



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 :

Belhachani Lamjed

Le : dimanche 7 juillet 2019

Effet synergique de la résine de Schinus molle et l'ion iodure pour l'inhibition de la corrosion de pipeline API 5L X70 en milieu H₂SO₄

Jury :

Dr.	ALIOUALI Abdelouahad	MCA	Université de Biskra	Président
Dr	BENTRAH HAMZA	MCA	Université de Biskra	Rapporteur
Pr.	OUANNES Karima	MCB	Université de Biskra	Examineur

REMERCIEMENTS

LISTES DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES ABREVIATIONS

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : Synthèse bibliographique	4
1.1. Introduction	5
1.2. La corrosion de fer en milieu acide	5
1.2.1. Acidification de puits de pétrole	6
1.2.2. Différents types de corrosion en milieu acide	7
1.2.2.1. La corrosion uniforme	7
1.2.2.2. La corrosion par piqûre	8
1.3. Diagramme de POURBAIX du fer.....	8
1.4. Méthodes de prévention et lutte contre la corrosion.....	9
1.4.1. La protection par les inhibiteurs de corrosion.....	10
1.4.1.1. Différents types d'inhibiteurs de corrosion	10
a) Les inhibiteurs anodiques.....	10
b) Les inhibiteurs cathodiques	10
c) Les inhibiteurs mixtes	11
1.5. Les inhibiteurs de corrosion vers.....	11
1.6. La synergie entre l'ion iodure et les inhibiteurs vers.....	13
1.7. Conclusion	14
Chapitre 2 : Technique d'étude et conditions expérimentales	15
2.1. Techniques d'étude.....	16

2.1.1.	Techniques électrochimiques	16
2.1.1.1.	Courbes de polarisation	17
2.1.1.2.	Mesures de l'impédance	18
2.1.2.	Analyse de la surface par MEB-EDX	19
2.2.	Conditions expérimentales	20
2.2.1.	Matériaux	20
2.2.2.	Milieu électrolytique	21
2.2.3.	Inhibiteur de corrosion	21
2.2.4.	Techniques électrochimiques	22
2.2.5.	Techniques d'analyses de surface	24
Chapitre 3 : Résultats et discussion		25
3.1	Étude de l'inhibition d'acier API 5L X70 contre la corrosion en milieu H ₂ SO ₄ par RSM	26
3.1.1	La spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier API 5L X70 en milieu H ₂ SO ₄ en présence de RSM	26
3.1.2	Polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu H ₂ SO ₄ en présence de la résine de Schinus Molle (RSM).....	28
3.1.3	Isotherme d'adsorption et l'Énergie libre standard d'adsorption de l'acier API 5L X70 en milieu H ₂ SO ₄ pour l'inhibiteur RSM	30
3.2	Étude de l'inhibition d'acier API 5L X70 contre la corrosion en milieu H ₂ SO ₄ par le système KI/RSM	32

3.2.1 Spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier API 5L X70 en milieu H ₂ SO ₄ pour le système KI/RSM	32
3.2.2 La polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu H ₂ SO ₄ pour le système KI/RSM	34
3.3 Analyse de la surface de l'acier API 5L X70 par le MEB en milieu H ₂ SO ₄ pour RSM et KI/RSM	35
Conclusion générale	39
Références bibliographiques	41

Introduction générale

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

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

Récemment, des composés naturels tels que les herbes sont encore employés comme inhibiteurs de corrosion afin de développer de nouveaux produits pour un environnement vert. Les polymères naturels peuvent être un meilleur choix car ils possèdent des molécules à longue chaîne et présentent une grande efficacité de l'inhibition à très faible concentration dans la plupart des milieux agressifs. La résine de Schinus molle (RSM) a été sélectionnée pour la présente étude. La plante est facilement biodégradable ; facilement accessible à partir des sources renouvelables.

Plusieurs modifications ont été apportées ces derniers temps dans le but d'améliorer l'efficacité des polymères en tant qu'inhibiteurs de corrosion des métaux. L'une de ces modifications est l'addition d'ions halogénures aux composés polymères.

Les travaux présentés dans ce mémoire portent sur l'étude de la synergie entre un inhibiteur naturel (résine de Schinus molle) et l'ion iodure (I^-) contre la corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu acide sulfurique par les analyses de surface et les méthodes électrochimiques. La structure de ce mémoire traduit cette démarche.

Le premier chapitre est consacré à une étude théorique sur la corrosion des aciers au carbone et la protection par les inhibiteurs de corrosion. Le deuxième chapitre présente les techniques électrochimiques et les méthodes de caractérisation mises en œuvre ainsi que les conditions expérimentales adoptées. L'ensemble des résultats est regroupé dans le chapitre 3.

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

1.1.Introduction

Les aciers au carbone tiennent une place essentielle dans l'industrie pétrolière du fait de leurs très bonnes caractéristiques mécaniques, cependant, ils présentent l'inconvénient majeur d'avoir, avec le milieu environnant, une réactivité assez grande qui conduit plus ou moins à leur corrosion.

La corrosion métallique est le phénomène suivant lequel les métaux et les alliages ont tendance, sous l'action de réactifs chimiques ou d'agents atmosphériques, à retourner vers leur état originel d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stable dans le milieu ambiant [D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, 1, Edition Alden Press, Oxford (1993)].

Les coûts de la corrosion représentent trois à quatre pourcent du produit national brut. Ces chiffres prennent en compte : le remplacement des matériaux corrodés, les équipements, les réparations et les pertes de production [M. Lebrini, «Synthèse et études physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide», Thèse de doctorat, Université des sciences et Technologies de Lille, (2005)].

Les gisements de pétrole sont la plus grande victime des phénomènes de corrosion, plus particulièrement le réseau de pipelines. Ce phénomène dévastateur cause de graves problèmes environnementaux et économiques.

1.2. La corrosion de fer en milieu acide

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.

Toute réaction d'oxydo-réductions compose 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 apparaitre 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 (Equ.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 [Landolt, D., *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*. 1997: Presses polytechniques et universitaires romandes].

1.2.1. Acidification de puits de pétrole

L'acidification de puits de pétrole, généralement effectuée avec des solutions d'acide chlorhydrique, peut provoquer une grave attaque de la corrosion sur les tubes de production, les outils pour forage et le tubage (Figure

1.1). L'acide sulfurique (H_2SO_4) est un type d'acide couramment utilisé dans les puits pour stimuler la production. Ils sont utiles pour éliminer les gisements carbonatés.



Figure 1.1 : Phénomène de précipitation « scale » d'un tubage de puits

1.2.2. Différents types de corrosion en milieu acide

La corrosion peut être classifiée suivant les formes et types. Une simple observation visuelle ou au microscope est apte à identifier la forme et le type de corrosion. Selon les formes, on distingue :

1.2.2.1. La corrosion uniforme

C'est l'aspect de corrosion le plus rencontré dans la pratique, mais c'est l'aspect aussi le moins dangereux, car le métal est attaqué sur toute la surface et avec la même vitesse de corrosion. Les causes peuvent être chimiques, électrochimiques ou encore mécaniques.

L'attaque de la surface sera très importante si cette dernière est rugueuse. A l'échelle macroscopique on ne distingue pas les lieux cathodiques des lieux anodiques, la surface entière du métal est simultanément cathode et anode .

1.2.2.2. La corrosion par piqûre

C'est un type de corrosion localisée

, qui se traduit à la surface du métal par la formation de trous étroits, et qui peuvent progresser rapidement en profondeur. L'origine des piqûres est liée à la présence d'hétérogénéité, qui en surface, détermine la formation de piles locales.

Bien que la quantité du métal corrodé soit faible, ce type de corrosion est très dangereux car il se produit en profondeur et peut conduire à la perforation des tôles même épaisses. L'hétérogénéité de la surface est due à des défauts du film passif qui favorisent la mise à nu locale du métal, il en résulte la formation d'une micro-pile entre le métal mis à nu qui joue le rôle d'anode, donc se corrode et le métal passif qui constitue la cathode. Les défauts du film passif ont pour origine la présence d'inclusions dans le métal d'ions agressifs tels que les chlorures provenant de la solution et absorbés à la surface métallique ou une cause extérieure liée à l'utilisation du matériau (rayures).

1.3. Diagramme de POURBAIX du fer

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.

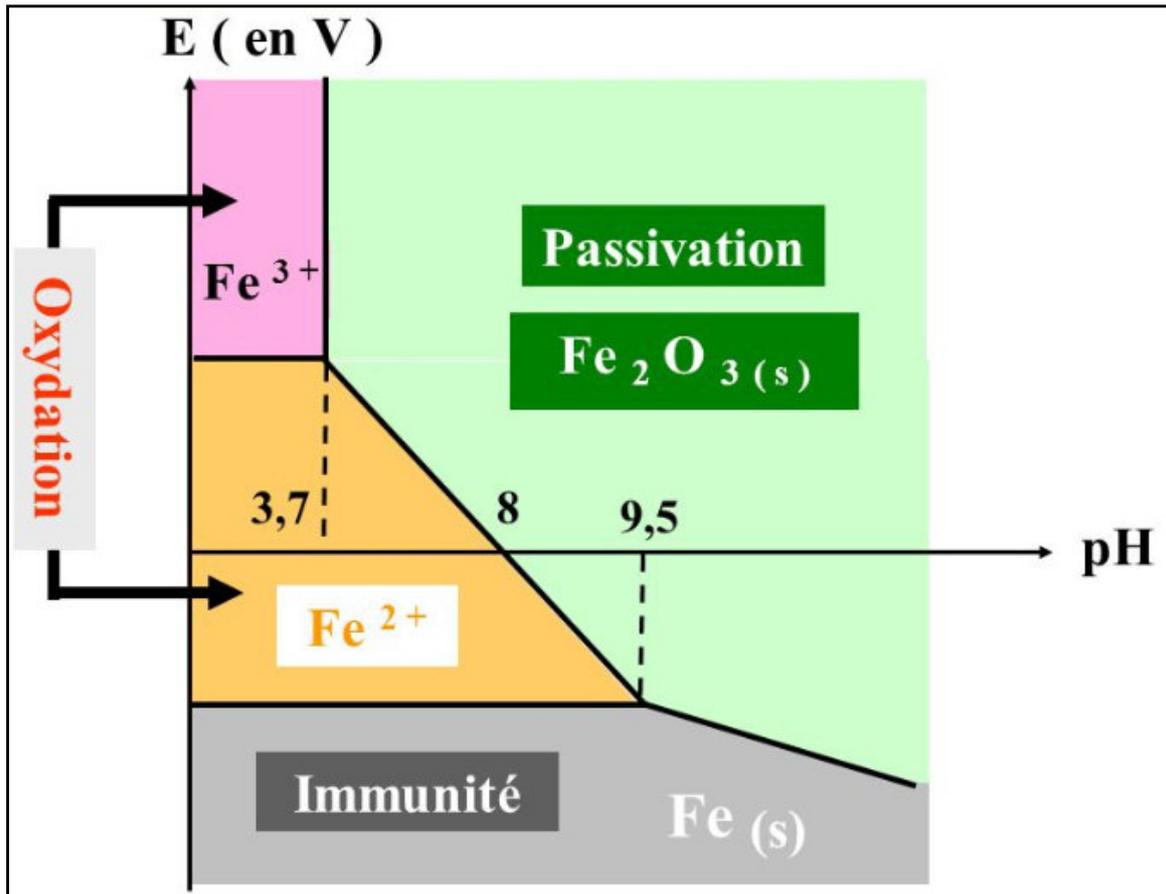


Figure 1.2 : Diagramme potentiel - pH simplifié du fer

Il met en évidence plusieurs domaines :

- Zones de corrosion, c'est la zone de stabilité d'espèces solubles du fer (Exemple : Fe^{+2} , Fe^{+3}).
- Zones de passivité, c'est la zone de stabilité d'un de ses oxydes (Exemple : Fe_2O_3 , Fe_3O_4).
- Zones d'immunité, le métal ne réagit pas, on est dans une zone de stabilité du fer (Fe).

1.4. Méthodes de prévention et lutte contre la corrosion

Dans presque toutes les situations, la corrosion des métaux peut être gérée, ralentie, voire arrêtée en utilisant les techniques appropriées. La

prévention de la corrosion peut prendre plusieurs formes en fonction des circonstances du métal corrodé.

1.4.1. La protection par les inhibiteurs de corrosion

Un inhibiteur est une substance chimique que l'on ajoute en petite quantité au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion du matériau métallique à protéger. Leur domaine d'utilisation recouvre les milieux acides, la vapeur, et les eaux de refroidissement.

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

1.4.1.1. Différents types d’inhibiteurs de corrosion

a) Les inhibiteurs anodiques

Ces inhibiteurs diminuent la densité du courant partiel anodique et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif (Figure 1.3) .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.

b) 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 1.3) .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 .

c) Les inhibiteurs mixtes

Ces inhibiteurs diminuent la vitesse des deux réactions partielles, mais modifient peu le potentiel de corrosion (Figure 1.3) .Ainsi, le carbonate de calcium forme du carbonate de fer sur les anodes et de l'hydroxyde de calcium sur les cathodes.

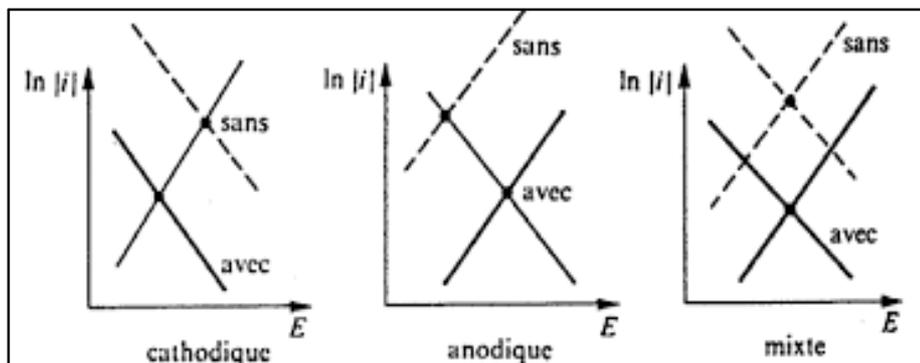


Figure 1.3 : Diagramme d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur anodique, cathodique ou mixte

1.5. Les inhibiteurs de corrosion vers

Récemment, en raison de la prise de conscience croissante de l'environnement et de la nécessité de développer des procédés respectueux de l'environnement, l'attention s'est concentrée sur les propriétés inhibitrices des produits naturels d'origine végétale. Ce domaine de recherche revêt une grande importance car, en plus d'être écologiquement acceptables, les produits végétaux sont des sources de matériaux peu coûteuses, facilement disponibles et renouvelables.

La corrosion affecte la plupart des secteurs industriels et peut coûter des milliards de dollars chaque année, par exemple dans le cas des procédés industriels les métaux sont exposés à l'action des acides, qui agissent comme agents corrosifs. Ces acides jouent un rôle important dans l'industrie, surtout dans le raffinage du pétrole brut, décapage à l'acide, le nettoyage industriel, détartrage, et aussi dans les procédés pétrochimiques. L'acide chlorhydrique est l'un des agents les plus largement utilisés dans le secteur industriel. Cet acide cause la dégradation des métaux, soit par des réactions chimiques ou électrochimiques. Il existe plusieurs méthodes disponibles pour protéger les métaux de la corrosion dans ce milieu. L'utilisation des inhibiteurs pour empêcher le processus de dissolution des métaux reste une application inévitable et très répandue. Il est certain que les composés organiques naturels vont émerger comme des inhibiteurs efficaces de corrosion dans les années à venir grâce à leur bonne biodégradabilité, disponibilité facile et nature non toxique.

El Hamdani et al. [N. El Hamdani, R. Fdil, 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. 1294-1305] ont utilisé un extrait d'alcaloïdes de *Retama monosperma* (L.) Boiss. L'extrait peut être utilisé comme inhibiteur efficace contre la corrosion de l'acier au carbone en milieu acide 1M HCl. Les techniques électrochimiques et d'analyses de surfaces ont été utilisées pour évaluer l'efficacité inhibitrice. Les auteurs ont constaté que l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur, ce qui entraîne une augmentation de la valeur de résistance de transfert de charge (R_{ct}) et une diminution de la valeur de la capacité de double couche (C_{dl}). Les résultats obtenus ont montré que l'inhibiteur est un inhibiteur mixte dont l'efficacité a atteint 94% avec 400 mg/L de l'extrait d'alcaloïde à 30 °C. L'adsorption de l'extrait d'alcaloïde sur la surface de l'acier a suivi l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Qiang, Yujie et al. [Y. Qiang, S. Zhang, B. Tan, and S. Chen, Evaluation of Ginkgo leaf extract as an eco-friendly corrosion inhibitor of X70 steel in HCl solution. *Corrosion Science*, 2018. 133: p. 6-16] ont étudié l'inhibition de la corrosion de l'acier X70 en milieu 1M HCl par l'extrait de feuille de Ginkgo (GLE). Les résultats électrochimiques ont indiqué que le GLE peut être classé comme un inhibiteur efficace du type mixte. De plus, les valeurs de l'efficacité inhibitrice obtenues à partir des tests de polarisation ont atteint les valeurs suivantes : 90,0% à 298 K, 91,3% à 308 K et 92,2% à 318 K pour 200 mg/L de GLE. Ainsi, les observations par le MEB et MFA ont confirmé les performances d'inhibition de l'inhibiteur.

1.6. La synergie entre l'ion iodure et les inhibiteurs vers

La plupart des travaux publiés sur la synergie entre les ions halogénures et les inhibiteurs organiques naturels ont conclu que parmi tous les ions halogénures qui améliore l'adsorption des composés naturel d'une manière synergétique, l'ion iodure s'est classé en première place. Selon Jeyaprabha et al. [S. Jeyaprabha, S. Muralidharan and G. Venkatachari, Corrosion Inhibition of Iron in 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ by Halide Ions. *J. Braz. Chem. Soc.* 2006, 2006. 17: p. 61-67.], la plus grande influence de l'ion iodure par rapport aux autres ions halogénures peut être attribuée à son grand rayon ionique, à son degré d'hydrophobie élevé et à sa faible électronégativité.

Oguzie [E. E. Oguzie, *Studies on the inhibitive effect of Occimum viridis extract on the acid corrosion of mild steel*. *Materials Chemistry and Physics*, 2006. 99: p. 441-446.] a évalué l'efficacité inhibitrice des extraits de feuilles d'*Occimum viridis* pour l'acier doux en milieu 2M HCl et 1M H₂SO₄ à des températures de 30 et 60 °C. D'après les résultats obtenus, l'auteur a constaté que l'extrait inhibe le processus de corrosion dans les deux milieux acides et que l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration et que la concentration étudiée la plus élevée (10% d'extrait) de l'extrait a permis l'efficacité inhibitrice de 66 et 69 % à 30 °C pour l'acier doux en milieu 2M HCl et 1M H₂SO₄ respectivement. Pour améliorer cette performance, l'auteur a introduit dans le

système 0,5mM d'ions halogénures (KCl, KBr et KI). KBr et KI ont eu un effet synergique sur l'efficacité inhibitrice des extraits dans les deux milieux alors que KCl a montré un comportement antagoniste en milieu HCl et tendance synergique en milieu H₂SO₄. Le KCl a abaissé l'efficacité inhibitrice de l'extrait de 66 % à 8 % en milieu HCl, mais en milieu H₂SO₄, l'efficacité inhibitrice a augmenté de 69 % à 87 %. Cependant, l'auteur a également observé que l'amélioration de l'efficacité inhibitrice des extraits grâce à l'addition de KBr et KI a été significativement réduite à des températures plus élevées en milieu 2M HCl. Ceci a été attribué à la formation d'intermédiaires d'adsorption solubles qui ont présenté des vitesses de dissolution rapides lorsque la température a été élevée.

1.7. Conclusion

L'acier au carbone est largement utilisé dans l'industrie pétrolière (pipeline, tubing, ect...) et la seule solution pour le protéger consiste à injecter les inhibiteurs de corrosion.

Les inhibiteurs vers ont une efficacité modéré pour la corrosion des aciers en milieu acide sulfurique. L'une des méthode efficace pour augmenter le taux d'inhibition des inhibiteurs vers, est l'addition des halogènes. Parmi tous les ions halogénures qui améliore l'adsorption des composés naturel d'une manière synergétique, l'ion iodure s'est classé en première place.

Chapitre 2 : Technique d'étude et conditions expérimentales

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

2.1. Techniques d'étude

Pour étudier la synergie entre l'inhibiteur (RSM) et l'ion iodure (I⁻) en milieu H₂SO₄, deux types de méthode ont été retenus:

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

2.1.1. Techniques électrochimiques

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

2.1.1.1. Courbes de polarisation

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

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

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

➤ **Cinétique de transfert de charge (Équation de Butler-Volmer)**

Les courbes de polarisation des réactions contrôlées par l'activation suivent une loi de *Butler-Volmer* [D. Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux. 1993: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes]. L'équation de Butler-Volmer applicable à une électrode mixte est ici développée à partir d'un cas concret : la corrosion du fer dans l'acide chlorhydrique, en absence de gradients de concentration.

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\eta}{b_a}\right) - i_0 \exp\left(-\frac{\eta}{b_c}\right) \quad \text{Equ 2.1}$$

où i est la densité de courant; i_0 , la densité de courant d'échange, η , la surtension à l'électrode ($E-E_{\text{corr}}$). 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

[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].

2.1.1.2. Mesures de l'impédance

Les méthodes électrochimiques transitoires aident à étudier les mécanismes de corrosion et de protection des métaux. Certaines d'entre elles, notamment la méthode d'impédance, servent également à déterminer la vitesse de corrosion. Contrairement aux méthodes stationnaires, les méthodes transitoires permettent de différencier les phénomènes réactionnels par leurs temps de relaxation. Par exemple, les réactions à l'interface (adsorption, transfert de charge) sont souvent plus rapides que les phénomènes de transport en solution [D. Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux. 1997: Presses polytechniques et universitaires romandes.]. La spectroscopie de l'impédance électrochimique est considérée comme l'une des méthodes transitoires la plus courante.

SIE est également appelée (mesure d'impédance en courant alternatif). Elle est principalement utilisée en laboratoire en raison des conditions d'acquisition parfois très longues, et surtout parce que l'interprétation des enregistrements nécessite une certaine expertise qui n'est pas toujours transposable sur des sites industriels.

Le principe de cette technique consiste à enregistrer la réponse électrique du système d'électrodes face à une excitation de courant variable. Pour ce faire, on réalise la mesure électrochimique en injectant un signal électrique alternatif de fréquence variable. Ce balayage en fréquence s'opère de manière discontinue (par paliers à des valeurs prédéterminées) et porte sur une large gamme, typiquement sur 7 ou 8 décades. Les mesures à basse fréquence nécessitent des temps d'acquisition longs et parfois même prohibitifs sur le plan pratique. La mesure s'effectue aussi bien en mode potentiostatique que galvanostatique [R. François, *Corrosion et dégradation des matériaux métalliques: Compréhension des phénomènes et applications dans l'industrie pétrolière et des procédés*. 2009: Éd. Technip].

La réponse enregistrée est traduite en terme de résistance électrique et exprimée en séparant la composante résistive (partie réelle) de la composante capacitive (partie imaginaire). Ce signal est ensuite tracé suivant des représentations classiques pour les nombres complexes : diagrammes de Nyquist ou de Bode. Sur ces représentations, certains phénomènes ou types de comportement ressortent plus facilement.

2.1.2. Analyse de la surface par MEB-EDX

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

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

La technique MEB-EDX peut réaliser :

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

2.2. Conditions expérimentales

2.2.1. Matériaux

Le matériau utilisé comme électrode de travail est un acier au carbone N80 dont la composition chimique est donnée dans le tableau 3-1

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 3.1: 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 (acier N80) destinées à l'analyse électrochimique ont été coupés sous forme carré de dimension 3×3×1 cm.

Les échantillons ont été montés dans la cellule électrochimique (Gamry paracell) et la surface de chaque électrode exposée à l'électrolyte est 2,85 cm². Pour les différentes analyses électrochimiques et examens de la surface, chaque

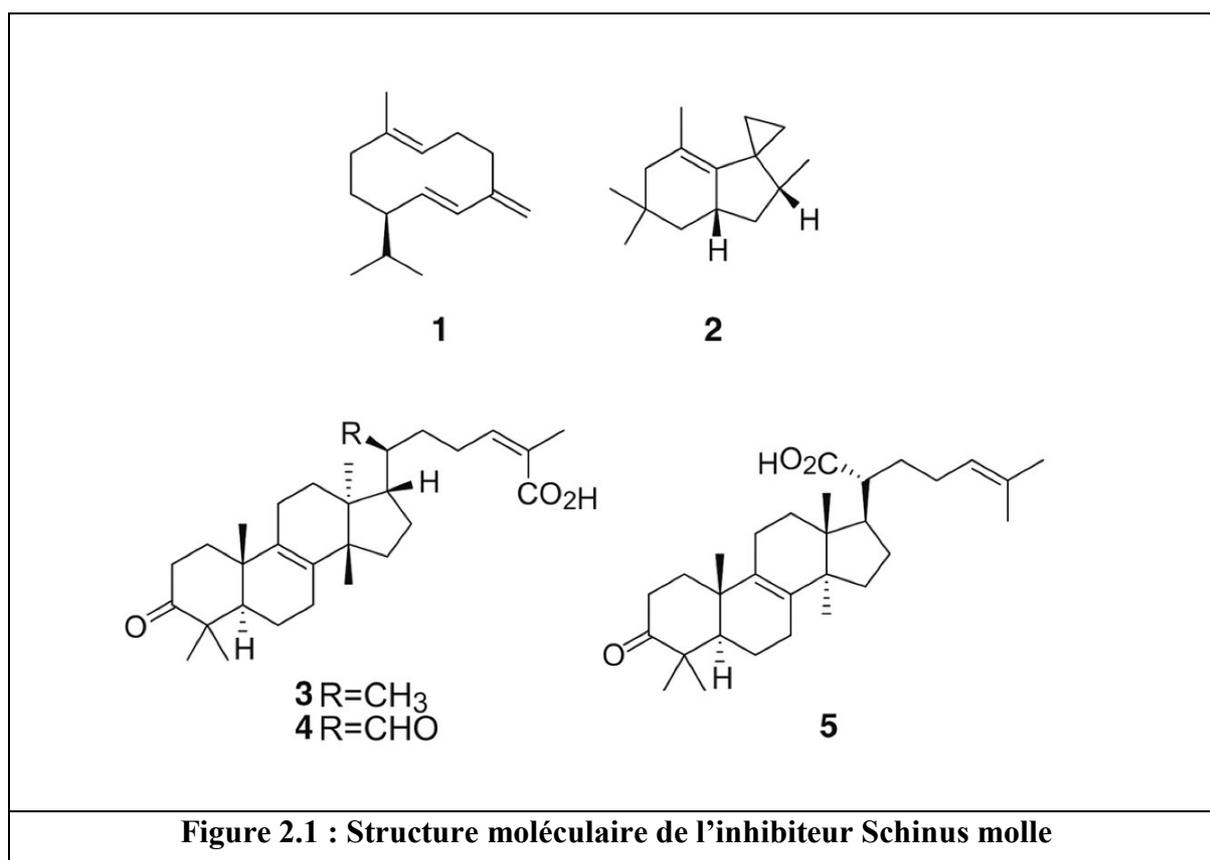
échantillon a été poli aux papiers abrasifs P120, P180, P340, P600 et P800, rincé à l'eau distillée, et dégraissé à l'acétone.

2.2.2. Milieu électrolytique

La finalité industrielle de l'étude a orienté le choix de l'électrolyte vers l'acide sulfurique. Les solutions agressives de H_2SO_4 ont été préparées par dilution de l'acide H_2SO_4 96% avec de l'eau distillée.

2.2.3. Inhibiteur de corrosion

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



2.2.4. Techniques électrochimiques

Deux méthodes électrochimiques à savoir : les courbes de polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique ont été utilisées pour étudier l'effet synergétique entre les inhibiteurs sélectionnés et les halogènes en milieu acide chlorhydrique 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 (Gamry Paracell) à trois électrodes a été utilisée, une électrode de travail (N80), 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 Echem Analyst (un logiciel commercial développé par Gamry).

2.2.4.1 Diagrammes d'impédances électrochimiques

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) a été réalisée au potentiel en circuit ouvert dans la gamme de fréquences de 20 kHz à 50 mHz avec une amplitude de 10 mV. Le calcul de l'efficacité inhibitrice η_{SIE} est basé sur l'utilisation de l'équation (Equ 2.2).

$$\eta_{\text{SIE}} \% = \frac{R_t - \acute{R}_t}{R_t} \times 100 \quad \text{Equ 2.2}$$

Où \acute{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 : $\theta = \frac{\eta_{\text{SIE}} \%}{100}$.

2.2.4.2 Courbe de polarisation potentiodynamique

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

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

Le calcul de l'efficacité inhibitrice η_{pol} est basé sur l'utilisation de l'équation (Equ 2.3).

$$\eta_{\text{pol}} \% = \frac{I_{\text{corr}} - I_{\text{corr}}(\text{inh})}{I_{\text{corr}}} \times 100 \quad \text{Equ 2.3}$$

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.

2.2.5. Techniques d'analyses de surface

2.2.5.1 *Microscope électronique à balayage (MEB)*

Afin d'examiner les changements de morphologie de surface de l'acier N80, 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.

Chapitre 3 : Résultats et discussion

Cette partie consiste à étudier l'effet synergique des ions iodures et l'inhibiteur résine de Schinus Molle (RSM) contre la corrosion de l'acier N80 en milieu acide 0,5M H₂SO₄. L'étude du pouvoir inhibiteur sera envisagée par l'utilisation des différentes techniques électrochimiques, et d'analyse de surface.

3.1 Étude de l'inhibition d'acier N80 contre la corrosion en milieu H₂SO₄ par RSM

Toutes les expériences électrochimiques de l'acier N80 sont effectuées en milieu acide 0,5M H₂SO₄, après 30 minutes d'immersion à 20°C.

3.1.1 La spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier N80 en milieu H₂SO₄ en présence de RSM

Les diagrammes de SIE obtenus pour l'acier de pipeline N80 immergé en milieu acide 0,5M H₂SO₄ sans et avec addition des différentes concentrations de l'inhibiteur de RSM sont présentées à la figure 3.1.

Les valeurs des paramètres électrochimiques pour les différentes concentrations de l'inhibiteur de RSM obtenus par SIE pour la corrosion de l'acier de pipeline N80 en milieu acide 0,5M H₂SO₄ sont réunies dans le tableau.3.1.

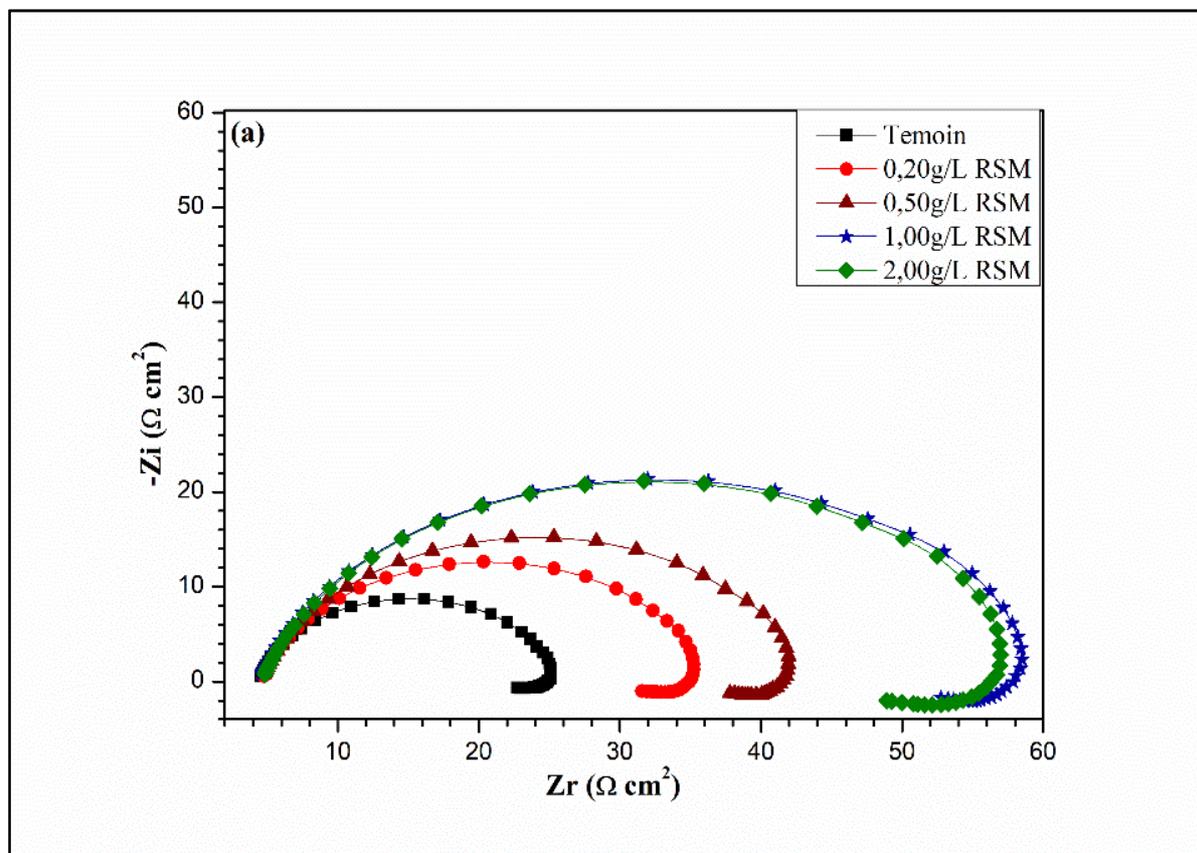


Figure 33.1: Diagrammes de SIE de l'acier N80 en milieu 0,5M H₂SO₄ sans et avec addition de différentes concentrations de la RSM à 20°C (a) Nyquist, (b) Bode et (c) angle de phase.

Tableau 3.1: Paramètres d'impédance électrochimique de l'acier de pipeline N80 en milieu 0.5M H₂SO₄ avant et après l'addition de différentes concentrations de l'inhibiteur de la résine de Schinus Molle (RSM) à 20°C.

RSM (g/L)	R _t (Ω cm ²)	C _{dl} (μF cm ⁻²)	η _{EIS} %
Témoign	20,96	100,51	/
0,20 g/L	31,00	48,82	32
0,50 g/L	38,00	45,92	45
1,00 g/L	56,00	43,14	63
2,00 g/L	55,97	40,37	63

L'analyse de ces résultats révèle que :

Les diamètres des demi-boucles capacitatives augmentent avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur de la résine de Schinus Molle (RSM), indiquant que l'efficacité inhibitrice est affectée par l'augmentation des concentrations de la résine de Schinus Molle (RSM) en milieu 0,5M H₂SO₄.

L'augmentation de la concentration de l'inhibiteur entraîne également une augmentation de la résistance de transfert de charges (de 20 Ω cm² à 56 Ω cm²) et une diminution de la capacité de la double couche (de 100 μF cm⁻² à 40 μF cm⁻²). Cette diminution est associée à l'adsorption croissante de l'inhibiteur de RSM à la surface de l'acier N80.

L'efficacité inhibitrice (η_{EIS} %), augmente avec l'accroissement de la concentration de l'inhibiteur. Il convient de noter que lorsque la concentration de l'inhibiteur de RSM est supérieur de 1 g/L en milieu 0,5M H₂SO₄, la valeur de l'efficacité inhibitrice a atteint la valeur de (63%) et ne change pas de façon marquée.

3.1.2 Polarisation potentiodynamique de l'acier N80 en milieu H₂SO₄ en présence de la résine de Schinus Molle (RSM)

La figure 3.2 rassemble les courbes de la polarisation potentiodynamique de l'acier de pipeline N80 en milieu 0,5M H₂SO₄ à 20 °C avant et après addition de différentes concentrations de RSM. Les valeurs associées aux paramètres électrochimiques déterminées par ces courbes sont données dans le tableau 3.2.

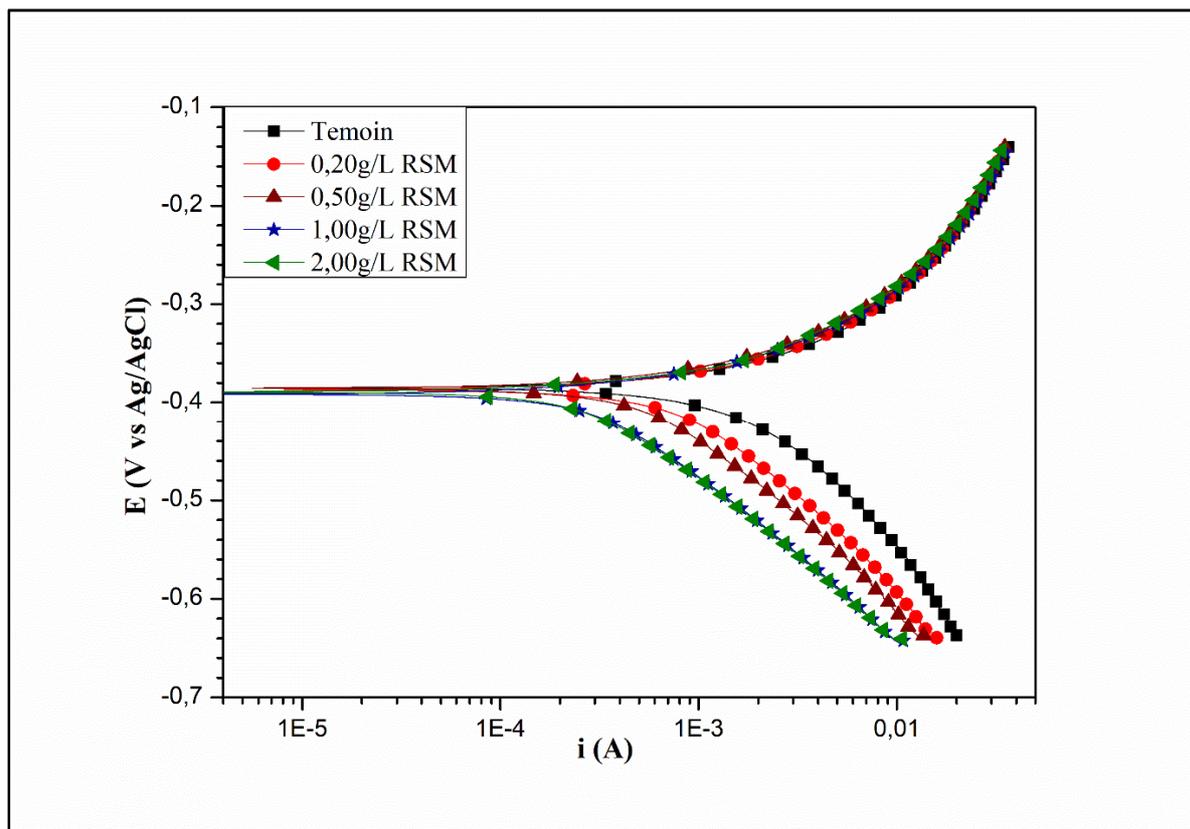


Figure 3.2: Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier N80 en milieu 0,5M H₂SO₄ en absence et en présence différentes concentrations de la RSM à 20 °C

Tableau 3.2: Les paramètres électrochimiques de la polarisation potentiodynamique de l'acier N80 en milieu 0,5M H₂SO₄ avant et après addition de différentes concentrations de l'inhibiteur RSM à 20 °C.

RSM (g/L)	E _{corr}	I _{corr}	-bc	ba	η _{pol}
	(mV)	(μA)	(mV dec ⁻¹)	(mV dec ⁻¹)	%
Témoin	-383,01	1572,68	199,20	109,80	-
0,20 g/L	-386,41	1115,73	217,70	94,80	29,06
0,50 g/L	-386,63	907,65	217,70	92,20	42,29
1,00 g/L	-404,72	600,57	197,20	90,80	61,81
2,00 g/L	-403,62	595,66	196,88	89,98	62,12

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

Les droites de Tafel cathodiques (bc) sont parallèles, indiquant que l'addition de la RSM ne modifie pas la réduction des protons solvatés à la surface de l'acier N80, qui se produit principalement par un mécanisme de transfert de charge. Aussi, les valeurs approximativement constantes des coefficients de droites de Tafel anodiques (ba) indiquent que la RSM ne change pas le mécanisme de dissolution de l'acier.

Les valeurs des deux courants partiels anodiques et cathodiques sont diminuées avec l'augmentation de la concentration de la 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 N80 par la résine de Schinus Molle.

Les valeurs du potentiel de corrosion sont très légèrement déplacées. Le déplacement maximum est 21 mV, ce qui indique que l'inhibiteur de la résine de Schinus Molle agit comme un inhibiteur mixte en milieu H_2SO_4 .

L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur et atteint 62 % en présence de 1 g/L de la RSM. Les valeurs obtenues sont proches de celles déterminées par la spectroscopie d'impédance électrochimique.

3.1.3 Isotherme d'adsorption et l'Énergie libre standard d'adsorption de l'acier N80 en milieu H_2SO_4 pour l'inhibiteur RSM

Les valeurs du taux de recouvrement de surface θ sont présentées graphiquement selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir. La courbe C/θ en fonction de la concentration de l'inhibiteur est linéaire, cela montre que

l'adsorption de la résine de Schinus Molle sur la surface de l'acier en milieu H_2SO_4 suit bien l'isotherme d'adsorption de Langmuir (Figure 3.3).

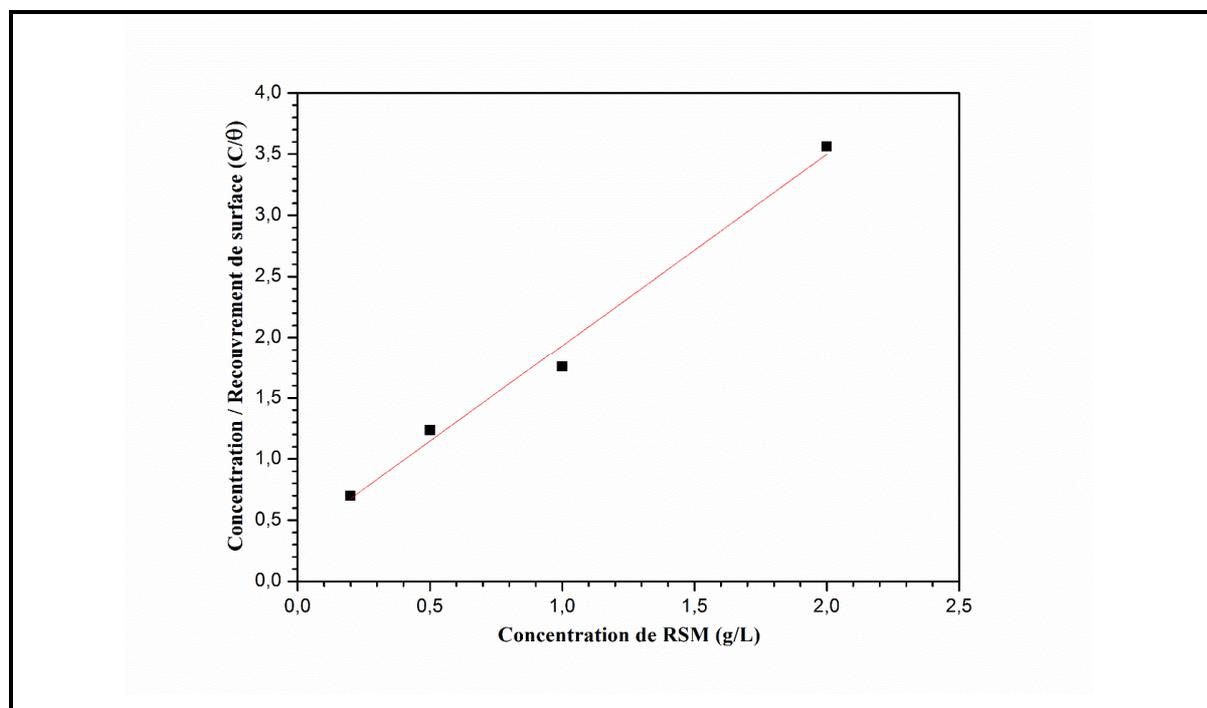


Figure 3.3 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de la RSM à la surface d'acier N80 en milieu 0,5M H_2SO_4 à 20 °C (obtenue par la méthode SIE).

Le tableau 3.3 regroupe les valeurs des paramètres d'adsorption de l'inhibiteur de la résine de Schinus Molle (RSM) en milieu 0,5M H_2SO_4 à 20 °C.

Tableau 3.3 : Paramètres de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de la RSM à la surface d'acier N80 en milieu 0,5M H_2SO_4 à 20 °C (obtenue par la méthode SIE)

Milieu	Mode d'isotherme	Coefficient de corrélation linéaire	K_{ads} (L/g)	ΔG°_{ads} (Kj/mol)
RSM	Langmuir	0,98627	2,75	-19,63

Dans cette étude, la valeur de ΔG°_{ads} a été égale à -19,63 kJ/ mol pour l'inhibiteur de la résine de Schinus Molle (RSM), ce qui indique que l'adsorption de la RSM à la surface d'acier N80 est une adsorption physique.

3.2 Étude de l'inhibition d'acier N80 contre la corrosion en milieu H₂SO₄ par le système KI/RSM

Toutes les expériences électrochimiques de l'acier N80 sont effectuées en milieu acide 0,5M H₂SO₄ par le système KI/RSM, après 30 minutes d'immersion à 20°C.

3.2.1 Spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier N80 en milieu H₂SO₄ pour le système KI/RSM

La figure 3.4 présente les diagrammes de Nyquist de l'acier N80 en milieu 0,5M H₂SO₄ contenant 1 g/L RSM, 0,50 g/L RSM + 0,50 mM KI, et 1,00 g/L RSM + 2,00 mM KI. Les valeurs associées aux paramètres électrochimiques déterminées par les diagrammes de Nyquist sont présentées dans le tableau 3.4. Les courbes ont la même allure quel que soit la concentration de la résine de Schinus Molle ou l'ion iodure. Ils sont constitués d'une boucle capacitive à haute fréquence (HF) et une boucle inductive à basse fréquence (BF). Le diamètre des demi-cercles augmente avec l'augmentation de la concentration de la RSM conduisant à la croissance de l'efficacité inhibitrice jusqu'à 99 % à 1,00 g/L RSM avec 2,00 mM KI, ce qui indique une grande adsorption de l'inhibiteur de la résine de Schinus Molle grâce aux ions iodures. L'augmentation de R_t de $20 \Omega \text{ cm}^2$ à $1520 \Omega \text{ cm}^2$ et la diminution de C_{dl} de $100 \mu\text{F cm}^{-2}$ à $15 \mu\text{F cm}^{-2}$ confirment l'augmentation de l'adsorption de la résine de Schinus Molle en présence des ions iodures.

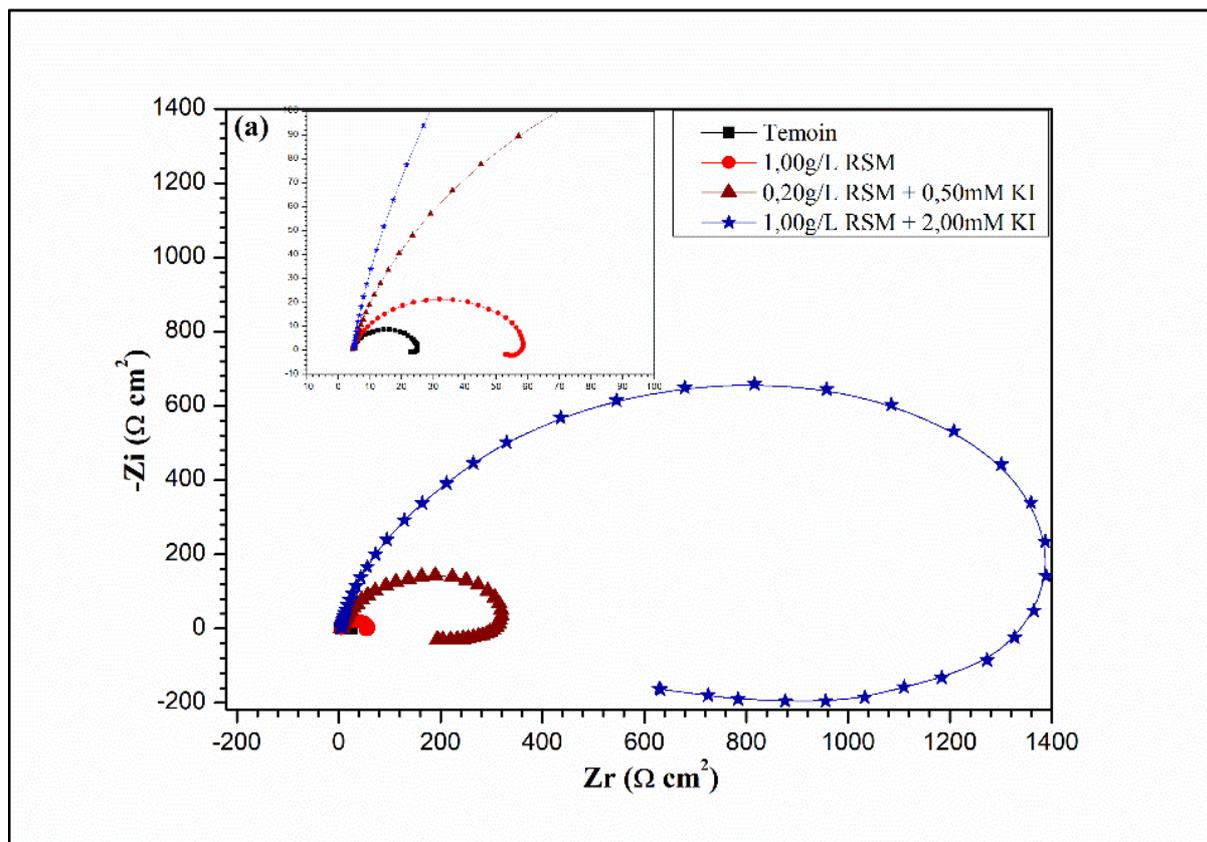


Figure 3.4 : Diagrammes de SIE (Nyquist) de l'acier N80 en milieu 0,5 M H₂SO₄, en absence et en présence de la RSM ou KI/RSM à 20°C (a)

Tableau 3.4: Paramètres électrochimiques de SIE de l'acier N80 en milieu 0,5M H₂SO₄ pour le système KI/RSM à 20°C.

KI/RSM	R _t (Ω cm ²)	C _{dl} (μF cm ⁻²)	η _{EIS} %
Témoin	20,96	100,51	/
1 g/L RSM	56,00	43,14	63
0,50 g/L RSM + 0,50 mM KI	310,00	25,21	93
1,00 g/L RSM + 2,00 mM KI	1520,00	15,30	99

3.2.2 La polarisation potentiodynamique de l'acier N80 en milieu H_2SO_4 pour le système KI/RSM

La figure 3.5 présente les courbes de la polarisation potentiodynamique de l'acier de pipeline N80 en milieu 0,5M H_2SO_4 à 20 °C pour le système KI/RSM. Les valeurs associées aux paramètres électrochimiques déterminées par ces courbes sont présentées dans le tableau 3.5.

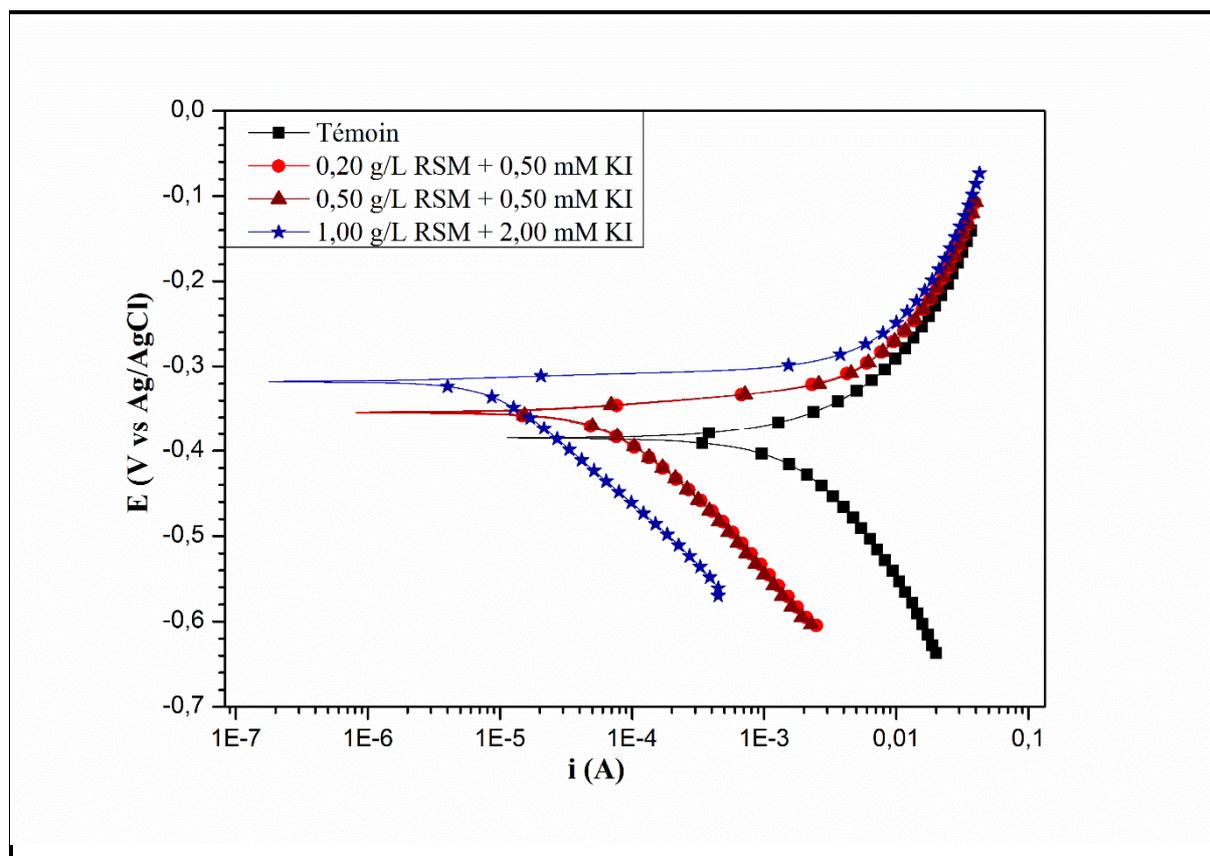


Figure 33.5: Courbes de la polarisation potentiodynamique de l'acier N80 en milieu 0,5M H_2SO_4 pour le système KI/RSM à 20°C

Tableau 3.5: Paramètres électrochimiques de la polarisation potentiodynamique de l'acier N80 en milieu 0,5M H₂SO₄ pour le système KI/RSM à 20°C

KI/RSM	E _{corr}	I _{corr}	-bc	ba	η _{pol}
	(mV)	(μA)	(mV dec ⁻¹)	(mV dec ⁻¹)	%
Témoin	-383,01	1572,68	199,20	109,80	-
0,20 g/L RSM + 0,5 mM KI	-358,375	100,545	180,6	27,6	94
0,50 g/L RSM + 0,5 mM KI	-358,434	97,551	184,2	26,3	94
1,00 g/L RSM + 2 mM KI	-321,63	10,353	141,2	10,2	99

L'addition de différentes concentrations de la résine de Schinus Molle dans le milieu contenant des ions de KI a entraîné une diminution des courants partiels cathodiques et anodiques, et par conséquent, la diminution de la vitesse de corrosion I_{corr} a diminué de 1572 μA à 10 μA en présence de 1,00 g/L RSM avec 2,00 mM KI en milieu acide 0,5M H₂SO₄. Les valeurs de bc ne sont pas changées avec l'addition de différentes concentrations de l'inhibiteur RSM, indiquant que le mécanisme de la réaction partielle de réduction et la réaction partielle d'oxydation ne changent pas avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur. Le déplacement des branches anodiques et cathodiques vers des valeurs plus basses est une conséquence de l'inhibition des réactions anodiques et cathodiques de l'acier N80 par la synergie entre les ions iodures et la RSM. Les valeurs du potentiel de corrosion sont très légèrement déplacées. Le déplacement maximum est 62 mV, ce qui indique que KI/RSM agit comme un inhibiteur mixte en milieu H₂SO₄.

3.3 Analyse de la surface de l'acier N80 par le MEB en milieu H₂SO₄ pour RSM et KI/RSM

Les observations au MEB effectuées après 72h immersion, pour RSM et KI/RSM sont présentées sur la figure 3.6. Les produits de corrosion de la figure 3.6 (c) montre une bonne inhibition de l'acier N80 dans le système KI/RSM, où

la surface n'a subi aucune dégradation, contrairement en présence seulement de l'inhibiteur RSM, où l'attaque est clairement marquée sur la surface de l'acier (figure 3.6 (b)). La figure 3.6 présente aussi le spectre EDX réalisé sur la surface de l'acier N80 après 72 heures d'immersion dans le system KI/RSM et dans un milieu contenant RSM, avec le spectre EDX d'un échantillon témoin de l'acier N80 immergé dans l'acide sulfurique. Les spectres ne sont pas comparables dans ce qui concerne les pics du fer et d'oxygène. Pour les pics de fer et d'oxygène le pourcentage atomique a été 62% et 27% respectivement dans le système RSM/KI, alors que celui dans le milieu contenant seulement RSM a été 36 % et 51% respectivement (Tableau 3.6). Ce résultat indique à la formation des oxydes de fer sur la surface d'acier en présence de RSM alors qu'en présence de KI/RSM la tendance de la formation des oxydes de fer est faible. Les photomicrographies MEB (figure 3.7), obtenues pour les mêmes échantillons après décapage des produits de corrosion, permettent d'identifier le type de corrosion, indiquant une corrosion par piqûre de l'acier N80 en présence de RSM alors qu'en présence de KI/RSM, aucune attaque sur la surface d'acier a été observé. Le diamètre des piqûres observés en présence de RSM est varié entre 5 μm et 25 μm . Ces résultats montrent que l'efficacité de RSM augmente en présence des ions iodures. Cette augmentation peut être attribuée par la synergie entre RSM et KI.

Tableau 3.6: Pourcentage atomique des différents éléments issus de l'analyse EDX de la surface de l'acier N80 en milieu 0,5M H₂SO₄ en absence et en présence de la RSM et KI/RSM .

Eléments	% atom de N80	% atom N80+H ₂ SO ₄	% atom N80+H ₂ SO ₄ +RSM	% atom N80+H ₂ SO ₄ +KI/RSM
Fe	96,47	26,15	36,77	62,70
O	3,53	61,73	51,68	27,92
S	-	12,12	11,55	9,29
I	-	-	-	0,09

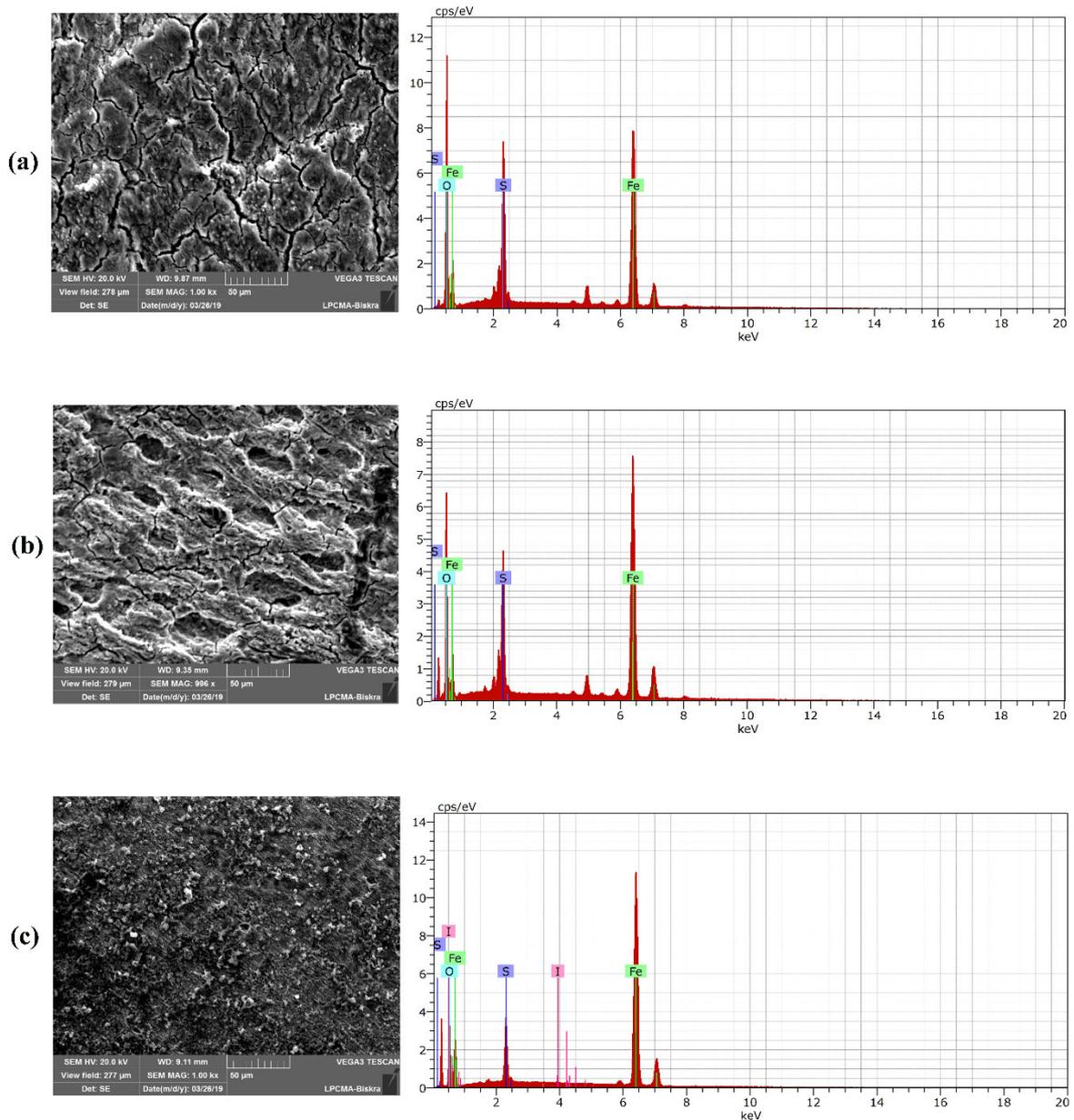


Figure 33.6 : MEB-EDX de l'acier N80 en milieu 0,5M H₂SO₄ à 20 °C (a) l'acier avant immersion, (b) l'acier après 72h d'immersion, (c) l'acier après 72h immersion en présence 1g/L RSM et (d) l'acier après 72h immersion en présence 1g/L RSM + 2mM KI

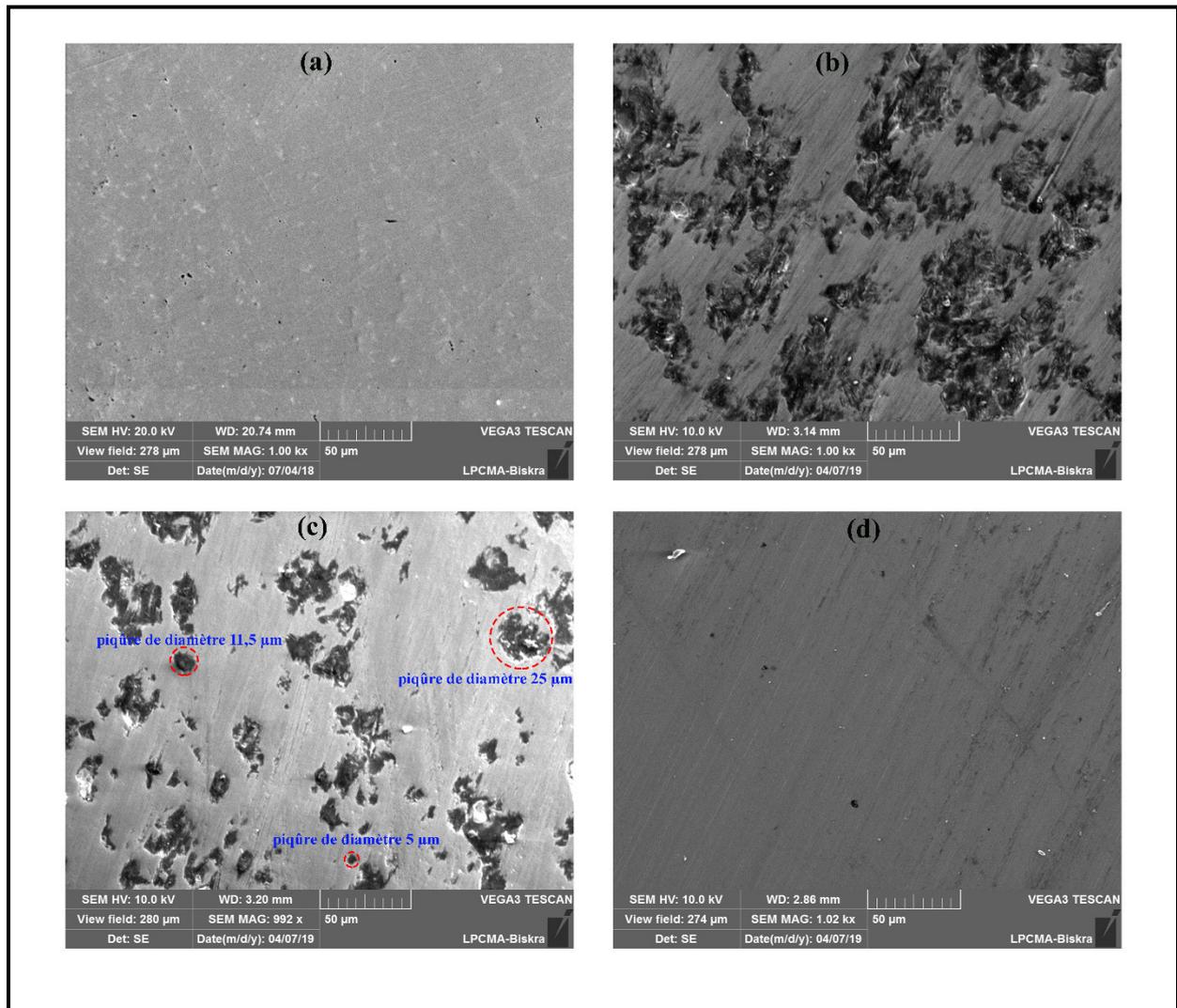


Figure 3.7 : Morphologie de la corrosion de l'acier API 5L X70 par le MEB après l'enlèvement de produits de corrosion en milieu 0,5M H₂SO₄, (a) l'acier avant immersion, (b) l'acier après 72h d'immersion, (c) l'acier après 72h immersion en présence 1g/L RSM et (d) l'acier après 72h immersion en présence 1g/L GA + 2mM KI

Conclusion générale

Références bibliographiques

1. François, R., *Corrosion et dégradation des matériaux métalliques: Compréhension des phénomènes et applications dans l'industrie pétrolière et des procédés*. 2009: Ed. Technip.
1. Landolt, D., *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*. 1997: Presses polytechniques et universitaires romandes.
2. François, R., *Corrosion et dégradation des matériaux métalliques: Compréhension des phénomènes et applications dans l'industrie pétrolière et des procédés*. 2009: Ed. Technip.
1. Landolt, D., *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*. 1997: Presses polytechniques et universitaires romandes.
2. François, R., *Corrosion et dégradation des matériaux métalliques: Compréhension des phénomènes et applications dans l'industrie pétrolière et des procédés*. 2009: Ed. Technip.
1. Landolt, D., *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*. 1997: Presses polytechniques et universitaires romandes.
2. François, R., *Corrosion et dégradation des matériaux métalliques: Compréhension des phénomènes et applications dans l'industrie pétrolière et des procédés*. 2009: Ed. Technip.
1. Landolt, D., *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*. 1997: Presses polytechniques et universitaires romandes.
2. François, R., *Corrosion et dégradation des matériaux métalliques: Compréhension des phénomènes et applications dans l'industrie pétrolière et des procédés*. 2009: Ed. Technip.

Chapitre 4