



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 :

Mabrouk DJEGHLAF

Le : lundi 8 juillet 2019

La synergie entre l'ion iodure et un inhibiteur vert contre la corrosion de l'acier API 5LX70 en milieu HCl

Jury :

Pr.	MOUMI Abdelhafid	Pr	Université de Biskra	Président
Dr	BENTRAH HAMZA	MCA	Université de Biskra	Rapporteur
Dr.	OUNNAS Karima	MCB	Université de Biskra	Examineur

Année universitaire : 2018 - 2019

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de physique des couches minces et applications (LPCMA) de l'université de Biskra, et le laboratoire pédagogique de métallurgie de département de génie mécanique de l'université de Biskra.

Avant tout on remercie dieu tout puissant de nous avoir donné le privilège, la chance d'étudier et de nous avoir donné force, courage, et patience pour accomplir ce travail. Sans oublier nos parents.

J'adresse mes sincères remerciements aux membres de jury, Pr. MOUMI Abdelhafid, Dr. OUNNAS Karima, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail. Nous remercions naturellement nos encadreurs, Dr BENTRA Hamza pour l'orientation éclairée, et l'aide dans l'élaboration de notre mémoire.

J'exprime bien entendu mes remerciements les plus sincères à Madame TOUHAMI Hanane et Monsieur GASMI Brahim, Ingénieurs au laboratoire LPCMA, pour leur aide et sa grande gentillesse.

Je tiens également à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur SADRATI Walid et BAISSI Lazher les ingénieurs du Hall mécanique de l'université de Biskra pour leurs précieuse aide technique

Mes remerciements vont aussi à tous les membres du laboratoire de métallurgie de l'université de Biskra ; Monsieur DEKKICHE Samir et Monsieur TRIR Boubakeur.

Je remercie tous les professeurs qui mon enseigné au cours de cette année un grand merci à toute l'équipe Naftal.

LISTES DES FIGURES

Figures	Titres	Pages
Figure 1.1 :	Corrosion du fer en milieu acide	06
Figure 1.2 :	Diagramme potentiel-pH du fer	10
Figure 1.3 :	Les principaux types de corrosion	12
Figure 1.4 :	Formules chimiques de quelques inhibiteurs de corrosion	17
Figure 2.1 :	Diagramme de Nyquist de l'impédance d'un circuit électrique équivalent simple de l'interface électrode /solution	24
Figure 2.2 :	Structure moléculaire de l'inhibiteur Schinus molle	27
Figure 3.1:	Diagrammes de SIE (représentation Bode) de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl sans et avec addition de différentes concentrations de RSM à 20°C	32
Figure 3.2:	Diagrammes de SIE (Nyquist) de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl sans et avec l'addition de différentes concentrations de KI à 20°C (a)	34
Figure 3.3:	Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl en absence et en présence de différente concentrations de KI à 20 °C	36
Figure 3.4:	Diagrammes de SIE (Nyquist) de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl sans et avec l'addition de différentes concentrations de RSM et 3Mm KI à 20°C	38

Figure 3.5 : Courbes de la polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5 M HCl + 3 mM KI avec différente concentration de RSM à 20°C 39

Figure 3.6 : MEB-EDX de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl à 20 °C (a) l'acier avant immersion, (b) l'acier après 72h d'immersion, (c) l'acier après 72h immersion en présence 1g/L RSM et (d) l'acier après 72h immersion en présence 0,5g/L RSM + 3mM KI 42

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 HCl, (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 0,5g/L RSM + 3mM KI 43

LISTE DES TABLEAUX

Tableaux	Titres	Pages
Tableau 2.1	Composition chimique de l'acier API 5L-X70 en % Massique	26
Tableau 3.1	Paramètres d'impédance électrochimique de l'acier de pipeline API 5L X70 en milieu 0.5M HCl avant et après addition de différentes concentrations de l'inhibiteur RSM à 20°C.	32
Tableau 3.2	Paramètres électrochimiques de SIE de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl sans et avec addition de différentes concentrations de KI à 20°C	34
Tableau 3.3	Paramètres électrochimiques de la polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl avant et après l'addition de différentes concentrations de KI à 20°C	36
Tableau 3.4	Paramètres électrochimiques de SIE de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl sans et avec l'addition de différentes concentrations de RSM et 3Mm KI à 20°C	38
Tableau 3.5	Paramètres électrochimiques de la polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5 M HCl + 3 mM KI avec différente concentration de RSM à 20°C.	40
Tableau 3.6	Pourcentages atomiques des différents éléments issus de l'analyse EDX de la surface de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl en absence et en présence de RSM et KI/RSM	41

LISTE DES ABREVIATIONS

API: American Petroleum Institute

Rct : résistance de transfert de charge.

Cdl : capacité de double couche.

RSM : Résine de Schinus Molle

MEB : Microscopie Electronique à Balayage.

EDX : Énergie Dispersive de rayons X.

SIE : spectroscopie d'impédance électrochimique.

η_{pol} : efficacité inhibitrice.

I⁻ : Ion iodure

Rt: résistance de transfert de charge.

I_{corr} : vitesse de corrosion.

E_{corr} : potentiel de corrosion.

E_{EQ} : potentiel d'équilibre de la réaction.

R_s : résistance de l'électrolyte.

θ_1 : la couverture de surface.

θ_2 : la couverture de surface d'halogénure.

θ'_{1+2} : la couverture de surface combinée d'inhibiteur et d'halogénure.

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : Synthèse bibliographique	4
1.1. Introduction	5
1.2. Corrosion des aciers en milieu acide.....	5
1.2.1. Réactions de corrosion.....	5
1.2.2. Oxydants	7
1.2.3. Réactions partielles de corrosion.....	8
1.3. Diagramme potentiel-pH du fer	9
1.4. Procédure de l'acidification du puits de pétrole.....	9
1.5. Différentes types de corrosion pour les aciers au carbone	10
1.5.1. La corrosion uniforme	11
1.5.2. La corrosion par piqûre.....	12
1.6. Moyens de protection contre la corrosion.....	13
1.7. La protection par les inhibiteurs de corrosion.....	14
1.7.1. Domaines d'application.....	15
1.8. Différentes types des inhibiteurs de corrosion	16
1.9. Les inhibiteurs de corrosion vers	17
1.10. La synergie entre l'ion iodure et les inhibiteurs vers.....	19
1.11. Conclusion	20
Chapitre 2 : Technique d'étude et conditions expérimentales	21
2.1. Techniques d'étude	22

2.1.1. Techniques électrochimiques	22
2.1.2. Analyse de la surface par MEB-EDX.....	25
2.2. Conditions expérimentales	25
2.2.1. Matériaux.....	25
2.2.2. Milieu électrolytique.....	26
2.2.3. Inhibiteur de corrosion.....	26
2.2.4. Techniques électrochimiques	27
2.2.5. Techniques d'analyses de surface	29
Chapitre 3 : Résultats et discussion.....	30
3.1 Étude de l'inhibition d'acier API 5L X70 contre la corrosion en milieu HCl par RSM....	31
3.1.1 Spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier API 5L X70 en milieu HCl en présence de RSM	31
3.2 Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu HCl par les ions iodures	33
3.2.1 Spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier API 5L X70 en milieu HCl contenant différentes concentrations de KI	33
3.2.2 Polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu contenant différentes concentrations de KI	35
3.3 Étude de l'inhibition d'acier API 5L X70 contre la corrosion en milieu HCl par le système KI/RSM	37
3.3.1 La spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier API 5L X70 en milieu HCl pour le système KI/RSM.....	37

3.3.2 La polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu HCl pour le système KI/RSM.....	39
3.4 Analyse de la surface de l'acier API 5L X70 par le MEB en milieu HCl pour RSM et KI/RSM	41
3.5 Explication de l'effet synergique entre les ions iodures et l'inhibiteur étudié	44
Conclusion générale	46
Références bibliographiques	49

Introduction générale

L'acier au carbone est le matériau le plus couramment utilisé dans les industries du gaz et du pétrole, et peut être soumis à différents environnements acides. L'acide chlorhydrique (HCl) est utilisé dans nombreux environnements de service tels que le décapage, le nettoyage des chaudières, le détartrage et l'acidification de puits de pétrole. Afin de réduire la dissolution indésirable de l'acier au carbone par ces procédés, les inhibiteurs de corrosion sont largement utilisés comme solution très efficace et économique. La nouvelle génération de réglementations environnementales exige le remplacement des inhibiteurs toxiques par des inhibiteurs non toxiques.

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. RSM est principalement utilisée dans l'industrie alimentaire en tant que stabilisant.

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 chlorhydrique 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

L'efficacité inhibitrice des inhibiteurs de corrosion peut être améliorée d'une manière synergique par l'addition des ions halogénures dans le milieu corrosif. La synergie peut être considérée comme une méthode efficace pour diminuer la quantité d'inhibiteurs utilisés et pour diversifier l'application d'inhibiteur dans un milieu corrosif. Elle joue un rôle important non seulement dans la recherche théorique sur les inhibiteurs de corrosion, mais aussi dans les travaux pratiques [1]. Cet effet est souvent évalué en termes de paramètre de synergie (S_1) comme suit [2]:

$$S_1 = \frac{1 - \theta_{1+2}}{1 - \theta'_{1+2}} \quad \text{Equ 1.1}$$

Où $\theta_{1+2} = (\theta_1 + \theta_2) - (\theta_1\theta_2)$, θ_1 est la couverture de surface de l'inhibiteur, θ_2 est la couverture de surface d'halogénure et θ'_{1+2} est la couverture de surface combinée d'inhibiteur et d'halogénure. La valeur de S_1 est supérieure à l'unité implique l'existence d'une synergie d'inhibition entre les deux substances alors que S_1 moins que l'unité indique un effet antagoniste. Ce phénomène a été étudié par plusieurs auteurs[3].

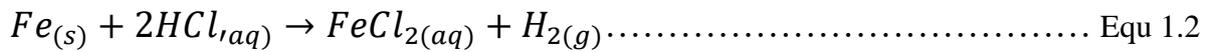
1.2. Corrosion des aciers en milieu acide

1.2.1. Réactions de corrosion

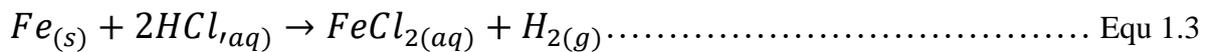
La corrosion des métaux est due à une réaction d'oxydo-réduction irréversible entre le métal et un agent oxydant contenu dans l'environnement. L'oxydation du métal implique la réduction de l'agent oxydant [4] .



Par exemple, la corrosion du fer dans l'acide chlorhydrique (Fig.1.1) est due à la réaction (Equ.1.1).



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



L'agent oxydant est, dans ce cas, le proton solvaté, $H^+_{(aq)}$, Les produits de réaction sont le ion ferreux solvaté, $Fe^{2+}_{(aq)}$ et l'hydrogène gazeux $H_2(g)$. Pour simplifier, on omet généralement les indices qui indiquent la phase. De plus, comme les ions chlorure ne participent pas directement à la réaction, on peut simplifier la réaction (Equ.1.2):

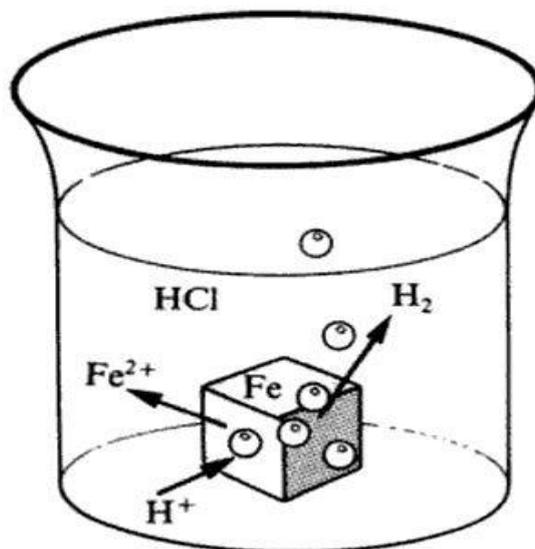
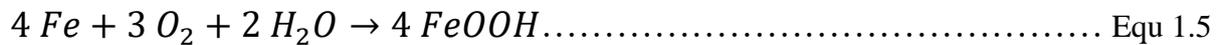


Fig. 1.1 Corrosion du fer en milieu acide.



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



L'oxygène contribue également à la corrosion des métaux en milieu acide. Cependant, sa concentration est tellement inférieure à celle des protons qu'on néglige le plus souvent son effet. L'équation (Equ.1.4) fait également apparaître l'eau car, en l'absence d'humidité, l'oxygène gazeux est un agent corrosif seulement à température élevée (plusieurs centaines de degrés Celsius). Pour cette raison, on distingue la corrosion humide, ou corrosion à température ambiante, de la corrosion sèche, ou corrosion à haute température.

1.2.2. Oxydants

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

- Les protons solvatés,
- L'oxygène dissous. Pourtant, d'autres oxydants peuvent aussi corroder les métaux, tels que:
 - Des cations métalliques oxydants: Cu^{2+} , Fe^{3+} , Sn^{4+} ;
 - Des anions oxydants: NO_2^- , NO_3^- , CrO_4^{2-} , MnO_4^- , OCl^- ;
 - Des gaz oxydants dissous: O_3 , Cl_2 , SO_3

A haute température, certaines substances chimiques, normalement inoffensives, deviennent corrosives. Parmi les oxydants responsables de la corrosion sèche, on trouve:

- l'oxygène gazeux,
- la vapeur d'eau,
- l'anhydride carbonique, CO₂,
- les composés du soufre: S₂, SO₂, SO₄²⁻ ;

1.2.3. Réactions partielles de corrosion

Toute réaction d'oxydo-réduction se compose de deux réactions partielles: la réaction partielle d'oxydation ou réaction partielle anodique, et la réaction partielle de réduction ou réaction partielle cathodique. Ainsi pour la réaction (1.3):



Les réactions partielles anodiques et cathodiques font apparaître explicitement les électrons échangés au cours de la réaction d'oxydo-réduction, contrairement à la réaction globale. On appelle réaction électrochimique une transformation chimique qui implique un transfert de charges à l'interface entre un conducteur électronique, appelé électrode, et un conducteur ionique, appelé électrolyte. Une réaction électrochimique peut englober une ou plusieurs réactions d'électrode. Par exemple, la réaction (Equ.1.3) est une 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.

1.3. Diagramme potentiel-pH du fer

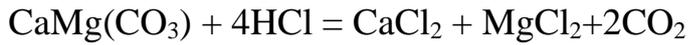
Le potentiel réversible de nombreuses réactions d'électrode, notamment celles faisant intervenir des oxydes, dépend du pH. Les *diagrammes potentiel-pH*, aussi appelés *diagrammes de Pourbaix*, représentent le potentiel réversible. Vu l'importance des aciers pour l'ingénieur constructeur, le comportement à la corrosion du fer est particulièrement important. La figure 1.2 montre le diagramme potentiel-pH du fer. On y tient compte de deux oxydes : le Fe_2O_3 hydraté et le Fe_3O_4 , (magnétite). La concentration des espèces dissoutes vaut 10^{-6} mol/l, on remarque que le fer peut réagir avec les protons en milieu acide et neutre, accompagné d'un dégagement d'hydrogène. En milieu alcalin, par contre, il résiste à la corrosion, car les oxydes formés ne se dissolvent pas facilement par réaction avec les ions hydroxydes[4].

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.

1.4. Procédure de l'acidification du 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. L'acide chlorhydrique (HCl) est un type d'acide couramment utilisé dans les puits pour stimuler la production. Ils sont utiles pour éliminer les gisements carbonatés. De plus, HCl peut être combiné avec un acide de boue ou de l'acide fluorhydrique (HF) et utilisé pour dissoudre le quartz, le sable et l'argile des roches du réservoir. La réaction acide peut être représentée par l'équation suivante :





Equ.1.10

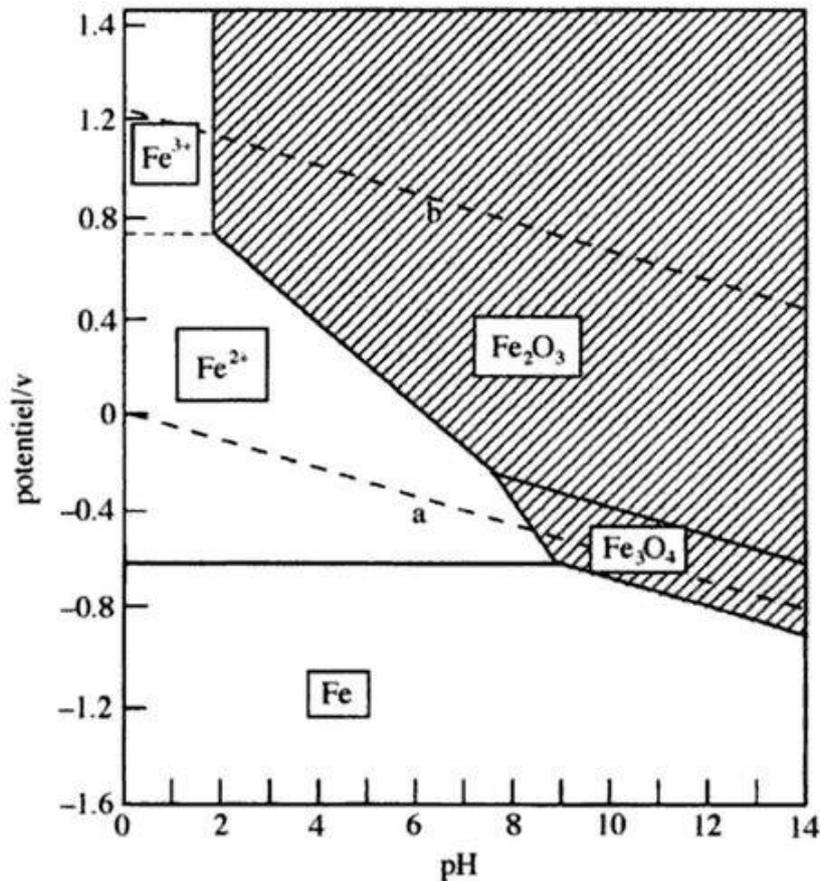


Fig.1.2 : Diagramme potentiel-pH du fer ($T = 25^\circ\text{C}$). La concentration des espèces ioniques dissoutes, $C_{\text{Fe}^{2+}}$ et $C_{\text{Fe}^{3+}}$ vaut 10^{-6} mol/l.

1.5. Différents types de corrosion pour les aciers au carbone

On a coutume d'effectuer une classification des principales manifestations visibles de la corrosion, dont certaines sont plus ou moins reliées entre elles. On décrit ci-dessous les grands traits des principales formes de corrosion dont certaines sont, par ailleurs, illustrées par la figure 1.3 [5].

- La corrosion uniforme ou généralisée.

- La corrosion par piqûres.
- La corrosion inter granulaire : elle se traduit par une décohésion des grains de la structure métallique, ce qui conduit à une perte de la résistance mécanique du métal. C'est le cas des aciers inoxydables après sensibilisation par précipitation du carbure de chrome aux joints de grains.
- La corrosion sélective : un des éléments constitutifs de l'alliage est préférentiellement attaqué ce qui conduit à une perte totale de résistance mécanique sans perte apparente de matière.
- La corrosion sous tension : elle est provoquée par l'effet combiné de tensions mécaniques statiques à l'intérieur du métal et d'une attaque du milieu. C'est le cas de la fragilisation hydrogène de certains aciers en présence de H_2S , ou celui de la fissuration des aciers inoxydables austénitiques par l'ion chlorure.

1.5.1. La corrosion uniforme

C'est le phénomène de corrosion le plus simple et le mieux connu. Il se traduit par une réaction chimique ou électrochimique qui se produit uniformément sur toute la surface considérée. La corrosion uniforme survient dans le cas d'un environnement homogène (absence de gradient de température, de pression ou de concentration le long de l'interface) et lorsque le métal lui-même présente vis-à-vis de cet environnement un comportement suffisamment homogène. Cette homogénéité de comportement peut être le fait soit d'une homogénéité intrinsèque du matériau due à l'absence d'inclusion ou de défaut structural, soit à la non sélectivité de l'environnement vis-à-vis de ces défauts. Dans le cas de processus de corrosion électrochimique, en toute zone de la surface, il y a alternance aléatoire et régulière entre sites anodiques et cathodiques. Pour la corrosion sèche, la phase gazeuse corrosive attaque uniformément la surface [5].

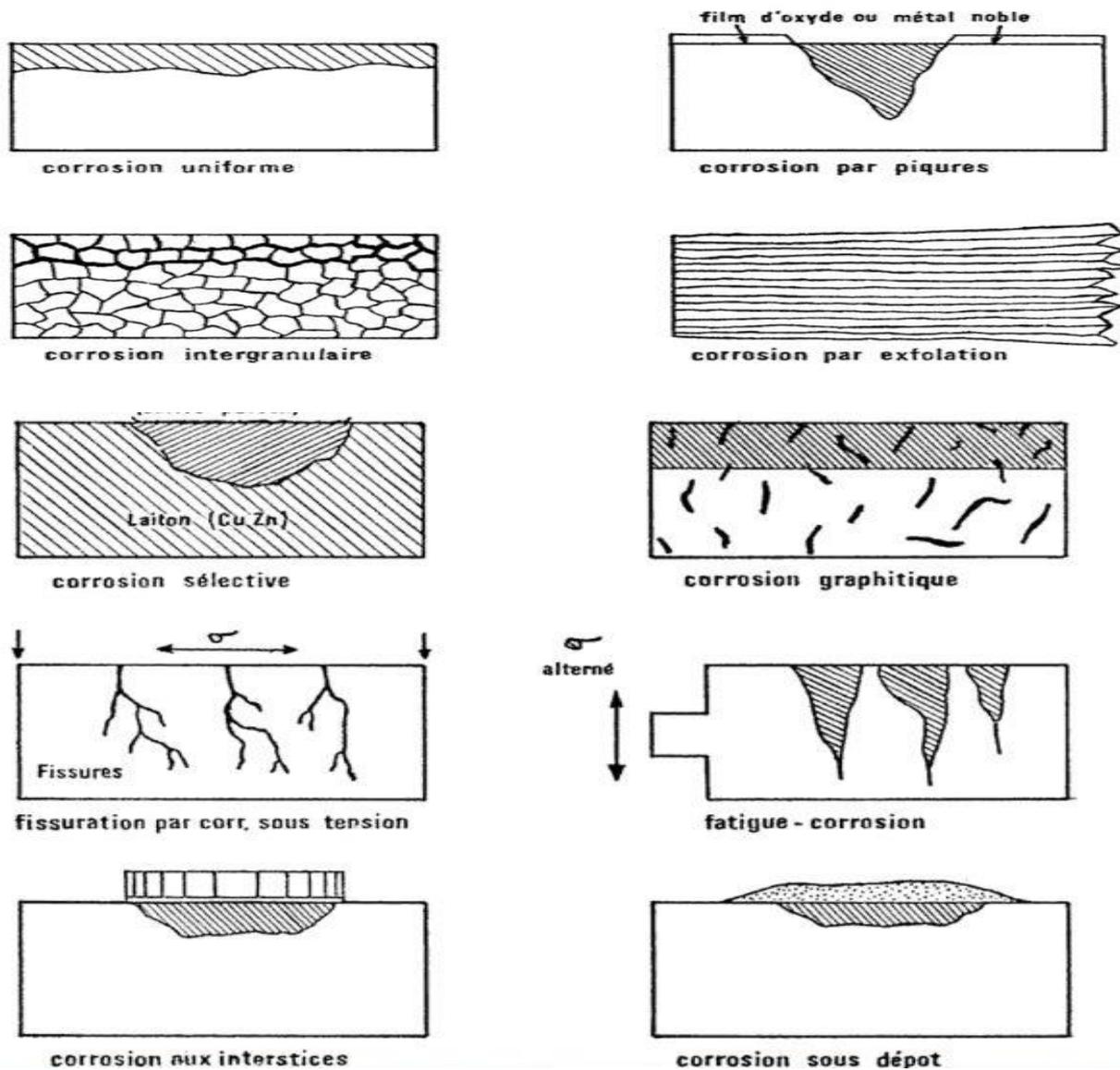


Fig.1.3 : Les principaux types de corrosion

La vitesse de corrosion est en général exprimée en termes de perte de masse par unité de surface et par unité de temps (après desquamation dans le cas d'un produit de corrosion adhérent) ou en termes d'épaisseur de métal corrodé en fonction du temps (vitesse exprimée en mm/an).

1.5.2. La corrosion par piqûre

La corrosion par piqûre désigne une attaque locale d'une surface passive. Elle nécessite la présence d'anions agressifs dans l'électrolyte (notamment les ions

Cl⁻, Br⁻, I⁻) et d'un oxydant. Elle se manifeste par la formation de petites cavités (les piqûres) alors que la surface passive reste intacte. La quantité de métal corrodé est très faible mais cette forme d'attaque peut parfois conduire à des perforations rapides des pièces affectées. La cinétique de perforation est en général difficilement prévisible. La corrosion par piqûres est un phénomène très répandu qui concerne une grande variété de matériaux comme les aciers inoxydables, les alliages de nickel, de titane, d'aluminium ou de cuivre. Deux étapes gouvernent le processus de corrosion par piqûre : l'amorçage qui se produit lors de la rupture locale de la passivité puis la propagation [6]. Plusieurs mécanismes ont été proposés concernant l'amorçage :

- Le mécanisme de rupture du film : il correspond à des fissures d'origine mécanique (rayure, poinçonnage...) du film, ce qui permet l'accès à la surface du métal aux anions agressifs qui ont tendance à former des complexes avec les ions métalliques.
- Le mécanisme de pénétration qui suppose le transfert des anions agressifs à travers le film d'oxyde protecteur jusqu'à l'interface métal oxyde.

1.6. Moyens de protection contre la corrosion

Il existe plusieurs moyens de lutte contre la corrosion qui peuvent être classés en [6]:

- Choix judicieux de matériaux : permettant d'éviter ou de limiter la corrosion.. Il y a aussi possibilité de limiter la corrosion en agissant sur la conception de l'installation.
- Contrôle du milieu corrosif : on peut parfois agir sur certains paramètres physico-chimiques, comme la température, le pH (alcalinisation), le dégazage, le pouvoir oxydant (désaération, addition de produits oxydants...). La protection par les inhibiteurs de corrosion et emploi

d'additifs chimiques à faible concentration : c'est le cas des inhibiteurs de corrosion et des bactéricides.

- Traitements de surface et revêtements : le but est de constituer une barrière aussi parfaite que possible entre le milieu agressif et le métal. On distingue les traitements de surface (phosphatation, chromatisation, anodisation...), les peintures, les revêtements organiques (pour la protection des pipelines enterrés notamment), les revêtements métalliques divers (galvanisation, nickelage...);
- protections électriques : il s'agit de modifier le comportement électrochimique du métal dans le milieu corrosif par l'intermédiaire d'un courant électrique. La protection anodique, assez peu utilisée, consiste à maintenir le potentiel d'un alliage passivable dans un domaine de passivité stable, en élevant son potentiel sous l'effet d'un faible courant anodique. La protection cathodique, beaucoup plus répandue, et objet du présent ouvrage, consiste, au contraire, à abaisser le potentiel du métal à un niveau suffisamment bas pour que la corrosion soit éliminée, ceci, sous l'effet d'un courant cathodique. Enfin, des systèmes de drainage de courants vagabonds permettent de se mettre à l'abri de leurs effets.

1.7. La protection par les inhibiteurs de corrosion

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique que l'on ajoute au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion. Le degré d'inhibition RI, ou rendement d'inhibition (inhibition efficiency), caractérise le ralentissement de la corrosion et a la présence d'un inhibiteur. Il dépend, entre autres, de la concentration de I 'inhibiteur [6]:

$$R_1 = \frac{v_0 - v}{v_0} \dots\dots\dots \text{Equ 1.11}$$

Ici, v_0 et v désignent respectivement les vitesses de corrosion en ('absence et en présence d'inhibiteur. On peut classer les inhibiteurs de plusieurs façons :

- par domaine d'application,
- par réaction partielle,
- par mécanisme réactionnel.

1.7.1. Domaines d'application

Souvent on classe l'inhibiteur selon leur domaine d'application. En milieu aqueux, les inhibiteurs pour milieu acides sont employés, entre autres, pour éviter une attaque chimique de l'acier lors du décapage. Dans l'industrie pétrolière on les ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs pour milieux neutres servent surtout à protéger des circuits d'eau de refroidissement. En milieu organique, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence. Ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer une corrosion. Les inhibiteurs pour peintures, jouent également un rôle important. Enfin, les inhibiteurs pour phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage: instruments de précision, composants électroniques, machines, s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur Net, notamment certaines amines. Ces composés s'adsorbent sur la surface métallique et la protègent contre la corrosion atmosphérique. Le nitrite de dicyclohexylamine, utilisé pour préserver l'acier, en est un exemple. Sa pression de vapeur vaut 1.3×10^{-3} Pa à température ambiante. Par ailleurs, on emploie couramment des composés hygroscopiques, par exemple le silicagel, pour diminuer l'humidité de l'air dans les emballages et éviter ainsi la corrosion atmosphérique.

1.8. Différentes types des inhibiteurs de corrosion

D'après leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles, on différencie trois types d'inhibiteurs [7]:

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

La figure 1.4 montre schématiquement l'influence de ces trois types d'inhibiteurs sur les courbes de polarisation, dans un système où la cinétique des réactions partielles suit l'équation de ButlerVolmer. Un inhibiteur anodique diminue la densité de courant partiel anodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens positif. Un inhibiteur cathodique, au contraire, diminue la densité de courant partiel cathodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Un inhibiteur mixte diminue la vitesse des deux réactions partielles, mais il modifie peu le potentiel de corrosion. Les courbes de polarisation du fer, mesurées dans des solutions HCl 6 M contenant différentes concentrations de triméthylène-diamine, illustrent le comportement décrit. Ce composé dont la formule apparaît dans la figure 1.4 diminue davantage la densité d'un courant partiel cathodique que celle d'un courant anodique.

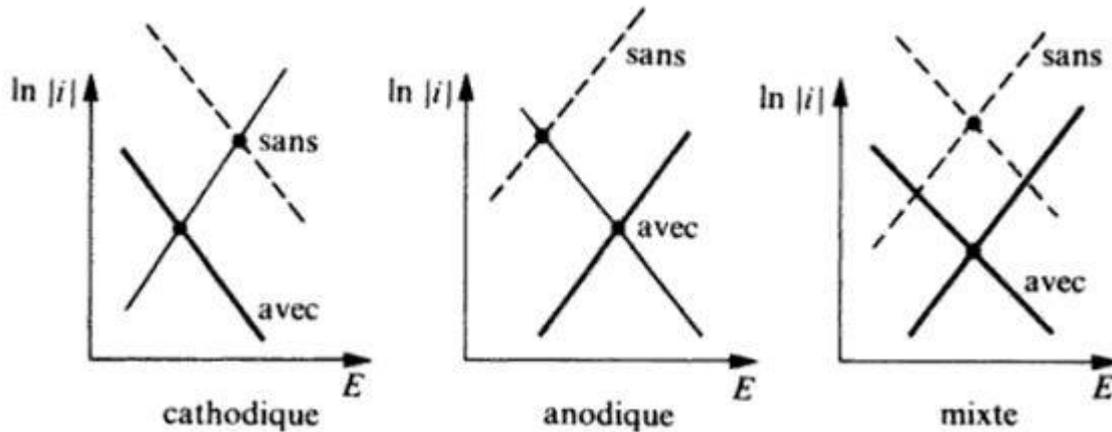


Fig. 1.4 Formules chimiques de quelques inhibiteurs de corrosion.

1.9. 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.[8] 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.[9] 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.

1.10. 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.[10], 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.

Par exemple, Umoren et al.[11] ont étudié la synergie entre l'ion iodure et l'extrait de fibre de coco. Les techniques de perte de masse et électrochimiques (potentiel de circuit ouvert, polarisation potentiodynamique et spectroscopie d'impédance électrochimique) ont été utilisées pour évaluer l'efficacité inhibitrice de l'extrait à l'éthanol et à l'acétone de fibre de coco en tant qu'inhibiteur de corrosion pour l'acier doux en milieu 0,5M H₂SO₄. Il a été constaté que l'addition de KI améliore de manière synergétique la capacité de protection de l'extrait de fibre de coco obtenus à partir des deux systèmes de solvants étudiés où l'efficacité inhibitrice augmente de 58,9 % (0,5 g/L d'extrait à l'éthanol) à 92,1 % (0,5 g/L d'extrait à l'éthanol + 5mM KI) et de 36,8 % (0,5 g/L d'extrait à l'acétone) à 93,4 % (0,5 g/L d'extrait à l'acétone + 5mM KI). L'effet synergétique a été confirmé par le paramètre de synergie (S1) qui s'est révélé supérieur à l'unité.

1.11. 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 agissent comme un bon inhibiteur de corrosion pour l'acier au carbone en milieu acide chlorhydrique, et l'efficacité de l'inhibition augmente avec la concentration de l'inhibiteur et elle est presque constante avec l'augmentation de la température. 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⁻), 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:

➤ Courbes de polarisation

Une réaction électrochimique sur une électrode est gouvernée par la surtension η appliquée, qui est l'écart entre le potentiel électrode/solution E et le

potentiel d'équilibre de la réaction E_{EQ} . L'intensité du courant à travers ce matériau est une fonction du potentiel E , représentée par une courbe $\hat{i}=f(E)$, ou $\log \hat{i}=f(E)$, qui est la somme des courants des réactions électrochimiques se produisant à la surface de l'électrode. Sa détermination en milieu corrosif permet entre autre l'étude des phénomènes de corrosion. Les courbes de polarisation sont déterminées en appliquant un potentiel entre une électrode de travail et une électrode de référence. Un courant stationnaire s'établit après un certain temps (quelques minutes à quelques heures). Il est mesuré entre l'électrode de travail et une contre-électrode (ou électrode auxiliaire). D'un point de vue cinétique, deux modes de contrôle sont distingués selon l'étape réactionnelle limitante [12].

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

Les courbes de polarisation des réactions contrôlées par l'activation suivent une loi de *Butler-Volmer* [4].

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

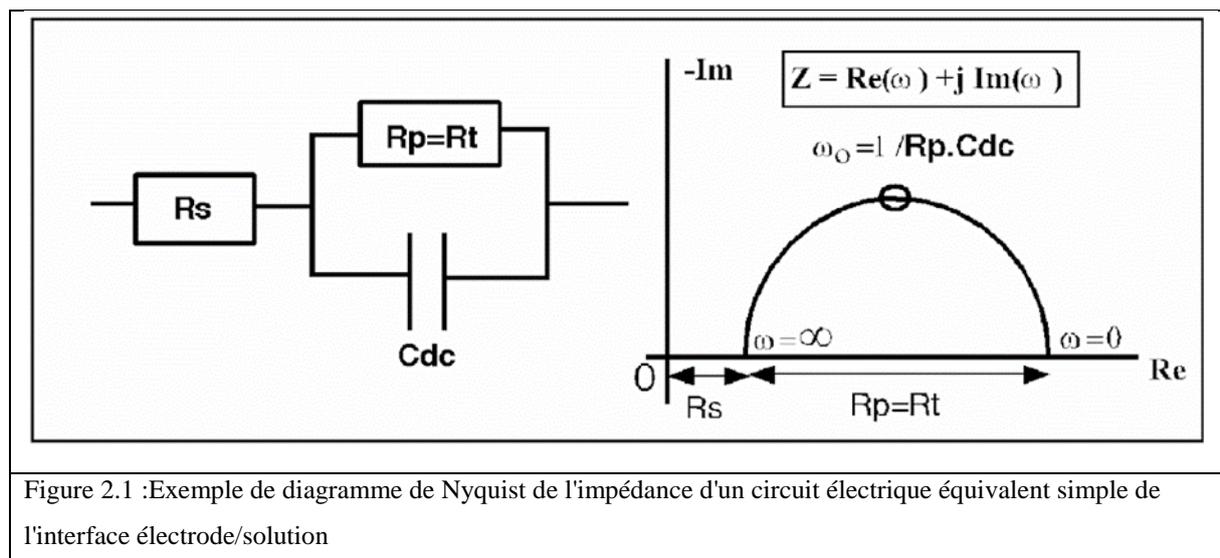
où i est la densité de courant; i_0 , la densité de courant d'échange, η , la surtension à l'électrode ($E-E_{corr}$). Leur tracé en échelle logarithmique laisse apparaître, loin de l'équilibre, l'existence de deux branches linéaires, dites droites de Tafel, qui signifient que la réaction liée à la polarisation 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 [13].

➤ Mesures de l'impédance

Lorsque les processus électrochimiques sont complexes, le tracé des courbes de polarisation n'est pas un indicateur suffisant du mécanisme réactionnel car il est limité par la mesure de la réaction la plus lente. La technique d'impédance permet d'avancer des circuits électroniques équivalents représentatifs des processus électrochimiques complets aux électrodes. Elle utilise des signaux de faibles amplitudes qui ne perturbent pas les propriétés des électrodes. L'impédance du système est mesurée en fonction de la fréquence du signal appliqué (entre 1 mHz et 100 kHz). Le diagramme de Nyquist obtenu comprend un (ou plusieurs) demi-cercle (s) dont l'écart à l'origine indique la résistance de l'électrolyte R_s et l'amplitude indique la résistance de transfert de l'électrode R_t (Figure 2.1).



2.1.2. Analyse de la surface par MEB-EDX

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

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

La technique MEB-EDX peut réaliser :

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

2.2. Conditions expérimentales

2.2.1. Matériaux

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

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

- API 5L signifie : pipeline.

- X70 signifie : le grade de l'acier. Les autres grades sont, par exemple, A, B, X60, X42.
- Le chiffre 70 signifie : 70000 psi, c'est la limite élastique de l'acier en psi « pound per square inch » (livre par pouce carré).

Tableau 3.1: Composition chimique de l'acier API 5L-X70 en % massique

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

Les électrodes de travail (acier API 5L X70) destinées à l'analyse électrochimique ont été coupés sous forme carré de dimension 3×3×1 cm.

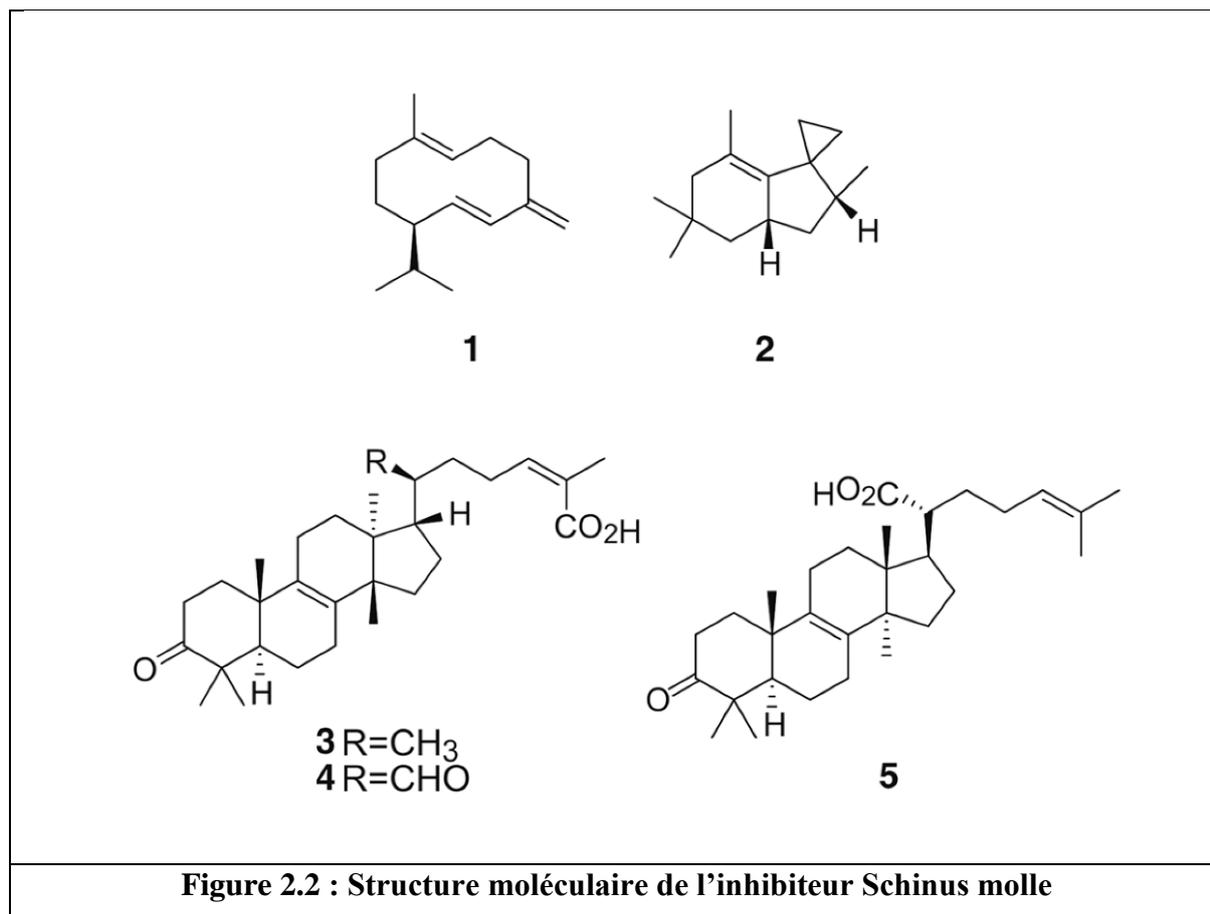
Les échantillons ont été montés dans la cellule électrochimique (Gamry paracell) et la surface de chaque électrode exposée à l'électrolyte est 2,85 cm². Pour les différentes analyses électrochimiques et examens de la surface, chaque échantillon a été poli aux papiers abrasifs P120, P180, P340, P600 et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

2.2.2. Milieu électrolytique

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

2.2.3. Inhibiteur de corrosion

Dans ce travail on a adopté un inhibiteurs naturel à savoir la résine de Scinus 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 (API 5L X70), une électrode de référence Ag/AgCl (le potentiel de l'électrode Ag/AgCl est le même que le potentiel de l'électrode au calomel saturé qui égale 240 mV vs ENH) et une contre-électrode inerte

chimiquement en graphite. L'électrode de travail est reliée par un fil de cuivre à l'arrière et installée dans la cellule où la surface qui est en contact avec l'électrolyte égale à 2,85 cm². Toutes les expériences ont été effectuées dans des solutions aérées sans agitation. Le temps d'immersion des échantillons avant les tests électrochimiques est égal à 60 minutes pour atteindre un stable potentiel de circuit ouvert.

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

2.2.4.1. Diagrammes d'impédances électrochimiques

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

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

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

2.2.4.1. Courbe de polarisation potentiodynamique

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

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

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

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

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

2.2.5. Techniques d'analyses de surface

2.2.5.1 Microscope électronique à balayage (MEB)

Afin d'examiner les changements de morphologie de surface de l'acier API5L X70, 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.

Chapitre 3 : Résultats et discussion

Cette partie consiste à étudier l'effet synergique des ions iodures et l'inhibiteur (RSM) contre la corrosion de l'acier API 5L X70 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 de système KI/RSM sur la surface de l'acier.

3.1 Étude de l'inhibition d'acier API 5L X70 contre la corrosion en milieu HCl par RSM

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

3.1.1 Spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier API 5L X70 en milieu HCl en présence de RSM

Les diagrammes de SIE obtenus pour l'acier API 5L X70 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 X70 en milieu 0.5M HCl sont réunies dans le tableau 3.1.

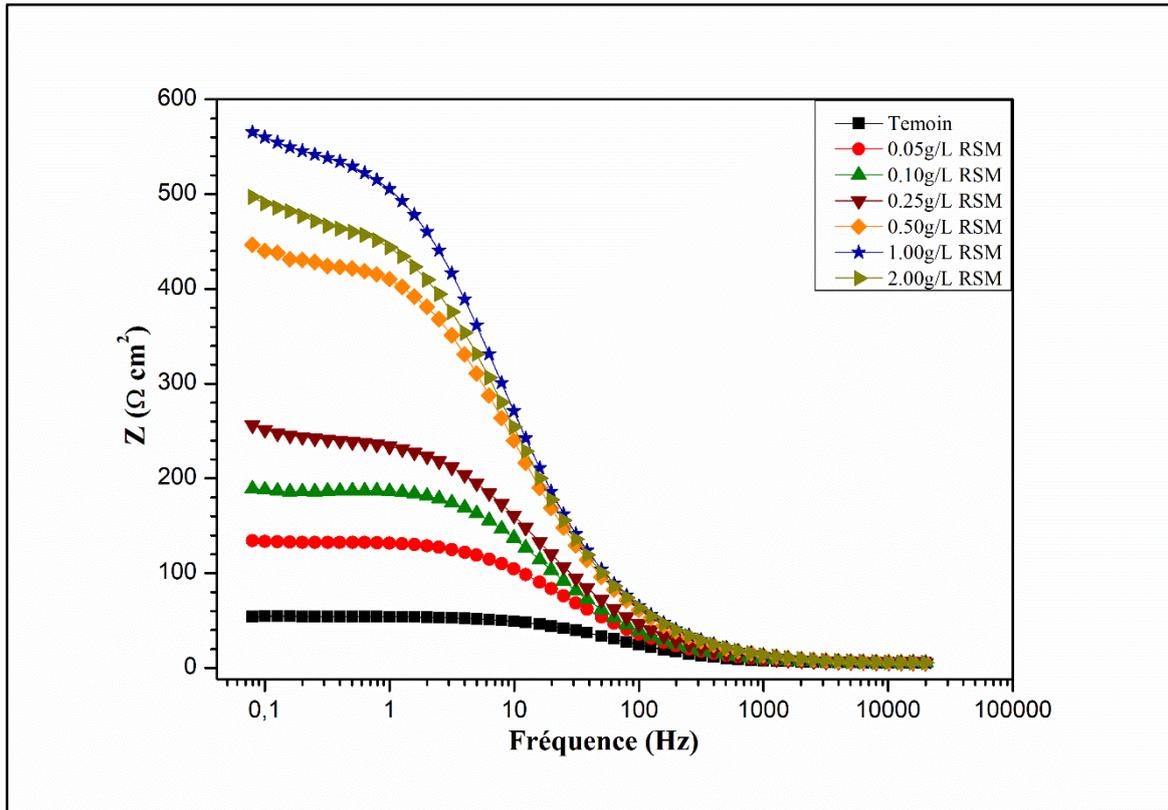


Figure 3.1: Diagrammes de SIE (représentation Bode) de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl sans et avec addition de différentes concentrations de RSM à 20°C.

Tableau 3.1: Paramètres d'impédance électrochimique de l'acier de pipeline API 5L X70 en milieu 0.5M HCl avant et après addition de différentes concentrations de l'inhibiteur RSM à 20°C.

RSM	Rt (Ω cm ²)	C _{dl} (μF cm ⁻²)	(η _{EIS}) (%)
Témoin	50	75	/
0,05 g/L	133	64	62
0,10 g/L	190	60	73
0,25 g/L	240	53	79
0,50 g/L	440	47	88
1,00 g/L	550	46	90
2,00 g/L	485	45	90

L'analyse de ces résultats révèle que l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur entraîne également une augmentation de la résistance de transfert de

charges (de $50 \Omega \text{ cm}^2$ à $550 \Omega \text{ cm}^2$) et une diminution de la capacité de la double couche (de $75 \mu\text{F cm}^{-2}$ à $46 \mu\text{F cm}^{-2}$). Cette diminution est associée à l'adsorption croissante de la RSM à la surface de l'acier API 5L X70. L'efficacité inhibitrice ($\eta_{\text{EIS}} \%$), augmente avec l'accroissement de la concentration de l'inhibiteur. Il convient de noter que lorsque la concentration de la RSM est supérieur de 1 g/L en milieu 0,5M HCl, la valeur de l'efficacités inhibitrice a atteint certaine valeur (90 %) et ne change pas de façon marquée.

3.2 Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu HCl par les ions iodures

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

3.2.1 Spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier API 5L X70 en milieu HCl contenant différentes concentrations de KI

La figure 3.2 présente les diagrammes de SIE de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl à différentes concentrations de KI. Les valeurs associées aux paramètres électrochimiques déterminées par les diagrammes de SIE sont présentées dans le tableau.3.2.

La figure 3.2 montre que, avec l'augmentation de la concentration de KI, le diamètre des demi-cercles augmente, où la résistance de transfert de charges R_t a augmenté de $50 \Omega \text{ cm}^2$ à $360 \Omega \text{ cm}^2$ et la capacité de la double couche C_{dl} a diminué de $75 \mu\text{F cm}^{-2}$ à $25 \mu\text{F cm}^{-2}$ (Tableau 3.2).

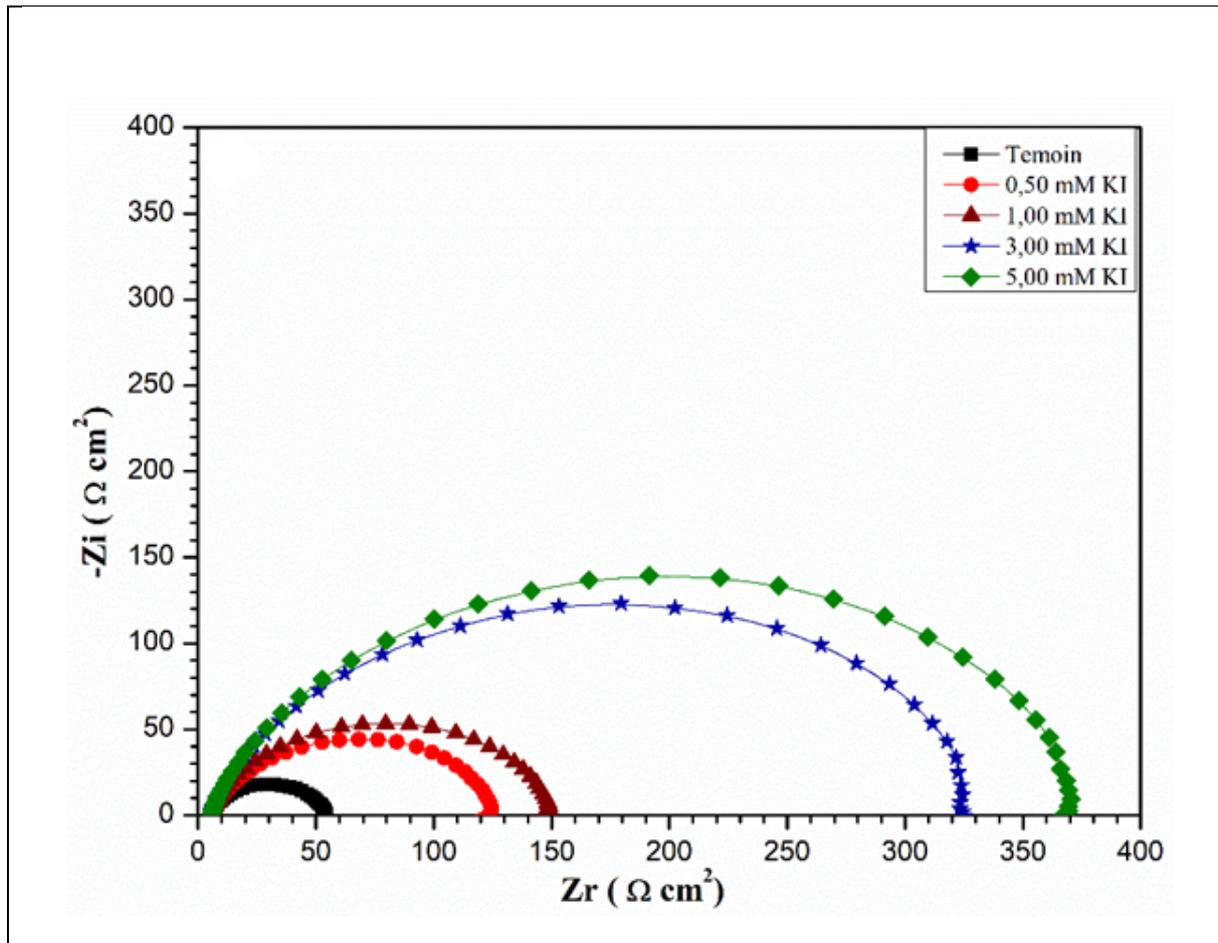


Figure 3.2: Diagrammes de SIE (Nyquist) de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl sans et avec l'addition de différentes concentrations de KI à 20°C (a)

Tableau 3.2: Paramètres électrochimiques de SIE de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl sans et avec addition de différentes concentrations de KI à 20°C.

KI (mM)	R_t ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_{dl} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	η_{EIS} (%)
Témoin	50	75,93	/
0,50 mM	119,20	52,91	59
1,00 mM	144,20	42,16	66
3,00 mM	325,60	34,93	85
5,00 mM	360,00	25,73	86

Il convient de noter que lorsque la concentration de KI est supérieure de 3 mM en milieu 0,5M HCl, la valeur de l'efficacité inhibitrice a atteint la valeur de 85% et ne change pas de façon marquée.

3.2.2 Polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu contenant différentes concentrations de KI

La figure 3.3 rassemble les courbes de la polarisation potentiodynamique de l'acier de pipeline API 5L X70 en milieu 0,5M HCl à 20 °C avant et après l'addition de différentes concentrations de KI. Les valeurs associées aux paramètres électrochimiques déterminées par ces courbes sont présentées dans le tableau 3.3. L'addition de KI dans le milieu a entraîné une diminution des courants partiels cathodiques et anodiques. Les droites de Tafel cathodiques sont parallèles et les valeurs de b_c ne changent pas d'une façon remarquable, indiquant que l'addition de KI ne modifie pas la réduction des protons solvatés à la surface de l'acier API 5L X70, qui se produit principalement par un mécanisme de transfert de charge. Aussi, les valeurs approximativement constantes des coefficients de droites de Tafel anodiques b_a indique que KI 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 KI, c'est à- dire diminution de la vitesse de corrosion. Ce déplacement des branches anodiques et cathodiques vers des valeurs les plus basses est une conséquence de l'inhibition des réactions anodiques et cathodiques de l'acier API 5L X70 par KI. Les valeurs du potentiel de corrosion sont très légèrement déplacées. Le déplacement maximum est 23 mV, ce qui indique que KI agit comme un inhibiteur mixte en milieu HCl.

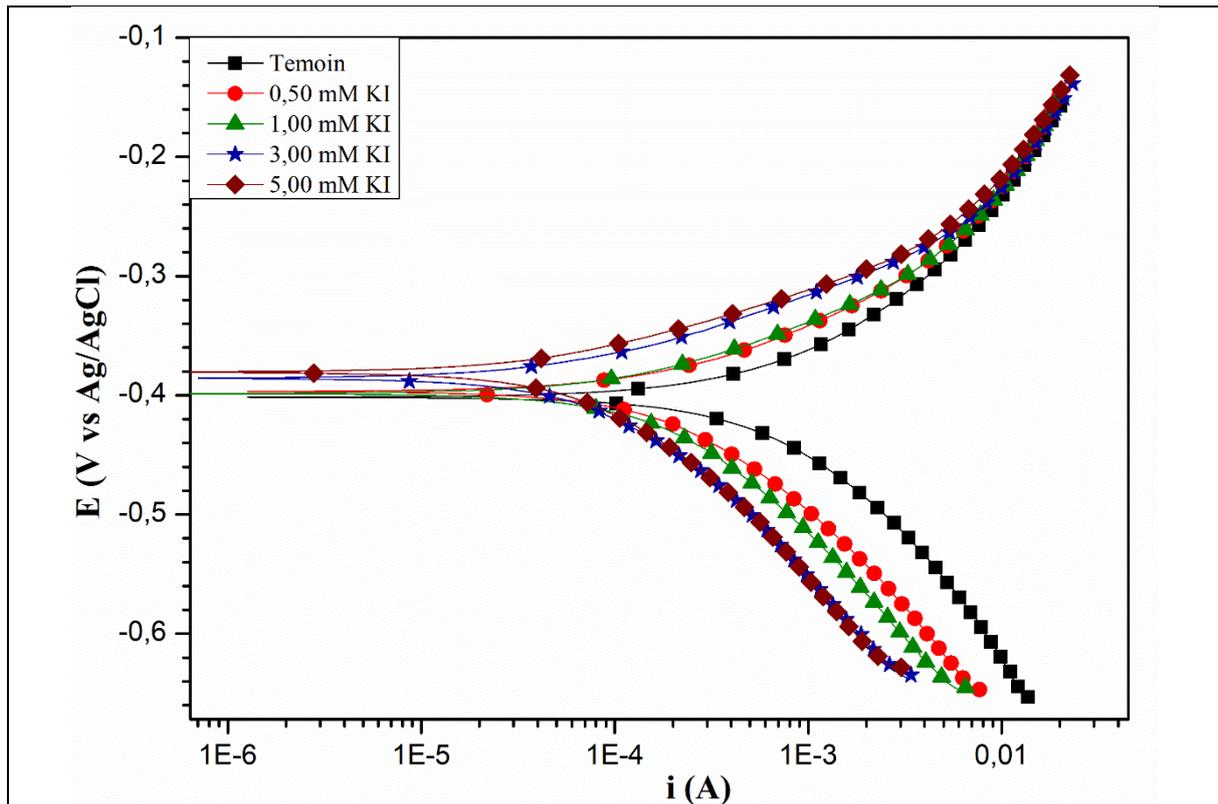


Figure 3.3: Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl en absence et en présence de différentes concentrations de KI à 20 °C.

Tableau 3.3 : Paramètres électrochimiques de la polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl avant et après l'addition de différentes concentrations de KI à 20 °C.

KI (mM)	E_{corr}	I_{corr}	$-b_c$	b_a	η_{pol}
	(mV)	(μA)	(mV dec ⁻¹)	(mV dec ⁻¹)	%
Témoin	-401,40	339,52	106,30	84,60	-
0,50 mM	-404,23	150,54	106,00	75,80	55,66
1,00 mM	-400,03	131,17	124,60	70,00	61,37
3,00 mM	-385,01	60,97	119,60	57,20	82,04
5,00 mM	-381,03	50,42	107,80	53,90	85,15

L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de KI et atteint 82 % en présence de 3 mM de KI. Les valeurs obtenues sont proches de celles déterminées par la spectroscopie d'impédance électrochimique.

3.3 Étude de l'inhibition d'acier API 5L X70 contre la corrosion en milieu HCl par le système KI/RSM

Toutes les expériences électrochimiques de l'acier API 5L X70 sont effectuées en milieu acide 0,5M HCl contenant 3 mM KI plus différentes concentrations de RSM, après 30 minutes d'immersion à 20°C.

3.3.1 La spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier API 5L X70 en milieu HCl pour le système KI/RSM

La figure 3.4 présente le diagramme de SIE de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl contenant 3 mM KI avec 0,05, 0,1, 0,25, 0,5 et 1 g/L RSM. Les valeurs associées aux paramètres électrochimiques déterminées par le diagrammes de SIE sont présentées dans le tableau 3.4. Les spectres ont la même allure quel que soit la concentration de RSM. Ils sont constitués d'une seule boucle capacitive. Le diamètre des demi-cercles augmentent avec l'augmentation de la concentration de RSM conduisant à la croissance de l'efficacité inhibitrice de 88% à 95% aux concentrations de RSM égale à 0,05 et 0,5 g/L respectivement, ce qui indique une grande adsorption de l'inhibiteur (RSM) grâce aux ions iodures. L'augmentation de R_t de 50 à 932 $\Omega \text{ cm}^2$ et la diminution de C_{dl} de 75 à 24 $\mu\text{F cm}^{-2}$ confirment l'augmentation de l'adsorption de RSM en présence des ions iodures.

Une simple comparaison révèle qu'on peut obtenir une efficacité inhibitrice de 95%, plus grande que 90% à 1g/L RSM, par seulement 0,5 g/L RSM et 3 mM KI. Ces résultats indiquent qu'une forte quantité de RSM a été adsorbée à la surface de l'acier en présence de KI.

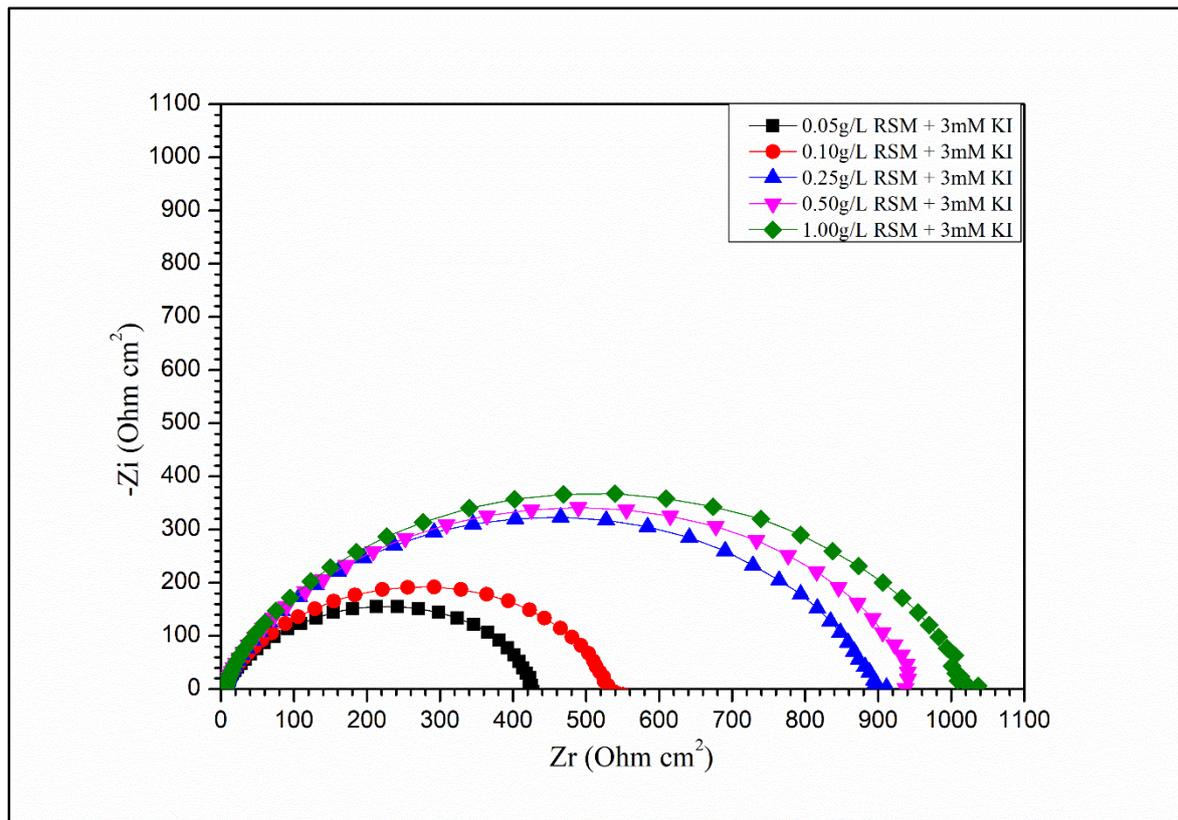


Figure 3.4: Diagrammes de SIE (Nyquist) de l’acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl sans et avec l’addition de différentes concentrations de RSM et 3Mm KI à 20°C.

Tableau 3.4 : Paramètres électrochimiques de SIE de l’acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl sans et avec l’addition de différentes concentrations de RSM et 3Mm KI à 20°C.

0,5M HCl + 3mM KI			
RSM	R_t ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_{dl} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	η_{EIS} (%)
Témoin	50	75.93	/
0,05 g/L	423.50	37.57	88
0,10 g/L	525.00	33.15	91
0,25 g/L	878.80	25.86	94
0,50 g/L	932.50	24.37	95
1,00 g/L	990	23	95

3.3.2 La polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu HCl pour le système KI/RSM

La figure 3.5 présente les courbes de la polarisation potentiodynamique de l'acier de pipeline API 5L X70 en milieu 0,5M HCl 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.

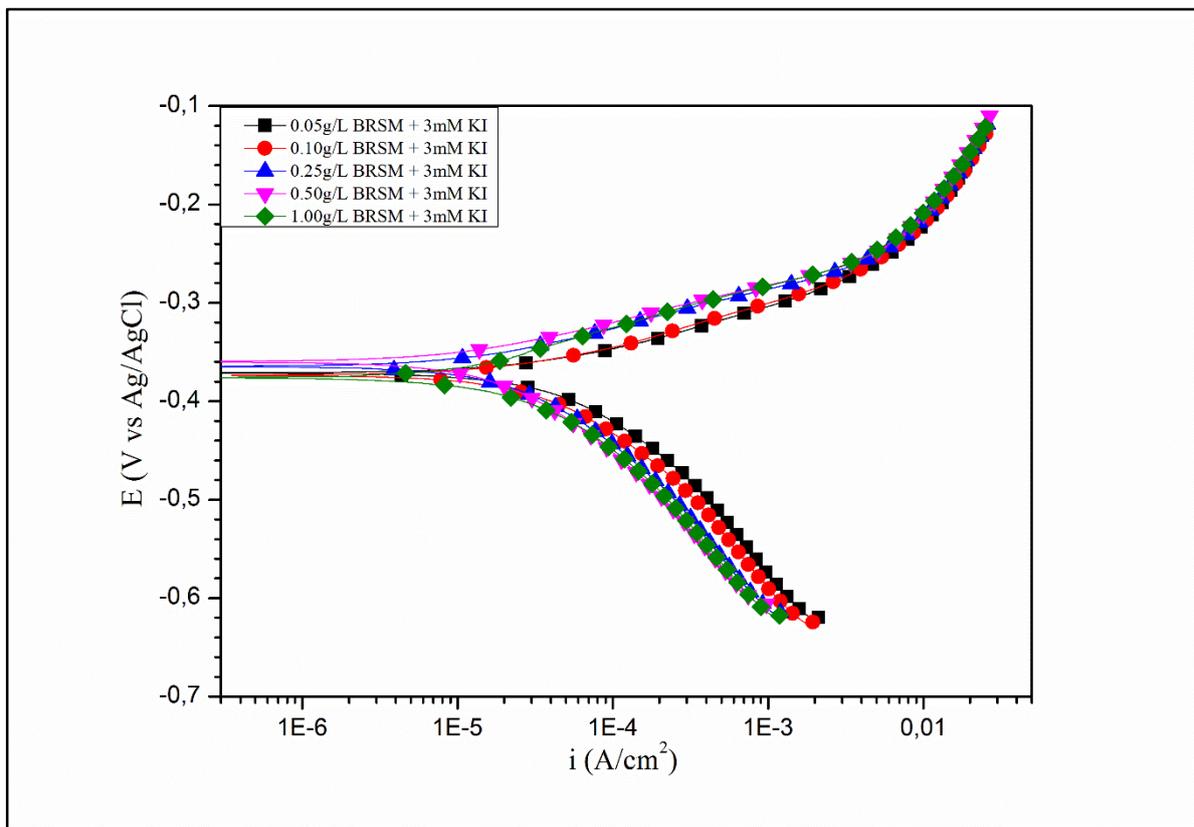


Figure 3.5: Courbes de la polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5 M HCl + 3 mM KI avec différente concentration de RSM à 20°C

L'addition de différente concentration de RSM dans le milieu contenant 3 mM 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 $339 \mu\text{A}$ à $20 \mu\text{A cm}^{-2}$.

Tableau 3.5: Paramètres électrochimiques de la polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5 M HCl + 3 mM KI avec différente concentration de RSM à 20°C

0,5M HCl + 3mM KI					
RSM	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	-bc (mV dec⁻¹)	ba (mV dec⁻¹)	η_{pol} (%)
Témoin	-401	339	106	84	-
0,05 g/L	-370	46	132	50	86
0,10 g/L	-374	38	128	52	88
0,25 g/L	-365	21	117	46	93
0,50 g/L	-358	20	134	44	94

Les valeurs de ba et bc ne sont pas changées avec l'addition de différentes concentrations de 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 RSM. 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 API 5L X70 par la synergie entre les ions iodures et la RSM. Les valeurs du potentiel de corrosion sont très légèrement déplacées. Le déplacement maximum est 43 mV, ce qui indique que KI/RSM agit comme un inhibiteur mixte en milieu HCl.

3.4 Analyse de la surface de l'acier API 5L X70 par le MEB en milieu HCl pour RSM et KI/RSM

Les observations au MEB effectuées après 72h d'immersion, pour RSM et KI/RSM sont présentées sur la figure 3.6. Les produits de corrosion du système KI/RSM présentent un motif d'aspect similaire à celui observé sur les échantillons immergés en milieu contenant RSM. Ce motif d'aspect se caractérise, par rapport aux échantillons immergés en milieu HCl, par une surface intacte. La figure 3.6 présente aussi les spectres EDX réalisés sur la surface de l'acier API 5L X70 après 72 heures d'immersion dans le system KI/RSM et dans un milieu contenant RSM, avec le spectre EDX d'un échantillon témoin de l'acier API 5L X70 (sans immersion). Les spectres sont tout à fait comparables avec la présence des pics du fer et d'oxygène. Pour les pics de fer le pourcentage atomique a été 96%, 87% et 87 % et pour les pics d'oxygène le pourcentage atomique a été 3,5%, 11% et 11% pour l'échantillon témoin, l'acier en milieu 1g/L RSM et en milieu 0,5 RSM + 3 mM KI respectivement (Tableau 3.6). Ce résultat montre qu'une petite quantité de RSM (0,5 g/L) en présence d'ions iodures a la même taux d'inhibition de l'acier API 5L X70 en milieu HCl pour 1g/L RSM.

Tableau 3.6 : Pourcentages atomiques des différents éléments issus de l'analyse EDX de la surface de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl en absence et en présence de RSM et KI/RSM .

Éléments	% atom de X70	% atom X70+HCl	% atom X70+HCl+1g/L RSM	% atom X70+HCl+3mM KI+0,5 RSM
Fe	96,47	49,28	87	87
O	3,53	45,02	11	11
Cl	-	5,70	1,4	1,58
I	-	-	-	0,03

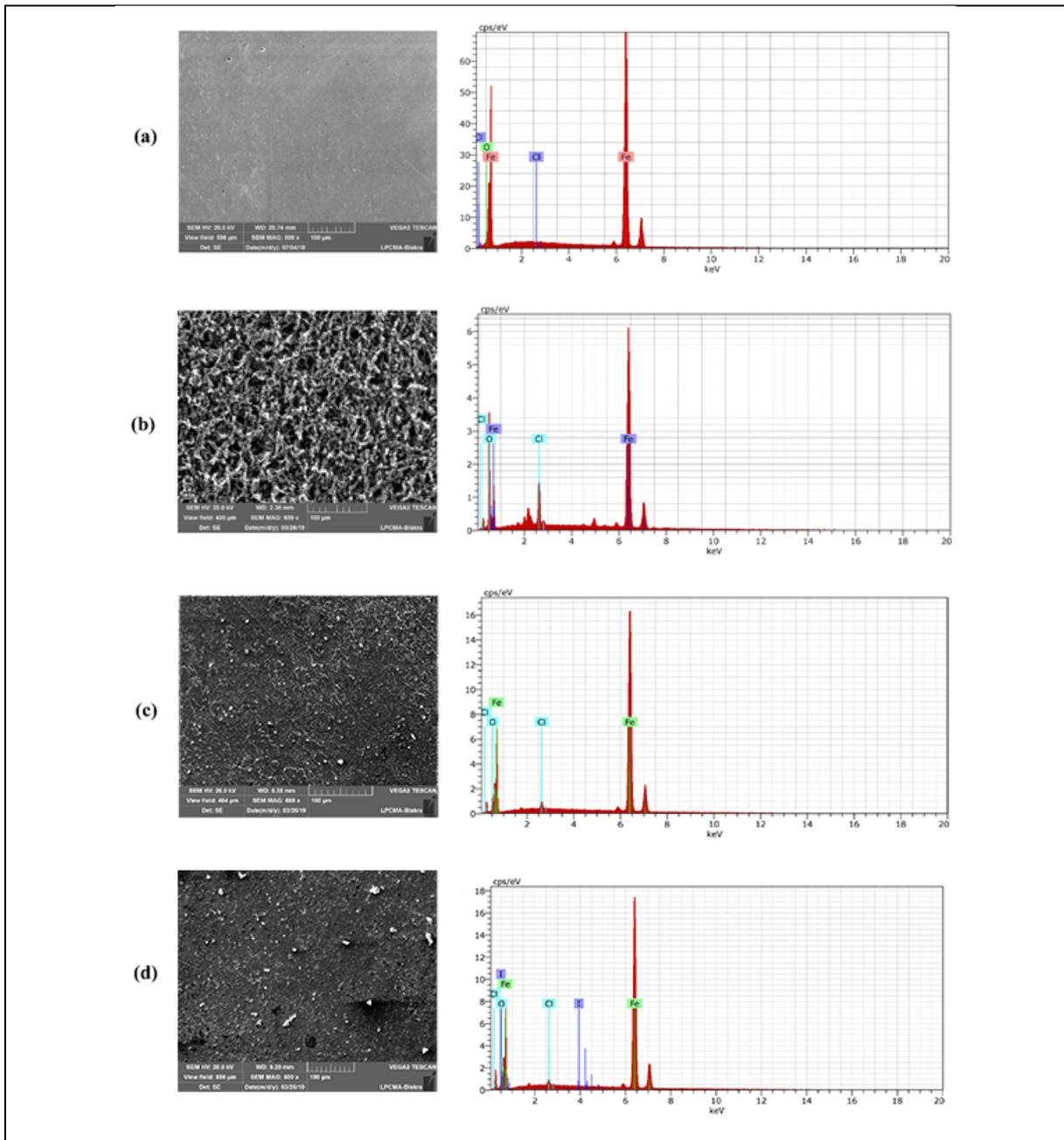


Figure 3.6 : MEB-EDX de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl à 20 °C (a) l'acier avant immersion, (b) l'acier après 72h d'immersion, (c) l'acier après 72h immersion en présence 1g/L RSM et (d) l'acier après 72h immersion en présence 0,5g/L RSM + 3mM KI

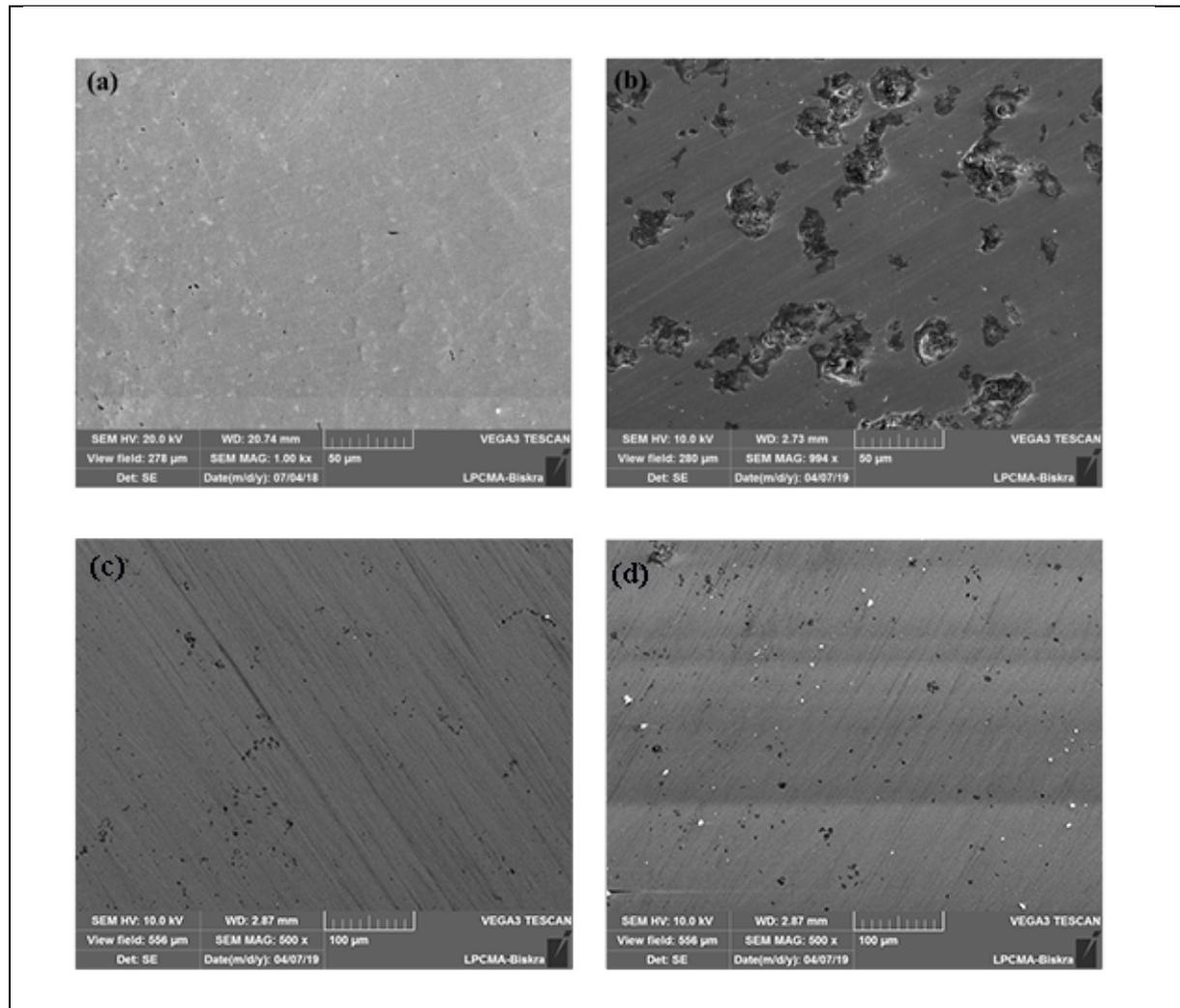


Figure 3.7: Morphologie de la corrosion de l'acier API 5L X70 par le MEB après l'enlèvement de produits de corrosion en milieu 0,5M HCl, (a) l'acier avant immersion, (b) l'acier après 72h d'immersion, (c) l'acier après 72h immersion en présence 1g/L RSM et (d) l'acier après 72h immersion en présence 0,5g/L RSM + 3mM KI

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 piqûres de l'acier en milieu HCl, alors qu'en présence de RSM ou KI/RSM, aucune attaque sur la surface d'acier n'a été observé.

3.5 Explication de l'effet synergique entre les ions iodures et l'inhibiteur étudié

Premièrement, dans une solution HCl, la charge de la surface du métal peut être déterminée à partir de la valeur de $E_{\text{corr}} - E_{q=0}$. $E_{q=0}$ c'est le potentiel de charge nulle [14]. Le $E_{q=0}$ de fer est égale à -530 mV/ECS en milieu HCl [15]. Dans cette étude, le E_{corr} obtenu en milieu HCl est égal à -401 mV/(Ag/AgCl) et par rapport à l'électrode de référence au calomel saturé -445 mV/ECS. Donc, la surface de l'acier API 5L X70 est chargée positivement en milieu HCl, parce que $E_{\text{corr}} - E_{q=0} > 0$.

Deuxièmement, lorsque KI est ajouté à la solution, il sera hydrolysé pour former un ion iodure. Comme la surface de l'acier du pipeline API 5L X70 est chargée positivement dans HCl à partir de l'analyse $E_{q=0}$, l'ion I^- sera d'abord adsorbé sur la surface métallique.

Troisièmement, l'activité interfaciale de RSM est attribuée à leur nature amphiphile. Les fractions de polysaccharides sont hautement solubles dans l'eau et contiennent un groupe fonctionnel hydroxyle (-OH) et un groupe fonctionnel carboxyle (-COOH), tandis que la fraction riche en protéines est responsable de leur comportement hydrophobe. En solution acide, le carbonyle oxygène (C = O) peut être protoné et la molécule existe sous forme de polycation. Ainsi, RSM forment des molécules chargées positivement dans une solution d'acide chlorhydrique, alors que les ions I^- peuvent être spécifiquement adsorbés sur la surface de l'acier, et par conséquent, ils donnent lieu à une surface d'acier chargée négativement. La formation d'espèces protonées chargées positivement facilite l'adsorption du composé à la surface du métal grâce à une interaction électrostatique entre les molécules de l'inhibiteur (RSM) et la surface de l'acier (physisorption).

On peut proposer les équations de l'adsorption de RSM en présence des ions iodures comme suit :

L'équation d'hydrolyse de sel KI dans l'acide HCl.



L'équation de l'adsorption des ions iodures à la surface d'acier API 5L X70.



L'équation de protonation de la résine de Schinus Molle.



L'équation de l'adsorption de la résine de Schinus Molle sur la surface de l'acier API 5L X70 en présence des ions iodures.



Où, RSMs, I_S^- représentent respectivement l'inhibiteur, l'inhibiteur RSM soluble dans l'acide (HCl), l'ion iodure soluble dans l'acide (HCl), tandis que, $(IRSM)_{ads}$ et I_{ads}^- représentent les mêmes espèces précédentes à l'état adsorbé.

Conclusion générale

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

Les résultats de SIE ont montré que l'efficacité inhibitrice augmente en milieu 0,5M HCl, pour une concentration de RSM égale à 1 g/L, de 90% à 95% pour le système KI/RSM (1g/L RSM + 3mM KI). Une simple comparaison a révélé qu'on peut obtenir une efficacité inhibitrice maximale de 91%, plus grande que l'efficacité inhibitrice obtenu à la concentration optimale de RSM (0.1g/L), par seulement un dixième de la concentration optimale de RSM (1 g/L RSM) et l'addition de 3 mM KI.

Les résultats de la polarisation potentiodynamique ont montré que, les valeurs de b_a et b_c ne sont pas changées dans le système KI/RSM en milieu HCl, indiquant que le mécanisme de la réaction partielle de réduction et la réaction partielle d'oxydation ne changent pas en présence des ions iodures. Les courbes de polarisation potentiodynamique ont montré que le système KI/RSM agit comme un inhibiteur mixte en milieu HCl.

L'adsorption de l'inhibiteur RSM et KI/RSM à 20 °C sur la surface de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

L'analyse de la surface d'acier par le MEB-EDX a révélé une surface intacte et sans piqûres pour le système KI/RSM, avec un pourcentage atomique de fer sur la surface d'acier égale à 91%.

Conclusion générale

Le système KI/RSM est adsorbé à la surface de l'acier API 5L par une adsorption physique.

Références bibliographiques

1. S. Umoren, M. Solomon, Synergistic corrosion inhibition effect of metal cations and mixtures of organic compounds: A Review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017. 5: p. 246-273.
2. L. Boucherit, M. Al-Noaimi, D. Daoud, T. Douadi, N. Chafai, S. Chafaa, Synthesis, characterization and the inhibition activity of 3-(4-cyanophenylazo)-2,4-pentanedione (L) on the corrosion of carbon steel, synergistic effect with other halide ions in 0.5 M H₂SO₄. *Journal of Molecular Structure*, 2019. 1177: p. 371-380.
3. V. S. Priya, A. A. Fathima Sabirneeza, S. Subhashini, Synergistic Effect of Halides Ions on the Corrosion Inhibition of *Abelmoschus esculentus* Seed Extract on Mild Steel in H₂SO₄. *Asian Journal of Chemistry*, 2013. 25: p. 7083-7087.
4. Dieter Landolt *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*, Presses polytechniques et universitaires romandes, 1997.
5. ROPITAL François, *Corrosion et dégradation des matériaux métalliques: Compréhension des phénomènes et applications dans l'industrie pétrolière et des procédés*, Éditions TECHNIP, 2009.
6. Chambre Syndicale de la Recherche et de la Production du Pétrole et du Gaz Naturel (France) ,*Protection cathodique*, Éditions TECHNIP, 1986.
7. Chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel, *Circuits eau de mer*, Éditions TECHNIP, 1993.
8. N. El Hamdani, R. Fdil, M. Tourabi, C. Jama, F. Bentiss, Alkaloids extract of *Retama monosperma* (L.) Boiss. seeds used as novel eco-friendly inhibitor for carbon steel corrosion in 1M HCl solution: Electrochemical and surface studies. *Applied Surface Science*, 2015. 357: p. 1294-1305.

9. Y. Qiang, S. Zhang, B. Tan, S. Chen, Evaluation of Ginkgo leaf extract as an eco-friendly corrosion inhibitor of X70 steel in HCl solution. *Corrosion Science*, 2018. 133: p. 6-16.
10. S. Jeyaprabha, S. Muralidharan, 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.
11. S. Umoren, M. M. Solomon, U. M. Eduok, I. B. Obot, A. U. Israel, Inhibition of mild steel corrosion in H₂SO₄ solution by coconut coir dust extract obtained from different solvent systems and synergistic effect of iodide ions: Ethanol and acetone extracts. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014. 2: p. 1048-1060.
12. A. Bard, R. Faulkner, *Électrochimie, Principes, méthodes et applications*. Masson: Paris, 1983.
13. 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.
14. D. Schweinsberg, V. Ashworth, The inhibition of the corrosion of pure iron in 0.5 M sulphuric acid by n-alkyl quaternary ammonium iodides. *Corrosion Science*, 1988. 28: p. 539-545.
15. G. Banerjee, S. Malhotra, Contribution to adsorption of aromatic amines on mild steel surface from HCl solutions by impedance, UV, and Raman spectroscopy. *Corrosion*, 1992. 48: p. 10-15.

الملخص:

يهدف عمل هذه المذكرة إلى دراسة تأثير التضافر بين أيونات اليود (I) و مركب طبيعي هو : راتنج الفلفل البيروفي (RSM) كمثبط تآكل الفولاذ $API5L X70$ في حمض كلور الماء HCl باستخدام تقنيات مختلفة: منحنيات الاستقطاب، مطياف الممانعة الكهروكيميائية (EIS) ومجهر المسح لإلكتروني MEB والمزود بمحلل عنصري EDX . تم اختيار هذا المثبط لأنه يتميز بـ: انعدام السمية، قابلية التحلل الحيوي، رخيص الثمن، متوفر بسهولة من مصادر متجددة. إدمصاص المثبط أو النظام أيون اليود /مثبط على سطح الفولاذ $API5L X70$ في وسط حمض كلور الماء يتبع إدمصاص لانغموير. بيانات منحنيات الاستقطاب تشير إلى أن المثبط أو النظام أيون اليود /مثبط يعمل كمثبط من النوع المختلط في وسط حمض كلور الماء. نتائج مطياف الممانعة الكهروكيميائية (EIS) تظهر أن كفاءة المثبط تزداد مع إضافة أيونات اليود بشكل كبير تصل إلى 95% في وسط حمض كلور الماء. اظهر لنا مجهر المسح لإلكتروني MEB كفاءة تثبيط ممتازة للنظام أيون اليود /مثبط على سطح الفولاذ $API5L X70$ ، والذي يؤكد النتائج التي تم الحصول عليها بواسطة التقنيات الكهروكيميائية.

الكلمات المفتاحية: مثبط بيئي للتآكل، التضافر، أيونات اليود، الفولاذ، مطياف الممانعة الكهروكيميائية، منحنيات الاستقطاب، مجهر المسح لإلكتروني، حمض كلور الماء

Résumé:

Le travail de cet mémoire a pour but d'étudier l'effet de la synergie entre les ions iodures (I) et un composé naturel (résine de Schinus Molle (RSM)) proposée comme un inhibiteur de corrosion de l'acier $API 5L X70$ en milieu acide HCl en utilisant différentes techniques : la polarisation potentiodynamique, spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l' EDX . Cet inhibiteur à été choisi car il est caractérisé par : non toxicité, biodégradabilité, pas cher, facilement disponible à partir des sources renouvelables. L'adsorption de l'inhibiteur RSM ou KI/RSM sur la surface de l'acier $API 5L X70$ en milieu acide chlorhydrique suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les données de polarisation potentiodynamique indiquent que RSM ou KI/RSM agissent comme un inhibiteur de type mixte en milieu HCl . Les résultats de SIE montrent que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'addition d'ions iodures de manière significative et atteint 95% en milieu 0,5M HCl . L'examen de la surface de l'acier par le MEB nous a permis de visualiser l'excellente efficacité inhibitrice du système KI/RSM , ce qui confirme les résultats obtenus par les techniques électrochimiques.

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