.1.1. Essais électrochimiques de l'acier N80	31
III.2. Partie 2 : Evaluation d'un traitement inhibiteur (GA) contre la corrosion dans différents milieux	35

III.2.1.Caractérisation de l'action inhibitrice de GA	35
III.2.1.1.Influence de concentration de GA	35
III.3. Influence de l'addition de KI sur l'efficacité inhibitrice de la gomme arabique.....	40
Conclusion générale	45
Références bibliographiques.....	47

Introduction générale

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

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

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

Introduction générale

Dans la présente étude, la Gomme Arabique (GA) a été sélectionnée comme inhibiteur de corrosion des aciers. La plante est facilement biodégradable ; facilement accessible à partir des sources renouvelables.

Le travail qui nous présenterons dans ce mémoire s'intéresse à la tenue à la corrosion d'un acier au carbone (pipeline) N80 en milieux acide sulfurique (H_2SO_4) par l'addition des halogènes. Nous attendons, par l'effet synergique de ce mélange de molécules organiques, une meilleure inhibition que celle obtenue par l'utilisation individuelle de la gomme arabique.

Ce manuscrit est divisé en trois chapitres :

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

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

Le troisième chapitre III : est regroupé en trois parties ;

La première partie : étude de phénomène de corrosion de l'acier tubing N80 en milieu acide sulfurique en absence de la gomme arabique. Pour cela, une série d'essais électrochimiques et des analyses de surface ont été réalisées.

La deuxième partie : est consacrée à l'optimisation des concentrations de GA pour lutter contre la corrosion en milieux acide sulfurique.

La troisième partie : Influence de l'addition de KI (halogène) sur l'efficacité inhibitrice de la gomme arabique sur la corrosion de l'acier tubing N80 en milieu acide sulfurique.

Chapitre I. Synthèse bibliographique

I.1.Introduction

Dans ce chapitre en à consacrée à la synthèse bibliographique sur le mécanisme de corrosion des aciers au carbone par les acides et les facteurs influençant, ainsi les propriétés inhibitrices des inhibiteurs organiques

I.2.Nuance et caractéristiques mécaniques des tubes tubing

Ce tube en acier N80 est fondamentalement doté des mêmes paramètres que le tube de forage pétrolier N80. Par ailleurs, le filetage de notre produit peut être divisé en filetage Buttress, filetage rond long, filetage rond court, filetage VAM et autres.

Tableau I. 1 : Nuance et caractéristiques mécaniques des tubes tubing (Spécifications)

Matériel	Nuance d'acier N80
Diamètre externe	4 1/2"-20", (114.3-508mm)
Epaisseur de paroi	5.12-16.13mm
Forme de filetage	Tube de cuvelage à filetage Buttress, tube de cuvelage à filetage rond long, tube de cuvelage à filetage rond court
Fonction	Peut protéger les tubes de production

Notre tube en acier N80 est doté de la même nuance d'acier que les types J55 et K55. Ils appartiennent tous au groupe des nuances d'acier basses. Notre produit est disponible en modèles N80-1 et N80-Q. Si nos clients n'ont pas de demandes, il n'y a pas de détection de défaut pour le produit de type N80-1. Le tableau suivant vous présente les distinctions entre les deux modèles, selon leur apparence.

Tableau I. 2 : Nuance et caractéristiques mécaniques des tubes tubing (Contraste)

Nuance d'acier	Classification	Marquage du corps de tube	Couleur de raccord	
N80	1	Un rouge	Raccord entier	Bande de couleur
N80	Q	Un rouge, un vert brillant	Rouge	Sans
			Rouge	Vert

Notre société est un fournisseur de tube en acier pour cuvelage avec une gamme d'épaisseur de paroi de 5,12 à 16,13 et une gamme de diamètre externe de 114,3 à 508mm. Ce tube de cuvelage en acier est fait d'un acier de nuance N80, ayant une grande résistance à la pression. Aussi, il peut être utilisé durant le processus de forage de puits de pétrole et peut supporter la paroi d'un puits après l'achèvement de celui-ci, afin d'assurer une opération normale dans tout le puits. Le filetage de notre produits et ses raccords sont spécialement traités, avec une surface lisse sans défauts qui pourraient influencer la résistance et l'herméticité de la connexion.

En tant que producteur et fournisseur spécialiste de tube en acier N80 en Chine, nous fournissons également le tubage en acier pour pétrole J55, le tubage pétrole et gaz P110, le tuyau d'acier sans soudure pour chaudière, etc. [1]

I.3.Utilisation de l'acide sulfurique dans l'industrie pétrolière

Près de 90 % de la production totale de soufre sert à la fabrication de l'acide sulfurique qui occupe la première place parmi l'ensemble de la production des produits chimiques. Les principales utilisations d'acide sulfurique sont [2,3] :

- L'industrie des engrais (fabrication de l'acide phosphorique), pour l'élaboration de phosphates destinés à l'alimentation animale ou humaine.
- Alkylation pour la production d'essence sans plomb.
- Dans les batteries au plomb pour les voitures et autre véhicules.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

- Fabrication du fluorure d'hydrogène.
- Raffinage de pétrole.
- Synthèse de composés chimiques (colorants, explosifs, détergents, divers sels, autres acides...); des hydratations des alcools, pour donner des alcènes, sulfonation, torture :
- Industrie du traitement de surface des matériaux, notamment composition essentiel du bain d'anodisation.

I.4. La corrosion des aciers au carbone en milieu acide sulfurique

On désigne sous le nom de corrosion métallique tout processus de dégradation de métaux et alliage faisant intervenir, ou moins partiellement, la composition chimique de leur environnement.

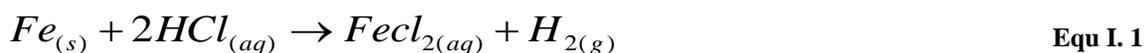
A partir du moment où il contient de l'eau, l'environnement devient un milieu corrosif, dit «électrolyte», ce milieu est bien entendu, l'eau elle-même, qui contient certaine quantité d'espèces chimiques dissoutes ou en suspension, mais il y a aussi les sols qui contiennent plus ou moins de l'humidité [4].

I.4.1. Réactions de corrosion

La corrosion des métaux est due à une réaction d'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. [5]

Métal + agent oxydant \longrightarrow métal oxydé + agent réducteur

Par exemple, la corrosion du fer dans l'acide chlorhydrique (figure I.2) est due à la réaction suivante :



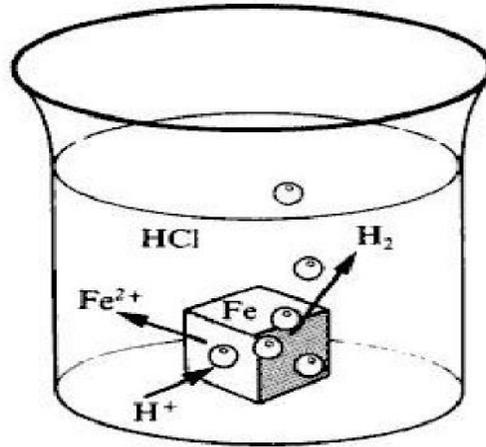
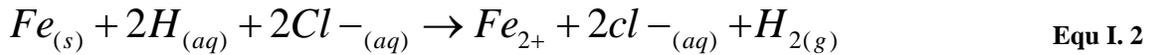


Figure I. 1 Corrosion du fer en milieu acide

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 solvaté, $H^+(aq)$. Les produits de réaction sont le ion ferreux solvaté, $Fe^{2+}(aq)$ et l'hydrogène gazeux $H_2(g)$. 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 l'Equ I.2 :



En milieu neutre et alcalin, la corrosion des métaux est généralement due à une réaction du métal avec l'oxygène. En présence d'humidité, par exemple, le fer se corrode et forme de la rouille, $FeOOH$.



L'oxygène contribue également à la corrosion des métaux en milieu acide. Cependant sa concentration est tellement inférieure à celle des protons qu'on néglige le plus souvent son effet. L'équation (4) fait également apparaître l'eau car, en l'absence d'humidité, l'oxygène gazeux est un agent corrosif seulement à température élevée. (Plusieurs centaines de degrés

Celsius). Pour cette raison, on distingue la corrosion humide, ou corrosion à température ambiante, de la corrosion sèche, ou corrosion à haute température.

- **Les réactions partielles**

Toute réaction d'oxydoréduction 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 (**Equ I.3**) :



- **Les oxydants**

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

- Les protons solvatés.
- L'oxygène dissous.

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

- Des cations métalliques oxydants: Cu^{2+} , Fe^{2+} , Sn^{4+} .
- des anions oxydants: NO_2^- , NO_3^- , CrO_4^{2-} , MnO_4^- , OCl^- .
- des gaz oxydants dissous : O_3 , Cl_2 , SO_3 .

1.4.2. Thermodynamique de corrosion

La thermodynamique est appliquée dans l'étude de la corrosion depuis plusieurs années. Cela se manifeste par l'étude des changements de l'énergie libre (ΔG) qui accompagne les réactions de corrosion.

Donc, ΔG est la différence entre l'énergie libre du métal et de son produit de corrosion. Le facteur le plus important de ΔG est son signe et non pas sa grandeur, puisque la corrosion est possible si $\Delta G < 0$.

Cependant, la thermodynamique nous dit seulement si la corrosion est possible et ne dit rien à propos du taux de corrosion.[6]

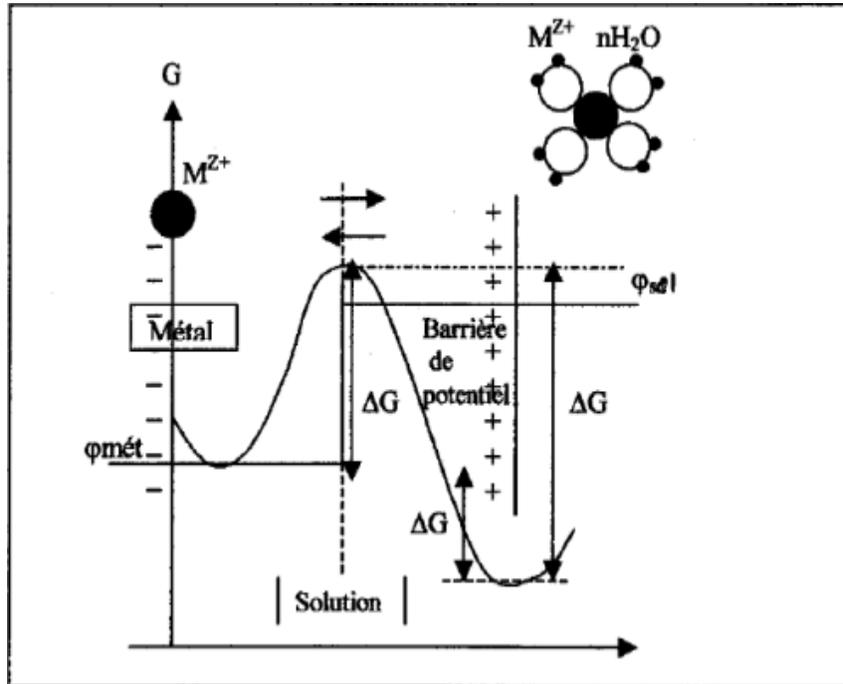


Figure I. 2 : variation de l'énergie libre en fonction du sens de la réaction.[6]

Diagrammes de Pourbaix :

De nombreuses réactions d'électrode, et notamment celles conduisant à la formation d'oxydes en milieux aqueux, font intervenir les ions H⁺. Le potentiel E d'une telle réaction va donc dépendre du pH de la solution.

Il est donc possible de représenter les différents équilibres en fonction du pH. Un tel diagramme est appelé diagramme Potentiel-pH ou diagramme de Pourbaix.

La Figure I.3 représente un diagramme potentiel-pH simplifié du fer. Par convention, ce diagramme de Pourbaix a été établi pour une température de 25° C et une concentration des espèces dissoutes de 10⁻⁶ mol.L⁻¹. [7]

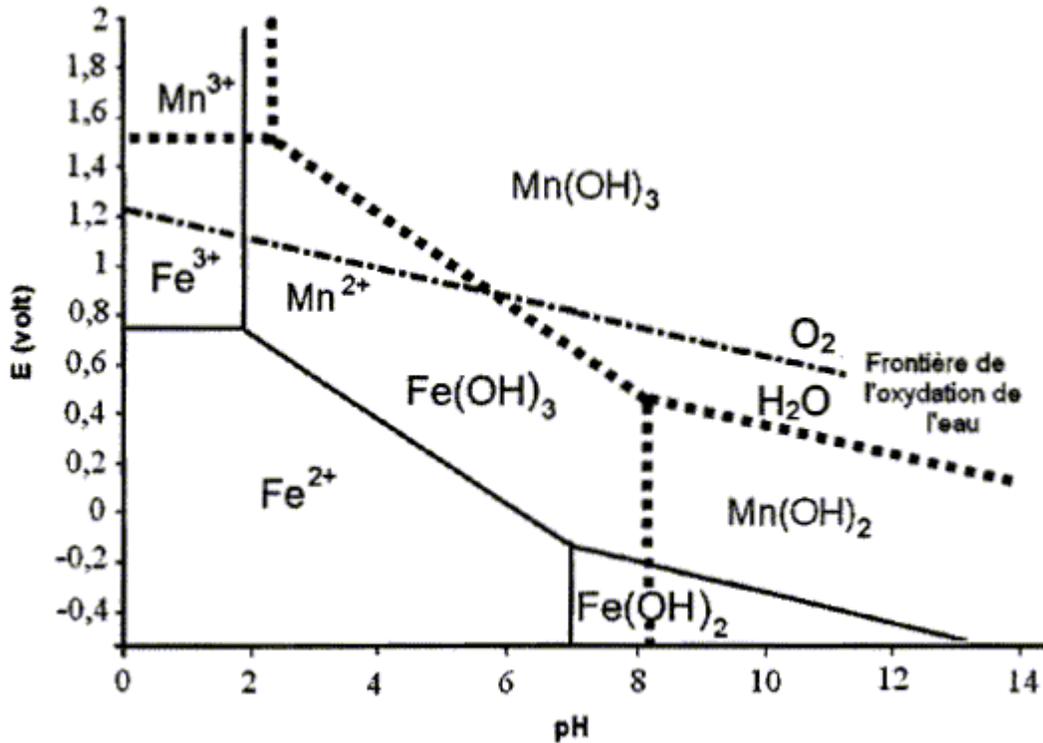


Figure I. 3 : Diagramme potentiel - pH simplifié du fer

Il met en évidence plusieurs domaines :

- Des zones de corrosion (zone a), on est dans une zone de stabilité d'espèces solubles du fer (Fe⁺²).
- Des zones de passivité (zone b), on est dans une zone de stabilité d'un de ses oxydes (Fe₂O₃).
- Des zones d'immunité (zone c), le métal ne réagit pas, on est dans une zone de stabilité du fer (Fe).

I.4.3. Procédure de l'acidification des puits de pétrole

La procédure de l'acidification consiste à injecter par pompage une solution aqueuse d'acide dans le réservoir de façon contrôlée et ponctuelle. Elle permet d'augmenter le rendement du puits en agrandissant les pores de la roche (exemple : pour les roches carbonatées).

La figure I.1 représente la procédure de l'acidification d'un puits de pétrole. La procédure classique d'un traitement acide d'un puits en milieux carbonatés se déroule en quatre étapes [8]:

- Le «pickling ».
- Le «preflush ».
- La stimulation .
- Le «overflush ».

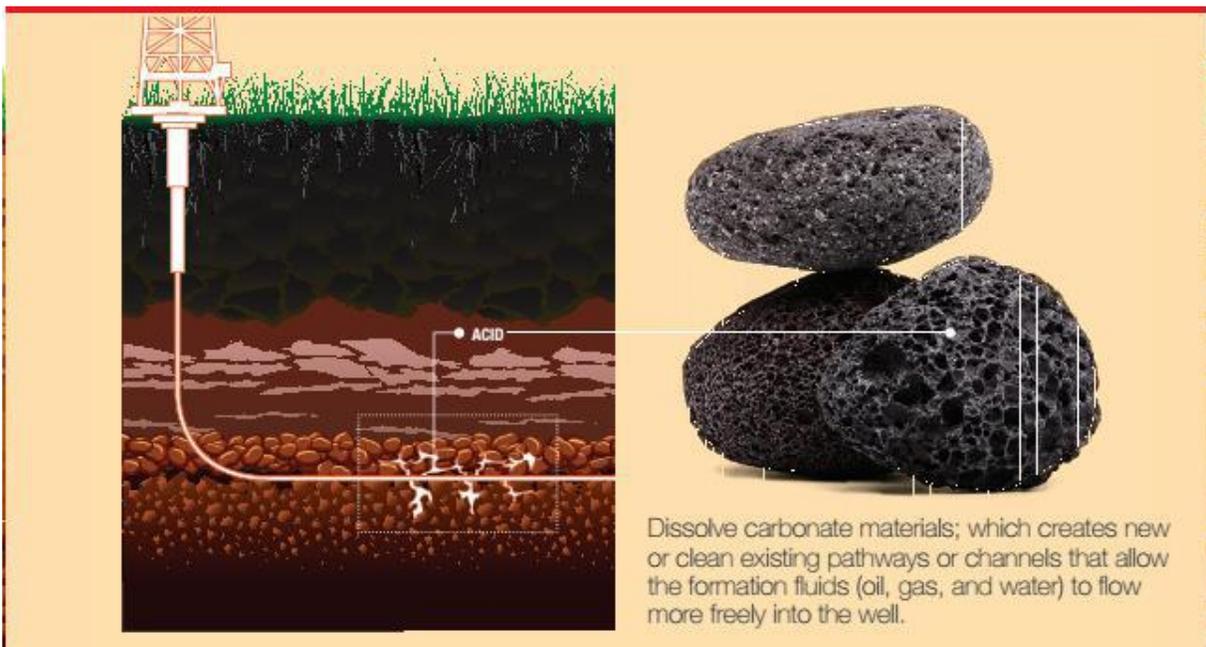


Figure I. 4 : Procédure de l'acidification [9]

I.4.3.1. Le pickling

Le «pickling » consiste à faire un nettoyage doux de l'équipement d'injection, généralement dans un bain d'acide chlorhydrique à 5% et d'agents anti-Corrosion, ou d'acide faible. [10]

I.4.3.2. Le preflush

Le « preflush » sert à nettoyer les dépôts à la surface du puits en injectant de l'acide chlorhydrique à 3-5%. [10]

I.4.4.Type de corrosion de tubing N80

Selon la nature de l'environnement et son comportement qui autour le métal, on peut déterminer le type de corrosion. En général on peut résumer les différents processus de la corrosion comme ci-dessous :

I.1.4.4.1. Corrosion chimique (sèche) :

La corrosion chimique est l'attaque directe du métal par son environnement. Ce type de corrosion se développe dans une solution non électrolyte ou sur action des gazeux (gaz d'O₂, gaz H₂S et gaz CO₂). Lorsque le réactif est gazeux ou cette corrosion se produit à haute température, elle est alors appelée : Corrosion sèche ou corrosion à haute température

L'attaque d'un métal par un autre métal liquide (Hg), par un sel fondu ou par une solution non aqueuse (Al dans CCl₄) peut être considérée comme une corrosion chimique. Elle est généralement rencontrée dans les industries produisant ou utilisant les acides[11-12] .

I.1.4.4.2. Corrosion électrochimique (humide) :

Si le réactif est liquide, il est en général, accompagné d'une corrosion électrochimique qui produite essentiellement par l'oxydation d'un métal sous forme d'ions ou d'oxydes et réduite l'agent corrosifs qui existants dans la solution électrolyte. Par ailleurs, elle se produit par des transferts électroniques entre un métal et une solution électrolytique à son contact (circulation d'un courant électrique). L'existence de ces hétérogénéités, soit dans le métal ou

dans le réactif, détermine la formation d'une pile, alors un courant électrique circule entre anodes et cathodes dans le réactif et les zones qui constituent les anodes sont attaquées (corrodées). Elle nécessite la présence d'un réducteur ; H₂O, H₂.... Sans celui-ci, la corrosion du métal (réaction anodique) ne peut se produire[11-13] .

I.5.La protection des aciers au carbone en milieu acide sulfurique par les inhibiteurs de corrosion

On appelle inhibiteurs de corrosion, toute substance qui ajoutée en très faible quantité dans le réactif (électrolyte) corrosif permet de diminuer considérablement ou d'annuler son agressivité vis à vis du métal. Ces inhibiteurs agissent donc en précipitant un produit soluble qui crée une barrière entre le métal et le réactif [5].

I.5.1.Propriétés essentielles d'un inhibiteur de corrosion :

Un inhibiteur de corrosion doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu. Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration. Il peut être utilisé en vue d'une protection permanente (surveillance primordiale du dispositif) ou plus couramment en vue d'une protection temporaire : durant une période où la pièce est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage,...) ou encore lorsque la pièce est soumise à des usinages très sévères comme le perçage, taraudage, forage, filetage,... [14]

I.5.2.Les classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières [15] :

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).

I.5.3. Les inhibiteurs cathodiques, anodiques et mixtes

➤ Les inhibiteurs anodiques :

Ces inhibiteurs diminuent la densité du courant partiel anodique et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif (Figure I.5). Ils ne modifient pas l'apparence du métal, mais un film mince s'y installe. Ils comportent des agents oxydants tels que les chromates et les nitrites, ou d'autres sels comme les hydroxydes, les silicates, les borates les carbonates et les benzoates. Ces derniers nécessitent de l'oxygène, lorsque leur teneur en oxygène est insuffisante, les inhibiteurs anodiques peuvent augmenter la corrosion [15].

➤ Les inhibiteurs cathodiques :

Ces inhibiteurs réduisent la réaction cathodique en empêchant l'oxygène d'atteindre la surface à protéger et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif (Figure.I.5). Les sels de magnésium, de manganèse, de zinc et de nickel font partie de ces inhibiteurs. Ces sels diminuent le taux de corrosion du fer et de l'acier. Les inhibiteurs cathodiques forment un film visible sur le métal mais n'arrêtent pas complètement l'attaque [15].

➤ Les inhibiteurs mixtes :

Ces inhibiteurs diminuent la vitesse des deux réactions partielles, mais modifient peu le potentiel de corrosion (Figure I.5). Ainsi, le carbonate de calcium forme du carbonate de fer sur les anodes et de l'hydroxyde de calcium sur les cathodes [15].

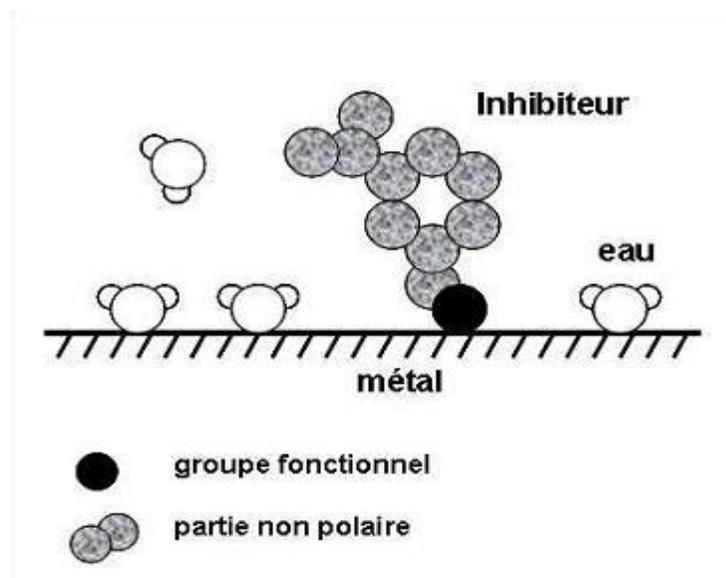
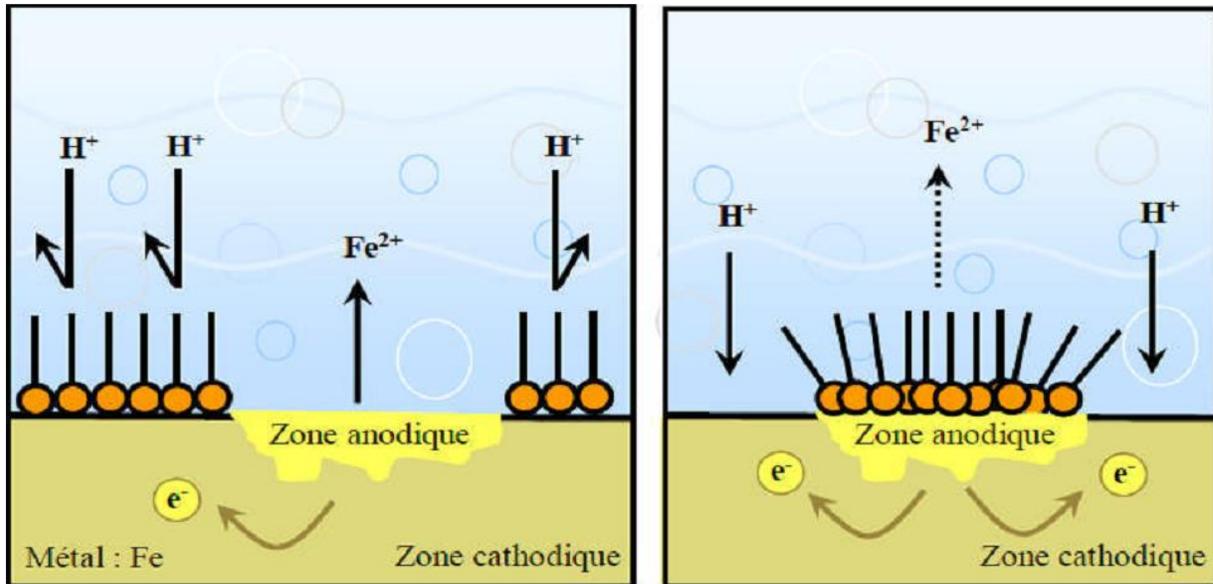


Figure I. 6 : Schéma d'adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface Métallique : molécules amphiphiles : parties hydrophile et hydrophobe [17]

I.5.1.1.Mécanisme d'inhibition

L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal), soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide), voire les deux à la fois (Figure I.7)



(a) blocage des sites CATHODIQUES

(b) blocage des sites ANODIQUES

Figure I. 7.(a) Formation de couches barrières cathodiques et (b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide

Dans le cas d'une étude en milieu acide, les inhibiteurs anodiques doivent être utilisés avec précaution. En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrompt en piqûre profonde. En matière de corrosion localisée, la corrosion par piqûre est une forme particulièrement insidieuse : l'attaque se limite à des trous, très localisés et pouvant progresser très rapidement en profondeur tout en conservant le reste de la surface indemne [18].

1.5.2.1. Modes d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface universel, car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité. Deux types d'adsorption peuvent être distingués : la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption. La première, encore appelée adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées ; trois types de forces sont à distinguer :

- Les forces de dispersion (forces de Van Der Waals) toujours présentes,
- Les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique,

► Les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou amine.

La chimisorption, au contraire, consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car basées sur des énergies de liaison plus importantes. Les électrons proviennent en grande majorité des doublés non appariés des molécules inhibitrices tels que O, N, S, P, etc. (tous ces atomes se distinguant des autres de par leur grande électronégativité). L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. La chimisorption est souvent un mécanisme irréversible [19]. La corrosion peut être ralentie suite à l'adsorption d'un inhibiteur à la surface du métal. Cette adsorption peut être sur toute la surface en formant une monocouche ou seulement quelques sites actifs sur la surface. Le degré d'inhibition dépend alors de l'équilibre entre les espèces dissoutes et celles adsorbées.

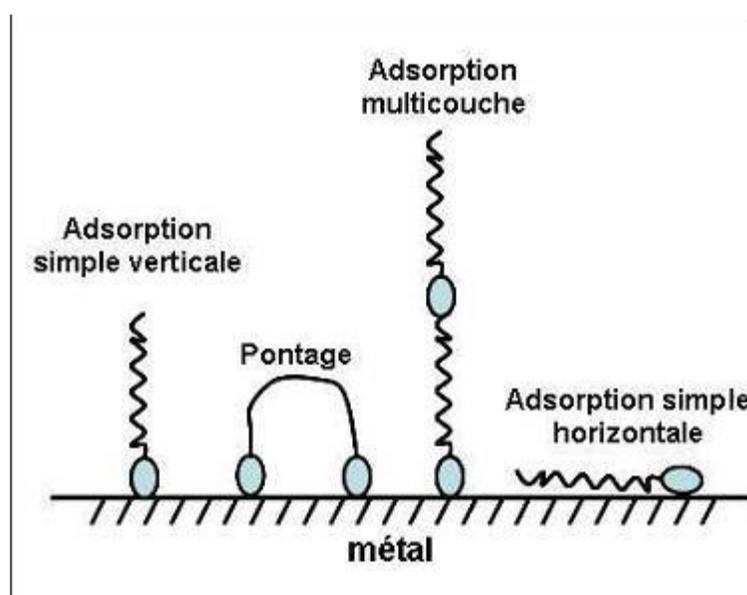


Figure I. 8 Schéma récapitulatif des modes d'adsorption [17]

I.6. La gomme arabique

La gomme arabique produite en Afrique en particulier par l'Acacia Sénégal est une espèce spontanée exploitée grâce à ses exsudations qui sont particulièrement important du point de vue commercial et industriel (alimentation, boisson, oenologie, cosmétique,

pharmaceutique, etc.) [5]. Le Soudan étant le premier pays exportateur de gomme arabique, suivi par le Tchad, le Nigeria, le Sénégal, le Mali, le Niger et la Mauritanie.

➤ Types de gomme arabique

1) La gomme arabique dure, obtenue par saignée de l'Acacia Sénégal.

2) La gomme arabique friable ou talha produite par l'Acacia Seyal.

Les qualités de gomme les plus appréciées sur le marché sont celles du Ferlo (Sénégal) et du Kordofan (Soudan).

➤ Composition chimique et structure moléculaire de la gomme arabique

La gomme arabique est une chaîne ramifiée, un polysaccharide complexe, soit neutre, soit légèrement acide, qui se trouve sous forme de sel mixte (calcium, magnésium et potassium) de l'acide polysaccharidique. La (Fig. I.9) présente la structure moléculaire de la gomme arabique [8].

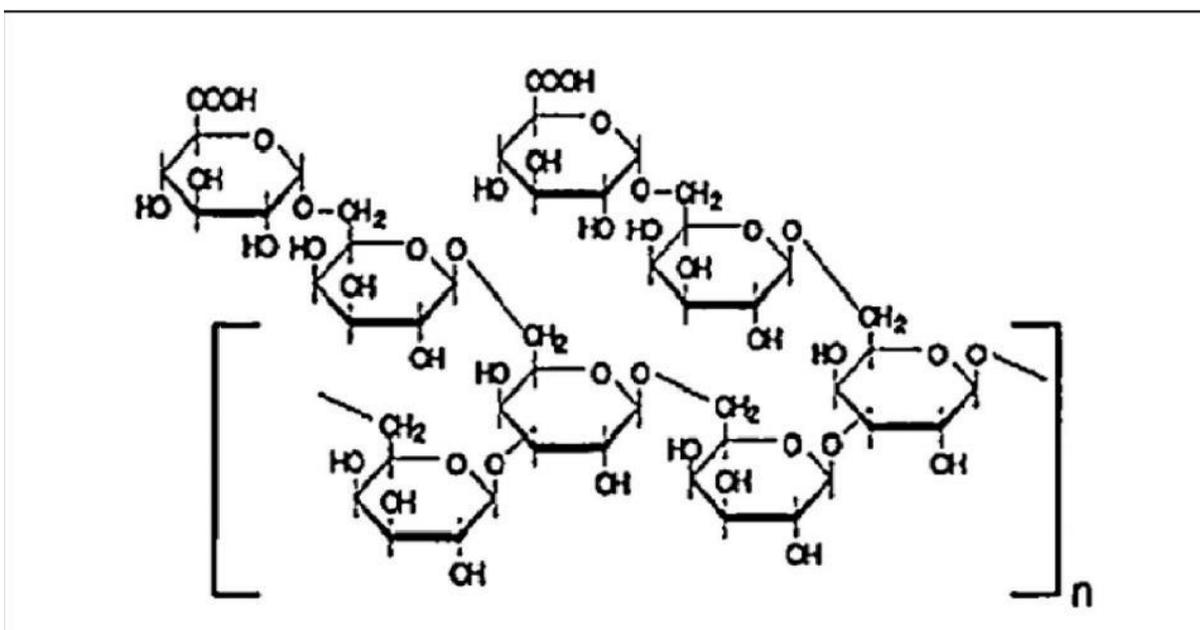


Figure I. 9 Structure moléculaire de la gomme arabique [18]

Il est clair que les groupes fonctionnels de la gomme arabique sont le radical carboxyle (-COOH) et le radical hydroxyle (-OH).

GA présente une faible masse molaire (3.4×10^5 g/mol), composant pauvre en protéines, et une masse molaire élevée (1.9×10^6 g/mol), composant riche en protéines [20]. Dans le cadre

d'études antérieures, le composant pauvre en protéines est le constituant majeur de la GA, il est dénommé Arabinogalactan [21 ,22] . La structure moléculaire d'Arabinogalactan est présentée sur la figure I- 10[23].

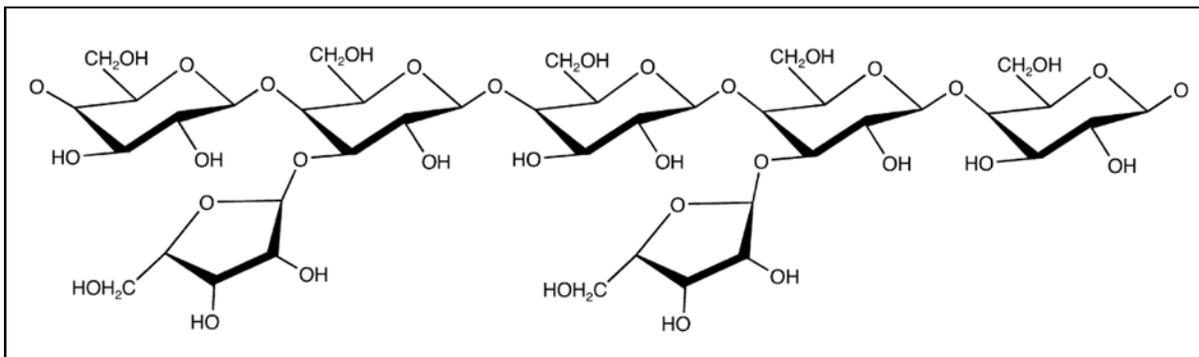


Figure I. 10 La structure moléculaire d'Arabinogalactan[23] .

I.6.1.La gomme arabique comme inhibiteur de corrosion

L'effet inhibiteur de la gomme arabique (0,5 g/L maximum concentration) pour l'acier au carbone en milieu acide sulfurique à 30-60C° a été étudié par *Umoren*[24] et *Umoren et al* [25]. La méthode de perte de masse, l'évolution de gaz d'hydrogène et la méthode thermométrique ont été adoptées dans ces deux études. Les principaux résultats sont :

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

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

I.6.2.L'effet inhibitrice de la Gomme Arabique pour l'acier N80 en milieu H₂S₀₄

I.6.2.1 Effet de la température

Avec l'augmentation de la température, la vitesse de corrosion des métaux augmente et l'efficacité de la plupart des inhibiteurs diminue à cause de diminution de recouvrement de la surface de métal par les inhibiteurs adsorbés. Mais, en présence de certains inhibiteurs, par exemple, *sulfure de dibenzyle*, le *dibenzyl-sulfoxyde*, l'*aniline* et la *gélatine*, la vitesse de corrosion est réduite [26].

Une courbe de type Arrhenius ($\log(\text{vitesse de corrosion})$ en fonction de $1/T$) est souvent linéaire en présence d'inhibiteurs, comme dans le système désinhibé.

I.6.2.2. Effet de la concentration d'inhibiteur

Avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur dissous, l'efficacité de l'inhibiteur augmente et la vitesse de corrosion diminue car l'adsorption de l'inhibiteur augmente également. Si l'adsorption de l'inhibiteur atteint le degré de saturation, la vitesse de corrosion atteint sa valeur minimum et ne change pas avec des nouvelles augmentations de la concentration en inhibiteur (figure I-11) [26].

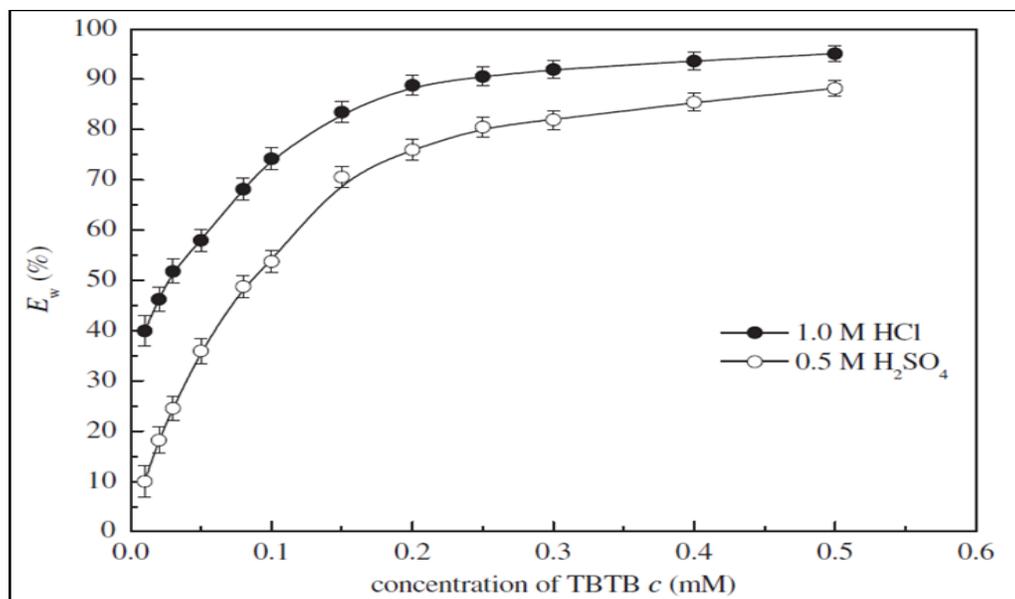


Figure I. 11 Influence de la concentration de l'inhibiteur TBTB (triazolyl blue tetrazolium bromide) sur l'efficacité de l'inhibition E_w obtenue par la méthode de perte de masse en milieu 1 M HCl et 0.5 M H₂SO₄ à 30 C° [26].

I.6.2.3. Vitesse d'écoulement

La performance d'inhibiteurs est généralement affectée par une forte agitation. La vitesse de corrosion augmente avec l'augmentation de la vitesse d'écoulement.

Une relation linéaire a été observée entre la vitesse du fluide et la vitesse de corrosion de l'acier au carbone en milieu HCl en présence des inhibiteurs commerciaux [26].

I.6.2.4. Les cations métalliques

Plusieurs cations métalliques sont considérés comme des oxydants. Ils augmentent la vitesse de corrosion du métal lorsque leur concentration dépasse une concentration critique.

I.6.2.5 La nature de métal

L'action des inhibiteurs est sélective et dépend de la nature de métal à protéger, sa composition et son traitement métallurgique. Un inhibiteur qui est très efficace pour un métal peut ne pas être satisfaisant pour un autre. De nombreux inhibiteurs pour les métaux ferreux

sont inefficaces pour les métaux non ferreux comme le zinc et l'aluminium. Toutefois, certains inhibiteurs ou leurs mélanges protègent plus d'un métal [26].

I.6.2.6. Electrolytes

La nature de l'électrolyte a un effet considérable sur la protection des inhibiteurs. Par exemple, la *quinoléine* et les *amines* retardent la vitesse de corrosion des aciers en milieu acide chlorhydrique beaucoup plus fortement que dans l'acide [26].

I.6.2.7. Le pH

De nombreux inhibiteurs deviennent satisfaisants à un pH inférieur ou supérieur à pH optimum. Par exemple, le *benzoate de sodium* n'est pas efficace dans des électrolytes avec pH inférieur à 5,5 [26].

I.6.2 Effet synergique des halogènes sur l'inhibition de la corrosion de l'acier N80 par des inhibiteurs organiques en milieux H₂SO₄

Il serait très utile d'étudier la synergie entre les molécules de la GA et les halogènes. 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 Photoelectron Spectroscopy) et spectroscopie Raman afin d'établir avec plus de précision la formation de produits de corrosion et leur interaction avec la Gomme Arabique, dans le but d'améliorer sa capacité de protection contre la corrosion. [8]

I.7. Conclusion

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte contre la corrosion des métaux et des alliages. Ils présentent l'originalité d'être le moyen efficace d'intervention sur le milieu corrosif. Les molécules inhibitrices peuvent agir suivant différents mécanismes, leur conférant ainsi des performances d'inhibition dépendantes du matériau et du milieu d'étude. Les inhibiteurs qu'ils possèdent des molécules à longue chaîne, présentent des pouvoirs protecteurs intéressants et sont actuellement les plus utilisés, notamment en raison de leur faible toxicité vis-à-vis de l'environnement.

**Chapitre II. Technique d'étude et conditions
expérimentales**

Ce chapitre donne un exposé succinct de l'ensemble des techniques expérimentales employées dans le cadre de cette étude. Ainsi, un minimum de renseignements indispensables à la compréhension de la démarche expérimentale est présenté.

II.1. Techniques d'étude

Pour étudier les phénomènes de corrosion en différents milieux corrosifs et les propriétés d'inhibiteur (Gomme Arabique), trois types de méthodes ont été retenus :

- Les méthodes électrochimiques (courbes de polarisation) permettent tout d'abord d'avoir une meilleure connaissance du mécanisme de corrosion en différents milieux corrosif, et d'évaluer l'efficacité et le mécanisme d'action de l'inhibiteur étudié.
- Les analyses de surface (DRX, MO) ont été utilisées pour déterminer l'état de l'électrode de travail et la nature de la couche qui se forme à sa surface. Ainsi, confirmer l'efficacité de l'inhibiteur étudié.

II.1.1. Techniques électrochimiques

Les méthodes électrochimiques sont basées sur la caractérisation des réactions d'oxydoréductions qui sont le siège d'un échange d'électrons entre l'oxydant et le réducteur. On obtient par cette mesure une caractérisation de la modification de l'interface métal/milieu. L'aspect plus quantitatif (tracé de courbes de polarisation) permet, quant à lui, d'accéder à des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (courant de corrosion, taux d'inhibition, résistance de polarisation).

II.1.1.1. Courbes de polarisation

Une réaction électrochimique sur une électrode est gouvernée par la surtension appliquée, qui est l'écart entre le potentiel électrode/solution E et le potentiel d'équilibre de la réaction E_{EQ} . L'intensité du courant à travers ce matériau est une fonction du potentiel E , représentée par une courbe $\hat{i}=f(E)$, ou $\log \hat{i}=f(E)$, qui est la somme des courants des réactions électrochimiques se produisant à la surface de l'électrode. Sa détermination en milieu corrosif permet entre autre l'étude des phénomènes de corrosion. Les courbes de polarisation sont déterminées en appliquant un potentiel entre une électrode de travail et une électrode de

Chapitre II : Techniques d'étude et conditions expérimentales

référence. Un courant stationnaire s'établit après un certain temps (quelques minutes à quelques heures). Il est mesuré entre l'électrode de travail et une contre-électrode (ou électrode auxiliaire). D'un point de vue cinétique, deux modes de contrôle sont distingués selon l'étape réactionnelle limitant [27].

- Le transport de charges à l'interface métal/électrolyte (activation).
- Le transport de masse de l'espèce électroactive ou des produits de réaction.

Les courbes de polarisation des réactions contrôlées par l'activation suivent une loi de *Butler-Volmer* [5].

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\eta}{b_a}\right) - i_0 \exp\left(-\frac{\eta}{b_c}\right) \quad \text{Equ II. 1}$$

où i est la densité de courant; i_0 la densité de courant d'échange, η , la surtension à l'électrode (E-E). Leur tracé en échelle logarithmique laisse apparaître, loin de l'équilibre, l'existence de deux branches linéaires, dites droites de Tafel, qui signifient que la réaction liée à la polarisation appliquée est prédominante. Les pentes des droites, ou coefficients de Tafel b_a et b_c , et la densité de courant d'échange i_0 , lié aux vitesses des réactions partielles anodique et cathodique à l'équilibre, sont représentatives du mécanisme réactionnel et de la vitesse de dissolution du métal.

Les courbes de polarisation des réactions contrôlées par la diffusion satisfont à la loi de Tafel pour de faibles surtensions mais présentent une saturation du courant pour des surtensions fortes pour lesquelles la diffusion d'une espèce devient limitante. Le flux de diffusion de cette espèce à l'interface électrode/solution fixe alors la vitesse de réaction et donc l'intensité du courant [28].

II.2. Conditions expérimentales

II.2.1. Nomenclature

La désignation des nuances d'aciers est un moyen ou système conventionnel de nommer, d'identifier, de représenter voire de classifier celles-ci. Ils sont élaborés par des entités ou organisations intervenant dans la normalisation, par exemple : *Comité Européen de Normalisation* (CEN), *Organisation Internationale de Normalisation* (ISO), ou par des organisations professionnelles ou associations de certification, par exemple : *American Iron and Steel Institute* (AISI) ou *American Petroleum Institute* (API).

L'acier au carbone est un acier dont le principal composant d'alliage est le carbone, entre 0,12 et 2,0 %, les autres éléments d'alliages étant en quantité très faible.

La norme *American Iron and Steel Institute* définit que : L'acier est considéré comme de l'acier au carbone lorsqu'aucune teneur minimale n'est spécifiée ou exigée pour, le chrome (Cr), le cobalt (Co), le niobium (Nb), le molybdène (Mo), le nickel (Ni), le titane (Ti), le tungstène (W), le vanadium (V) ou le zirconium (Zr) ou tout autre élément ajouté pour obtenir l'effet d'alliage désiré, lorsque la teneur maximale prescrite pour n'importe lequel des éléments suivants ne dépasse pas les pourcentages indiqués, soit 1,65 % pour le manganèse (Mn), 0,60 % pour le silicium (Si), 0,60 % pour le cuivre (Cu)[30]. Notons, que les normes AISI, AFNOR, API, CEN, ISO ne sont pas les seules pour désigner les aciers, en effet, suivant chaque pays les nomenclatures diffèrent.

Le matériau utilisé comme électrode de travail est un acier au carbone N80 dont la composition chimique est donnée dans le tableau II-1 : L'acier N80 est un acier au carbone désigné par sa limite élastique (80).

- Le chiffre 80 signifie : 80000 psi, c'est la limite élastique de l'acier en psi « *pound per square inch* » (livre par pouce carré).

Tableau II. 1 Composition chimique de l'acier N80 en % massique

%	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Nb	V	Ti	Cu
N80	0.24	0.22	1.19	0.013	0.004	0.036	0.021	0.028	0.006	0.017	0.011	0.019

Les électrodes de travail destinées à l'analyse électrochimique sont constituées d'un barreau cylindrique en acier N80 de diamètre 1,4 cm prélevées sur un tube pour le transport du pétrole.

Chapitre II : Techniques d'étude et conditions expérimentales

Chaque échantillon prend sa place dans un porte échantillon où la section polaire de l'électrode de travail est 1 cm^2 . Chaque échantillon destiné à l'examen par le microscope optique, diffraction des rayons X et l'analyse électrochimique est poli aux papiers abrasifs P120, P180, P340, P600 et P800, rincé à l'eau distillée, et dégraissé à l'acétone.

II.2.2. Milieu électrolytique

La finalité industrielle de l'étude a orienté le choix de l'électrolyte vers une solution aqueuse : Acide sulfurique de concentration 1%. Les solutions agressives de H_2SO_4 ont été préparées par dilution de l'acide H_2SO_4 95% avec de l'eau distillée.

II.2.3. L'inhibiteur de corrosion : la Gomme Arabique (GA)

Gomme Arabique en poudre, exsudée par Acacia Sénégal (arbres), a été sélectionnée pour la présente étude.

II.2.4. Mesures électrochimiques

Les essais électrochimiques ont été réalisés à l'aide d'un potentiostat Radiometer PGP201 avec un logiciel Volta Master 4, dans une cellule classique (en verre pyrex d'une contenance de 300 ml) à trois électrodes, une électrode de travail (acier N80), une électrode de référence au calomel saturé (ECS) couplée à un capillaire fin (capillaire de Luggin) dont l'extrémité est placée près de l'électrode de travail afin de minimiser la contribution ohmique, et une contre-électrode inerte chimiquement (en platine). Avant chaque expérience, la cellule a été nettoyée à l'éthanol, rincée à l'eau distillée et séchée avec du papier absorbant. Le système a été connecté à un ordinateur. Avant la mesure, l'électrode de travail est plongée dans la solution d'essai au potentiel en circuit ouvert pendant 30 minutes pour atteindre un état stable. Notons qu'un bain thermostaté a été utilisé pour maintenir la température de la solution à la valeur désirée (Figure II.1).

Pour tracer les courbes, traiter et analyser les mesures électrochimiques, tous les résultats sont transférés du logiciel Volta Master 4 à ORIGIN 6.0 (logiciel de traitement et d'analyse de données scientifiques).



Figure II. 1 Photographie du dispositif de mesures électrochimiques

II.2.4.1. Les courbes intensité-potential (courbes de polarisation)

Les branches anodiques et cathodiques ont été obtenues consécutivement de -700 mV/ECS à -300 mV/ECS à la vitesse de balayage de 0.3 mV/sec. En raison de la présence d'un degré de non-linéarité des pentes de Tafel, les coefficients de Tafel ont été calculés à partir de la pente des points après 50 mV/ECS de potentiel de corrosion E_{corr} . Nous avons adopté la méthode graphique pour déterminer la vitesse de corrosion. Les valeurs de l'efficacité inhibitrice, par la méthode de polarisation η_{pol} ont été calculées en utilisant l'équation suivante

$$\eta_{POL} \% = \frac{I_{corr} - I_{corr(inh)}}{I_{corr}} \times 100 \quad \text{Equ II. 2}$$

où I_{corr} et $I_{corr(inh)}$ représentent les valeurs de la densité du courant de corrosion sans et avec inhibiteur (GA) respectivement.

II.2.5. Microscopie optique

Les observations de la structure métallographique à l'état de réception et des piqûres qui apparaissent après les tests d'immersion ont été effectuées avec un microscope optique de type HUND T100-WETZLAR (Figure II.2).



Figure II. 2 Microscope optique HUND T100-WETZLAR

II.2.6. La diffraction des rayons X

Afin de déterminer la nature des composés formés après le test d'immersion, des analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées avec un diffractomètre Panalytical X'Pert (figure II.3). Le rayonnement X monochromatique est produit par une anticathode en cuivre. Le filtre est constitué de nickel et ne laisse passer que la raie $K\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). L'alimentation du tube est assurée par un générateur délivrant une d.d.p de 45 KV et un courant de 40 mA.



Figure II. 3 Diffractomètre PanalyticalX'Pert (D8 ADVENCE) BRUKER.

Les résultats obtenus ont été comparés selon des diagrammes référence de DRX. Par exemple, la (figure II.4) présente la référence de DRX d'hématite (Fe_2O_3) avec le diagramme réalisé dans la référence [28].

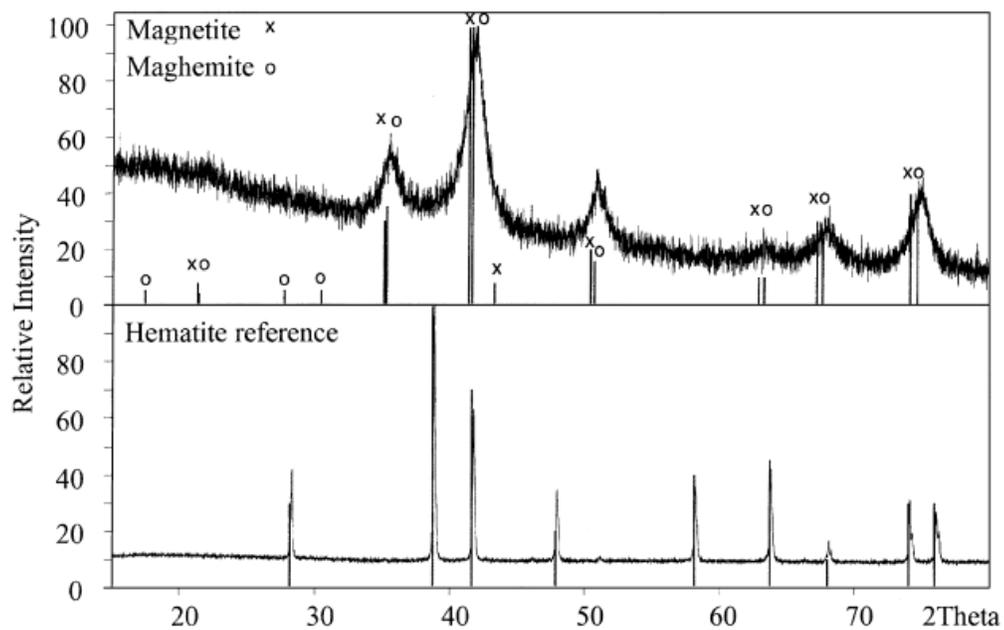


Figure II. 4 DRX d'une poudre (en haut) et l'hématite référence (en bas)

Chapitre III. Résultats et discussion

III.1. Partie 1 : Etude de la cinétique de corrosion de l'acier N80 en milieu H₂SO₄

Cette partie est consacrée à l'évaluation de la corrosion de l'acier N80 en milieu H₂SO₄. Pour cela, une série d'essais électrochimiques et d'analyses de surface ont été réalisées. A partir des essais électrochimiques la vitesse de corrosion a été déterminée.

III.1.1. Caractérisation de la corrosion de l'acier N80 en milieu H₂SO₄

III.1.1.1. Essais électrochimiques de l'acier N80

➤ Courbe de polarisation de l'acier N80 en milieu H₂SO₄

La courbe de polarisation anodique de l'acier N80 comporte un seul domaine de potentiel. Le domaine actif situé après E_{corr}, dans ce domaine il y a une dissolution active de l'acier selon l'équation Equ I.5.



Les électrons libérés par la dissolution active sont repris par les protons du milieu pour former des molécules de gaz hydrogène selon la réaction Eq I-6.



Le tableau III-1 regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation de l'acier N80 en milieu H₂SO₄ 0,5M.

Tableau III. 1 Les valeurs des paramètres électrochimiques de l'acier N80 en milieu H₂SO₄ 0,5M à 30C°.

Milieu	E _{corr} (mV vs. ESC)	I _{corr} (μA/cm ²)	-bc (mV/dec)	ba (mV/dec)
H ₂ SO ₄ 0,5M	-344.5	6140.4	-189.4	124.4

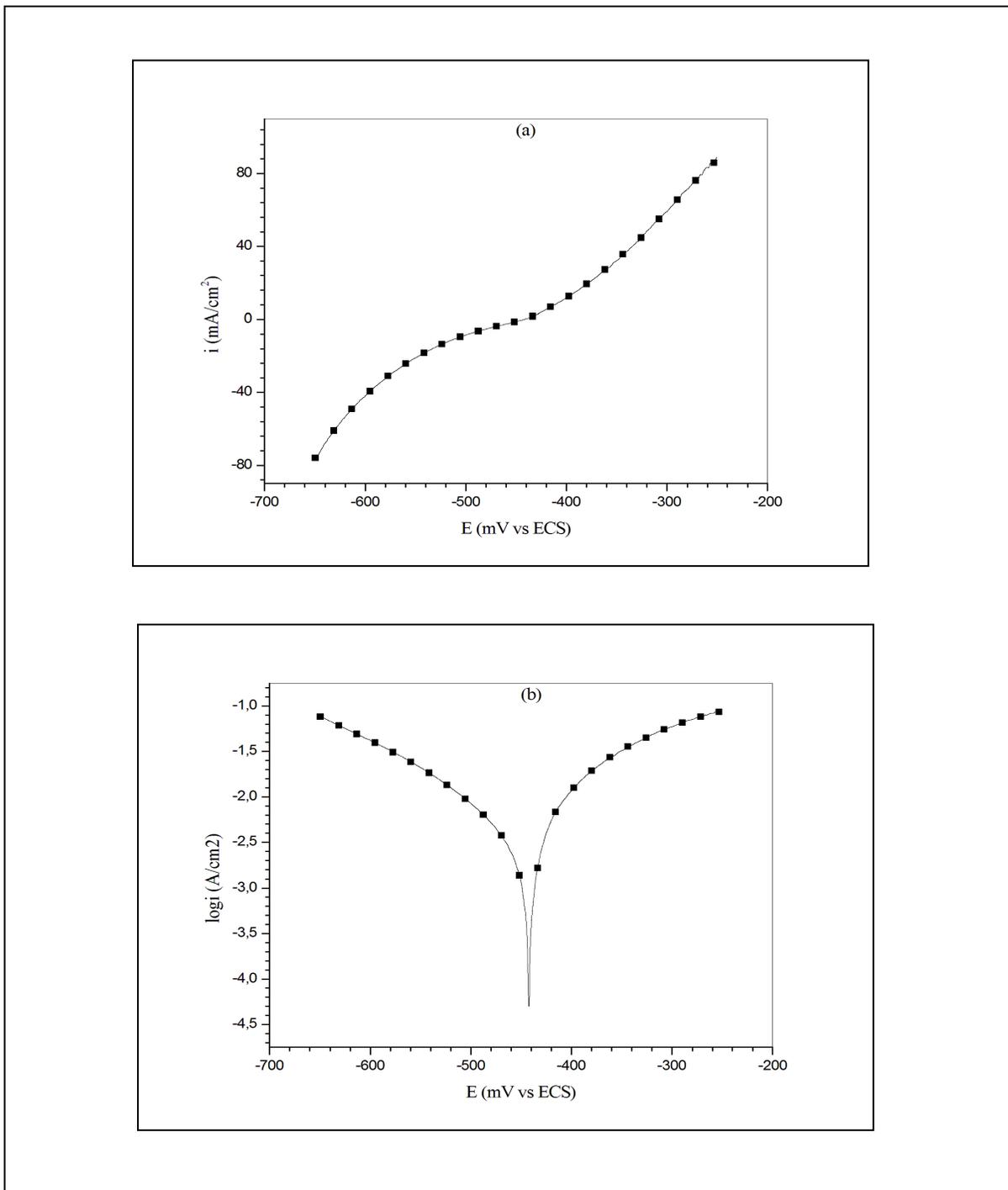


Figure III. 1 Courbes de polarisation de l'acier N80 en milieu H₂SO₄ 0,5M à 30°C, (a) courbe linéaire, (b) courbe logarithmique.

Chapitre III : Résultats et discussion

La cinétique de corrosion est entièrement fixée par les réactions de transfert de charge. La Figure III .2.représente un aspect macroscopique des échantillons en acier N80 immergés pendant 168 heures en solution H_2SO_4

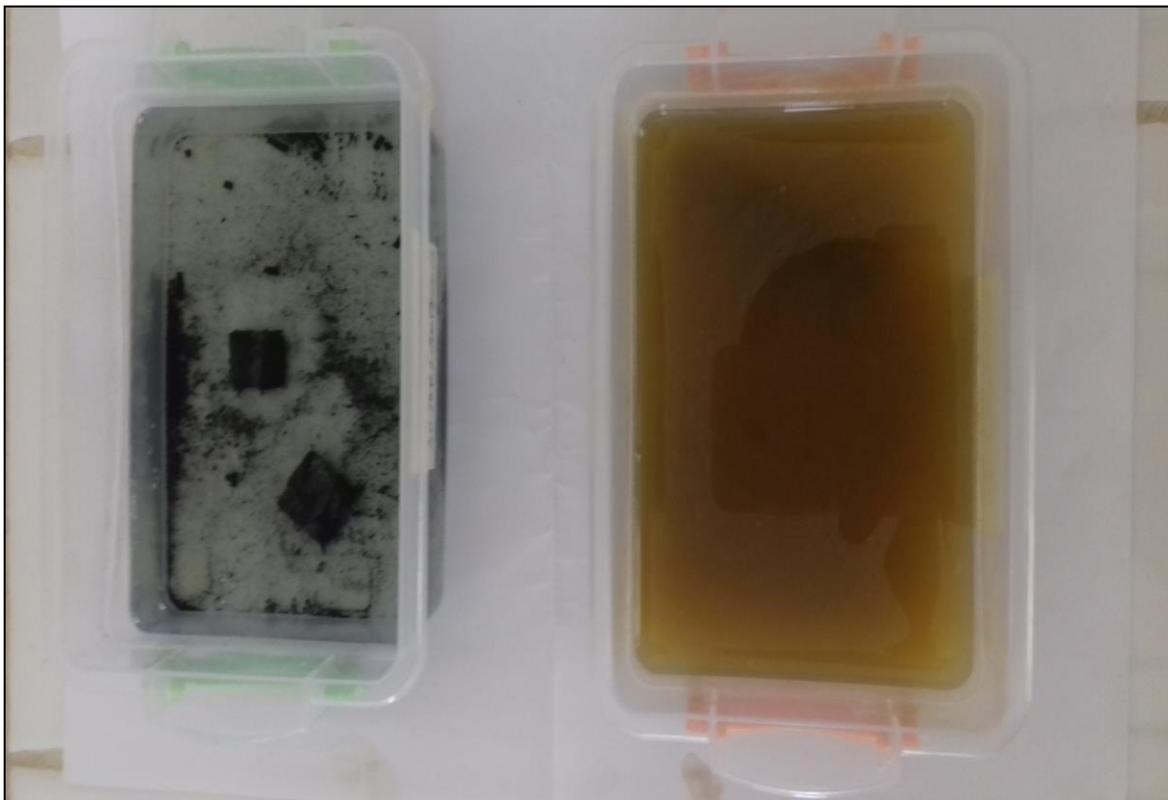


Figure III. 2 Photo macroscopique des échantillons immergés pendant 168 heures en solution H_2SO_4 à $30^{\circ}C$

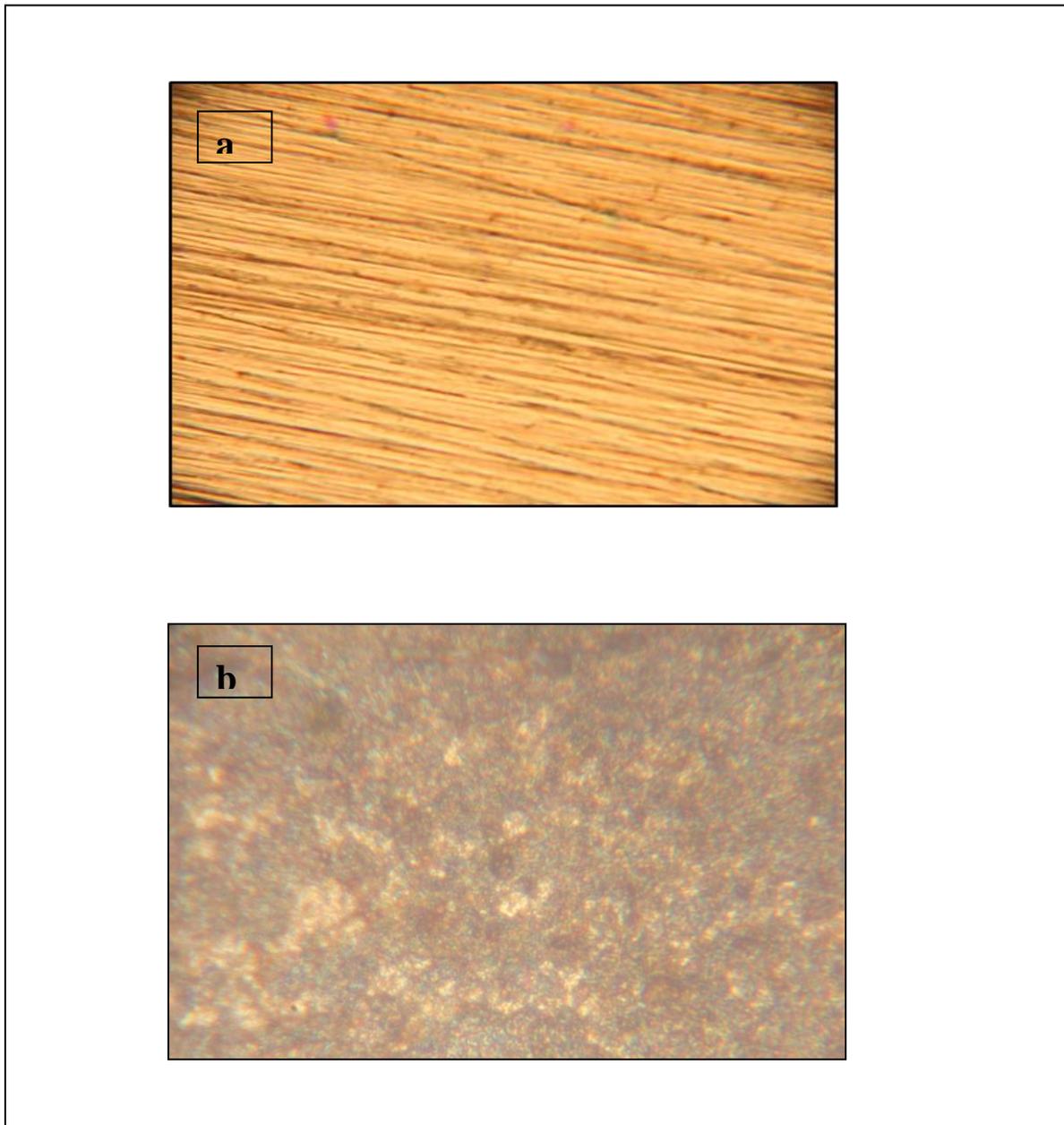


Figure III. 3 La morphologie de produit de corrosion de l'acier N80 par le microscope optique (x 100), (a) l'acier sans produit de corrosion, (b) l'immersion de l'acier en solution H_2SO_4 (168).

La (Figure III.4) présente la morphologie microscopique des piqûres de l'acier N80 en milieu H_2SO_4 . La corrosion se produit localement formant des piqûres (zones sombres) à la surface d'acier (zones lumineuses), ces piqûres ont pu se développer rapidement avec le temps d'immersion.

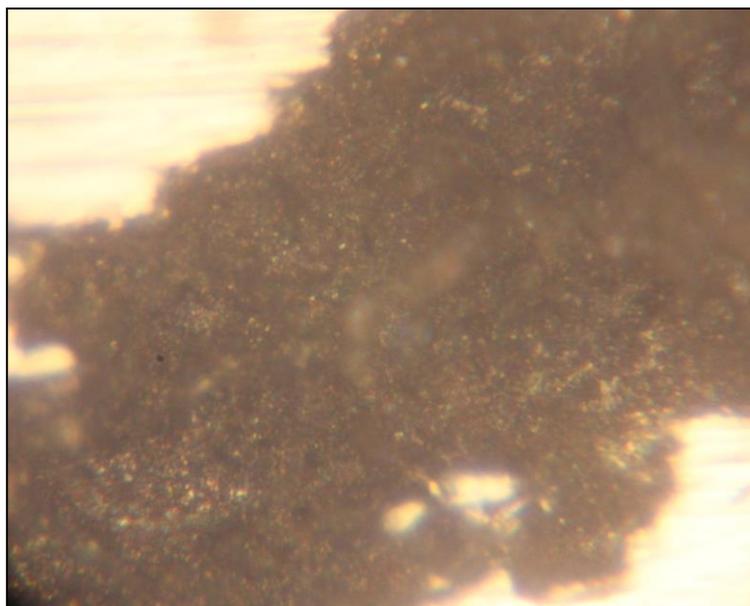


Figure III. 4 La morphologie de la corrosion par piqûre par le microscope optique (x 100) de l'acier N80 après le teste d'immersion 168 heures en milieu H_2SO_4 à $30^\circ C$.

III.2. Partie 2 : Evaluation d'un traitement inhibiteur (GA) contre la corrosion dans différent milieux

Cette partie est consacrée à l'évaluation d'un traitement contre la corrosion de l'acier N80 en milieu H_2SO_4 . Les concentrations de l'inhibiteur ont été optimisées afin d'obtenir un inhibiteur qui puisse assurer à moindre coût une bonne protection vis-à-vis de la corrosion en milieu H_2SO_4 .

III.2.1. Caractérisation de l'action inhibitrice de GA

III.2.1.1. Influence de concentration de GA

➤ LES COURBES DE POLARISATION

Les courbes de polarisation linéaire et logarithmique de l'acier N80 en milieu H_2SO_4 à $30^\circ C$, en absence et en présence de GA à différentes concentrations, sont présentées dans la(Figure III.5.).

Chapitre III : Résultats et discussion

Les valeurs du potentiel de corrosion sont 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 [29-30]. Dans notre étude, le maximum déplacement est 15mV, ce qui indique que la GA agit comme un inhibiteur mixte.

Les densités des courants partiels anodiques et cathodiques sont diminuées, 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 N80 par la GA.

Le (tableau III.2) regroupe les paramètres électrochimiques des courbes de polarisation précédemment obtenues.

A partir de ce dernier, en présence de 3 g/L GA, la valeur de la vitesse de corrosion a diminué de 5357 à 3326 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$). Ce comportement est dû au fait que la quantité de l'inhibiteur adsorbée et le recouvrement de la surface d'acier N80 ont augmenté avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur. Il convient de noter que lorsque la concentration de GA est égale à 3 g/L, la valeur de la vitesse de corrosion atteint certaine valeur et ne change pas.

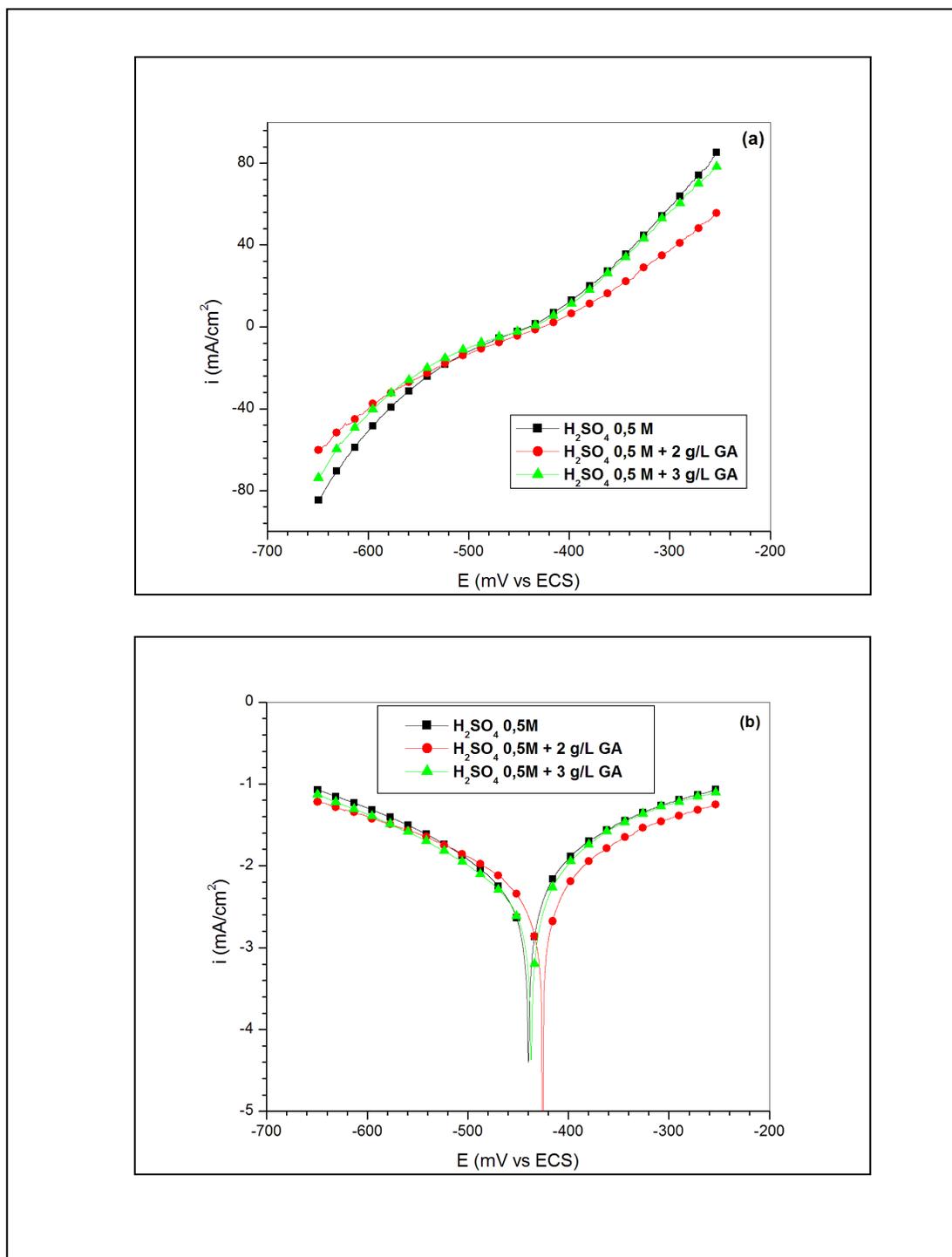


Figure III. 5 Courbes de polarisation linéaire (a) et logarithmique (b) de l'acier N80 en milieu H_2SO_4 à 30°C, en absence et en présence de différentes concentrations de GA

Chapitre III : Résultats et discussion

Tableau III. 2 Paramètres de polarisation potentiodynamique de l'acier N80 en milieu H_2SO_4 contenant différentes concentrations de GA à $30^\circ C$.

C (g/L)	E_{corr} (mV vs. SCE)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	-bc (mV/dec)	ba (mV/dec)	η_{pol} (%)
0	-441	5357	214.3	163.3	-
2	-426	4045	251	182	24
3	-438	3326	180	108	38

➤ **Analyse de la surface de l'acier en présence de la gomme arabique dans un milieu acide H_2SO_4 0.5M**

On a immergé des échantillons dans un bain de solution H_2SO_4 0.5M pendant une durée 168 heures. La (figure III.6) présente un aspect macroscopique des produits de corrosion sur la surface de l'acier N80.

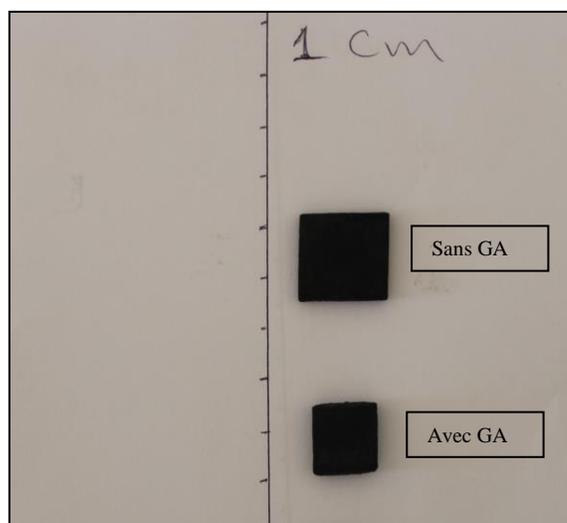


Figure III. 6 aspect macroscopique de produit de corrosion de l'acier N80 en milieu H_2SO_4 0.5M en absence et présence 3 g/L de GA

Chapitre III : Résultats et discussion

Les surfaces des échantillons immergés ont été examinées au moyen d'un microscope optique qui a permis d'exposer le contraste lumineux. La figure III.7 présente la morphologie de produit de corrosion en milieu H_2SO_4 0.5M.

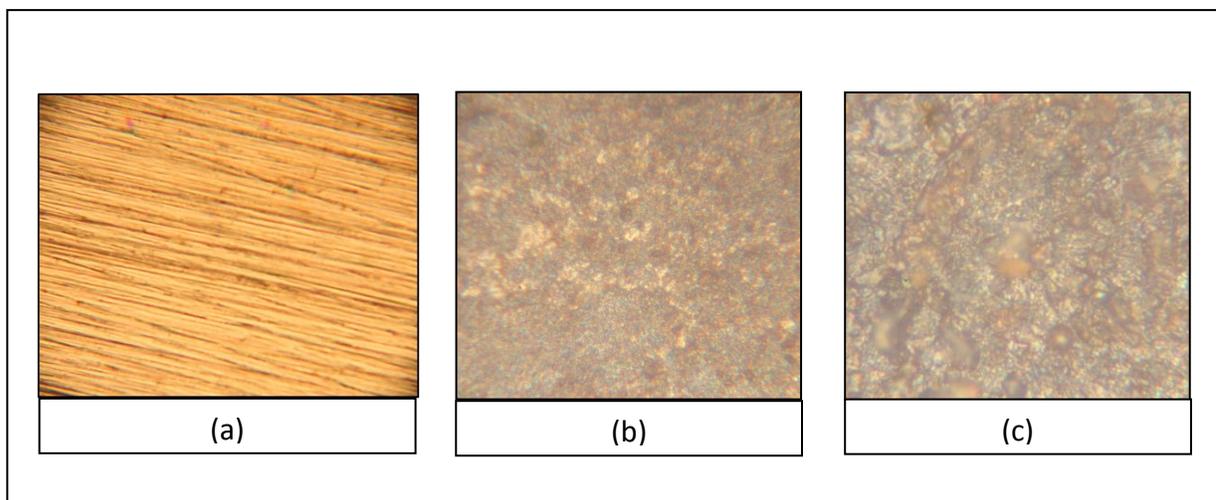


Figure III. 7 la morphologie de produit de corrosion (168 heures) de l'acier N80 par le microscope optique x100, (a) l'acier sans produit de corrosion, (b) l'acier avec produit de corrosion sans inhibiteur, (c) l'acier avec produit de corrosion avec inhibiteur

La couleur brun rouge de la surface d'acier, (figure III.7 (b)), c'est la couleur de l'hématite. Les zones lumineuses de (Figure III.7 (b)), mais restent moins lumineuses que la (Figure III.3 (a)), représentent la corrosion généralisée, par contre les zones sombres représentent probablement la corrosion par piqûre.

Pour évaluer la corrosion par piqûre de l'acier après le teste d'immersion, Il était nécessaire d'enlever ou diminuer la couche de produit de corrosion pour accéder à l'acier nu Figure III.7 . Les produits de corrosion ont été éliminés par un polissage de la surface par un pipier grade 1200 pendant 60 secondes.

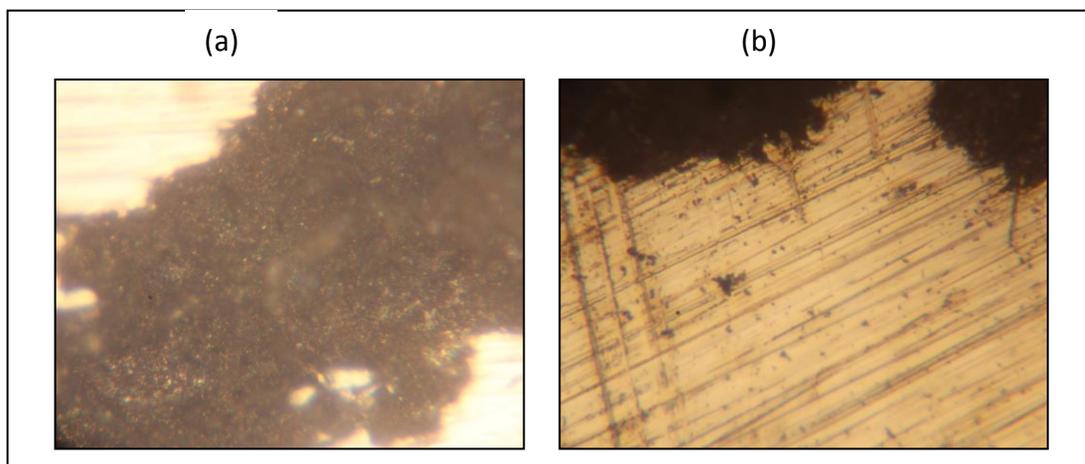


Figure III. 8 la morphologie de la corrosion par piqure par le microscope optique (x100), (a) l'acier sans inhibiteur, (b) l'acier avec inhibiteur

III.3. Influence de l'addition de KI sur l'efficacité inhibitrice de la gomme arabique

Les courbes de polarisation linéaire et logarithmique de l'acier N80 en milieu H_2SO_4 à $30^\circ C$, en absence et en présence de GA, et l'addition de KI sont présentées dans la (Figure III.6) Le potentiel de corrosion a été déplacé vers des valeurs plus positives, ce déplacement par rapport le potentiel de corrosion de l'acier témoin a été égale à 128 mV. 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....[33-34] .Dans notre étude, le maximum déplacement est 128 mV, ce qui indique que la GA avec l'addition de KI à changer le mode d'action de l'inhibiteur mixte (GA sans KI) à inhibiteur anodique (GA avec KI). En présence de KI le taux d'inhibition a augmenté de 38% (GA sans KI) à 99% (GA avec KI). Les densités des courants partiels anodiques et cathodiques sont diminuées en présence de KI, 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'augmentation d'adsorption de GA en présence de KI (figure III.9).

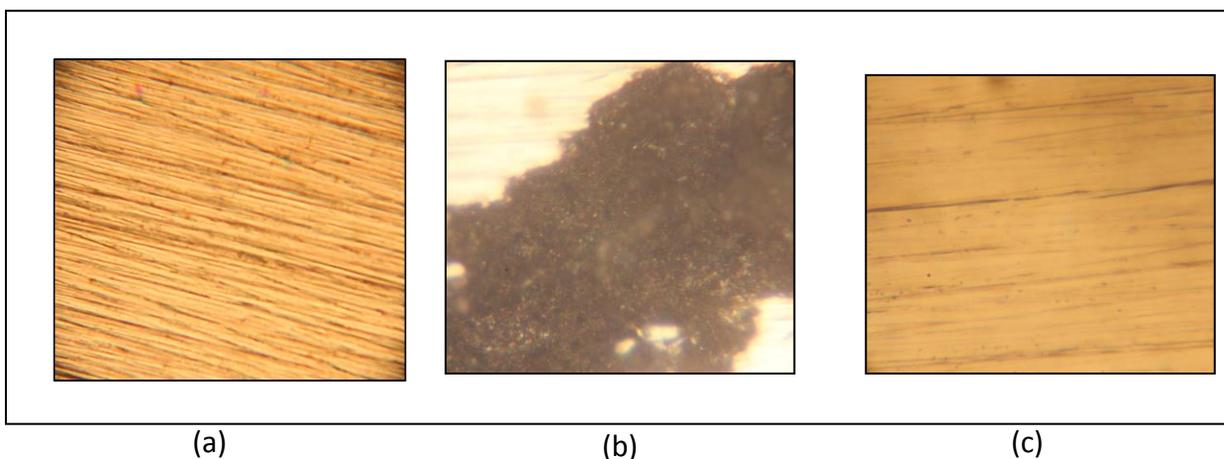


Figure III. 9 la morphologie de produit de corrosion (168 heures) de l'acier N80 par le microscope optique x100, (a) l'acier sans produit de corrosion, (b) l'acier sans produit corrosion avec 3g/l GA, (c) l'acier sans produit de corrosion avec 3g/l GA +3g/l GA 0.05 M

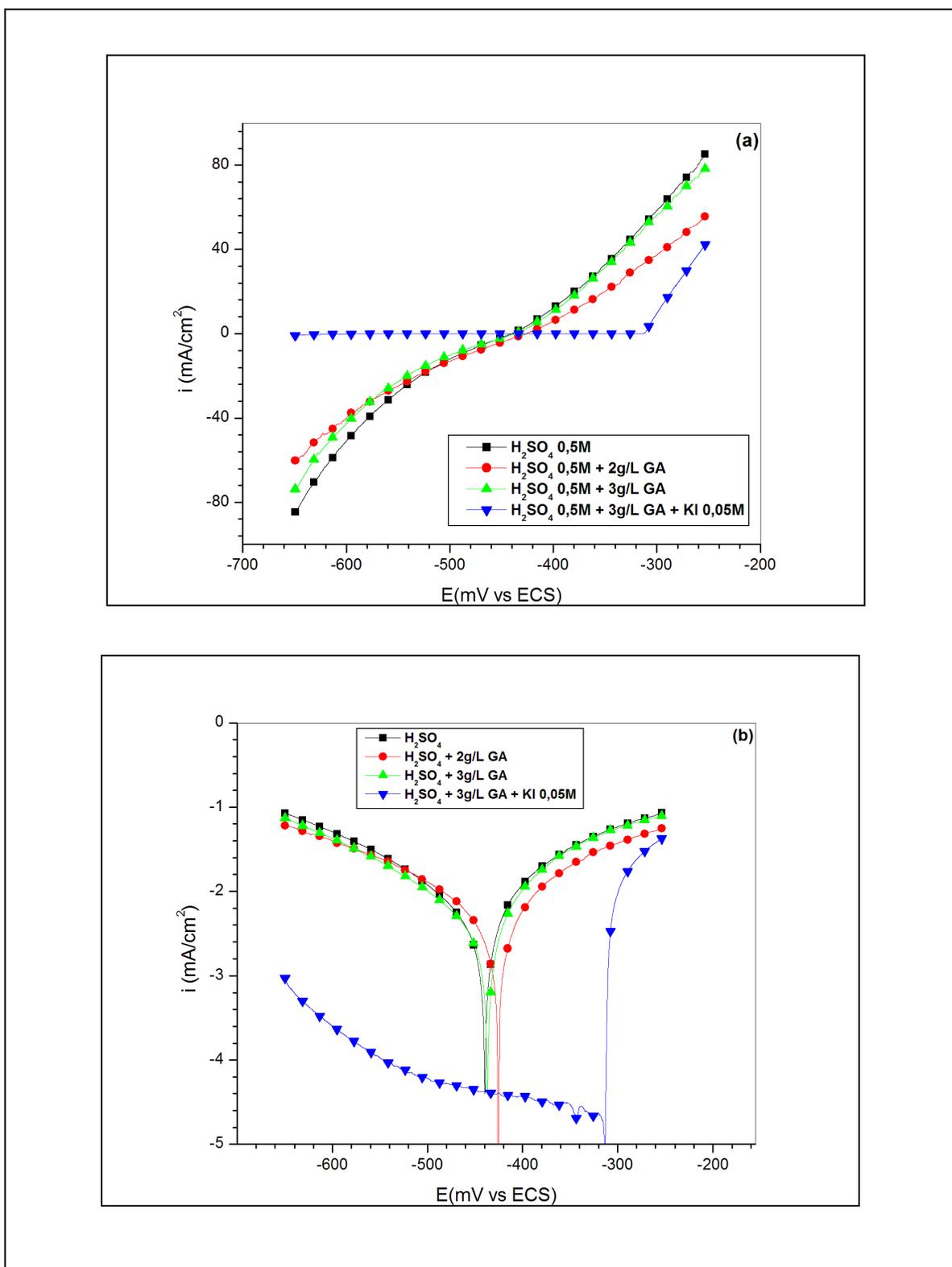


Figure III. 10 Courbes de polarisation linéaire (a) et logarithmique (b) de l'acier N80 en milieu H₂SO₄ à 30°C, en absence et en présence de différentes concentrations de GA et l'addition de KI

Chapitre III : Résultats et discussion

Tableau III. 3. Paramètres de polarisation potentiodynamique de l'acier N80 en milieu H₂SO₄ contenant différentes concentrations de GA et en présence de 0.05M de KI à 30°C

C (g/L)	E _{corr} (mVvs.SCE)	I _{corr} (μA/cm ²)	-bc (mV/dec)	ba (mV/dec)	η _{pol} (%)
0	-441	5357	214.3	163.3	-
2	-426	4045	251	182	24
3	-438	3326	180	108	38
3 + 0.05M KI	-313	25	-	-	99

- Analyse de la surface de l'acier en présence de la gomme arabique et 0.05M KI dans un milieu acide H₂SO₄ 0.5

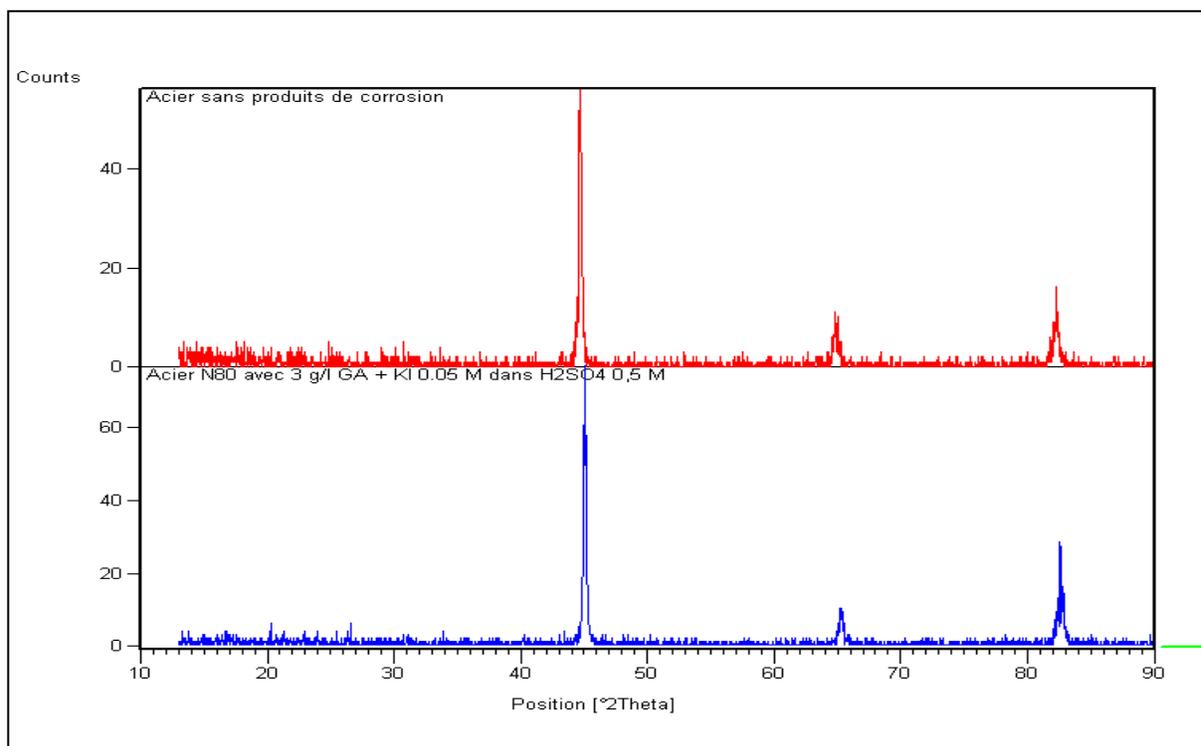


Figure III. 11 DRX acier sans produits de corrosion (rouge), acier N80 avec 3g/l GA+KI 0.05M dans H₂SO₄ 0.5M.

Chapitre III : Résultats et discussion

L'examen des échantillons de l'acier N80 par la diffractions des rayons X montre clairement l'absence totale des pics qui traduire la formation des produits de corrosion, ce que signifie la bonne efficacité inhibitrice en présence de GA+KI. Donc, L'effet synergétique entre l'inhibiteur et KI, peut être expliqué par le fait que l'addition de KI stabilise l'adsorption des inhibiteurs sur la surface de l'acier.

Conclusion générale

Le but principal de ce mémoire était d'améliorer 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 Gomme Arabique avec 0.05 M de KI a été déterminée principalement par des mesures électrochimiques.

Le premier objectif de ce travail a été tout d'abord de mieux connaître la corrosion de l'acier N80 en milieu acide sulfurique pour ensuite évaluer les propriétés inhibitrices de la Gomme Arabique.

Les essais électrochimiques ont montré que :

- La cinétique de corrosion est entièrement fixée par les réactions de transfert de charge
- La courbe de polarisation anodique de l'acier N80 comporte seulement le domaine actif.

L'examen par le microscope optique montre que la couleur brun rouge de la surface d'acier, en milieu H_2SO_4 , après 91 heures, c'est la couleur de l'hématite. Après l'immersion de 91 heures en milieu H_2SO_4 0.5 M, on peut remarquer la corrosion par piqûre sur la surface de l'acier N80.

Puis, les propriétés inhibitrices de la Gomme Arabique ont été étudiées à l'aide de mesures électrochimiques et d'analyses de surface.

Une observation macroscopique après 91 heures d'immersion a montré que l'efficacité inhibitrice de la Gomme Arabique est faible pour l'acier N80 en milieu H_2SO_4 0.5 M.

Les essais électrochimiques ont montré que :

- La Gomme Arabique ne change pas le contrôle de transfert de charge de l'acier N80

Conclusion générale

- Les résultats de la polarisation potentiodynamique ont montré que la Gomme Arabique est un inhibiteur mixte.
- A la température 30°C, en présence de 3g/l GA, l'efficacité inhibitrice de la Gomme Arabique est égale à 38 % en milieu H₂SO₄ 0.5 M.

Enfin, la synergie de la Gomme Arabique avec 0.005 M de KI a été étudiée.

L'examen par le microscope optique a montré qu'en présence de GA+0.05 M KI, aucune attaque n'a été observée sur la surface de l'acier N80.

Les essais électrochimique ont montré que :

- La Gomme Arabique est un inhibiteur mixte, mais en présence de 0.05 M de KI elle devient un inhibiteur anodique.
- L'addition de KI ne change pas le contrôle de transfert de charge de l'acier N80
- A la température 30°C, en présence de 3g /l GA+0.05 M de KI, l'efficacité inhibitrice de la Gomme Arabique a augmenté de 38% à 99% en milieu H₂SO₄ 0.5 M

Références bibliographiques

- [1] <http://steeltubings.fr/2-3-n80-steel-casing-tube.html> (page consultée le 16/12/2016)
- [2] Paul Baud, Traité de chimie industrielle, grande industrie chimique, tome I.
- [3] Jean Valéry Martin, purification d'acide sulfurique résiduaire par précipitation de l'Acide Sulfurique
- [4] MARIF Abdelhakim, Etude sur la méthode de maintenance par protection cathodique - Cas de la ligne de pipeline GZ1 40'', Mémoire du Master, Université Abo u Bekr Belkaid-Tlemcen(2014)
- [5] Landolt, D. Traité des Matériaux, Vol.12. Corrosion et chimie du surface des métaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romande (2003). P 3 -4-490
- [6] S. MARMI, « Effets Des Inclusions Sur La Corrosion Des Aciers Au Carbone », Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider-Biskra, (2003).
- [7] Matériaux Métalliques - Phénomènes de Corrosion, 3ième partie " aspects électrochimiques de la corrosion".
- [8] H. Bentrach, Corrosion des ouvrages pétroliers : Utilisation de la gomme arabique comme inhibiteur environnemental pour l'acier API 5L X42. Doctorat 2015, UNIVERSITÉ DE BISKRA
- [9] Treatment in Oil and Gas Operators. Halliburton, Effective Sandstone Acidizing, BestPractices Series <http://www.api.org>
- [10] M. Charles-Edouard COHEN, Modélisation et simulation de la stimulation acide des puits carbonatés École doctorale , L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE (3 décembre 2007)
- [11] :R. Mehibil. Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium. Magister 2008. Université de Skikda.
- [12] : D. Nadir ; R. Rabah. Introduction à la corrosion et aux inhibiteurs de corrosion. Edition: 1.03.4278.2004. Pages (6-7)
- [13] : S. BENZAADA. Corrosion

Références bibliographiques

[14] Pascale BOMMERSBACH, Évolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques pour obtenir le grade de docteur ; Soutenu le 30 septembre 2005 devant la Commission d'examen, Ecole doctorale : Ecole doctorale Matériaux de Lyon

[15] G.TRABANELLI, "Corrosion mechanisms, F, mansfield editor, marcel dekker, N.Y,1987, p119.)

[16] Taoui Hicham, La protection contre la corrosion des pipelines par un inhibiteur environnemental : Étude de l'efficacité d'inhibiteur dans différents milieux corrosifs. Mémoire de master, Université Mohamed Khider Biskra (2015)

[17] MEZHOUD BILEL : SYNTHESE DES INHIBITEURS CONTRE LA CORROSION DES ACIERS, PRESENTE DANS LE CADRE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE MAGISTER, Soutenu le : 15 /03 / 2011, UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE

[18] Magaly HENRIQUEZ GONZALEZ, Etude d'un traitement multifonctionnel vert pour la protection contre la corrosion de l'acier au carbone API 5L-X65 en milieu CO₂ , memoire de docteur ,L'UNIVERSITÉ DETOULOUSE (2011)

[19] S. A. Umoren, M. M. Solomon, Effect of halide ions on the corrosion inhibition efficiency of different organic species – A review. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, (2015). 21: p. 81-100.

[20] C. Fiaud, C.Lemaitre, N.Pebere, Inhibiteurs de corrosion, In : G. Beranger, H.

Mazille, *Corrosion et anticorrosion (pratique industrielle), Mécanique et ingénierie*

des Matériaux, Lavoisier, Paris, Hermès Science Publications, 2002, pp.245-266.

[21] J. Alftrén, J. M. Peñarrieta, B. Bergenståhl L. Nilsson, Comparison of molecular and emulsifying properties of gum arabic and mesquite gum using asymmetrical flow field-flow fractionation. Food Hydrocolloids, (2012). 26(1): p. 54-62.

[22] S. Al-Assaf, G. O. Phillips P. A. Williams, Studies on Acacia exudate gums: part II. Molecular weight comparison of the Vulgares and Gummiferae series of Acacia gums. Food Hydrocolloids, (2005). 19(4): p. 661-667.

[23] M. E. Osman, P. A. Williams, A. R. Menzies G. O. Phillips, Characterization of commercial samples of gum arabic. Journal of Agricultural and Food Chemistry, (1993). 41(1): p. 71-77.

[24] D. Wong, Enzymatic Deconstruction of Backbone Structures of the Ramified Regions in Pectins. The Protein Journal, (2008). 27(1): p. 30-42.

Références bibliographiques

- [25] S. A. Umoren, Inhibition of aluminium and mild steel corrosion in acidic medium using Gum Arabic. *Cellulose*, (2008). 15(5): p. 751-761.
- [26] S. A. Umoren, O. Ogbobe, I. O. Igwe E. E. Ebenso, Inhibition of mild steel corrosion in acidic medium using synthetic and naturally occurring polymers and synergistic halide additives. *Corrosion Science*, (2008). 50(7): p. 1998-2006.
- [27] B. Sanyal, Organic compounds as corrosion inhibitors in different environments. *Progress in Organic Coatings*, (1981). 9: p. 165-236.
- [28] A.J. Bard, R. Faulkner, *Electrochimie – Principes, méthodes et applications*. 1983, Paris: Masson.
- [29] P. Sandrine, Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut-module, École doctorale des sciences chimiques. Doctorat 2001, UNIVERSITÉ BORDEAUX I.
- [30] E. P. De Garmo, J. T. Black R. A. Kohser, *DeGarmo's Materials and Processes in Manufacturing*. 2011: Wiley.
- [31] X. Li, S. Deng, H. Fu, *Synergism between red tetrazolium and uracil on the corrosion of cold rolled steel in H₂SO₄ solution*. *Corrosion Science*, (2009). 51(6): p. 1344-1355.
- [32] E. S. Ferreira, C. Giacomelli, F. C. Giacomelli, A. Spinelli, *Evaluation of the inhibitor effect of l-ascorbic acid on the corrosion of mild steel*. *Materials Chemistry and Physics*, (2004). 83(1): p. 129-134.

ملخص

لقد اثبتت الدراسات ان الصمغ العربي مثبت فعال في وسط حمض كلور الماء لكن بالمقابل فعاليته تعتبر متوسطة الى ضعيفة في الوسط حمض الكبريتيك والهدف من هذه المذكرة رفع فعالية الصمغ العربي في وسط حمض الكبريتيك بإضافة ملح هالوجيني . تم استخدام في الدراسة منحنيات الاستقطاب والفحص تحت المجهر الضوئي

الكلمات المفتاحية : حمض الكبريتيك ; التآكل ; حديد انابيب البترول ; منحنيات الاستقطاب ; ملح

هالوجيني

Résume

Les études ont prouvé que la gomme arabique est un inhibiteur efficace en milieu acide chlorhydrique (HCl), En revanche, son efficacité est considérée comme modérée à faible en milieu acide sulfurique (H₂SO₄). Le but de ce mémoire est d'augmenter l'efficacité de la gomme arabique en milieu acide sulfurique par addition d'un sel halogénure KI. Dans cette étude on a utilisée les courbes de polarisation et de l'examen par le microscope optique.

Mots clés : acide sulfurique, corrosion, acier des puits de pétrole, courbe de polarisation, sel halogénure.