



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 :

Mourad BRAHIMI

Le : dimanche 7 juillet 2019

La résine de Schinus molle comme inhibiteur de corrosion en milieu acide pour l'acier API 5L X42

Jury :

Pr **BENCHABANE Adel**

Pr Université de Biskra

Président

Dr **BENTRAH Hamza**

MCA Université de Biskra

Rapporteur

M **DJELLAB Mounir**

MAA Université de Biskra

Examineur

Année universitaire : 2018 - 2019

REMERCIEMENTS

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

*Tous le respect et les mots de remercies à notre encadreur **D.rHamza Bentrah***

, pour ses aides, ses conseils directifs, et son suivi durant la réalisation de cette étude.

*Nous remerciment vivement le président de jury **D.rAdel BENCHAABEN** Et l'examineur, **D.rMounir DJALLAB** qui ont biens accepté de juger notre travail.*

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

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

Merci

LISTES DES FIGURES

Figure (I.1) :	corrosion de fer en milieu acide	6
Figure (I.2) :	Figure (I.2) : Diagramme potentiel-ph de fer (T=25 C°).La concentration des espèces ioniques dissoutes $C_{Fe^{3+}}$ et $C_{Fe^{2+}}$ vaut 10^{-6} mol/L.....	8
Figure (I.3) :	Avancement du décapage d'une calamine d'acier doux non décomposée dans une solution sulfurique inhibé — Évolution du potentiel en fonction du temps de décapage (d'après J. Baud et A. Ferrier et S. Lecourt).....	9
Figure (I.4) :	Variation du taux de corrosion en fonction du pH	10
Figure (I.5) :	(a) Corrosion localisée (b) Corrosion homogène d'un métal	11
Figure (I.6) :	Corrosion par piqûres d'un acier inoxydable.....	11
Figure (I.7) :	Amorçage (a) et propagation (b) d'une piqûre.....	12
Figure (I.8) :	Corrosion sous contrainte d'une pipe en acier (a) surface extérieure, (b) surface intérieure.....	13
Figure (I.9) :	Image MEB d'une coupe transversale montrant la corrosion intergranulaire	13
Figure (I.10) :	Densité de courant et potentiel de la protection cathodique.....	14
Figure (I.11) :	Principe de la protection cathodique par anodes sacrificielles.....	15
Figure (I.12) :	Principe de la protection cathodique à courant imposé.....	16
Figure (I.13) :	Classement des inhibiteurs de corrosion.....	17
Figure (I.14) :	Retamamonosperma.....	19
Figure (II.1) :	Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel	22
Figure (II.2) :	Structure moléculaire de l'inhibiteur Schinus molle.....	24
Figure (III.1) :	Diagrammes de SIE (Nyquist) de l'acier API 5L X42 en milieu 0,5M HCl sans et avec addition de différentes concentrations de RSM.....	29
Figure (III.2) :	Diagrammes d'impédance simulés et expérimentales de l'acier de pipeline API5L X42 avec le circuit équivalents en milieu acide chlorhydrique.....	30
Figure (III.3) :	Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X42 en milieu 0,5M HCl en absence et en présence différente concentrations de la RSM à 20 °C.....	31
Figure (III.4) :	Isotherme d'adsorption de Langmuir de RSM à la surface d'acier API 5L X42 en milieu 0,5M HCl à 20 °C (obtenue par la méthode SIE).....	33

Figure (III.5) :	MEB-EDX de l'acier API 5L X42 en milieu 0,5M HCl à 20 °C (a) l'acier avant immersion, (b) l'acier après 72h d'immersion, (c) l'acier après 72h immersion en présence 2g/L RSM.....	35
-------------------------	---	-----------

LISTE DES TABLEAUX

Tableau (II.1) :	Composition chimique de l'acier API 5L-X42 en % massique.....	23
Tableau (III.1) :	aramètres d'impédance électrochimique de l'acier de pipeline API 5L X42 en milieu 0.5M HCl avant et après addition de différentes concentrations de l'inhibiteur RSM à 20°C.	29
Tableau (III.2) :	Paramètres électrochimiques de la polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X42 en milieu 0,5M HCl avant et après addition de différentes concentrations de l'inhibiteur RSM à 20 °C.....	31
Tableau (III.3) :	Paramètres de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de RSM à la surface d'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl à 20 °C (obtenue par la méthode SIE).....	34
Tableau (III.4):	Pourcentages atomiques des différents éléments issus de l'analyse EDX de la surface de l'acier API 5L X42 en milieu 0,5M HCl en absence et en présence de RSM	35

LISTE DES ABREVIATIONS

AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
ASM	<i>American Society for Metals</i>
NACE	<i>National Association of Corrosion Engineers</i>
RSM	<i>Resine de Schinus Molle</i>
API	<i>American Petroleum Institute</i>
AG-AGCL	<i>Électrode de référence au calomel saturé</i>
η_{pol}	<i>Efficacité inhibitrice ou taux d'inhibition (méthode courbe de polarisation)</i>
CEN	<i>Comité Européen de Normalisation</i>
E	<i>Le potentiel électrode/solution</i>
E_{corr}	<i>Potentiel de corrosion</i>
E_{pit}	<i>Potentiel de piqûre</i>
$E_{q=0}$	<i>Le potentiel de charge nulle</i>
\hat{i}	<i>Intensité de courant</i>
i	<i>Densité de courant</i>
i_0	<i>Densité de courant d'échange</i>
I_{corr}	<i>Densité du courant de corrosion (vitesse de corrosion)</i>
$I_{corr(inh)}$	<i>Densité du courant de corrosion en présence d'inhibiteur (RSM)</i>
b_c	<i>Coefficient de Tafel anodique</i>
b_a	<i>Coefficient de Tafel cathodique</i>
ISO	<i>Organisation Internationale de Normalisation</i>
ΔG_{ads}°	<i>l'énergie libre standard d'adsorption</i>
θ	<i>Recouvrement de la surface</i>
C	<i>Concentration de l'inhibiteur</i>

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : Synthèse bibliographique	4
I.1 Introduction.....	5
I.2 Réactions de corrosion en milieu acide	5
I.2.1 Réactions partielles	6
I.2.2 Diagramme de POURBAIX du fer	7
I.3. Le décapage à l'acide des aciers.....	8
I.4. La corrosion généralisée des aciers.....	10
I.5. La corrosion localisée des aciers.....	11
I.5.1. La corrosion par piqûre	11
I.5.2. La corrosion sous contrainte	12
I.5.3. La corrosion intergranulaire.....	12
I.6. Différentes méthodes de protection des aciers contre la corrosion.....	14
I.6.1 La protection cathodique.....	14
I.6.2 Protection par anode sacrificielle	15
I.6.3 Protection par courant imposé	15
I.6.4 Protection par revêtements.....	16
I.7. La protection par les inhibiteurs de corrosion.....	17
I.7.1 Types des inhibiteurs de corrosion	18
I.8 Les inhibiteurs de corrosion écologiques.....	18

I.9 Conclusion	19
Chapitre 2 : Technique d'étude et conditions expérimentales	21
II.1. Techniques d'étude.....	22
II.1.1. Techniques électrochimiques.....	22
II.1.2. Analyse de la surface par MEB-EDX.....	23
II.2. Conditions expérimentales	24
II.2.1. Matériaux.....	24
II.2.2. Milieu électrolytique.....	25
II.2.3. Inhibiteur de corrosion.....	25
II.2.4. Techniques électrochimiques	25
II.2.5. Techniques d'analyses de surface.....	27
Chapitre 3 : Résultats et discussion.....	28
III.1.1. La spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier API 5L X70 en milieu HCl en présence de RSM	29
III.1.2. Polarisation potentiodynamique en milieu HCl en présence de RSM.....	31
III.1.3. Isotherme d'adsorption et l'Énergie libre standard d'adsorption de RSM pour l'acier API 5L X42 en milieu HCl	34
III.1.4. Analyse de la surface de l'acier API 5L X42 par le MEB en milieu HCl sans et avec l'inhibiteur RSM	35
III.2 Explication de l'inhibition de RSM	37
Conclusion générale	38
Références bibliographiques	41

Introduction générale

D'un point de vue économique, la corrosion est d'une importance primordiale, puisque son coût représente 6 à 10 % du produit intérieur brut des pays industrialisés[1].

Externe ou interne, sous forme de piqûre ou généralisée, la corrosion est depuis toujours l'ennemie de l'industrie du pétrole. Impossible d'y échapper, elle se faufile partout et oblige les industriels de la filière à innover pour faire face à des enjeux financiers, sécuritaires et environnementaux.

La protection des métaux et alliages contre la corrosion peut se faire en suivant plusieurs approches [2]:

- optimisation de la sélection des matériaux, dans une offre de nuances toujours plus vaste ;
- protection cathodique ou usage d'anodes sacrificielles (protection galvanique, galvanisation) ;
- passivation directe du matériau par son environnement.
- introduction de barrières de protection : peintures, revêtements organiques ou inorganiques déposés;
- utilisation des inhibiteurs de corrosion organiques ou inorganiques ;

C'est sur cette dernière approche que ce mémoire met principalement l'accent.

Les inhibiteurs naturels à base d'extraits des plantes ou arbres sont destinés à un développement plus que certain en tant qu'inhibiteurs de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle des inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement.

Dans ce mémoire la résine de Schinus molle (RSM) a été adoptée, pour être testée comme inhibiteur contre la corrosion d'un acier de pipeline (API 5L X42) en milieu acide chlorhydrique, en utilisant la méthode électrochimique à savoir les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique, et la méthode d'analyse de surface par le MEB-EDX.

Le premier chapitre est consacré à une étude théorique sur la corrosion des aciers au carbone et la protection par les inhibiteurs de corrosion. Le deuxième chapitre présente les

Introduction générale

techniques électrochimiques et les méthodes de caractérisation mises en œuvre ainsi que les conditions expérimentales adoptées. L'ensemble des résultats est regroupé dans le chapitre trois.

I. Chapitre I: Synthèse bibliographique

I.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...

La maîtrise des processus de dégradation des matériaux permet de réduire significativement les coûts d'entretien. Par ailleurs, les conséquences directes ou indirectes de la corrosion peuvent impacter durablement notre environnement et notre santé. Par exemple, les conséquences de la rupture de composants dans les industries pétrole/gaz, ou dans les installations chimiques, ont malheureusement alimenté à maintes reprises les rubriques « dommages majeurs » de notre écosystème planétaire.

Enfin, la résistance à la corrosion est devenue un impératif pour le développement de la plupart des technologies nouvelles

I.2 Réactions de corrosion en milieu acide

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.



Par exemple, la corrosion du fer dans l'acide chlorhydrique (figure I.1) est due à la réaction (Equ.I.1).

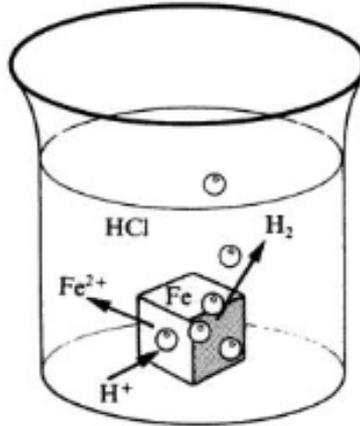
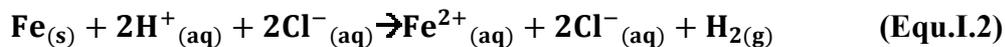


Figure (I.1) : corrosion de fer en milieu acide

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



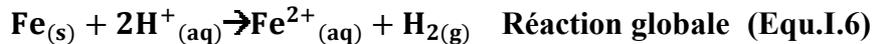
L'agent oxydant est, dans ce cas, le proton solvate $\text{H}^+_{(aq)}$. Les produits de réaction sont l'ion ferreux solvate $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$ et l'hydrogène gazeux $\text{H}_{2(g)}$. Pour simplifier, on omet généralement les indices qui indiquent la phase. De plus, comme les ions chlorure ne participent pas directement à la réaction, on peut simplifier la réaction (1.2):



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

I.2.1 Réactions partielles

Toute réaction d'oxydo-réduction est composée de deux réactions : la réaction partielle d'oxydation ou réaction partielle anodique, et la réaction partielle de réduction ou réaction cathodique.



Les réactions partielles anodiques et cathodiques font apparaître explicitement les électrons échangés au cours de la réaction d'oxydo-réduction, contrairement la réaction globale. On appelle réaction électrochimique une transformation chimique qui implique un transfert de charges à l'interface entre un conducteur électronique, appelé électrode, et un conducteur ionique, appelé électrolyte. Une réaction électrochimique englobe une ou plusieurs réactions d'électrode. Par exemple, la réaction (1.3) est réaction électrochimique: chaque atome de fer qui passe en solution implique l'échange de deux électrons entre le métal et les protons. Elle contient deux réactions d'électrode l'oxydation du fer et la réduction du proton. D'après la définition donnée, toutes les réactions de corrosion qui provoquent une oxydation du métal sont des réactions électrochimiques[3].

I.2.2 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 (1.2) montre le diagramme potentiel-PH. On y tient compte de deux oxydes Fe_2O_3 hydraté et Fe_3O_4 (magnétite). La concentration des espèces dissoutes vaut 10^{-6} mol/l. Sur la figure (1.2), On remarque que le fer peut réagir avec les protons en milieu acide et neutre, accompagné d'un dégagement d'hydrogène. En milieu alcalin, par contre ; il résiste à la corrosion, car les oxydes formés ne se dissolvent pas facilement par réaction avec les ions hydroxyles.

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].

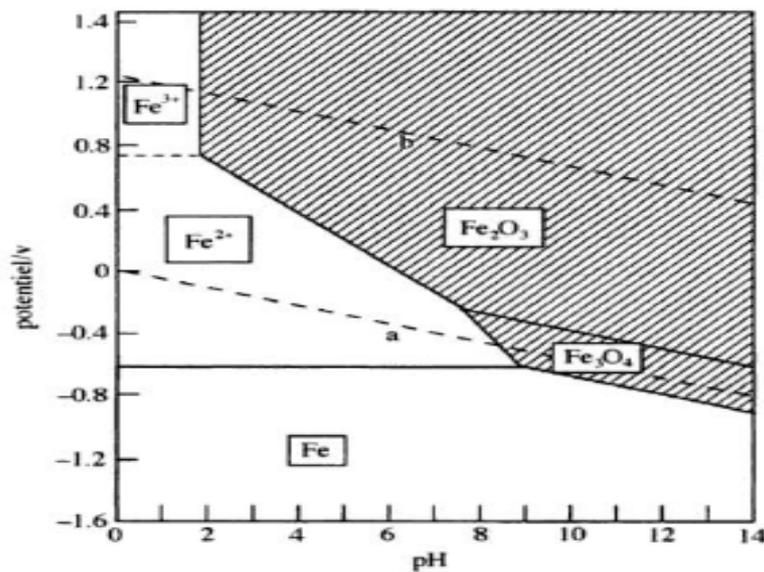


Figure (I.2) : Diagramme potentiel-pH de fer (T=25 C°). La concentration des espèces ioniques dissoutes $C_{Fe^{3+}}$ et $C_{Fe^{2+}}$ vaut 10^{-6} mol/L.

Selon le diagramme de la Figure 1.2, le fer peut se trouver dans trois états thermodynamiques suivant son potentiel et le pH de la solution dans laquelle il est immergé :

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

I.3 Le décapage à l'acide des aciers

Le décapage des aciers au carbone ou faiblement alliés s'effectue par immersion ou par aspersion, dans une solution d'acide minéral (acides chlorhydrique ou sulfurique). Le décapage chlorhydrique est souvent préféré au décapage sulfurique en raison de son efficacité à température ambiante et de l'aspect de la surface du produit décapé : faciès homogène de couleur gris clair métallisé. En effet, toutes choses égales (concentration, température, ...), les milieux chlorhydriques présentent un meilleur pouvoir décapant que les sulfuriques, propriété attribuable en partie à la différence de solubilité entre les chlorures et les sulfates. L'agressivité d'un bain de décapage sulfurique peut être améliorée par un ajout d'acide chlorhydrique. Cette solution mixte permet d'obtenir un état de surface comparable à celui obtenu par un milieu chlorhydrique.

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

D'une manière générale, le mécanisme de décapage chimique des aciers doux oxydés à chaud peut être décomposé en trois phases principales conformément au modèle proposé par Baud et Ferrier, puis repris par d'autres auteurs qu'il est possible de suivre et d'analyser à partir de l'évolution de la tension d'abandon, $E_{1=0}$, de l'échantillon immergé (Figure.1.3)[4],

- Percolation de l'acide dans le réseau cristallin de la calamine. La couche superficielle d'oxydes, initialement gris - bleue (ou brune), prend une couleur orangée due à une modification de l'hydratation de la couche.
- Apparition de bulles d'hydrogène se dégageant des fissures qui attestent que l'acide a atteint l'interface métallique et qui entraînent le détachement de lambeaux Insolubles qui restent en suspension dans la solution,
- Desquamation de la couche laissant la surface nette. L'intensité du dégagement gazeux diminue sous l'effet de l'adsorption de l'inhibiteur. Le métal est alors décapé.

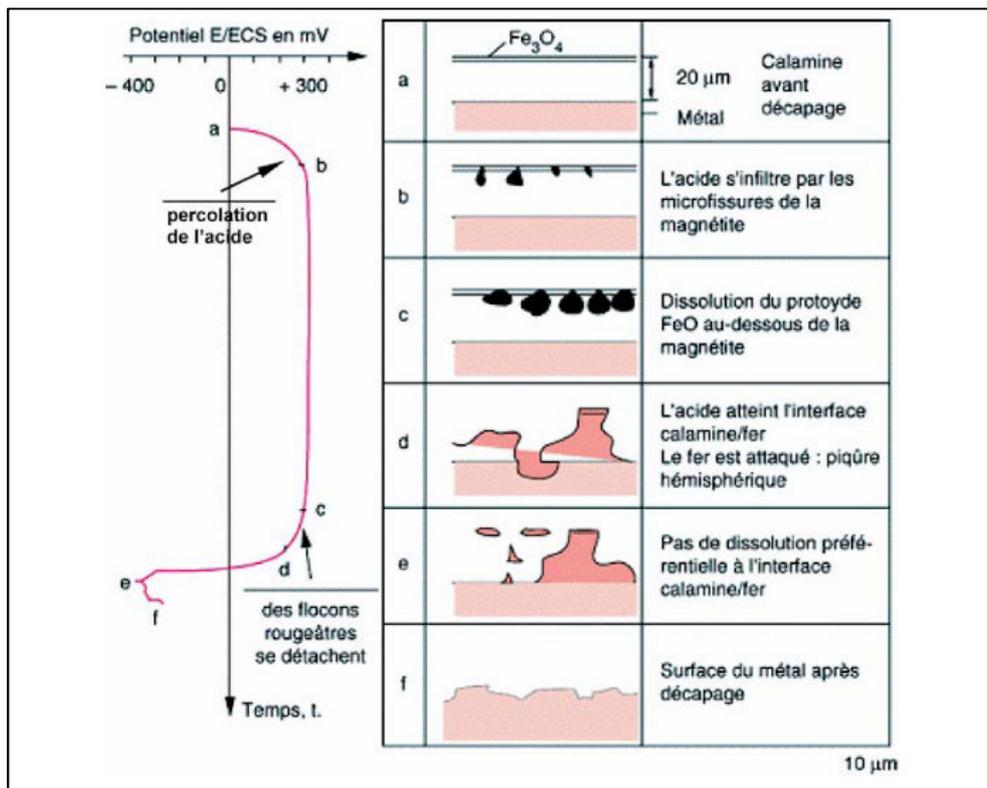
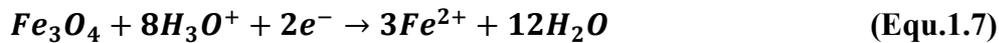
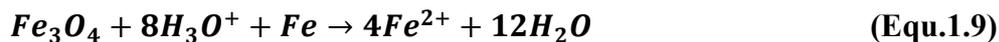


Figure (1.3) : Avancement du décapage d'une calamine d'acier doux non décomposée dans une solution sulfurique inhibé — Évolution du potentiel en fonction du temps de décapage (d'après J. Baud et A. Ferrier et S. Lecourt)[4]

La réaction de décapage proprement dite est donc attribuable au couplage électrochimique en milieu humide, entre la magnétite (pôle positif de la pile de corrosion) et le fer (pôle négatif)[4]. La magnétite se réduit :



La réaction globale est donc :



I.5 La corrosion généralisée des aciers

Cette corrosion se caractérise par une attaque de toute la surface de l'échantillon exposée au milieu[5]. On trouve cette attaque sur les métaux exposés aux milieux acides[6]. 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. Dans ce mode de corrosion on ne distingue pas, à l'échelle macroscopique, les lieux cathodiques des lieux anodiques[6].

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.1.4)[6].

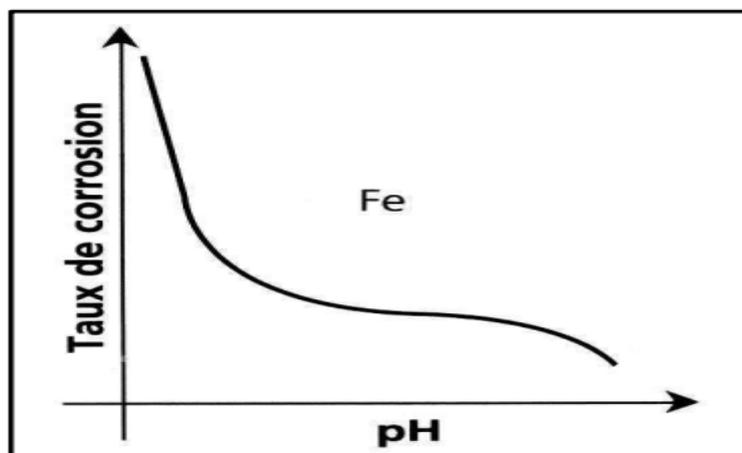


Figure (I.4) : Variation du taux de corrosion en fonction du pH [4]

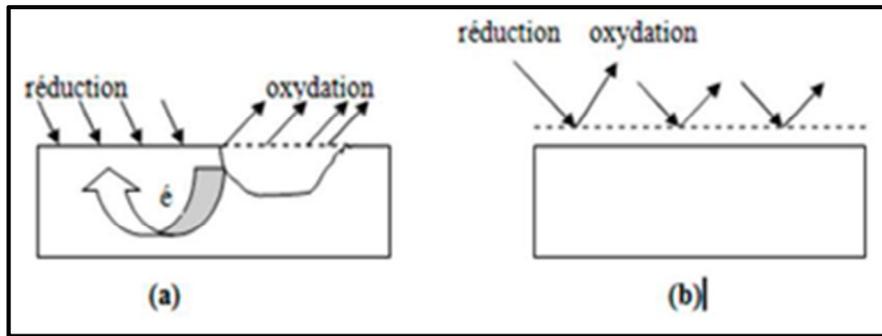


Figure (1.5) : (a) Corrosion localisée (b) Corrosion homogène d'un métal[7]

I.5 La corrosion localisée des aciers

Ce phénomène survient au contraire lorsque le matériau est mis en présence d'un environnement présentant vis à vis de lui un comportement sélectif. Cette sélectivité peut avoir des origines multiples tant au niveau du matériau (alliage hétéro phase, présence d'inclusions, protection de surface localement défectueuse, matériau bimétallique...) [8].

Cette forme de corrosion s'effectue dans quelque point de surface d'un matériau, les chercheurs ont subdivisé ce type de corrosion en huit catégories [9].

I.5.1 La corrosion par piqûre



Figure (I.6) : Corrosion par piqûres d'un acier inoxydable[6]

Elle se produit quand les métaux protégés par un film d'oxyde mince comme l'aluminium et ses alliages et les aciers inoxydables sont mis en contact avec un milieu aqueux (pour un pH voisin de la neutralité) contenant les halogénures, notamment le chlorure Cl^- .

La quantité de métal corrodé est très faible telle que, elle introduit des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre à l'intérieur du matériau à partir d'une ouverture de faible surface. On distingue deux étapes dans le processus de corrosion par piqûre, l'amorçage qui se produit lors de la rupture locale de la passivité et la croissance ou propagation[8, 10].

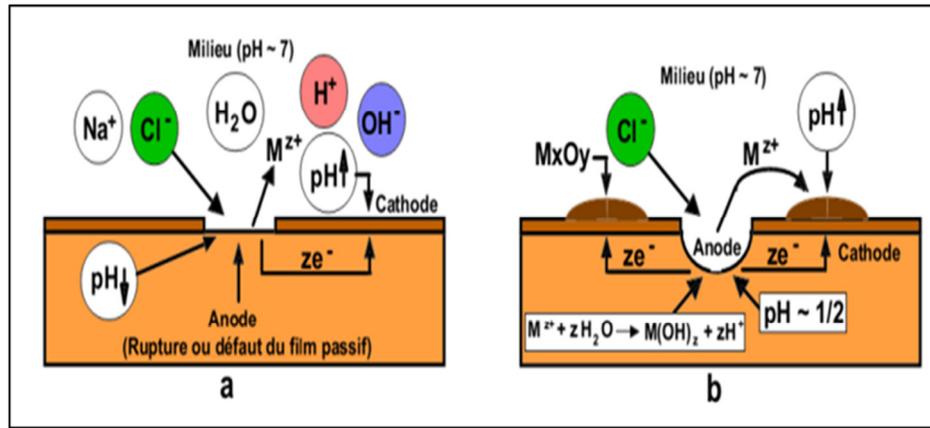


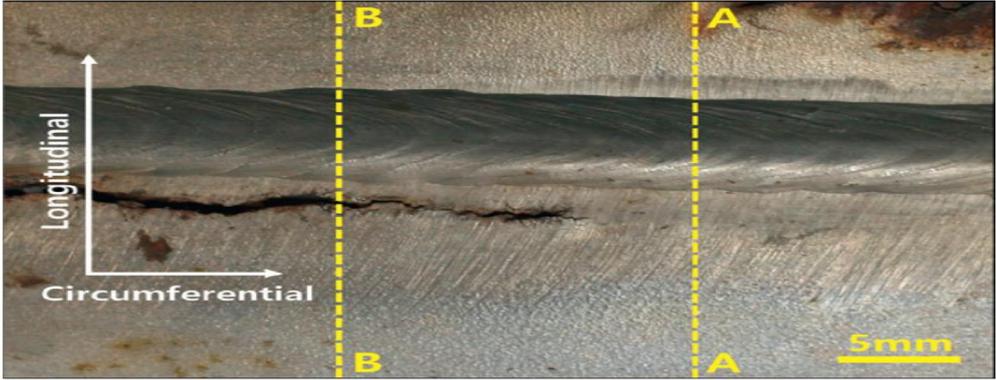
Figure (I.7) : Amorçage (a) et propagation (b) d'une piqûre[6]

I.5.2. La corrosion sous contrainte

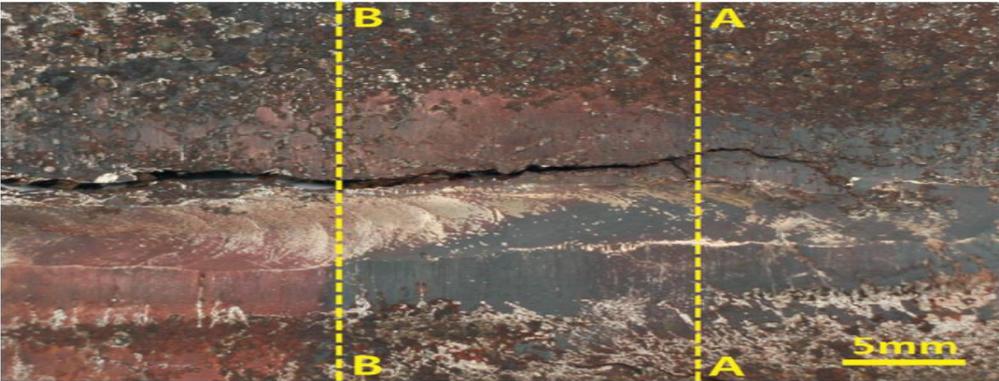
Elle résulte de l'action commune de la corrosion et d'une contrainte mécanique (déformation du métal sous l'effet de contraintes appliquées ou résiduelles). Ce phénomène concerne un grand nombre de matériaux, notamment passivables dont le film protecteur se rompt localement sous l'action des contraintes, entraînant alors une corrosion localisée. Exemple : corrosion sous contrainte d'une pipe (Figure 1.8)[11].

I.5.3. La corrosion intergranulaire

Elle est une attaque sélective aux joints de grains ou à leur voisinage immédiat, alors que le reste du matériau n'est pas attaqué. L'alliage se désagrège et perd toutes ses propriétés mécaniques. Ce type de corrosion peut être dû soit à la présence d'impuretés dans le joint, soit à l'enrichissement (ou l'appauvrissement) local en l'un des constituants. La figure (I.9)[12].



(a) Outside surface



(b) Inside surface

Figure (I.8) : Corrosion sous contrainte d’une pipe en acier (a) surface extérieure, (b) surface intérieure[11]

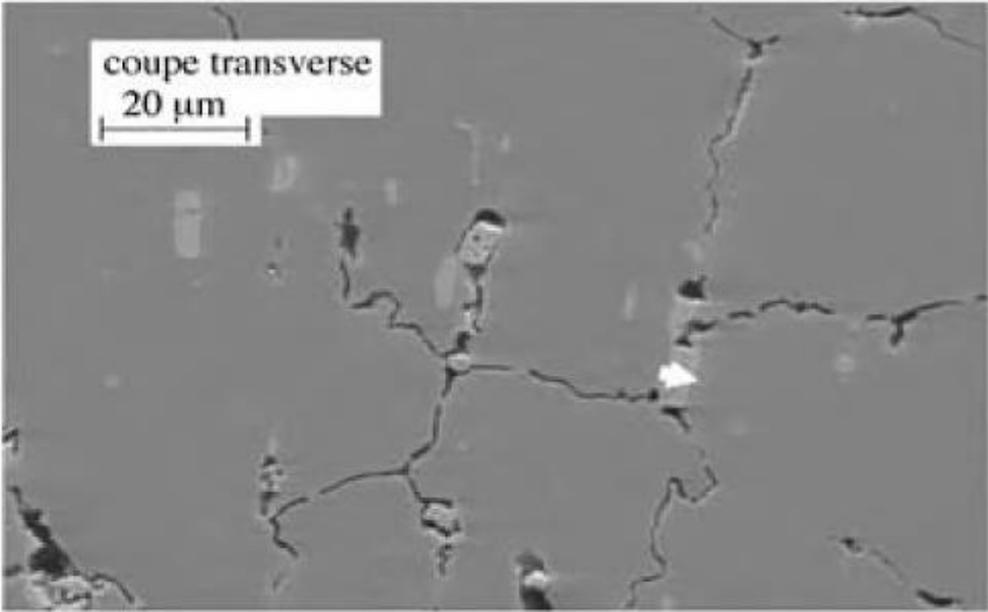


Figure (I.9): Image MEB d’une coupe transversale montrant la corrosion intergranulaire[12]

I.6 Différentes méthodes de protection des aciers contre la corrosion

La protection contre la corrosion comprend les méthodes suivantes :

- Choix judicieux des matériaux ;
- Forme adaptée des pièces ;
- Ajout d'inhibiteurs aux circuits ;
- Utilisation de revêtements ;
- Protection électrochimique.

I.6.1 La protection cathodique

La Protection Cathodique d'un ouvrage métallique en contact avec un électrolyte consiste à placer cet ouvrage à un potentiel électrique négatif tel que la corrosion devienne thermodynamiquement impossible. Comme valeur de potentiel, au-dessous duquel l'acier ne peut se corroder dans un milieu ayant un pH compris entre 4 et 9, on admet le critère de -850mV , mesuré par rapport à l'électrode impolarisable au sulfate de cuivre en solution saturée. Le principe de la Protection Cathodique trouve son application dans la pile élémentaire ou l'une des électrodes (anode) est toujours corrodée alors que l'autre ne l'est pas [13].

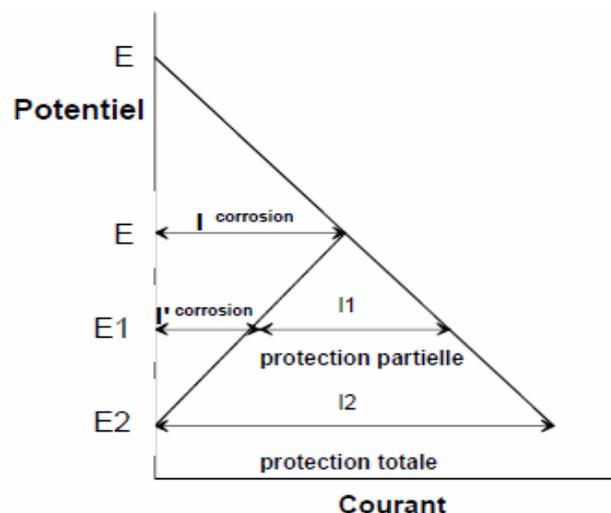


Figure (I.10) : Densité de courant et potentiel de la protection cathodique[14]

I.6.2 Protection par anode sacrificielle

La protection cathodique par anodes sacrificielles a pour but de mettre à profit l'effet du couple galvanique (pile) créée par l'association, dans un même électrolyte, de deux métaux différents ; le métal à protéger et un métal moins noble qui constitue l'anode.

Dans ce type de protection, l'anode se consomme par dissolution en portant la surface du métal à protéger au-delà de son potentiel d'immunité. Pour que la protection existe, il faut :

- que la pile débite, donc que l'anode soit reliée électriquement au métal,
- que la surface à protéger et l'anode soient plongées toutes dans le même milieu électrolytique, que l'installation soit adaptée à la surface à protéger (dimensions, nombre, répartition des anodes). La protection par anodes sacrificielles n'a pas une durée indéfinie[15].

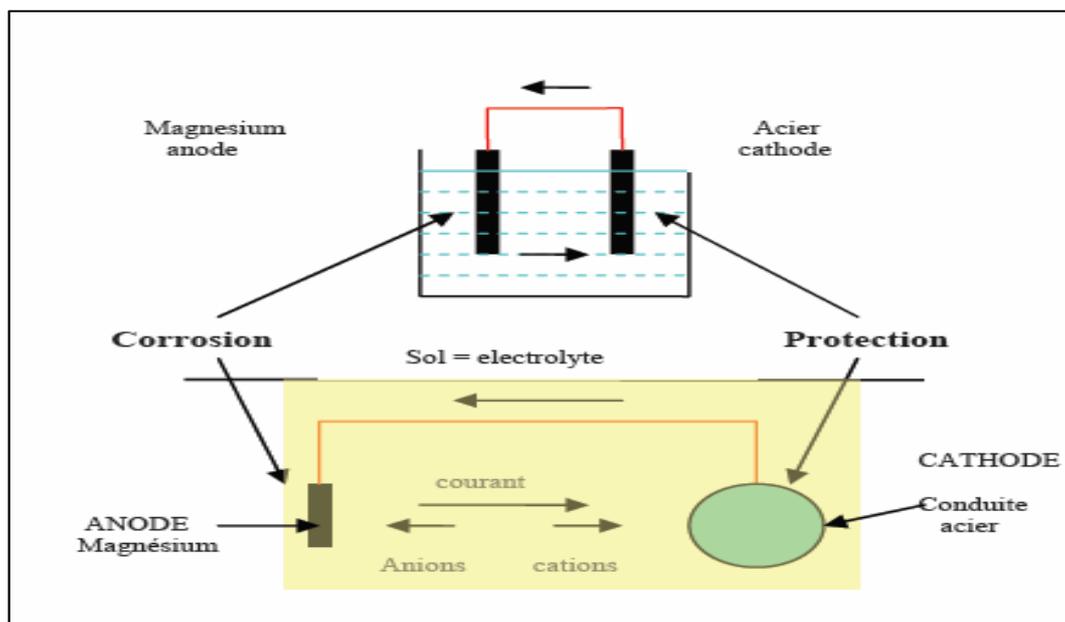


Figure (I.11) Principe de la protection cathodique par anodes sacrificielles[16]

I.6.3 Protection par courant imposé

La protection par courant imposé (ou de soutirage) utilise une source d'énergie électrique en courant continu qui débite dans un circuit comprenant : Un déversoir (ou masse anodique), L'électrolyte (sol ou eau), La structure à protéger.

Le pôle positif de la source est relié au déversoir alors que le pôle négatif est relié à la structure à protéger[17].

I.6.4 Protection par revêtements

a. Les revêtements anodiques

Le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger. Par exemple, C'est le cas du procédé de galvanisation (revêtement de zinc). En cas de défaut du revêtement, il y a formation d'une pile locale et ce dernier se corrode en protégeant cathodiquement le métal de base. La protection reste donc assurée tant qu'une quantité suffisante de revêtement est présente. Plus que l'absence de défaut, c'est donc l'épaisseur qui est un élément important de ce type de revêtement. En général, elle est comprise entre 100 et 200 μm [18].

b. Les revêtements cathodiques

Le métal protecteur est plus noble que le métal à protéger. C'est le cas par exemple d'un revêtement de nickel ou de cuivre sur de l'acier. En cas de défaut du revêtement, la pile de corrosion qui se forme peut conduire à une perforation rapide du métal de base, aggravée par le rapport "petite surface anodique" sur "grande surface cathodique". Dans ce cas, la continuité du revêtement est donc le facteur primordial [16].

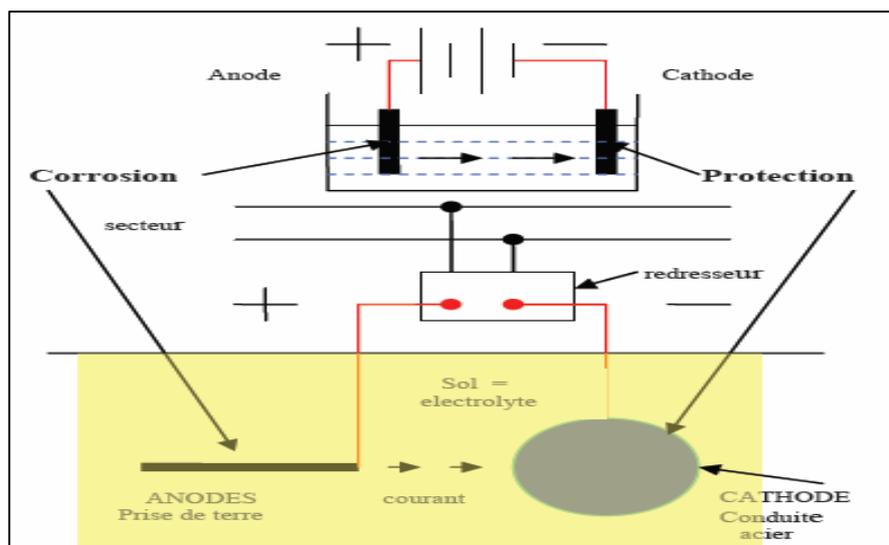


Figure (I.12) : Principe de la protection cathodique à courant imposé[17]

I.7 La protection par les inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux. L'originalité vient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif. Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur est une "substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité ; celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif"[19]19.

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 "[20]20.

I.7.1 Classification des inhibiteurs

Les inhibiteurs peuvent être classés de plusieurs façons :

- Par domaine d'application.
- Par réaction partielle.
- Par mécanisme réactionnel.

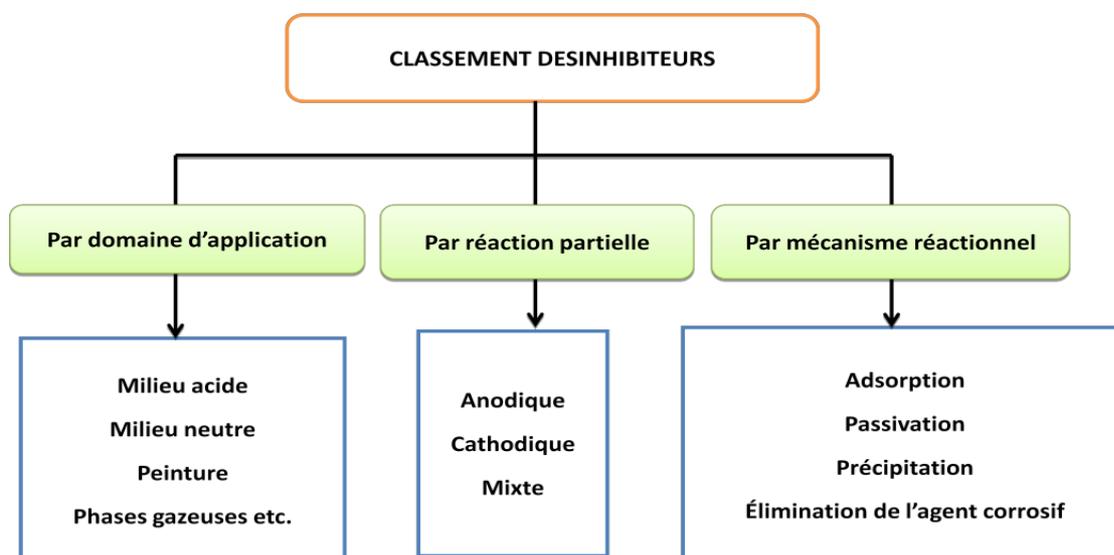


Figure (I.13) : Classement des inhibiteurs de corrosion.

I.7.2 Types des inhibiteurs de corrosion

➤ Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [FIA-02].

Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont [21]21:

- La radicale amine (-NH₂).
- Le radical mercapto (-SH).
- Le radical hydroxyle (-OH).
- Le radical carboxyle (-COOH).

➤ Les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO₄ⁿ⁻ tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates, ... Les cations sont essentiellement Ca²⁺ et Zn²⁺ et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH⁻. Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement [21]21.

I.8 Les inhibiteurs de corrosion écologiques

Les inhibiteurs de corrosion écologiques sont utilisés sous forme d'extraits bruts ou sous forme d'huiles essentielles solubles dans les milieux corrosifs. La plupart du temps, ces inhibiteurs de corrosion naturels ont été étudiés en milieux aqueux à différents pH surtout

acide et/ou avec des chlorures. L'avantage de ces composés naturels est qu'ils sont faciles à utiliser, peu chers et non toxiques pour le manipulateur et l'environnement. Par exemple, ElHamdani et al.[22].ont utilisé un extrait d'alcaloïdes de l'arbre *Retamamonosperma* (L.) Boiss (Figure I.14).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.



Figure (I.14) : *Retamamonosperma*

I.9 Conclusion

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Ils présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse.

En particulier, pour la protection des métaux et alliages ferreux, les inhibiteurs à base d'extraits de plantes présentent des pouvoirs protecteurs intéressants et sont actuellement utilisés dans le domaine de recherche, notamment en raison de leur non-toxicité vis-à-vis de

l'environnement. C'est pourquoi les travaux rapportés dans ce mémoire portent sur l'utilisation de la résine de Schinus molle.

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

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales utilisées dans le cadre de cette étude. Les techniques électrochimiques sont présentées, de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans l'étude des inhibiteurs. La méthode d'analyse et caractérisation de surface permettent d'apporter des informations complémentaires aux résultats issus des techniques électrochimiques.

II.1 Techniques d'étude

Pour étudier les propriétés inhibitrices de la résine de Schinus molle, 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.

II.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 ba et cathodiques bc 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).

- La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les mesures d'impédance électrochimique sont largement utilisées dans la recherche d'une meilleure connaissance des processus de corrosion et d'une évaluation plus sûre de la vitesse de corrosion. L'un des objectifs des courbes courant-potentiel qui consiste à recueillir des informations mécanistiques à des fins de modélisation du processus interracial n'est que très partiellement atteint quand il s'agit de mesurer dans l'état stationnaire. En effet, elle ne rend compte que de la vitesse globale du processus ou de l'étape la plus lente qui limite celle-ci.

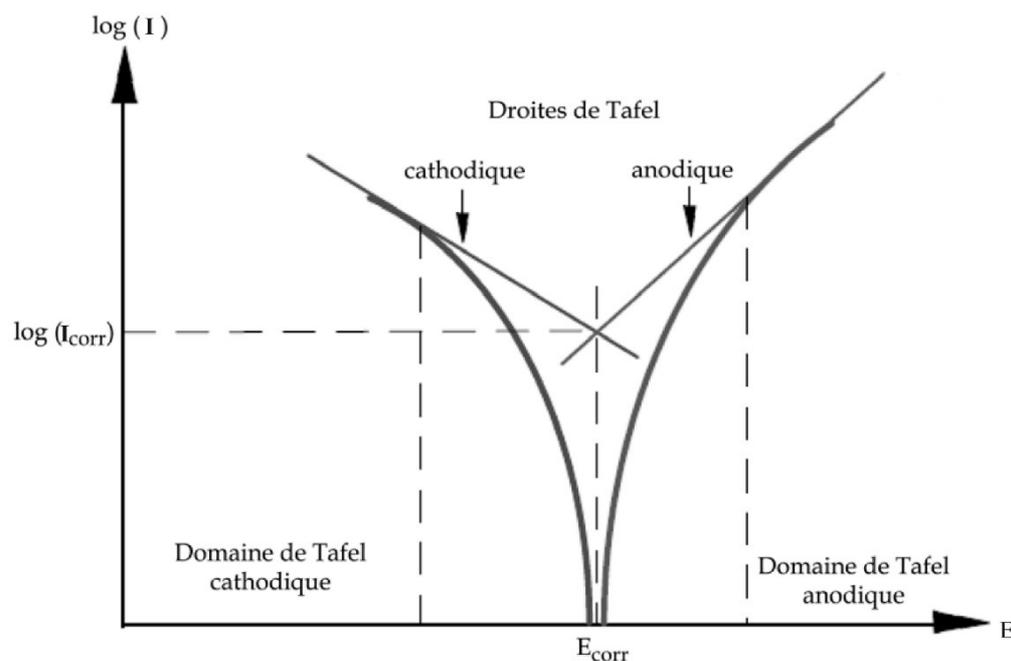


Figure (II.1) : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel

Parmi les techniques électrochimiques transitoires, l'impédance électrochimique qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global. Elle va pouvoir différencier les divers phénomènes élémentaires sur la base de leur constante du temps [23]:

- Les phénomènes électrochimiques rapides sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences (transfert de charges).
- Les phénomènes lents apparaissent dans le domaine des basses fréquences (transfert de masse, réaction de diffusion et d'adsorption).

Son principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur. La réponse en courant est également sinusoïdale, superposée à un courant stationnaire mais déphasée d'un angle \varnothing par rapport au potentiel.

II.1.2 Analyse de la surface par MEB-EDX

La microscopie électronique à balayage est basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images à haute résolution de la surface d'un échantillon. Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface [24]. Le MEB équipé par un détecteur à électrons secondaires et un système d'analyse

chimique élémentaire par spectrométrie en dispersion d'énergie (EDX), permet d'obtenir une image en contraste chimique. Cette technique, basée sur l'analyse des photons X émis par un échantillon bombardé par le faisceau d'électrons incident, a permis de caractériser de manière qualitative la composition chimique de la surface des échantillons [25].

II.2 Conditions expérimentales

II.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 X42, est répond à la spécification imposée par la norme API. La composition chimique est donnée dans le tableau II-1.

La norme API (American Petroleum Institute) est conçue pour être admissible à l'industrie de pétrole selon les exigences de la législation et de l'environnement. L'acier API 5L X42 est désigné par sa limite élastique (42).

- API 5L signifie : pipeline.
- X42 signifie : le grade de l'acier. Les autres grades sont, par exemple, A, B, X60, X70.
- Le chiffre 42 signifie : 42000 psi, c'est la limite élastique de l'acier en psi « pound per square inch » (livre par pouce carré).

Tableau (II.1) : Composition chimique de l'acier API 5L-X42 en % massique

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

Les électrodes de travail (acier API 5L X42) destinées à l'analyse électrochimique ont été coupés sous forme carré de dimension 3×3×1 cm.

Les échantillons ont été montés dans la cellule électrochimique (Gamryparacell) et la surface de chaque électrode exposée à l'électrolyte est 2,85 cm². Pour les différentes analyses électrochimiques et examens de la surface, chaque échantillon a été poli aux papiers abrasifs P120, P180, P340, P600 et P800, rincé à l'eau distillée, et dégraissé à l'acétone.

II.2.2. Milieu électrolytique

La finalité industrielle de l'étude a orienté le choix de l'électrolyte vers l'acide chlorhydrique. Les solutions agressives de HCl ont été préparées par dilution de l'acide HCl 36% avec de l'eau distillée.

II.2.3. Inhibiteur de corrosion

Dans ce travail on a adopté un inhibiteur naturel à savoir la résine de Schinus molle (Figure 2-2).

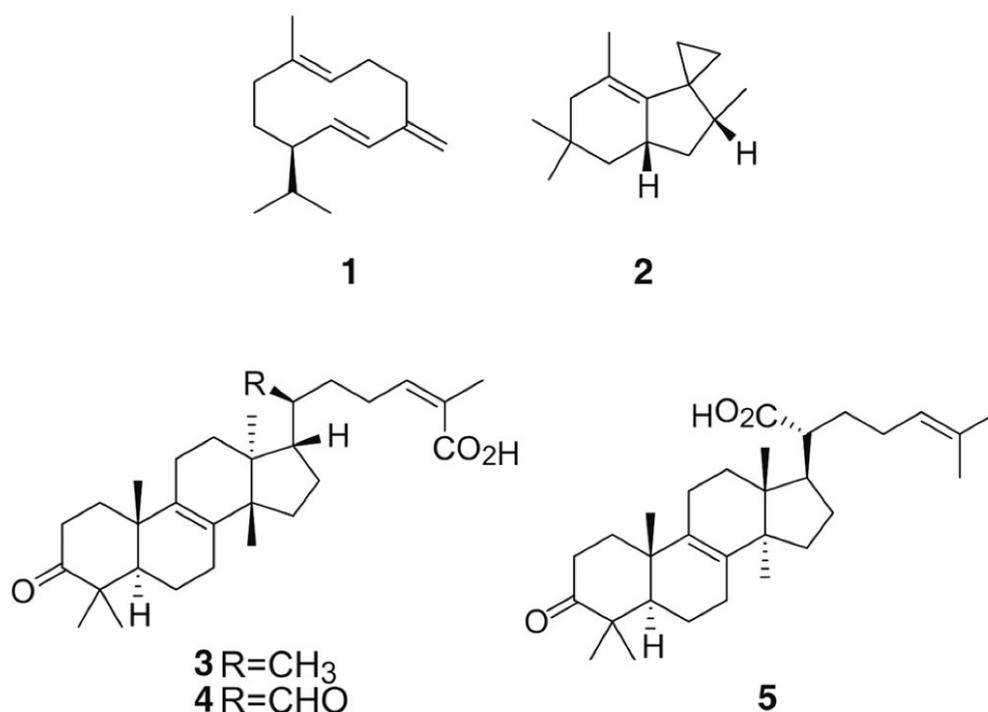


Figure (II.2) : Structure moléculaire de l'inhibiteur Schinus molle

II.2.4. Techniques électrochimiques

Deux méthodes électrochimiques à savoir : les courbes de polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique ont été utilisées pour étudier l'effet synergétique entre les inhibiteurs sélectionnés et les halogènes en milieu acide chlorhydrique et acide sulfurique. Les mesures électrochimiques ont été effectuées en utilisant Potentiostat-Galvanostat-ZRA Gamry Référence 3000 avec un logiciel opérationnel Gamry Instruments Framework (version 7.05).

Une cellule électrochimique (GamryParacell) à trois électrodes a été utilisée, une électrode de travail (API 5L X42), une électrode de référence Ag/AgCl (le potentiel de l'électrode Ag/AgCl est le même que le potentiel de l'électrode au calomel saturé qui égale 240 mV vs ENH) et une contre-électrode inerte chimiquement en graphite. L'électrode de travail est reliée par un fil de cuivre à l'arrière et installée dans la cellule où la surface qui est en contact avec l'électrolyte égale à 2,85 cm². Toutes les expériences ont été effectuées dans des solutions aérées sans agitation. Le temps d'immersion des échantillons avant les tests électrochimiques est égal à 60 minutes pour atteindre un stable potentiel de circuit ouvert.

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

II.2.4.1. Diagrammes d'impédances électrochimiques

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) a été réalisée au potentiel en circuit ouvert dans la gamme de fréquences de 20 kHz à 50 mHz avec une amplitude de 10 mV. Le calcul de l'efficacité inhibitrice η_{SIE} est basé sur l'utilisation de l'équation (Equ2.1).

$$\eta_{SIE} \% = \frac{R_t - \dot{R}_t}{R_t} \times 100 \quad \text{Equ2.1}$$

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

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

II.2.4.2. Courbe de polarisation potentiodynamique

Les études de polarisation potentiodynamique ont été effectuées à partir du potentiel cathodique (-250 mV) vers le potentiel anodique (+250 mV) par rapport au potentiel de corrosion (E_{corr}) à une vitesse de balayage de 0,5 mV s⁻¹.

En raison de la présence d'un degré de non-linéarité des pentes de Tafel, les coefficients de Tafel (B_a et B_c) ont été calculés à partir de la pente des points après 50 mV de potentiel de corrosion E_{corr} . Nous avons adopté la méthode graphique pour déterminer la vitesse de corrosion.

Le calcul de l'efficacité inhibitrice η_{pol} est basé sur l'utilisation de l'équation (Equ 2.2).

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

Où I_{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.

II.2.5. Techniques d'analyses de surface

II.2.5.1 Microscope électronique à balayage (MEB)

Afin d'examiner les changements de morphologie de surface de l'acier API5L X42, les échantillons ont été immergés dans une solution d'acide sulfurique 0,5 M contenant la concentration optimale de l'inhibiteur (la résine de Schinus molle). Après 96 heures d'immersion, les échantillons ont été retirés et séchés. Un microscope électronique à balayage, TESCAN VEGA3, du laboratoire LPCMA de l'université de Biskra, a été utilisé pour l'étude MEB-EDX.

III. Chapitre III : Résultats et discussion

III.1 Étude de la synergie entre l'ion iodure et la résine de Schinus molle (RSM) pour l'inhibition de la corrosion de l'acier API 5L X42 en milieu HCl

Cette partie consiste à étudier l'effet de l'inhibiteur (RSM) contre la corrosion de l'acier API 5L X42 en milieu acide 0,5M HCl, où on a utilisé différentes techniques électrochimiques pour déterminer la vitesse de corrosion, le potentiel de corrosion, l'isotherme d'adsorption et l'énergie standard d'adsorption. La méthode d'analyse de surface (MEB-EDX) a été utilisée pour évaluer le pouvoir protecteur l'inhibiteur sur la surface de l'acier. Toutes les expériences électrochimiques de l'acier API 5L X42 sont effectuées en milieu acide 0,5M HCl, après 30 minutes d'immersion à 20°C.

III.1.1 La spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier API 5L X42 en milieu HCl en présence de RSM

Les diagrammes de SIE obtenus pour l'acier API 5L X42 en milieu 0,5M HCl à 20°C en absence en présence de différentes concentrations de RSM sont présentés sur la figure 3.1.

Les valeurs des paramètres électrochimiques pour les différentes concentrations de l'inhibiteur RSM obtenus par SIE pour la corrosion de l'acier de pipeline API 5L X42 en milieu 0.5M HCl sont réunies dans le tableau 3.1.

L'analyse de ces résultats révèle que:

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

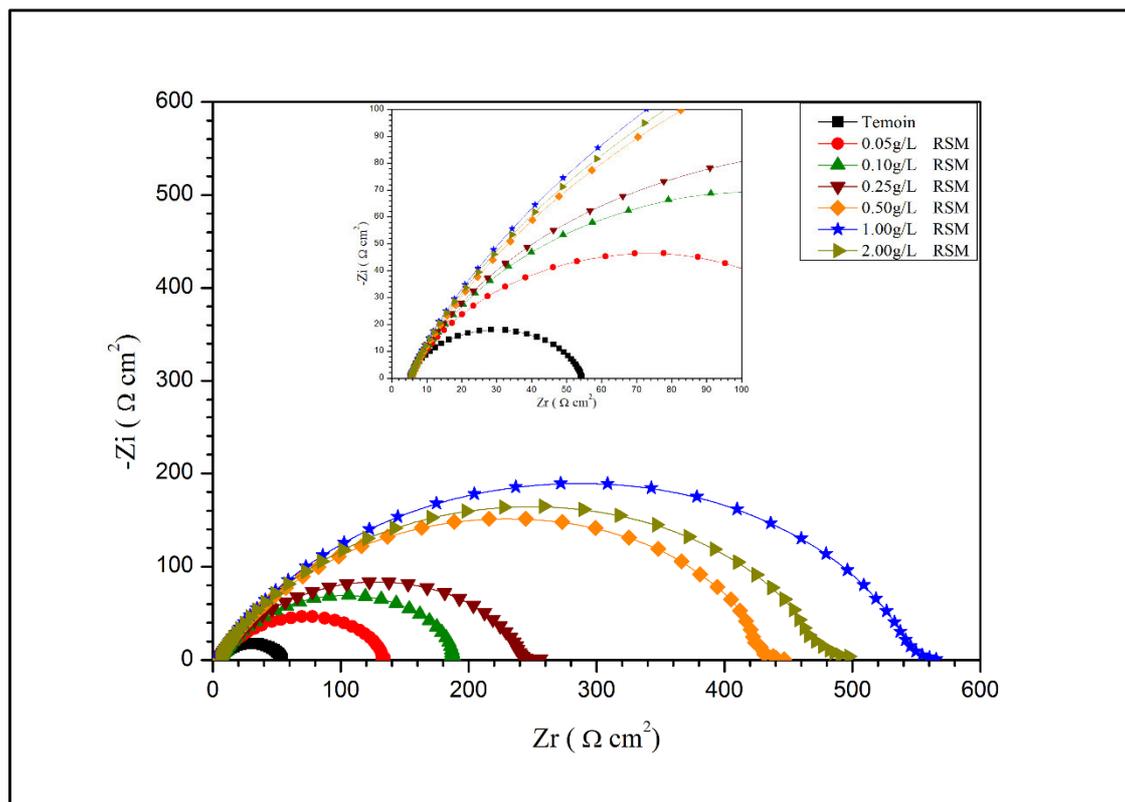


Figure (III.1) : Diagrammes de SIE (Nyquist) de l'acier API 5L X42 en milieu 0,5M HCl sans et avec addition de différentes concentrations de RSM

Tableau (III.1) : Paramètres d'impédance électrochimique de l'acier de pipeline API 5L X42 en milieu 0.5M HCl avant et après addition de différentes concentrations de l'inhibiteur RSM à 20°C.

0,5M HCl						
RSM	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	Y_0	n	R_t ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_{dl} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	L'efficacité inhibitrice (η_{EIS}) %
Témoïn	5.17	227.50	0.80	49.46	75.93	/
0,05 g/L	5.16	179.10	0.78	131.60	64.91	62
0,10 g/L	5.38	150.20	0.79	189.50	60.18	74
0,25 g/L	5.13	144.70	0.77	238.00	53.14	79
0,50 g/L	5.30	117.30	0.77	430.00	47.72	88
1,00 g/L	4.84	108.00	0.77	552.20	46.32	91
2,00 g/L	4.96	105.90	0.77	481.10	45.41	90

- L'augmentation de la concentration de l'inhibiteur entraîne également une augmentation de la résistance de transfert de charges (de $49 \Omega \text{ cm}^2$ à $552 \Omega \text{ cm}^2$) et une diminution de la capacité de la double couche (de $75 \mu\text{F cm}^2$ à $46 \mu\text{F cm}^2$). Cette diminution est associée à l'adsorption croissante de la RSM à la surface de l'acier API 5L X42.
- L'efficacité inhibitrice ($\eta_{\text{EIS}} \%$), augmente avec l'accroissement de la concentration de l'inhibiteur. Il convient de noter que lorsque la concentration de la RSM est supérieure de 1 g/L en milieu 0,5M HCl, la valeur de l'efficacité inhibitrice a atteint certaine valeur (91 %) et ne change pas de façon marquée.

La Figure (III.2) montre le diagramme d'impédance simulé et expérimentale avec le circuit équivalent pour l'acier de pipeline API-5L X42 immergé dans une solution d'acide chlorhydrique.

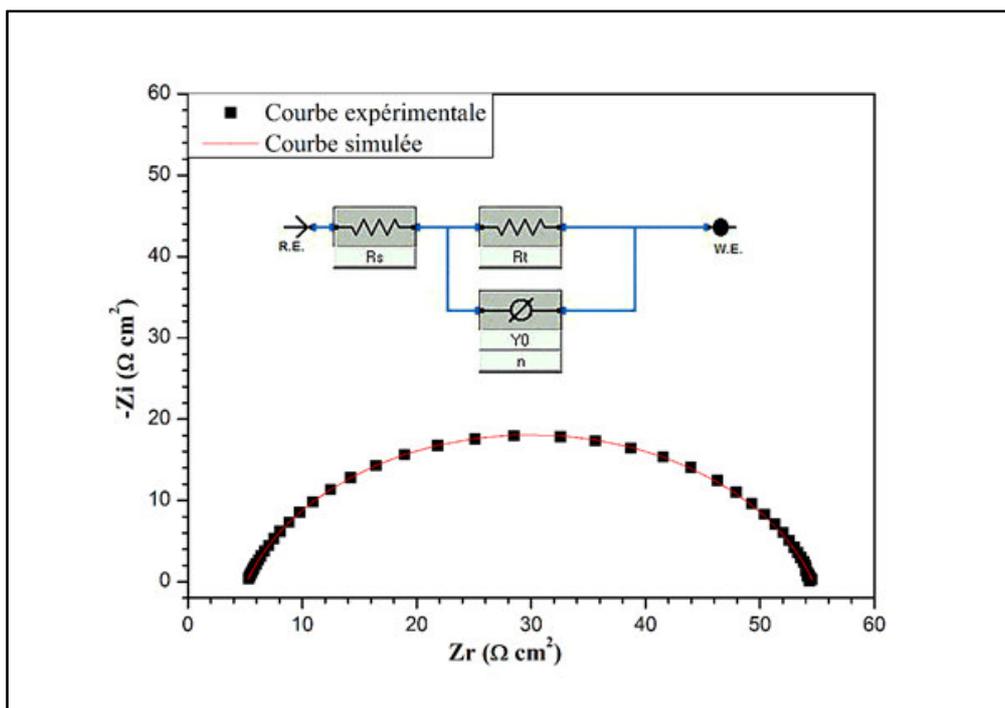


Figure (III.2) : Diagrammes d'impédance simulés et expérimentales de l'acier de pipeline API5L X42 avec le circuit équivalent en milieu acide chlorhydrique

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

III.1.1 Polarisation potentiodynamique en milieu HCl en présence de RSM

La figure 3.3 rassemble les courbes de la polarisation potentiodynamique de l'acier de pipeline API 5L X42 en milieu 0,5M HCl à 20 °C avant et après addition de différentes concentrations de RSM. L'ajout de la RSM dans le milieu induit une diminution des courants partiels cathodiques et anodiques. Les valeurs associées aux paramètres électrochimiques déterminées par ces courbes sont données dans le tableau 3.2.

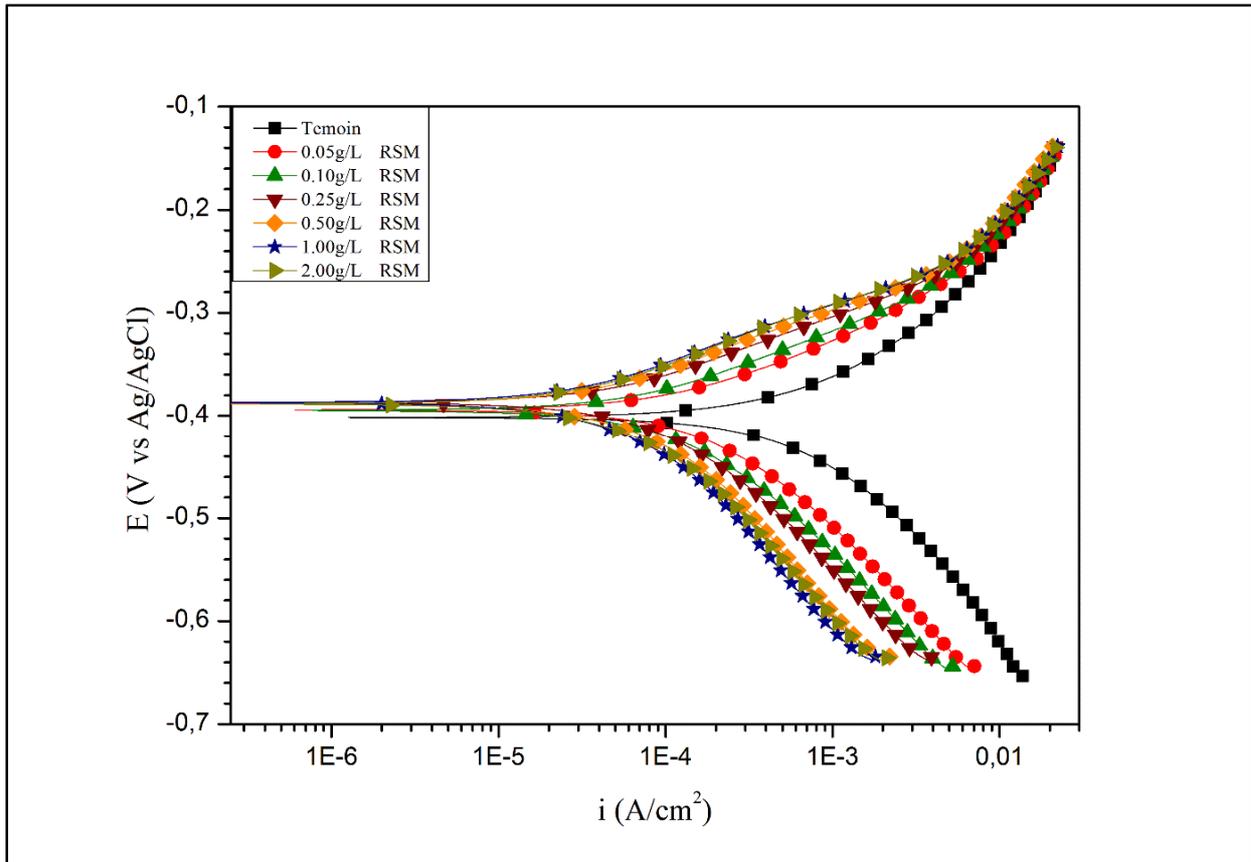


Figure (III.3) : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X42 en milieu 0,5M HCl en absence et en présence différentes concentrations de la RSM à 20 °C

Tableau (III.2) : Paramètres électrochimiques de la polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X42 en milieu 0,5M HCl avant et après addition de différentes concentrations de l'inhibiteur RSM à 20 °C.

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

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

- Les droites de Tafel cathodiques (b_c) sont parallèles, indiquant que l'addition de la RSM ne modifie pas la réduction des protons solvatés à la surface de l'acier API 5L X42, qui se produit principalement par un mécanisme de transfert de charge [26]. Aussi, les valeurs approximativement constantes des coefficients de droites de Tafel anodiques (b_a) indique que la RSM ne change pas le mécanisme de dissolution de l'acier [27].
- Les valeurs des deux courants partiels anodiques et cathodiques sont diminuées avec l'augmentation de la concentration de RSM, c'est à- dire diminution de la vitesse de corrosion. Ce déplacement des branches anodiques et cathodiques vers des valeurs plus basses est une conséquence de l'inhibition des réactions anodiques et cathodiques de l'acier API 5L X42 par la résine de Schinus molle.
- Les valeurs du potentiel de corrosion sont très légèrement déplacées. En général, si le déplacement de Ecorr est supérieur à 85 mV par rapport à Ecorr en solution non inhibée, le type d'inhibiteur peut être considéré comme anodique ou cathodique [28]. Dans notre

étude, le maximum déplacement est 17 mV en milieu HCl, ce qui indique que la RSM agit comme un inhibiteur mixte en milieu HCl.

- L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur et atteint 89 % en présence de 1 g/L de RSM. Les valeurs obtenues sont proches de celles déterminées par la spectroscopie d'impédance électrochimique.

III.1.2 Isotherme d'adsorption et l'Énergie libre standard d'adsorption de RSM pour l'acier API 5L X42 en milieu HCl

Les valeurs du taux de recouvrement (θ) pour différentes concentrations de l'inhibiteur RSM obtenues par la méthode SIE en milieu 0,5M HCl à 20 °C ont été utilisées pour tester différentes isothermes telles que l'isotherme d'adsorption de Langmuir, Frumkin ou Temkin pour déterminer l'isotherme correspondante au processus d'adsorption de l'inhibiteur RSM. Dans la présente étude, l'isotherme d'adsorption de Langmuir a été trouvée pour donner la meilleure description du comportement d'adsorption de RSM en milieu 0,5M HCl. La représentation graphique de l'isotherme d'adsorption de Langmuir donne une variation linéaire avec une valeur du coefficient de régression très proche de l'unité. Ceci montre que l'adsorption de l'inhibiteur RSM à 20 °C sur la surface de l'acier en milieu 0,5M HCl obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir (Figure 3.4).

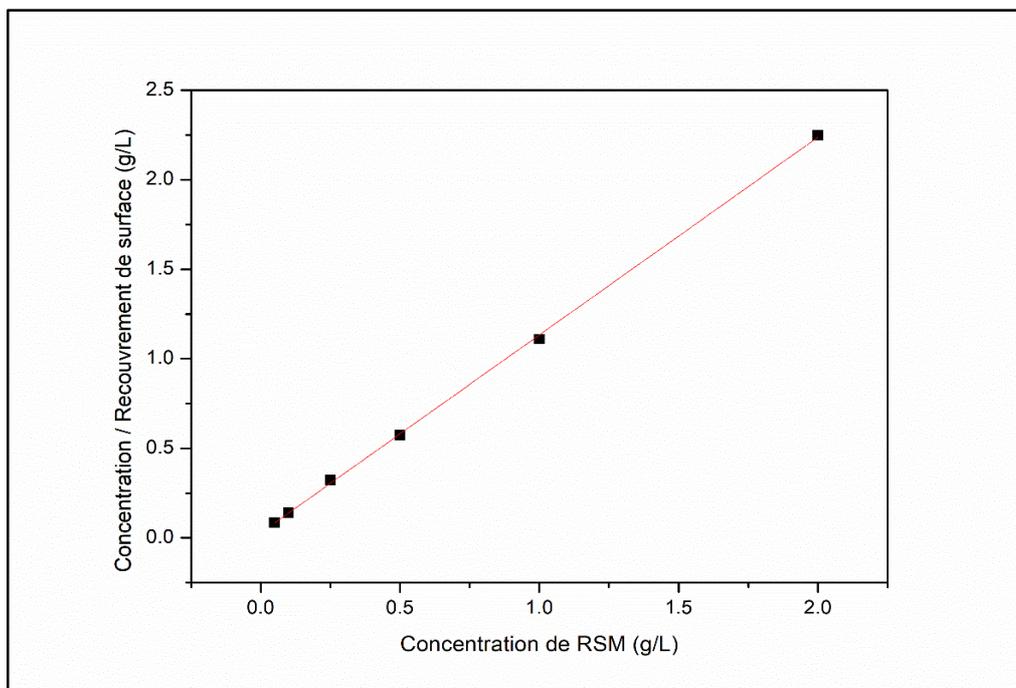


Figure (III.4): Isotherme d'adsorption de Langmuir de RSM à la surface d'acier API 5L X42 en milieu 0,5M HCl à 20 °C (obtenue par la méthode SIE).

Le tableau (III.3) regroupe les valeurs des paramètres d'adsorption de l'inhibiteur RSM en milieu 0,5M HCl à 20 °C.

Tableau (III.3) : Paramètres de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de RSM à la surface d'acier API 5L X42 en milieu 0,5M HCl à 20 °C (obtenue par la méthode SIE)

RSM			
milieu	Coefficient de corrélation linéaire	K_{ads} (L/g)	ΔG°_{ads} (Kj/mol)
0,5M HCl	1.10458	34.87966516	-25,9

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

Dans cette étude, la valeur de ΔG°_{ads} a été égale à -25,9 kJ/ mol, ce qui indique que l'adsorption de RSM à la surface d'acier API 5L X42 est probablement adsorption physique et chimique.

III.1.3 Analyse de la surface de l'acier API 5L X42 par le MEB en milieu HCl sans et avec l'inhibiteur RSM

Les observations au MEB effectuées après 72h d'immersion, pour RSM sont présentées sur la figure (3.5). Les produits de corrosion en milieu contenant RSM présentent un motif d'aspect similaire à celui observé sur les échantillons de l'acier avant immersion. Ce motif d'aspect se caractérise, par une surface intacte. La figure xx présente aussi les spectres EDX réalisés sur la surface de l'acier API 5L X42 après 72 heures d'immersion dans un milieu sans et avec l'inhibiteur RSM, avec le spectre EDX d'un échantillon témoin de l'acier API 5L X42 (sans immersion). Les spectres sont tout à fait comparables avec la présence des pics du fer et d'oxygène. Pour les pics de fer le pourcentage atomique a été 96,47%, 58,95% et 93,42 % et pour les pics d'oxygène le pourcentage atomique a été 3,5%, 32,66% et 6,26% pour l'échantillon témoin, l'acier en milieu HCl et en milieu 2gl⁻¹RSM respectivement (Tableau 3.4). La diminution du pourcentage de l'oxygène et l'augmentation de pourcentage de fer

Chapitre 3 : Résultats et discussion

montre qu'en présence de l'inhibiteur RSM, il ne se forme pas l'oxyde de fer (corrosion). Ces résultats d'analyse de surface confirme les résultats électrochimique..

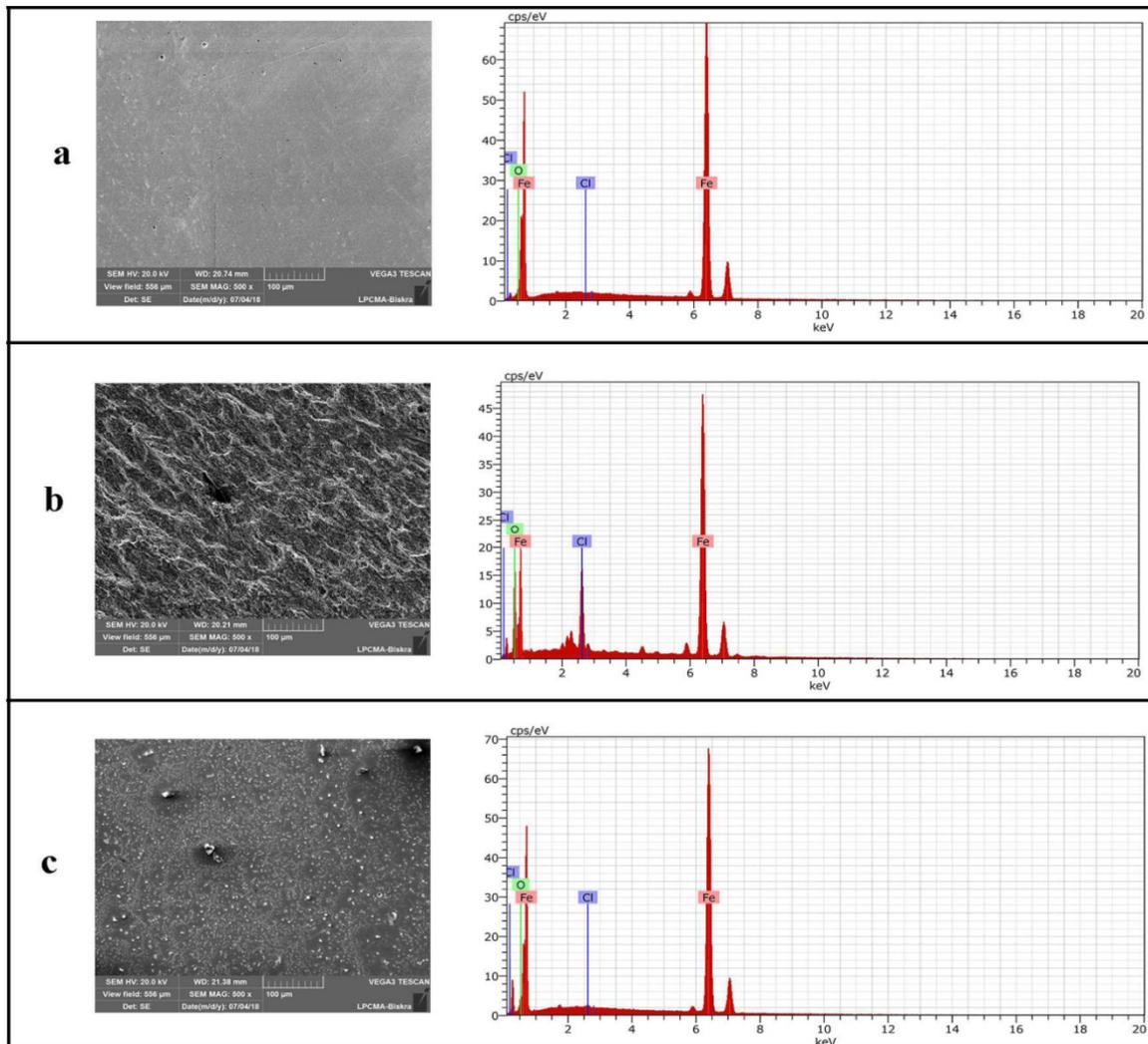


Figure (III.5) : MEB-EDX de l'acier API 5L X42 en milieu 0,5M HCl à 20 °C (a) l'acier avant immersion, (b) l'acier après 72h d'immersion, (c) l'acier après 72h immersion en présence 2g/L RSM

Tableau (III.4) : Pourcentages atomiques des différents éléments issus de l'analyse EDX de la surface de l'acier API 5L X42 en milieu 0,5M HCl en absence et en présence de RSM .

Éléments	% atom de X42	% atom X42+HCl	% atom X42+HCl+2gL ⁻¹ RSM
Fe	96,47	58,95	93,42
O	3,53	32,66	6,26
Cl	0	8,39	0,32

a. III.2 Explication de l'inhibition de RSM

L'activité interraciale de la résine de Schinus molle est attribuée à sa nature amphiphile. Les fractions polysaccharidiques sont très solubles dans l'eau, contenant un groupe fonctionnel hydroxyle (-OH), et un groupe fonctionnel carboxyle (-COOH) (Figure 2.2). La fraction riche en protéine est responsable de son comportement hydrophobe. En solution acide, le composé carbonyle (C = O) peut être protoné et la molécule existe sous la forme de polycation. Cependant, dans une solution HCl, la charge de la surface du métal peut être déterminée à partir de la valeur de $E_{corr} - E_{q=0}$. $E_{q=0}$ c'est le potentiel de charge nulle. Le $E_{q=0}$ de fer est égale à -530 mV/ECS en milieu HCl [30]. Dans cette étude, le E_{corr} obtenu en milieu HCl est égal à -453 mV. Donc, la surface de l'acier API 5L X42 chargée positivement en milieu HCl, parce que $E_{corr} - E_{q=0} > 0$. Les anions de Cl^- seraient spécifiquement adsorbés à la surface de l'acier [31], ce qui conduit à charger la surface de l'acier négativement. La formation des espèces protonées chargées positivement facilite l'adsorption du composé à la surface du métal par l'interaction électrostatique entre les molécules de RSM et la surface de l'acier au carbone (physisorption). Donc, RSM a une partie hydrophobe (plus volumineuse) et une partie hydrophile, tandis que la partie hydrophile peut être attirée à la surface du métal grâce à une proportion élevée des groupes fonctionnels hydroxyle et carboxyle, la partie hydrophobe a tendance à ramollir et gonfler le revêtement qui aide à isoler la surface du métal.

Conclusion générale

Conclusion générale

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

Les résultats de SIE ont révélé que l'inhibiteur RSM a une bonne efficacité inhibitrice pour l'acier API 5L X42 en milieu HCl. Une concentration de 1g/L RSM donne un taux d'inhibition égale à 91%. Les diagrammes d'impédance présentent une seule boucle capacitive, ce qui indique que la corrosion de l'acier est principalement contrôlée par le processus de transfert de charge. Le circuit équivalent se compose de la résistance d'électrolyte, R_s , en série avec une résistance de transfert de charge, R_t , en parallèle avec l'élément de phase constante CPE.

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

L'adsorption de l'inhibiteur RSM à 20 °C sur la surface de l'acier API 5L X42 en milieu 0,5M HCl obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. La valeur de ΔG°_{ads} a été égale à -25,9 kJ/ mol, ce qui indique que l'adsorption de la GA à la surface d'acier API 5L X70 est probablement adsorption physique et chimique.

Comme perspectives, nous envisagerons de faire les travaux suivants:

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

Conclusion générale

Photoelectron Spectroscopy) et spectroscopie Raman afin d'établir avec plus de précision la formation de produits de corrosion et leur interaction avec la résine de Schinus Molle, dans le but d'améliorer leurs capacités de protection contre la corrosion.

Références bibliographiques

1. Fanny Balbaud, C.D., Cécilie Duhamel, Corrosion et protection des matériaux à haute température. Presses des MINES, 2011.
2. Baroux, B., La corrosion des métaux: Passivité et corrosion localisée. 2014: Dunod.
3. Landolt, D., Corrosion et chimie de surfaces des métaux. 1997: Presses polytechniques et universitaires romandes.
4. Normand, B., Prévention et lutte contre la corrosion: une approche scientifique et technique. 2004: Presses polytechniques et universitaires romandes.
5. V.Q.kinth, Corrosion et protections des matériaux métalliques. callaquechimie, 2008.
6. B.Schramm, A.D., A.Kuhlles, revêtement et lacorrosion. Technique compact 10e édition, décembre2004.
7. khalida, M., Contribution à l'étude de l'incompatibilité entre un inhibiteur de corrosion et un inhibiteur de dépôt. 2014, m'hamed boumerdes.
8. G. Béranger , F.D., B. Baroux, Corrosion localisée. Matériaux Métalliques "Phénomènes de Corrosion, 4ième partie " Les différentes formes de corrosion aqueuse", 1994.
9. 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.
10. S. KHIRECHE, Elaboration et étude de la corrosion des alliages Al-Zn et Al-Sn dans une solution à 3% en poids NaCl. Tizi ouzou.
11. G. Yang, K.B.Y., Y.C. Moon, Stress corrosion cracking of stainless steel pipes for Methyl-Methacrylate process plants,. Engineering Failure Analysis. Engineering Failure Analysis, 2013: p. 44-54.

12. V. Ghetta, J.F., P. Taxil, Sels fondus à haute température. Presses polytechniques et universitaires romandes,, 2009.
13. D.Landolt, Corrosion et chimie des surfaces des métaux. Presses Polytechniques et Universitaires Romande, 2003: p. 12.
14. R.Roberge, Hand book of corrosion Engineering. 1999.
15. M.Parker, E.G., Peattie Pipeline Corrosion and Cathodic Protection., ed. Third Edition. 1988.
16. Solenn, R., Phases chlorées sur les objets archéologiques ferreux corrodés dans les sols : caractérisations et mécanismes de formation, in Faculté des Sciences d'Orsay. 2005, Université de Paris-Sud
17. Bouzidi, D., Corrosion et protection cathodique des conduites souterraines. 2011, école de technologie supérieure université du Québec.
18. Bensaada, S., CORROSION: Corrosion et protection. 2010: Editions universitaires europeennes EUE.
19. G. Trabanelli, V.C., Corrosion Science and Technology. Plenum Press, 1972.
20. Bradford, S., Corrosion and Protection, ed. e.V.N. Reinhold. 1992, New York.
21. R.G.Kelly, J.R.S., D.Shoesmith, R.G.Buchheit,, "Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering", ed. e. Marcel Dekker Inc. 2003, New York.
22. N. El Hamdani, R.F., M. Tourabi, C. Jama, and 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. p. 1294-1305.
23. Jorcin, J.B., «Spectroscopie d'impédance électrochimique locale: caractérisation de la d'élimination des peintures et de la corrosion des alliages: Al-Cu» 2007, Institut National Polytechnique de Toulous

24. Reimer, L., Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis. 2013, Springer Berlin Heidelberg.
25. Ul-Hamid, A., A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy. Springer International Publishing, 2018.
26. I. Ahamad, R.P., and M. Quraishi, Thermodynamic, electrochemical and quantum chemical investigation of some Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solutions. Corrosion Science, 2010: p. 933-942.
27. M. Behpour, S.G., M. Khayatkashani, and N. Soltani,, The effect of two oleo-gum resin exudate from *Ferula assa-foetida* and *Dorema ammoniacum* on mild steel corrosion in acidic media. . Corrosion Science,, 2011. **53**: p. 2489-2501.
28. X. Li, S.D., and H. Fu,, Synergism between red tetrazolium and uracil on the corrosion of cold rolled steel in H₂SO₄ solution. Corrosion Science,, 2009. **51**: p. 1344-1355.
29. J. Aldana-González, A.E.-V., M. Romero-Romo, J. Uruchurtu-Chavarin, and M. Palomar-Pardavé,, Electrochemical evaluation of cephalothin as corrosion inhibitor for API 5L X52 steel immersed in an acid medium. . . Arabian Journal of Chemistry, 2015.
30. G. Banerjee S. N. Malhotra, Contribution to Adsorption of Aromatic Amines on Mild Steel Surface from HCl Solutions by Impedance, UV, and Raman Spectroscopy. . Corrosion1992. **48**: p. 10-15.
31. F. Bentiss, M.T.M.L., The substituted 1,3,4-oxadiazoles: a new class of corrosion inhibitors of mild steel in acidic media. Corrosion Science, 2000. **42(1)**: : p. 127-146.

مثبط طبيعي لتآكل الأنابيب البترولية

ملخص

في العقود الأخيرة , تم استخدام و بشكل واسع عناصر سامة و مسرطنة و باهظة الثمن بالإضافة إلى عدم تحللها فيالطبيعة بعد استخدامها كمثبطات لتآكل الأنابيب المصنوعة من الصلب الكربوني المستخدمة في ميدان الصناعةالبترولية. لكن , بسبب التأثير المدمر لهذه العناصر , توجهت الدراسات نحو البحث عن مركبات طبيعية مقبولة من الناحيةالصحية و البيئية و الاقتصادية . من الأكيد أن المركبات العضوية الطبيعية سوف تظهر كمثبطات فعالة للتآكل فيالسنوات القادمة بسبب تحللها البيولوجي الممتاز و توفرها في كل مكان و بتميزها بعدم السمية. الدراسة الناميةللأبحاث المنشورة حول استخدام المركبات الطبيعية كمثبطات للتآكل تثبت بشكل واضح أن عصر ما يسمى بالمثبطاتالخضراء قد بدأ فعلا. في هذه الدراسة تم اختيار راتنج شجرة الفلفل البيروفي.

الكلمات المفتاحية : مثبط للتآكل صديق للبيئة , الفولاذ , حمض كلور الماء , مطياف الممانعة الكهروكيميائية , منحنيات الاستقطاب.

Résumé

Durant les dernières décennies, il a été largement utilisé des composés toxiques, cancérigènes, à des prix exorbitants, comme des inhibiteurs de corrosion dans l'industrie pétrolière pour les tubes en acier au carbone. Toutefois, en raison de leurs effets dévastateurs, de nombreuses études ont été consacrés au développement des revêtements organiques acceptables pour la santé et l'environnement. 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. Une lecture attentive de la littérature montre clairement que l'ère des inhibiteurs verts a déjà commencé. La résine de Schinus molle a été sélectionnée pour la présente étude.

Mots clés : Inhibiteur écologique de corrosion, Acier, acide chlorhydrique, SIE, Polarisation potentiodynamique.