



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 :

Djebloun Saber

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

Inhibition de la corrosion de l'acier au carbone par l'utilisation des halogènes

Jury :

Titre	BEGAR Abdelhakim	MCB	Université de Biskra	Président
Titre	DJELLAB Mounir	MCB	Université de Biskra	Rapporteur
Titre	BENZINE Haroune Rachid	MCB	Université de Biskra	Examineur

Année universitaire : 2019 - 2020

REMERCIEMENTS

Ce travail est l'aboutissement d'un dur labeur et de beaucoup de sacrifices; nos remerciements vont d'abord au Créateur de l'univers qui nous a doté d'intelligence, et nous a maintenu en santé pour mener à bien cette année d'étude. Je tiens aussi à adresser mes remerciements à ma famille, et plus précisément à tous qui m'ont toujours soutenus et poussés à continuer mes études. Ce présent travail a pu voir le jour grâce à leur soutien.

Je souhaite également remercier tous les professionnels et amis, qui ont bien voulu répondre à mes différentes questions sur le domaine dans le but de permettre la facilité de l'élaboration de ce travail.

LISTES DES FIGURES

Figure 1-1: Corrosion du fer en milieu acide	6
Figure 1-2: Solubilité de hydroxydes ferrique en fonction du PH	7
Figure 1-3 : Diagramme d'équilibre E-pH.....	9
Figure 1-4: Classement des inhibiteurs de corrosion	13
Figure 2-1: Exemple de diagramme de Nyquist de l'impédance d'un circuit électrique équivalent simple de l'interface électrode/solution	18
Figure 3-1: Diagrammes de SIE 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) Nyquist, (b) Bode et (c) angle de phase.	25
Figure 3-2: 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.	27

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2-1 : Composition chimique de l'acier API 5L-X70 en % massique.....	19
Tableau 3-1 : 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.	26
Tableau 3-2: 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.....	28

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : Synthèse bibliographique	4
1.1 Introduction	5
1.2 Réactions d'oxydo-réduction des métaux en milieu acide	5
1.3 Les agents oxydants de la corrosion humide	6
1.3.1 Le proton solvatés H ⁺	6
1.3.2 L'oxygène dissout O ₂	7
1.3.3 L'ion ferrique Fe ³⁺	8
1.4 Diagramme potentiel - pH de l'acier	8
1.5 Formes de la corrosion de l'acier	10
1.5.1 Corrosion généralisée ou uniforme	10
1.5.2 Corrosion localisée	10
1.6 La protection des aciers au carbone en milieu acide par les inhibiteurs.....	11
1.6.1 Définition d'un inhibiteur de corrosion.....	11
1.6.2 Domaines d'utilisation	12
1.6.3 Classes d'inhibiteurs	12
1.7 Conclusion	13
Chapitre 2 : Technique d'étude et conditions expérimentales	15
2.1 Techniques d'étude.....	16
2.1.1 Techniques électrochimiques	16

2.1.2	Analyse de la surface par MEB-EDX	18
2.2	Conditions expérimentales	19
2.2.1	Matériaux	19
2.2.2	Milieu électrolytique	20
2.2.3	Inhibiteur de corrosion	20
2.2.4	Techniques électrochimiques	20
Chapitre 3	: Résultats et discussion.....	23
3.1	Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu HCl par les ions iodures	24
3.1.1	La spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier API 5L X70 en milieu HCl contenant différentes concentrations de KI	24
3.1.2	La polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu contenant différentes concentrations de KI	26
Conclusion générale	29
Références bibliographiques	30

Introduction générale

Introduction générale

Les aciers au carbone sont les matériaux les plus communément utilisés pour la construction des tubulures de production et des pipelines dans l'industrie pétrolière. Le succès de l'utilisation des aciers au carbone dans cette industrie est imputé soit à la formation d'un film de produits de corrosion protecteur à la surface de l'acier en service, soit à la possibilité d'utilisation d'un panel d'inhibiteurs de corrosion organiques performants compatibles avec la nature des fluides véhiculés.

L'utilisation des polymères naturelles, d'extraits de feuilles ou de graines, en tant qu'inhibiteurs de corrosion verts bénéficie d'une forte préférence.

En termes de protection, les inhibiteurs constituent un moyen pratique et économique pour lutter contre la corrosion. Un inhibiteur est un composé chimique que l'on ajoute, en faible quantité au milieu afin de réduire au maximum la vitesse de corrosion des matériaux.

Les ions iodures (KI) a été sélectionnée pour la présente étude. Les ions iodures (KI) sont biodégradable et pas couteux.

Les travaux présentés dans ce mémoire portent sur l'étude de l'effet des ions iodures (KI) 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.
- Le troisième chapitre présente L'ensemble des résultats.

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

1.1 Introduction

Les aciers sont les alliages à base de fer les plus utilisés pour la construction des structures métalliques lesquelles sont souvent exposées aux milieux naturels agressifs. C'est en raison de leur faible coût, de leur force mécanique élevée et de leur disponibilité que les aciers sont privilégiés dans l'industrie. Toutefois, ils sont particulièrement vulnérables aux environnements variables (milieu aqueux, atmosphère, hautes températures), puisqu'ils offrent une faible résistance à la corrosion.

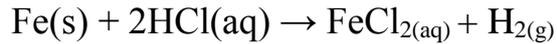
La corrosion est l'altération des métaux provoquée par l'action du milieu environnant et consiste plus précisément en un processus spontané d'interface de nature chimique ou électrochimique. Ces phénomènes d'altération engendrent une dégradation rapide des ouvrages métalliques. En conséquence, l'industrie subit des pertes économiques énormes pour le remplacement des pièces endommagées. Les coûts directs et indirects associés aux effets de la corrosion sont difficiles à évaluer. Ils incluent notamment ceux liés à l'augmentation de l'entretien des structures altérées et la perte de temps de production de certaines entreprises[1][2].

1.2 Réactions d'oxydo-réduction des métaux en milieu acide

A quelques exceptions près, la corrosion des métaux est 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[3].

Méta+ agent oxydant → métal oxydé + agent réducteur

Exemple : La corrosion du fer dans l'acide chlorhydrique (Figure 1.1) et due à la réaction suivante :



Equ 1.1

•

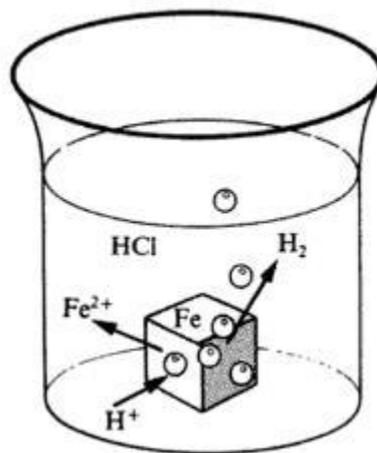


Figure 1-1: Corrosion du fer en milieu acide

1.3 Les agents oxydants de la corrosion humide

1.3.1 Le proton solvatés H⁺

L'agent oxydant est, dans ce cas, le proton solvaté, H⁺(aq) . Les produits de réaction sont l'ion ferreux (Fe²⁺_(aq)) et l'hydrogène gazeux H₂(g) .pour simplifier, on omet généralement les indices qui indiquent la phase.

- La réduction du proton H⁺(ou H₃O⁺) en milieu acide :



Equ 1.2

La corrosion se développe indéfiniment tant qu'elle n'est pas limitée par l'appauvrissement en protons aux pH élevés, ou par la saturation du milieu ou du voisinage de la surface, en ions Fe²⁺, qui entraînent la formation d'un dépôt

protecteur par précipitation d'hydroxyde ferreux aux pH basiques et limitent en général la corrosion (Figure 1.2).

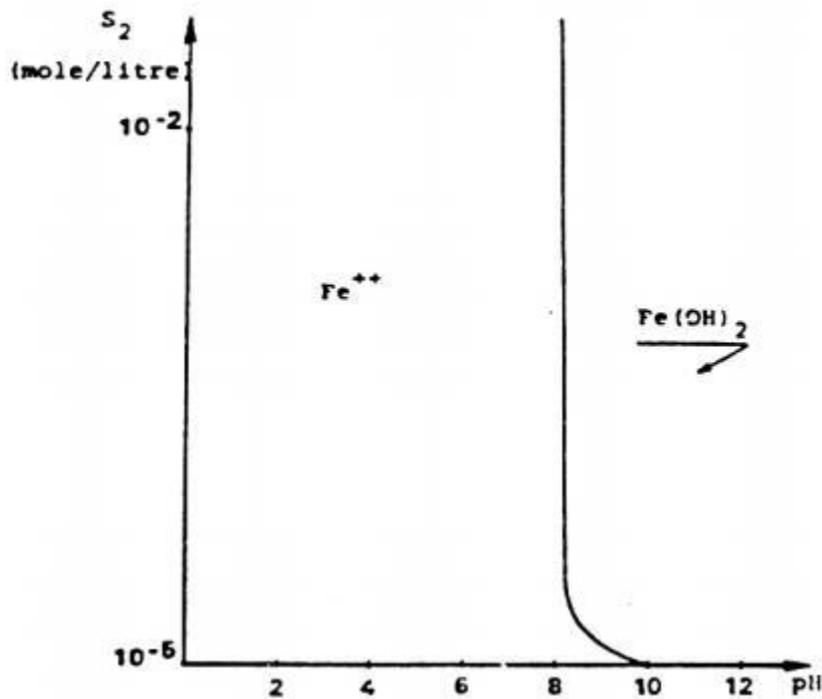


Figure 1-2: Solubilité de hydroxydes ferrique en fonction du PH

1.3.2 L'oxygène dissout O_2

Dans les solutions aqueuses aérées peu acides, neutres ou basiques, la réaction cathodique la plus importante sur le plan cinétique est la réduction de l'oxygène dissous :



Les ions Fe^{2+} formés suite à la réaction anodique sont alors susceptibles de réagir avec les ions OH^- pour former de l'hydroxyde ferreux $Fe(OH)_2$ (lorsque le produit de solubilité est atteint), qui peut ensuite conduire à la précipitation de l'hydroxyde ferrique $Fe(OH)_3$ selon :



Il est également possible de décrire l'oxydation des ions ferreux en ions ferriques par action de l'oxygène dissous, sous la forme ionique (si les produits de solubilité ne sont pas atteints) :



Comme le montrent la Figure 1.2, le composé $\text{Fe}(\text{OH})_3$ qui se forme alors est très peu soluble et les produits de corrosion peuvent s'accumuler à la surface des matériaux. A la suite de la formation de ces dépôts de produits de corrosion, les conditions locales sont considérablement modifiées et le mécanisme d'endommagement peut évoluer.

1.3.3 L'ion ferrique Fe^{3+}

L'ion ferrique (Fe^{3+}) est le responsable de la corrosion généralisée et la corrosion par piqûres des aciers au carbone, l'effet est plus mauvais avec l'acide chlorhydrique (présence des ions Cl^-)[4]. La corrosion a lieu lorsqu'il y a une précipitation des oxydes de fer avec une aération pendant la procédure de nettoyage à l'acide, qui produit des ions ferriques qui corrodent l'acier au carbone comme le montre l'équation (Equ 1.7).



1.4 Diagramme potentiel - pH de l'acier

La figure 1-4 montre le diagramme potentiel-pH du Fer.

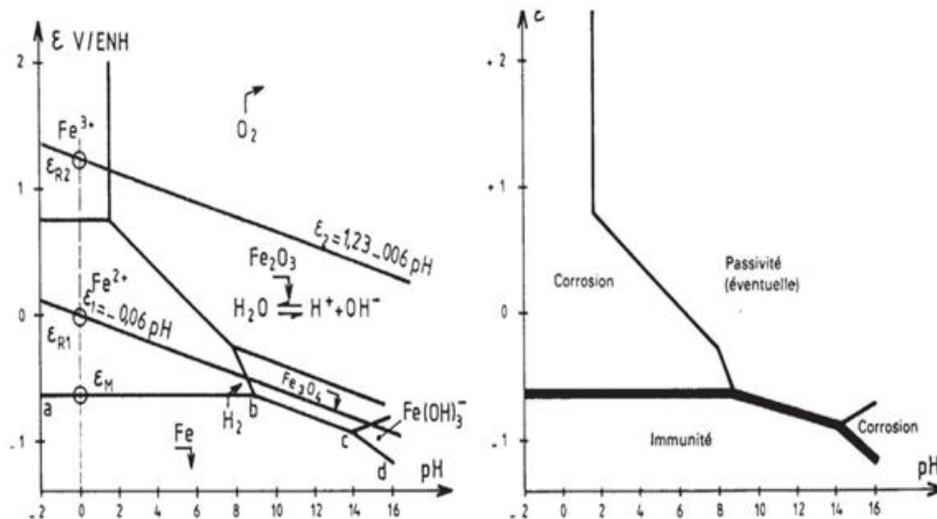


Figure 1-3 : Diagramme d'équilibre E-pH.

Considérons le cas du fer en équilibre avec ses oxydes dans l'eau pure : on peut ainsi tracer un diagramme potentiel-pH (voir figure I.5), en indiquant les zones de stabilité du fer (Fe), les zones de stabilité de l'ion Fe^{2+} , les zones de stabilité de l'ion Fe^{3+} et les zones de passivation. Il s'agit donc d'une sorte de « carte », les zones délimitées par des frontières indiquant les couples de valeurs (E/pH) pour lesquelles une espèce est stable. Ce diagramme peut être tracé pour tous les métaux. Sur le plan du diagramme potentiel-pH du fer, il apparaît trois domaines distincts :

- **Domaine d'immunité** thermodynamique, donc pas de corrosion. Le fer reste à l'état métallique (M), c'est le domaine de la protection cathodique ;
- **Domaine de corrosion** ou les formes d'oxydation du métal sont des Fe^{2+} , Fe^{3+} , $Fe(OH)_3$
- **Domaine de passivité** éventuelle ou les formes d'oxydation du métal sont des oxydes (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) qui peuvent être protecteurs.

1.5 Formes de la corrosion de l'acier

En tenant compte de la forme et des sites de l'attaque, les principaux types de corrosion sont regroupés en deux grandes familles : la corrosion généralisée et la corrosion localisée.

1.5.1 Corrosion généralisée ou uniforme

C'est le phénomène de corrosion le plus simple et le mieux connu. Il se traduit par une réaction chimique ou électrochimique 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. Dans le cas de processus de corrosion électrochimique, en toute zone de la surface, il y a alternance aléatoire entre sites anodiques et cathodiques. Pour la corrosion sèche, la phase gazeuse corrosive attaque uniformément la surface [5].

1.5.2 Corrosion localisée

La corrosion localisée est la forme la plus insidieuse. Elle survient sur une partie du métal qui représente un lieu spécifiquement anodique, clairement distingué, dont la surface est très faible devant le reste de la structure métallique qui constitue la zone cathodique. Elle diffère de la corrosion uniforme par la distinction claire des endroits anodiques et cathodiques. En pratique la corrosion localisée provient d'une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement et souvent elle pose beaucoup de problèmes.

1.6 La protection des aciers au carbone en milieu acide par les inhibiteurs

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux et des alliages. L'originalité provient de ce que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même (revêtement, choix du matériau intrinsèquement résistant à la corrosion), mais par l'intermédiaire du milieu corrosif. Il ne s'agit pas cependant de modifier la nature de ce milieu, mais d'ajouter la formulation inhibitrice (molécule isolée, mélange de molécules).

1.6.1 Définition d'un inhibiteur de corrosion

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui ajouté à faible concentration au milieu corrosif ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé en contact avec ce milieu. Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux. L'originalité vient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif.

Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur est une "substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité ; celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif" [6, 7].

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique. Celle retenue par la "National Association of Corrosion Engineers (NACE)" est la suivante : "un inhibiteur est *une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration* "

1.6.2 Domaines d'utilisation

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux des procédés industriels, eaux de chaudières, etc.) ;
- L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport, dans cette industrie, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations ;
- Les peintures où les inhibiteurs de corrosion sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.
- La protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe ;

1.6.3 Classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières [8]:

- La formulation des produits selon la nature des molécules de l'inhibiteur (inhibiteurs organiques ou minéraux),
- Les mécanismes d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes),
- Les mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption et/ou formation d'un film).

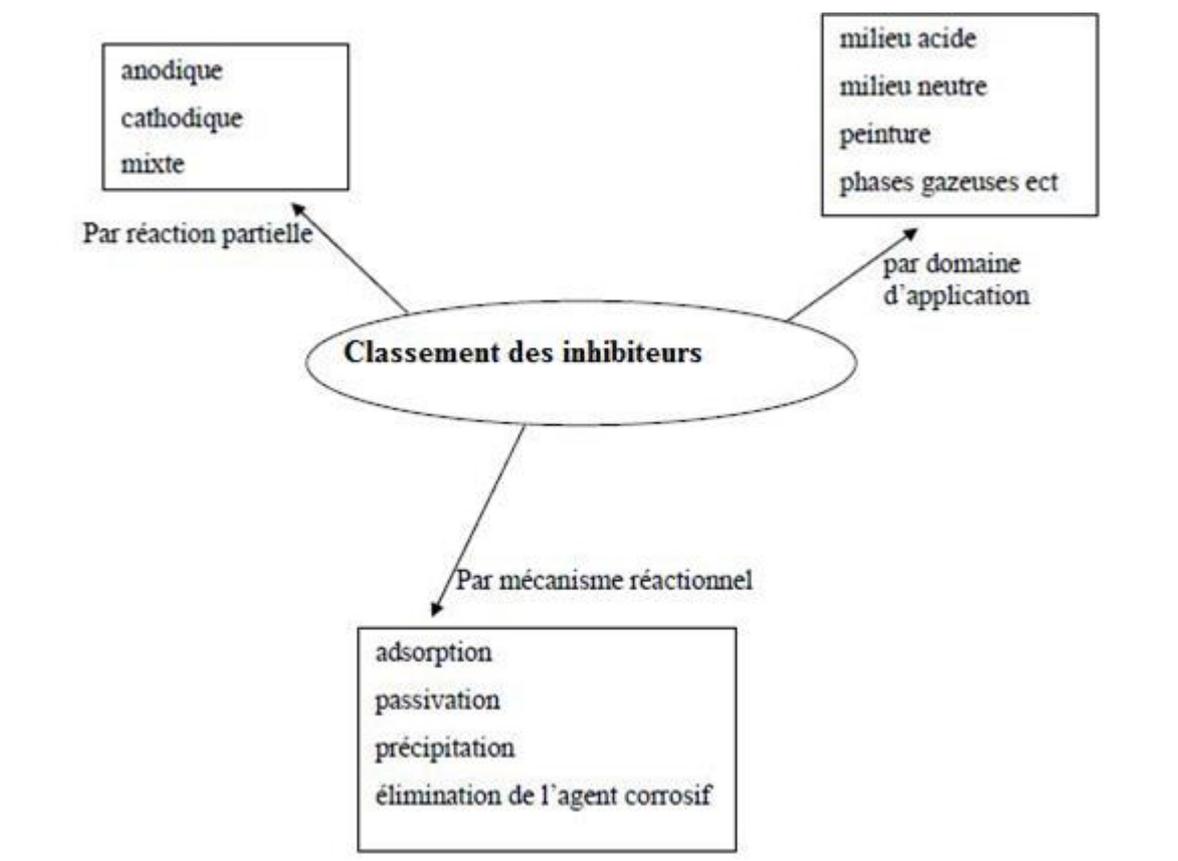


Figure 1-4: Classement des inhibiteurs de corrosion

1.7 Conclusion

Les aciers au carbone sont utilisés dans la fabrication des ouvrages pétroliers :

- Les équipements des puits pétroliers,
- Les équipements de surface,
- Les réseaux de collecte,
- Les lignes de transport.

L'acide chlorhydrique est une solution très corrosive, sont utilisés dans l'acidification des puits pétroliers. Contrairement aux aciers inoxydables, les aciers au carbone ne se caractérisent pas par un film passif d'oxyde de chrome se forme spontanément à l'air et protège de cette façon les matériaux en-dessous, à cause de l'absence de chrome comme élément d'alliage. L'acier au carbone doit donc être protégé afin d'éviter la corrosion.

Les inhibiteurs de corrosion sont des composés chimiques qui, ajoutés à faible concentration au milieu corrosif, ralentissent ou stoppent le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu. Ils présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre. Malheureusement, un certain nombre d'inhibiteurs actuellement utilisés sont toxiques. Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité. On peut diviser les inhibiteurs organiques en deux classes :

- Les inhibiteurs organiques naturels.
- Les inhibiteurs organiques synthétiques (la plupart sont non biodégradables et coûteux)

On va donc falloir s'orienter vers les inhibiteurs organiques naturels. Une lecture attentive de la littérature montre clairement que les polymères naturels sont le meilleur choix pour la protection des aciers au carbone en milieu acide.

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 l'inhibition de corrosion par l'utilisation des ions iodures(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 l'inhibition de corrosion par l'utilisation des ions iodures, deux types de méthode ont été retenus:

- Les méthodes électrochimiques permettent tout d'abord de tester le système les ions iodures (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[9]:

- 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 EEQ. 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 [2].

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

➤ 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).

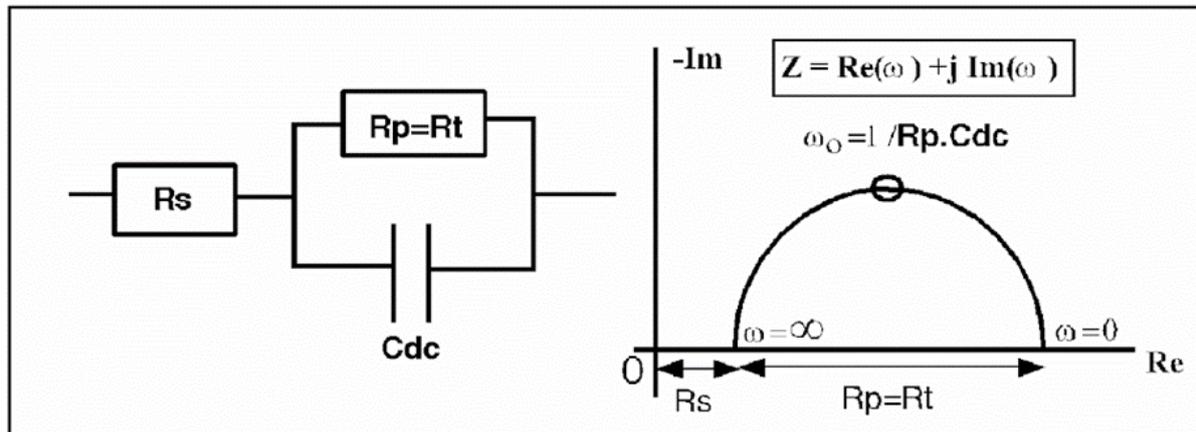


Figure 2-1: Exemple de diagramme de Nyquist de l'impédance d'un circuit électrique équivalent simple de l'interface électrode/solution

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[10].

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 760 est désigné par sa limite élastique (70).

- API 5L signifie : pipeline.
- 70 signifie : le grade de l'acier. Les autres grades sont, par exemple, A, B, X60, X42.
- Le chiffre 70 signifie : 70000 psi, c'est la limite élastique de l'acier en psi « pound per square inch » (livre par pouce carré).

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

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

Les électrodes de travail (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 les ions iodures comme inhibiteur pour minimiser la vitesse de corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique (HCl).

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 70), 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 30 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 2.1).

$$\eta_{SIE} \% = \frac{R_t - \acute{R}_t}{R_t} \times 100 \quad \text{Equ 2.1}$$

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

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 2.2).

$$\eta_{\text{pol}} \% = \frac{I_{\text{corr}} - I_{\text{corr}}^{(\text{inh})}}{I_{\text{corr}}} \times 100 \quad \text{Equ2.2}$$

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.

Chapitre 3 : Résultats et discussion

Cette partie consiste à étudier l'effet de l'inhibition de corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu acide 0,5M HCl par l'utilisation des ions iodures, 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 des ions iodures sur la surface de l'acier.

3.1 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.

3.1.1 La spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier API 5L X70 en milieu HCl contenant différentes concentrations de KI

La figure 3-1 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 3-1.

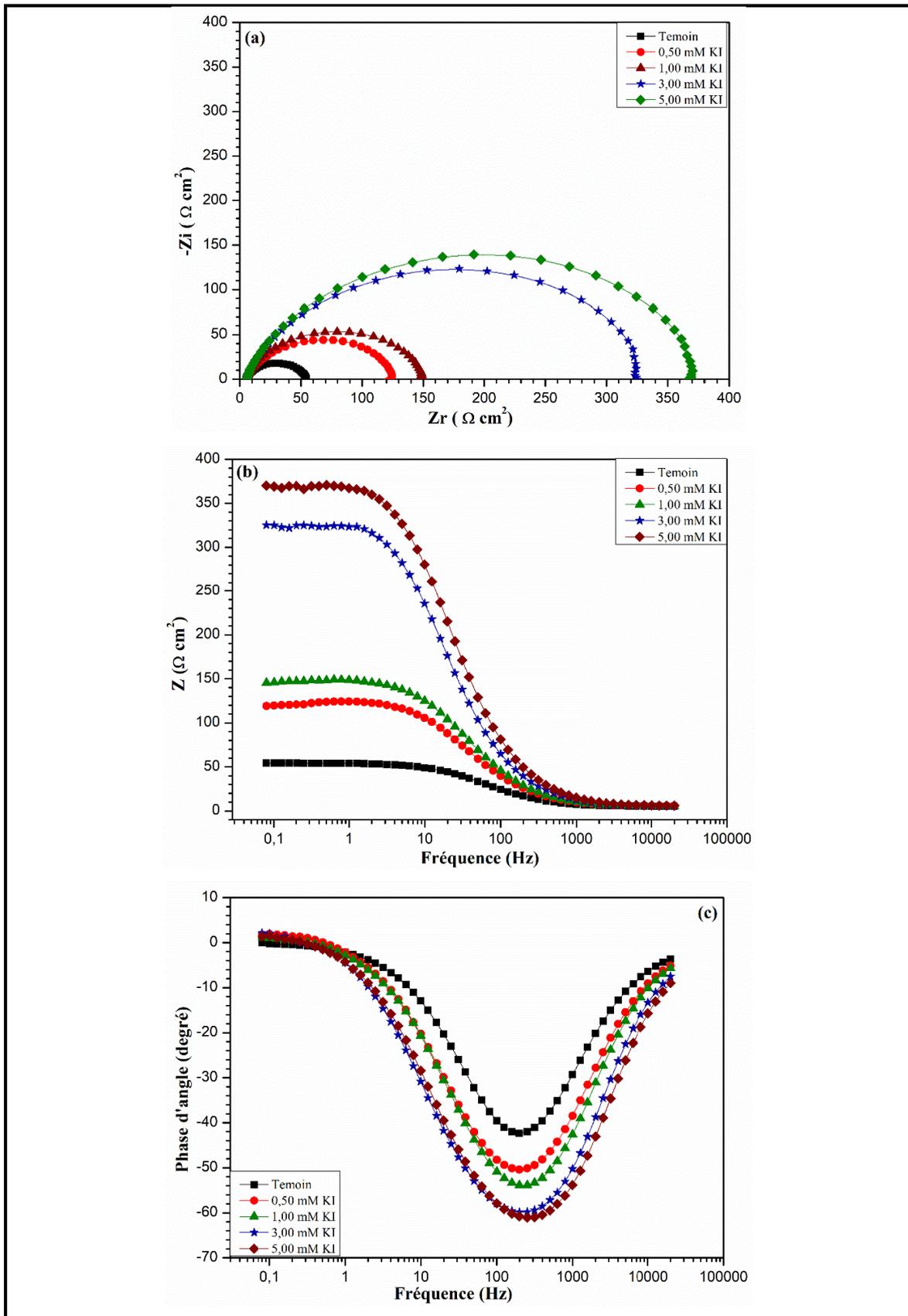


Figure 3-1: Diagrammes de SIE de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl sans et avec l'addition de différentes concentrations de KI à 20°C (a) Nyquist, (b) Bode et (c) angle de phase.

Tableau 3-1 : 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_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	Y_0 ($\mu\Omega \text{ S}^n \text{ cm}^{-2}$)	n	R_t ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_{dl} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	$\eta_{EIS}\%$
Témoin	5,17	227,50	0,80	49,46	75,93	/
0,50 mM	5,62	131,40	0,80	119,20	52,91	59
1,00 mM	5,38	104,70	0,82	144,20	42,16	66
3,00 mM	5,20	76,51	0,82	325,60	34,93	85
5,00 mM	5,45	56,38	0,83	360,00	25,73	86

La figure 3-1(a) 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 $49,46 \Omega \text{ cm}^2$ à $360 \Omega \text{ cm}^2$ et la capacité de la double couche C_{dl} a diminué de $75,93 \mu\text{F cm}^{-2}$ à $25,27 \mu\text{F cm}^{-2}$ (Tableau 3-1). Les Figures 3-1(b) et (c) montrent que la valeur absolue de l'impédance $|Z|$ et l'angle de déphasage augmentent avec l'augmentation de la concentration de KI. Ces résultats montrent que l'augmentation de l'efficacité inhibitrice de l'acier API 5L X70 est attribuée à l'adsorption de KI à la surface de l'acier API 5L X70 avec des quantités croissantes [11, 12]. Il convient de noter que lorsque la concentration de KI est supérieur 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.

3.1.2 La polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu contenant différentes concentrations de KI

La figure 3-2 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 3-2. 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.

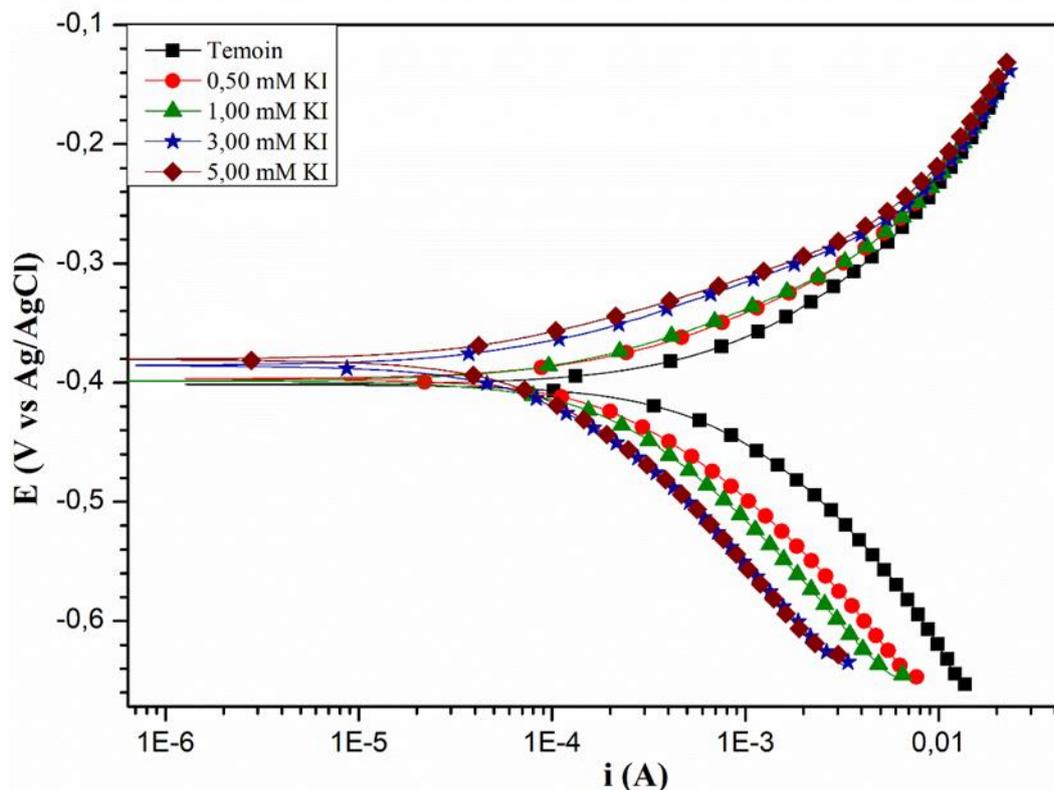


Figure 3-2: Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl en absence et en présence de différentes concentrations de KI à 20 °C.

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[13, 14].

Tableau 3-2: 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} (mV)	I_{corr} (μA)	$-b_c$ (mV dec ⁻¹)	b_a (mV dec ⁻¹)	η_{pol} %
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.

Conclusion générale

Le but principal de ce mémoire était d'étudier l'inhibition de corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl par l'utilisation des ions iodures (I). Pour cela, l'efficacité inhibitrice de KI, a été déterminées principalement par des mesures électrochimiques. Cet inhibiteur a été choisi car il est caractérisé par : non toxicité, biodégradabilité, pas cher.

Les résultats de SIE ont montré que l'efficacité inhibitrice augmente en milieu 0,5M HCl avec l'addition des ions iodures, et cette dernière atteint une valeur maximale de 85% pour une concentration de KI égale à 3 mM.

Les résultats de la polarisation potentiodynamique ont montré que, les valeurs de i_{ba} et i_{bc} ne sont pas changées en présence de KI 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 les ions iodures agit comme un inhibiteur mixte en milieu HCl.

Références bibliographiques

1. François, R., *Corrosion et dégradation des matériaux métalliques: Compréhension des phénomènes et applications dans l'industrie pétrolière et des procédés*. 2009: Éd. Technip.
2. Landolt, D., *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*. 1997: Presses polytechniques et universitaires romandes.
3. BENTRAH, H. and A. CHALA, *Corrosion des ouvrages pétroliers: Utilisation de la gomme arabique comme inhibiteur environnemental pour l'acier API 5L X42*. 2015, Université de Biskra.
4. Dabosi, F., *Corrosion localisée*. 2012: EDP Sciences.
5. Normand, B., *Prévention et lutte contre la corrosion: une approche scientifique et technique*. 2004: Presses polytechniques et universitaires romandes.
6. DJELLAB, M. and A. CHALA, *Corrosion des installations pétrolières: Effet de la synergie des ions iodures et des inhibiteurs naturels sur la protection contre la corrosion de l'acier API 5L X70 en milieux acides*. 2019, Université Mohamed Khider-Biskra.
7. Landolt, D., *CORROSION AND SURFACE CHEMISTRY OF METALS*. 2007.
8. Davis, J.R., *Corrosion: Understanding the Basics*. 2000: ASM International.
9. Kelly, R.G., et al., *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*. 2002: CRC Press.
10. Reimer, L., *Scanning Electron Microscopy_ Physics of Image Formation and Microanalysis*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998.
11. Wang, X., H. Yang, and F. Wang, *Inhibition performance of a gemini surfactant and its co-adsorption effect with halides on mild steel in 0.25M H₂SO₄ solution*. *Corrosion Science*, 2012. **55**: p. 145-152.
12. Priya, V.S., A.A. Fathima Sabirneeza, and S. Subhashini, *Synergistic Effect of Halides Ions on the Corrosion Inhibition of *Abelmoschus esculentus* Seed Extract on Mild Steel in H₂SO₄*. *Asian Journal of Chemistry*, 2013. **25**(13): p. 7083-7087.
13. Jeyaprabha, C., S. Sathiyarayanan, and G. Venkatachari, *Influence of halide ions on the adsorption of diphenylamine on iron in 0.5M H₂SO₄ solutions*. *Electrochimica Acta*, 2006. **51**(19): p. 4080-4088.
14. Li, X., et al., *The synergistic inhibition of the cold rolled steel Corrosion in 0.5 M sulfuric acid by the mixture of OP and bromide ion*. *Materials Letters*, 2007. **61**(13): p. 2723-2727.

الملخص:

يهدف عمل هذه الذكرة الى دراسة تأثير أيونات اليود (-I) كمثبط للتآكل لصلب API 5L X70 في وسط حمض كلور الماء باستخدام تقنيات مختلفة: منحنيات الاستقطاب (PDP) ، مطيافية الممانعة الكهروكيميائية (EIS). تم اختيار هذا المثبط لأنه يتميز ب: عدم السمية، التحلل البيولوجي، غير مكلفة، متاح بسهولة. تشير بيانات منحنيات الاستقطاب إلى أن KI يعمل كمثبط من النوع المختلط في وسط HCl. تظهر نتائج SIE أن الكفاءة المثبطة تزداد مع إضافة أيونات اليود بشكل ملحوظ وتصل إلى 85 % في وسط 0.5 HCl

الكلمات المفتاحية:

مثبط بيئي للتآكل، أيونات اليود، الفولاذ، مطياف الممانعة الكهروكيميائية، منحنيات الاستقطاب، حمض

Résumé:

Le travail de ce mémoire a pour but d'étudier l'effet des ions iodures (I-) 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). Cet inhibiteur a été choisi car il est caractérisé par : non toxicité, biodégradabilité, pas cher, facilement disponible. Les données de polarisation potentiodynamique indiquent que KI agit 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 85% en milieu 0,5M HCl.

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