

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Khider- Biskra

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département : Génie mécanique

Ref :.....



جامعة محمد خيضر بسكرة

كلية العلوم و التكنولوجيا

قسم: الهندسة الميكانيكية

المرجع:.....

Thèse présentée en vue de l'obtention
Du diplôme de
: Génie Mécanique
Option : T.D.H

Etude de l'efficacité de la Gomme Arabique comme inhibiteur de corrosion pour l'acier N80 (tubing)

Présentée par :

Barkat Choayb

Soutenue publiquement le :

Devant le jury composé de :

Dr. Abdelkrim MERZOUGUI	MCA	Président	Université de Biskra
Dr. Hamza BENTRAH	MCB	Rapporteur	Université de Biskra
M. Mounir Djellab	MAA	Examineur	Université de Biskra

REMERCIEMENTS

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

*Tous le respect et les mots de remercies à notre encadreur **D.r Hamza Bentrah**, pour ses aides, ses conseils directifs, et son suivi durant la réalisation de cette étude.*

*Nous remercions vivement le président de jury **D.r MERZOUGUI Abdelkrim** et l'examineur, **M. Mounir Djellab** qui ont bien accepté de juger notre travail.*

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

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

Merci

LISTES DES FIGURES

Figure 1.1	Diagramme de stabilité du fer dans l'eau.....	07
Figure 1.2	Procédure de l'acidification.....	08
Figure 1.3	Corrosion chimique.....	09
Figure 1.4	Corrosion bactérienne.....	10
Figure 1.5	Corrosion électrochimique.....	11
Figure 1.6	Métal au contact d'un milieu agressif.....	11
Figure 1.7	Schéma Mode d'absorption action filmante.....	17
Figure 1.8	Isotherme d'adsorption de Langmuir d'un inhibiteur organique (2mercaptobenzimidazole) en milieu acide chlorhydrique et sulfurique	18
Figure 2.1	Photographie du dispositif de mesures électrochimiques.....	26
Figure 2.2	Microscope optique HUND T100-WETZLAR.....	27
Figure 2.3	Diffractomètre Panalytical X'Pert (D8 ADVANCE) BRUKER.....	28
Figure 2.4	DRX d'une poudre (en haut) et l'hématite référence (en bas)	29
Figure 3.1	Courbes de polarisation de l'acier N80 en milieu HCl 1M à 30°C, (a) courbe Linéaire, (b) courbe logarithmique.....	32
Figure 3.2	Photo macroscopique des échantillons immergés pendant 91 heures en Solution HCl 1M à 30 °C.	33
Figure 3.3	La morphologie de produit de corrosion de l'acier N80 par le microscope HCl 1M (91 heures).	34
Figure 3.4	La morphologie de la corrosion par piqûre par le microscope optique (x 100) De l'acier N80 après le teste d'immersion 91 heures en milieu HCl 1M à 30	

	C°.....	35
Figure 3.5	Courbes de polarisation linéaire (a) et logarithmique (b) de l'acier N80 en Milieu HCl 1M à 30°C, en absence et en présence de différentes Concentrations de GA.	37
Figure 3.6	Vitesse de corrosion de l'acier N80 en milieu HCl 1M aux différentes Concentrations.....	39
Figure 3.7	Photographie par le microscope optique présente l'efficacité de GA après le Teste d'immersion. (a) milieu HCl 5% sans GA (96 heures), (b) milieu HCl Avec GA (91 heures)	40
Figure 3.8	Isotherme d'adsorption de Langmuir de la GA à la surface d'acier N80 en Milieu HCl 1M à 30°C (obtenue par la méthode de polarisation).....	41
Figure 3.9	Isotherme d'adsorption de Langmuir de la GA à la surface d'acier N80 en milieu HCl 1M à 30°C (obtenue par la méthode de polarisation).....	42

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1- 1	Nuance et caractéristiques mécaniques des tubes tubing (Spécifications)....	05
Tableau 1- 2	Nuance et caractéristiques mécaniques des tubes tubing (Contraste).....	05
Tableau 2- 1	Composition chimique de l'acier N80 en % massique	24
Tableau 3-1	Les valeurs des paramètres électrochimiques de l'acier N80 en milieu HCl 1M à 30 C°	31
Tableau 3-2	Paramètres de polarisation potentiodynamique de l'acier N80 en milieu HCl 1M contenant différentes concentrations de GA à 30°C.....	38
Tableau 3-3	Paramètres de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de la GA à la surface D'acier N80 en milieu HCl 1M à 30 °C	43

LISTE DES ABREVIATIONS

GA : Gomme Arabique

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

E : Le potentiel électrode/solution

E_{corr} : Potentiel de corrosion

i : Densité de courant

i_0 : Densité de courant d'échange

I_{corr} : Densité de courant de corrosion (vitesse de corrosion)

$I_{corr(inh)}$: Densité du courant de corrosion en présence d'inhibiteur (Gomme Arabique)

b_a : Coefficient de Tafel anodique

b_c : Coefficient de Tafel cathodique

K : Constant d'équilibre d'adsorption

N : le nombre d'oxydation

ρ : la masse volumique

F : le nombre de Faraday

M : la masse molaire

Table des matières

Introduction générale :	1
1 Chapitre 1: Synthèse bibliographique	3
1.1 Introduction	4
1.2 Nuance et caractéristiques mécaniques des tubes tubing	5
1.3 Utilisation de l'acide HCl dans l'industrie pétrolière	6
1.4 La corrosion des aciers au carbone	6
1.4.1 Réactions de corrosion	6
1.4.2 Courbe potentiel-pH de l'acier :	7
1.4.3 Procédure de l'acidification des puits de pétrole	8
1.4.4 Type de corrosion de tubing N80	8
1.4.4.1 Corrosion chimique	9
1.4.4.2 Corrosion biochimique	9
1.4.4.3 Corrosion électrochimique	10
1.5 La protection des aciers au carbone en milieu acide chlorhydrique par les inhibiteurs de corrosion	11
1.5.1 Propriétés essentielles d'un inhibiteur de corrosion	11
1.5.2 Les classes d'inhibiteurs	12
1.5.3 Les inhibiteurs cathodiques, anodiques et mixtes	14
1.5.4 Les inhibiteurs organiques en milieu acide HCl	15
1.5.4.1 Mécanisme d'inhibition	15
1.5.4.2 Modes d'adsorption	16
1.5.5 L'effet inhibitrice de la Gomme Arabique pour l'acier en milieu HCl	18
1.6 Conclusion	19
2 Chapitre 2: Technique d'étude et conditions expérimentales	20

2.1.1.	Les méthodes d'immersion	22
2.1.	Conditions expérimentales	23
2.1.1.	Les électrodes de travail	23
2.1.1.1.	Nomenclature.....	23
2.1.1.	Milieu électrolytique.....	25
2.1.1.	L'inhibiteur de corrosion : la Gomme Arabique (GA).....	25
2.1.1.	Mesures électrochimiques	25
2.1.1.1.	Les courbes intensité-potentiel (courbes de polarisation)	26
2.1.1.	Test d'immersion (perte de masse).....	27
2.1.1.	Microscopie optique	27
2.1.1.	La diffraction des rayons X	28
3	Chapitre 3 : Résultats et discussion.....	30
3.1	Partie 1 : Etude de la cinétique de corrosion de l'acier N80 en milieu HCl 1M.	31
3.1.1	Caractérisation de la corrosion de l'acier N80 en milieu HCl 1M.....	31
3.1.1.1	Essais électrochimiques de l'acier N80	31
3.1.1.2	Analyse de la surface de l'acier N80 en milieu HCl 1M	33
3.2	Partie 2 : Evaluation d'un traitement inhibiteur contre la corrosion dans différent milieux	36
3.2.1	Caractérisation de l'action inhibitrice de GA	36
3.2.1.1	Influence de concentration de GA	36
3.2.1.2	Isotherme d'adsorption et l'énergie libre standard d'adsorption	41
3.2.1.3	Explication de l'inhibition de GA.....	43
4	Conclusion générale	45
5	Références bibliographiques :	47

Introduction générale :

La corrosion touche tous les domaines de l'économie, de circuit intégré au pont en béton armé. On évalue le coût de la corrosion à 4% environ du produit national brut [1]. Ces chiffres prennent en compte :

- Les pertes directes ; remplacement des matériaux corrodés et des équipements dégradés par la corrosion ;
- Les pertes indirectes ; réparations, pertes de production ;
- Les mesures de protection ; utilisation de matériaux plus chers résistant à la corrosion, de revêtements et de protection cathodique ;
- Les mesures de prévention ; surdimensionnement des structures porteuses, inspections, entretiens.

L'étude concerne le coût de la corrosion aux Etats-Unis ; elle révèle que le totale du coût directe de la corrosion atteint 279 milliards de dollars par an, ce qui représente 3,2 % de produit intérieur brut des USA. L'étude montre notamment le coût de la corrosion par secteur économique

Chaque année, l'industrie pétrolière mondiale consacre plus de 150 milliards de dollars pour lutter contre la corrosion. Selon le département d'État aux transports des Etats-Unis, les pétroliers américains auraient à eux seuls dépensé en 2001 plus de 5 milliards de dollars pour lutter contre la corrosion de leurs installations [2].

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. Gomme Arabique (GA) a été sélectionnée pour la présente étude. La plante est facilement biodégradable ; facilement accessible à partir des sources renouvelables. GA est principalement utilisée dans l'industrie alimentaire en tant que stabilisant.

Les travaux présentés dans cette thèse portent sur l'étude de l'efficacité inhibitrice de la Gomme Arabique sur l'acier de tubing N80 en milieux acides (acide chlorhydrique) par les analyses de surface et les méthodes électrochimiques. Ainsi, le but est tout d'abord de mieux comprendre le mécanisme de corrosion de l'acier N80 en milieux acides, pour ensuite évaluer les propriétés inhibitrices de l'inhibiteur. La structure de ce mémoire traduit cette démarche

Introduction générale

Le chapitre 1 : La première partie est consacrée à la synthèse bibliographique sur le mécanisme de corrosion des aciers au carbone.

Le chapitre 1 : La deuxième partie est consacrée à la synthèse bibliographique sur les propriétés inhibitrices des inhibiteurs organiques

Le chapitre 2 : expose succinctement l'ensemble des techniques expérimentales employées dans le cadre de cette étude ainsi que les conditions expérimentales adoptées.

L'ensemble des résultats est regroupé en deux parties dans le chapitre 3 :

Le chapitre 3 : La première partie est relative à l'étude de la corrosion de l'acier N80 en milieu acide HCl 1M. Pour cela, une série d'essais électrochimiques et des analyses de surface ont été réalisées. A partir des résultats électrochimiques, la vitesse de corrosion a été déterminée. Puis,

Le chapitre 3 : La deuxième partie est consacrée à l'optimisation des concentrations de GA pour lutter contre la corrosion en milieu acide HCl.

Chapitre 1: Synthèse bibliographique

1.1 Introduction

Cela fait à peine plus d'un siècle que le premier traitement à l'acide a eu lieu sur un puits, plus précisément en 1895.

A l'initiative de *H. Frash* et *J.W. Van Dyke*, deux brevets furent pris : *Increasing the Flow of Oil Wells*, 1896. Ils pensaient en effet que l'acide pouvait agrandir les pores des réservoirs et améliorer leur communication par dissolution d'une certaine quantité de roche. Il s'agissait, précisons-le, de formations carbonatées [3]. Malheureusement, ils s'aperçurent que le tubage des puits était sévèrement rongé par l'acide. Pour cette raison, cette technique ne fut réellement exploitée qu'à partir des années trente, lorsque les deux compagnies américaines *Pure Oil* et *Dow* déposèrent deux brevets couvrant l'injection de HCl avec un inhibiteur, notamment l'acide arsénieux, qui permettait de stimuler un puits en évitant sa corrosion [4]. Les chromates sont utilisés aussi comme un puissant inhibiteur de corrosion pour les aciers en milieu acide [5, 6].

La procédure classique d'un traitement acide d'un puits en milieux carbonatés se déroule en quatre étapes :

- a) Le « pickling » consiste à faire un nettoyage doux de l'équipement d'injection, (le tubage de production, « coiled tubing » et la tige de forage) généralement dans un bain d'acide chlorhydrique à 5% et d'agents anticorrosion, ou d'acide faible.

La figure 1-1 [7] illustre le phénomène de précipitation « scale » et la figure 1-2 [8] illustre la nature de « scale ».

- b) Le « preflush » sert à nettoyer les dépôts à la surface du puits en injectant de l'acide chlorhydrique à 3-5% accompagné de solvant aromatique.
- c) La stimulation acide proprement dite nécessite entre 0,1 et 4 m³ d'acide par mètre de puits traité. On utilise en général, de l'acide chlorhydrique à 15%. On peut utiliser de l'acide à 28% uniquement pour des roches très perméables.
- d) L'« overflush » a pour but d'éloigner l'acide des perforations. Pour cela, on utilise généralement de l'eau. Dans le cas de puits de gaz on peut également utiliser de l'azote.

L'acide arsénieux, les chromates et les autres inhibiteurs minéraux comme les nitrites, sont cancérigènes et toxiques [9]. En conséquent, ils ont des effets environnementaux et humains dévastateurs.

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

Les travaux présentés dans ce mémoire portent sur l'évaluation d'un inhibiteur de corrosion n'a aucun impact négatif sur l'environnement et la santé humaine et en plus doit être efficace.

1.2 Nuance et caractéristiques mécaniques des tubes tubing

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

Spécifications

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

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

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

Contraste

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

Tableau 1. 2 : Nuance et caractéristiques mécaniques des tubes tubing (Contraste)

Notre société est un fournisseur de tube en acier pour cuvelage avec une gamme d'épaisseur de paroi de 5,12 à 16,13 et une gamme de diamètre externe de 114,3 à 508mm. Ce tube de cuvelage en acier est fait d'un acier de nuance N80, ayant une grande résistance à la pression. Aussi, il peut être utilisé durant le processus de forage de puits de pétrole et peut supporter la paroi d'un puits après l'achèvement de celui-ci, afin d'assurer une opération normale dans tout

le puits. Le filetage de notre produits et ses raccords sont spécialement traités, avec une surface lisse sans défauts qui pourraient influencer la résistance et l'herméticité de la connexion.

En tant que producteur et fournisseur spécialiste de tube en acier N80 en Chine, nous fournissons également le tubage en acier pour pétrole J55, le tubage pétrole et gaz P110, le tuyau d'acier sans soudure pour chaudière, etc. [10]

1.3 Utilisation de l'acide HCl dans l'industrie pétrolière

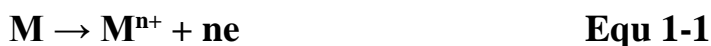
En ce qui concerne le traitement des roches réservoir, l'acide chlorhydrique (HCl) ne réagit qu'avec les carbonates ou les dolomites. Dans le cas de ces réservoirs, il est utilisé généralement à des concentrations de 15% pour des traitements matriciels ou 28% pour des fracturations à l'acide. L'acide chlorhydrique se caractérise par une très bonne vitesse de réaction avec le calcaire et les produits de réaction ne précipitent pas.

1.4 La corrosion des aciers au carbone

1.4.1 Réactions de corrosion

En générale, on peut résumer les réactions de corrosion d'un métal (M) comme suit :

Le métal perd des électrons, c'est la réaction d'oxydation.



Où n et M^{n+} sont le nombre de charges et l'ion métallique respectivement.

La réaction de réduction dépend du milieu. On peut distinguer deux cas :

- Milieu acide

Sans O₂ dissout :



Avec O₂ dissout :



- Milieu neutre ou basique

Avec O₂ dissout :



1.4.2 Courbe potentiel-pH de l'acier :

Le professeur Pourbaix à établi pour nombreux métaux des diagrammes basés sur les tentions d'équilibre des réactions électrochimiques en fonction du pH de la solution.

Ces diagramme indiquent les limites thermodynamiques de stabilité du métal considéré par rapport à ses ions dans le milieu et aux produits de réaction, en fonction du pH et de la tension.

Ces diagrammes, sont établis généralement à 25°C.

Dans le cas du fer, il apparaît trois domaines distincts (Figure 1.1)

- Immunité (Fe).
- Corrosion (Fe^{2+} et Fe^{3+})
- Passivation (Fe_2O_3 et Fe_3O_4)

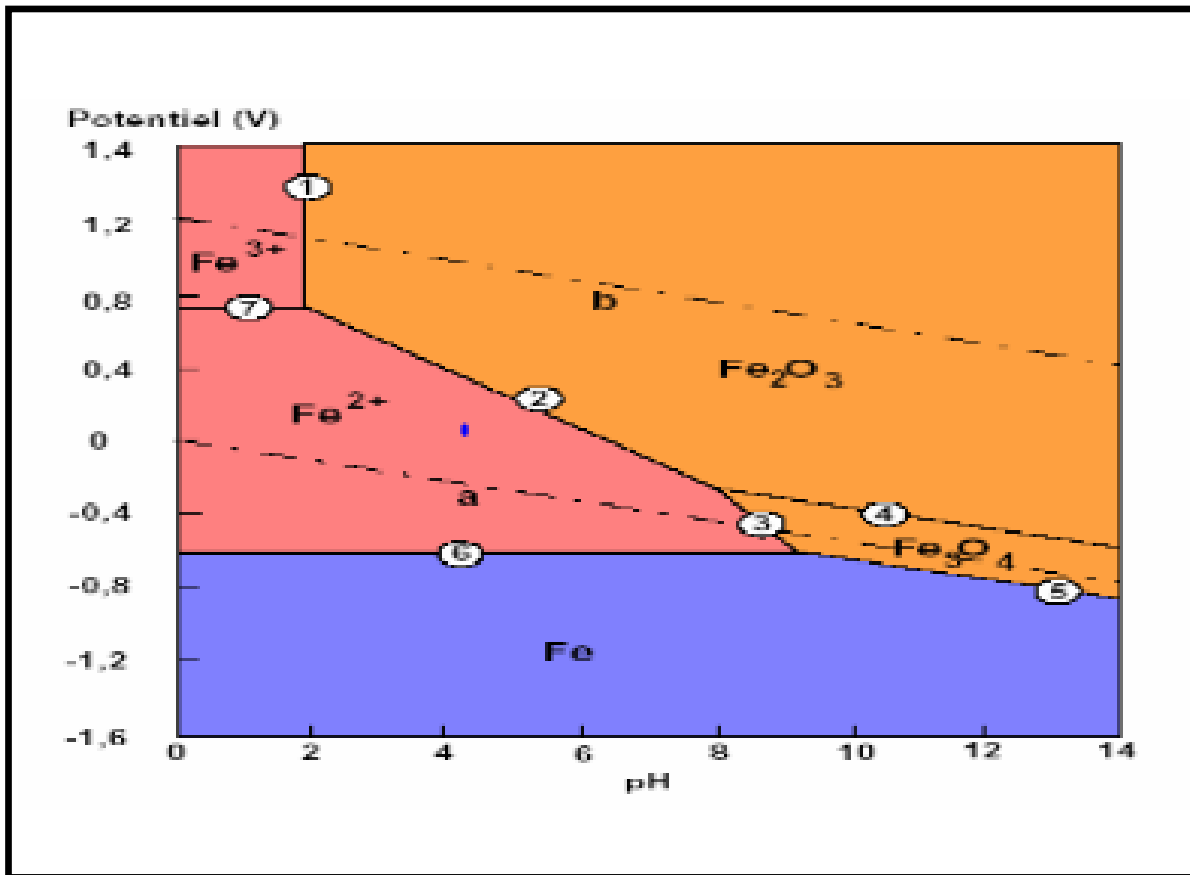


Figure 1.1 : Diagramme de stabilité du fer dans l'eau

1.4.3 Procédure de l'acidification des puits de pétrole

L'acidification est une technique visant l'amélioration de la productivité ou l'injectivité des puits d'huile et de gaz.

Dans une stimulation matricielle, des acides sont injectés dans la formation pour éliminer les endommagements aux abords du puits qui réduisent la productivité des puits.

Les fluides de traitement sont injectés à des pressions d'injection inférieures à la pression limite de fracturation de la roche.

L'action des acides, a pour but essentiel de dégager l'endommagement de la formation afin de libérer le passage des fluides à produire, alors les acides ont utilisés pour :

Dissoudre les particules obturant les pores de la roche réservoir

Libère les particules insolubles

Modifier l'état physico-chimique du réservoir et les particules solides (cas d'un gonflement des argiles)

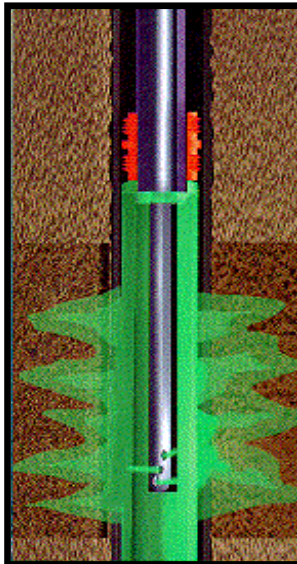


Figure 1.2 : Procédure de l'acidification

1.4.4 Type de corrosion de tubing N80

On peut distinguer généralement trois types de corrosion :

- Corrosion chimique
- Corrosion biochimique
- Corrosion électrochimique

1.4.4.1 Corrosion chimique

La corrosion chimique concerne tous les cas d'interactions chimiques directes du métal et du milieu ambiant comme par exemple l'oxydation du fer à température élevée par l'oxygène de l'air. Parmi les phénomènes de corrosion chimique, on peut parler de destruction de métaux exposés à l'action des gaz agressifs à haute température qui exclue la condensation de l'humidité à la surface du métal et la dissolution des métaux en contact avec des milieux organiques non conducteurs de l'électricité.



Cuivre et acier noir dans une installation

Figure.1.3. Corrosion chimique

1.4.4.2 Corrosion biochimique

Les sels ou autres milieux contiennent des micro-organismes tels que les bactéries, les champignons qui peuvent avoir différentes actions influençant la corrosion à savoir la destruction de revêtement protecteur, action physico-chimique soit sur la nature, soit sur les réactions électrochimiques de corrosion. Il existe des bactéries dont le métabolisme fait intervenir des réactions chimiques ou électrochimiques. Dans le cas de corrosion biochimique, on peut noter que celle-ci peut découler de l'activité vitale de micro-organismes qui utilisent le métal comme milieu nutritif en sécrétant des produits qui altèrent le métal.



Figure. 1.4. Corrosion bactérienne

1.4.4.3 Corrosion électrochimique

Les processus de corrosion comportant des réactions électrochimiques appartiennent à la corrosion électrochimique. La caractéristique de ces processus est l'existence d'un courant électrique.

On peut citer en exemple :

la corrosion en milieu aqueux.

la corrosion industrielle dans les raffineries et autres usines.

la corrosion atmosphérique (air humide).

La corrosion est par aisanance un phénomène électrochimique. Elle est considérée comme étant la plus dangereuse pour les métaux. C'est le passage des constituants d'un métal solide composé d'ions métalliques et d'électrons vers un milieu liquide comportant des molécules neutre et des ions. Les ions issus du métal réagissent avec les espèces du milieu liquide pour former des produits de corrosion. [11- 12- 13].

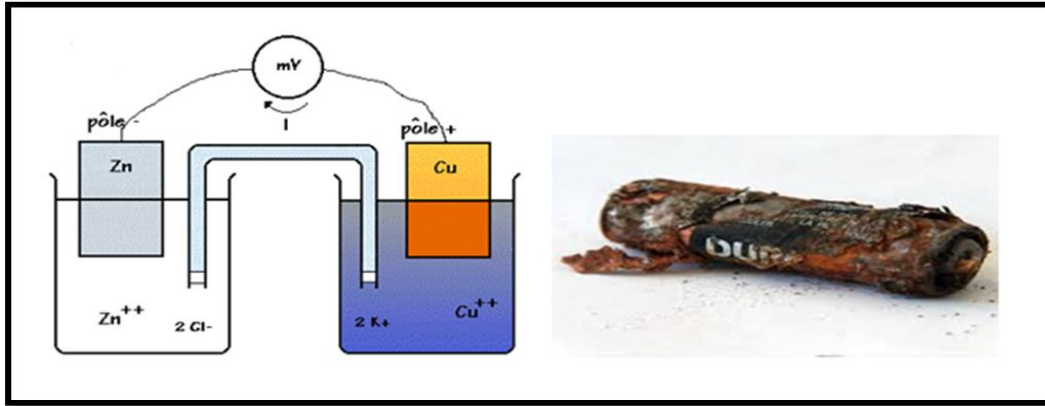


Figure.1.5. Corrosion électrochimique

1.5 La protection des aciers au carbone en milieu acide chlorhydrique par les inhibiteurs de corrosion

1.5.1 Propriétés essentielles d'un inhibiteur de corrosion

Partant de cette définition, un inhibiteur de corrosion doit donc vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales: abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier; être stable en présence d'autres constituants en particulier vis-à-vis de certains biocides; être stable dans le domaine de température utilisé; être efficace à faible concentration; peu onéreux par rapport aux économies qu'il permet de réaliser et finalement, être compatible avec les normes en vigueur de non-toxicité et de protection de l'environnement.



(a)

(b)

(a) sans inhibiteur de corrosion

(b) avec inhibiteur de corrosion

Figure.1.6. Métal au contact d'un milieu agressif

1.5.2 Les classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs de corrosion. Généralement, ils sont classés en fonction de leur domaine d'application, de la formulation des produits (inhibiteur organique, inhibiteur inorganique), de la réaction électrochimique inhibée (inhibiteur cathodique, inhibiteur anodique ou mixte), ou du mécanisme réactionnel mis en jeu (adsorption et/ou formation d'un film) [14-15].

Néanmoins, cette classification n'est pas tout à fait adéquate car un même inhibiteur peut présenter à la fois des caractéristiques propres à chaque groupe de classement. Dans la classification relative au domaine d'application, on peut distinguer les inhibiteurs de corrosion utilisés en milieux aqueux, organiques ou gazeux.

Ceux utilisés en milieux aqueux sont choisis en fonction du pH du milieu : en milieu acide, ils sont utilisés afin d'éviter l'attaque chimique de l'acier lors d'une opération de décapage ou de détartrage et en milieu neutre/alcalin, ils sont souvent utilisés pour protéger les conduites des circuits de refroidissement.

Les inhibiteurs utilisés en milieu organique sont incorporés dans les lubrifiants pour moteurs, dans l'essence ou dans les peintures.

Les inhibiteurs en phase gazeuse sont employés pour protéger les objets métalliques pendant leur transport et stockage. Pour cela, des composés organiques ayant des pressions de vapeur élevées sont souvent utilisés [16]

Dans la classification relative à la formulation des produits, on peut distinguer les inhibiteurs organiques et les inhibiteurs minéraux.

Les inhibiteurs organiques sont généralement utilisés en milieu acide ; cependant, en raison de leur écotoxicité, ils sont de plus en plus utilisés en milieu neutre/alcalin.

Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière.

Ils comportent une partie non polaire, hydrophobe, constituée d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels: amine (-NH₂), hydroxyle (-OH), mercapto(-SH), phosphonate (-PO₃H₂), sulfonate (-SO₃H), carboxyle (-COOH) et leurs dérivés (les groupes fonctionnels usuels, permettant de se fixer sur la surface du métal).

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieu neutre/alcalin mais rarement en milieu acide.

Ce sont souvent leurs produits de dissociation (anion ou cation) qui sont efficaces en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Parmi les anions inhibiteurs, on trouve les chromates, les phosphates, les molybdates, les nitrates, les nitrites, les silicates, etc. et parmi, les cations inhibiteurs on trouve essentiellement les ions Ca^{2+} et Zn^{2+} . Les inhibiteurs minéraux sont de moins en moins utilisés en raison de leur toxicité. Leur emploi se limite à certains systèmes en circuit fer [17-18].

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les Inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes. Les inhibiteurs anodiques diminuent la densité de courant de dissolution du métal et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif.

Ce type d'inhibiteurs doit être utilisé en quantité suffisante car dans le cas contraire, ils peuvent accentuer la corrosion des zones non protégées. Les inhibiteurs cathodiques, en revanche, diminuent la densité de courant de réduction du solvant et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Du fait de leur mode d'action, les inhibiteurs cathodiques sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques car ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée. Finalement, les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion [19].

Dans la classification liée au mécanisme réactionnel mis en jeu en fonction de leur mode d'action, on peut distinguer différents types d'inhibiteurs : ceux agissant par adsorption, par passivation ou par précipitation.

Les inhibiteurs agissant par adsorption sont en général les inhibiteurs organiques. Ils empêchent l'action du milieu agressif en se fixant sur la surface du métal. Leur fixation se fait principalement par la fonction active de l'inhibiteur; cependant, les parties polaires peuvent être également adsorbées.

Ceux qui agissent par adsorption chimique s'avèrent souvent plus efficaces que ceux agissant par adsorption physique, car le partage des électrons renforce la liaison entre le métal et l'inhibiteur.

Généralement, en présence d'une chimisorption, la molécule inhibitrice agit comme donneur d'électrons alors que le métal agit comme accepteur d'électrons. Les inhibiteurs agissant par passivation sont en général les inhibiteurs minéraux. Ils provoquent la passivation spontanée du métal en renforçant la couche d'oxyde formée naturellement sur la surface du métal.

Ils se réduisent sur les pores de la couche d'oxyde / hydroxyde plus ou moins protectrice qui se forme naturellement sur la surface du métal. L'ion chromate est un des inhibiteurs passivant par excellence mais son caractère cancérigène et sa forte toxicité réduisent notablement son utilisation.

Les inhibiteurs agissant par précipitation provoquent la formation d'un film superficiel constitué de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles formés lors de la précipitation des produits de réaction cathodique tout en bloquant la dissolution anodique.

Il s'agit généralement de sels d'acide faible et de base forte comme les borates, les silicates, les phosphates, les poly phosphates et les sels de zinc [19-20].

1.5.3 Les inhibiteurs cathodiques, anodiques et mixtes

Ce classement des inhibiteurs tient compte de la nature électrochimique de la corrosion en phase liquide, qui met en jeu au moins deux réactions en milieu acide :

- La réaction anodique de dissolution du métal.
- La réaction cathodique de réduction d'un oxydant de la solution.

Le rôle de l'inhibiteur sera nécessairement de diminuer la vitesse de l'une des deux réactions et dans certains cas des deux à la fois. Si l'inhibiteur ralentit la réaction anodique, il est appelé inhibiteur anodique.

De la même façon, on distingue des inhibiteurs cathodiques et des inhibiteurs mixtes, ces derniers agissant à la fois pour diminuer la vitesse de la réaction anodique et celle de la réaction cathodique.

Pour déterminer la nature électrochimique d'un inhibiteur de corrosion, il faut observer le déplacement du potentiel de corrosion E_{corr} lors de l'addition de l'inhibiteur.

Il résulte en effet de ce qui vient d'être montré sur le déplacement des courbes électrochimiques en présence d'un inhibiteur de corrosion qu'un inhibiteur anodique déplacera le potentiel de corrosion stationnaire vers des valeurs plus positives.

La mesure de E_{corr} est donc un critère expérimental simple pour décider si un inhibiteur est majoritairement anodique ou cathodique.

Cette indication peut être précieuse en égard aux spécificités des deux types d'inhibiteurs. Encore faut-il être assuré que la molécule testée agit bien en tant qu'inhibiteur du processus anodique ou cathodique et en tant qu'accélérateur du processus inverse.

Il est en effet facile de montrer qu'un accélérateur de la réaction anodique agira sur le potentiel de corrosion du métal dans le même sens qu'un inhibiteur cathodique et réciproquement pour un accélérateur cathodique.

L'estimation de la vitesse de corrosion en présence de l'inhibiteur doit donc toujours accompagner le simple examen du déplacement de E_{corr} . Enfin, il va de soi qu'un inhibiteur mixte déplacera peu ou pas le potentiel de corrosion du métal, quel que soit par ailleurs son degré d'efficacité [21].

1.5.4 Les inhibiteurs organiques en milieu acide HCl

Ils sont destinés à assurer la protection des équipements de fond et de surface par la réduction de la vitesse de réaction des acides sur le métal en formant un film sur la surface du métal, en agissant par adsorption.

Plusieurs facteurs influent l'efficacité des inhibiteurs comme la température, le type et la concentration de l'acide et la vitesse d'écoulement.

1.5.4.1 Mécanisme d'inhibition

Les molécules organiques utilisées comme inhibiteur contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels, tels $-\text{NH}_2$ (amine), $-\text{SH}$ (mercapto), $-\text{OH}$ (hydroxyle), $-\text{COOH}$ (carboxyle), PO_3 (phosphate) et leurs dérivés. La molécule se lie à la surface par son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active [22].

Il y a essentiellement deux types d'interactions possibles entre l'espèce organique adsorbée et la surface métallique :

L'adsorption physique (physisorption)

L'adsorption chimique (chimisorption)

On peut trouver les deux types en même temps [23].

1.5.4.2 Modes d'adsorption

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

Les forces de dispersion (forces de Van Der Waals) toujours présentes,

Les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique,

Les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou amine.

La chimisorption, au contraire, consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car basées sur des énergies de liaison plus importantes. Les électrons proviennent en grande majorité des doublés non appariés des molécules inhibitrices tels que O, N, S, P, etc. (tous ces atomes se distinguant des autres de par leur grande électronégativité). L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. La chimisorption est souvent un mécanisme irréversible [24]. La corrosion peut être ralentie suite à l'adsorption d'un inhibiteur à la surface du métal. Cette adsorption peut être sur toute la surface en formant une monocouche ou seulement quelques sites actifs sur la surface. Le degré d'inhibition dépend alors de l'équilibre entre les espèces dissoutes et celles adsorbées.

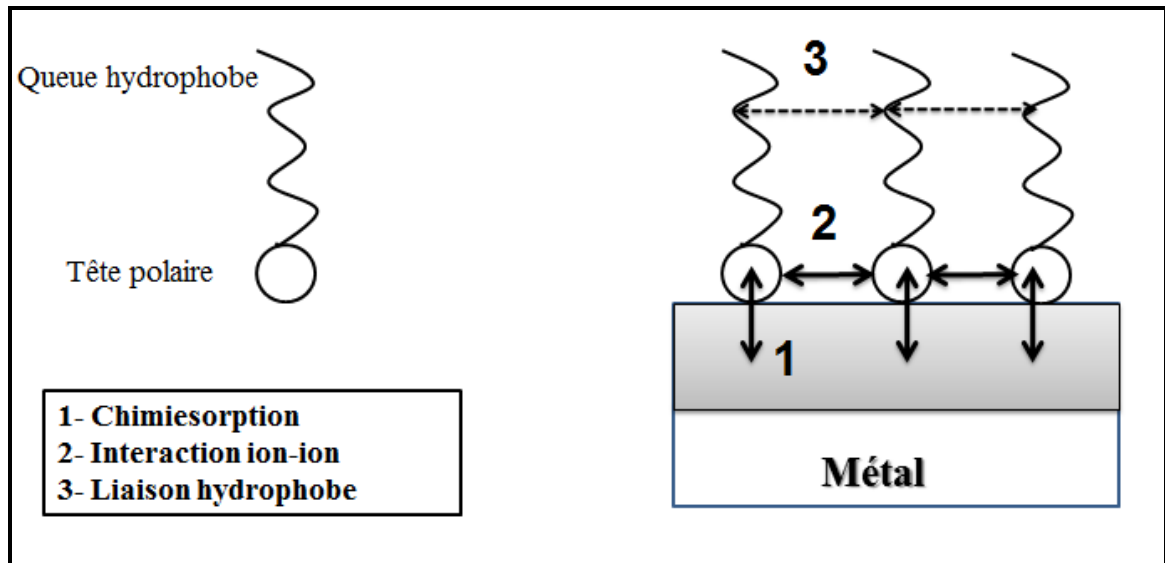


Figure.1.7 : Schéma Mode d'absorption action filmante

Pour une température donnée, la relation entre la quantité adsorbée d'une espèce et son activité dans la phase gazeuse ou liquide en contact avec la surface s'appelle isotherme d'adsorption.

- Isotherme de Langmuir

Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule.

De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante [25].

La figure 1-8 présente l'isotherme d'adsorption de Langmuir d'un inhibiteur organique (2-mercaptobenzimidazole), en milieu acide chlorhydrique, à la surface d'un acier au carbone.

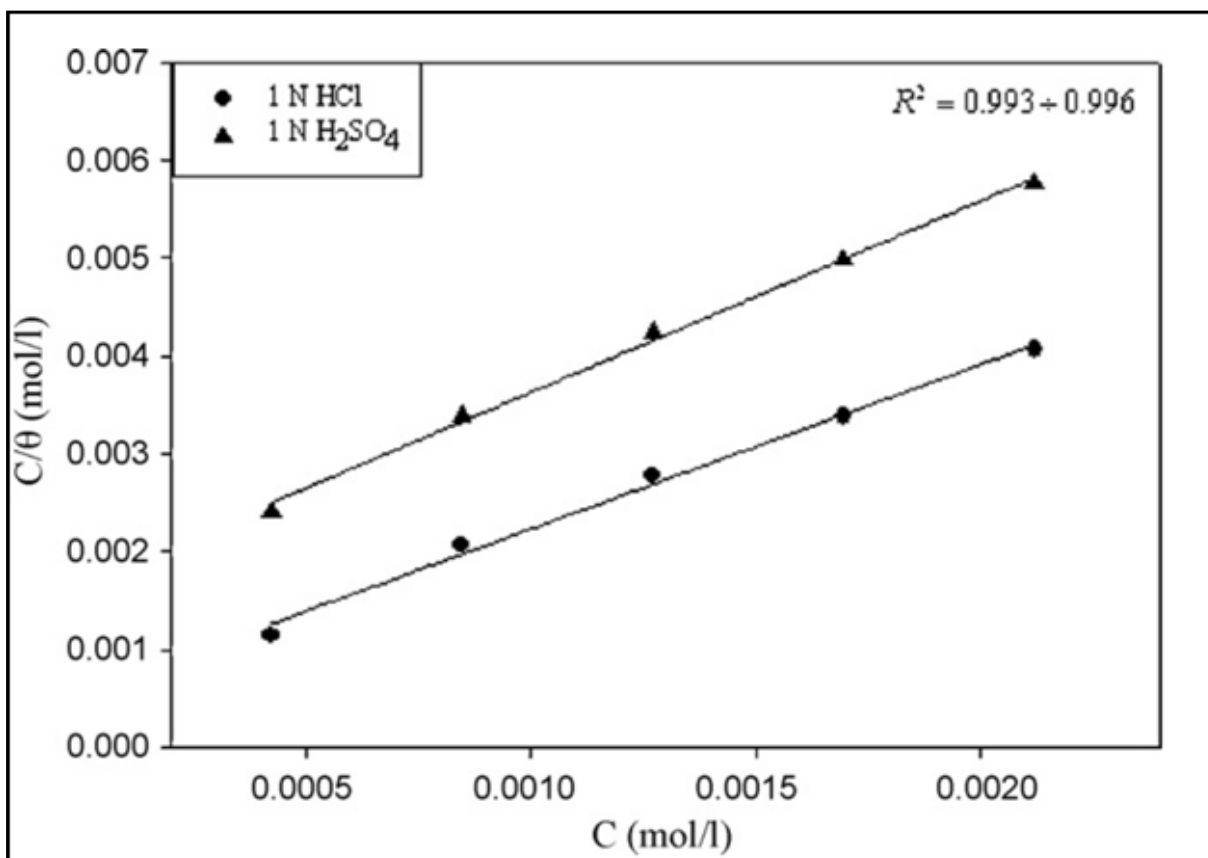


Figure 1.8 : Isotherme d'adsorption de Langmuir d'un inhibiteur organique (2-mercaptobenzimidazole) en milieu acide chlorhydrique et sulfurique.

1.5.5 L'effet inhibitrice de la Gomme Arabique pour l'acier en milieux HCl

En milieu HCl, la Gomme Arabique reste efficace pour l'acier de pipelines API 5L X42 lorsque la concentration de l'acide varie de 0,1 à 1 M (92%). Elle a montré son efficacité inhibitrice en présence de l'agent oxydant Fe³⁺, où le taux d'inhibition a atteint 60% à 35°C

1.6 Conclusion

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte récent contre la corrosion des métaux et des alliages ; l'originalité de cette méthode provient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même, mais par l'intermédiaire du milieu corrosif

Les molécules inhibitrices peuvent agir suivant différents mécanismes, leur conférant ainsi des performances d'inhibition fonction du milieu d'étude.

En particulier, pour la protection des métaux et alliages ferreux, les inhibiteurs à base de groupements amines ou d'acides carboxyliques (voire les deux combinés), présentent des pouvoirs protecteurs satisfaisants et sont actuellement largement utilisés, notamment en raison de leur faible toxicité vis-à-vis de l'environnement.

**Chapitre 2: Technique d'étude et conditions
expérimentales**

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

2.1. Techniques d'étude

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

- Les méthodes électrochimiques (courbes de polarisation) permettent tout d'abord d'avoir une meilleure connaissance du mécanisme de corrosion en différents milieux corrosif, et d'évaluer l'efficacité et le mécanisme d'action de l'inhibiteur étudié.

- Les analyses de surface (DRX, MO) ont été utilisées pour déterminer l'état de l'électrode de travail et la nature de la couche qui se forme à sa surface. Ainsi, confirmer l'efficacité de l'inhibiteur étudié.

2.1.1. Techniques électrochimiques

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

2.1.1.1. 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 [26].

- 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 ButlerVolmer [10]

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\eta}{b_a}\right) - i_0 \exp\left(-\frac{\eta}{b_c}\right) \quad \text{Equ 2-1}$$

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

Les courbes de polarisation des réactions contrôlées par la diffusion satisfont à la loi de Tafel pour de faibles surtensions mais présentent une saturation du courant pour des surtensions fortes pour lesquelles la diffusion d'une espèce devient limitante. Le flux de diffusion de cette espèce à l'interface électrode/solution fixe alors la vitesse de réaction et donc l'intensité du courant [27].

2.1.1. Les méthodes d'immersion

La cinétique de la corrosion des aciers est liée au volume de matière formée ou perdue durant les réactions cathodique et anodique, par la loi de Faraday.

$$I_{\text{corr}} = \frac{n\rho F}{M} \frac{dV}{dt} \quad \text{Equ 2-2}$$

Où I_{corr} est le courant de corrosion ; n , le nombre d'oxydation ; ρ , la masse volumique ; F , le nombre de Faraday ; M , la masse molaire et dV/dt l'évolution du volume de métal dissous en fonction du temps.

La densité de courant de corrosion est un paramètre de choix pour comparer la tenue à la corrosion des matériaux puisqu'elle ramène le courant à une unité de surface. Comme la vitesse de formation des produits est proportionnelle à l'intensité du courant qui circule dans la cellule électrochimique, la quantification des produits de corrosion permet d'estimer la cinétique de dégradation du matériau. De ce fait, des techniques de mesures expérimentales et des études théoriques sont mises en œuvre pour déterminer et prévoir cette vitesse de corrosion. Deux techniques principales sont mises en œuvre :

- La mesure du volume d'hydrogène dégagé durant un essai en immersion.
- La perte de masse d'échantillon.

Le dégagement d'hydrogène correspond à la réaction cathodique de réduction des protons H^+ . Il est directement proportionnel à la réaction de dissolution d'acier. La perte de masse est la méthode la plus ancienne de mesure de la corrosion :

L'échantillon est pesé avant et après essai, permettant ainsi l'estimation du volume du métal dissous lors de la réaction anodique, durant l'immersion. L'échantillon nécessite un nettoyage minutieux du matériau après essai, afin d'ôter les précipités accrochés à la surface.

Les mesures expérimentales globales de perte de matière ne sont pas appropriées à la nature localisée de la corrosion des aciers. La profondeur de l'attaque, et la dégradation réelle ne peut être déterminée par la mesure globale du volume de métal dissous, par exemple, puisque celle-ci ne rend pas compte du niveau de localisation de la corrosion. Cette méthode n'est donc pas prédictive pour la corrosion localisée.

2.1. Conditions expérimentales

2.1.1. Les électrodes de travail

2.1.1.1. Nomenclature

La désignation des nuances d'aciers est un moyen ou système conventionnel de nommer, d'identifier, de représenter voire de classifier celles-ci.

Ils sont élaborés par des entités ou organisations intervenant dans la normalisation, par exemple : *Comité Européen de Normalisation (CEN)*, *Organisation Internationale de Normalisation (ISO)*, ou par des organisations professionnelles ou associations de certification, par exemple : *American Iron and Steel Institute (AISI)* ou *American Petroleum Institute (API)*.

Chapitre 2 : Techniques d'étude et conditions expérimentales

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

La norme *American Iron and Steel Institute* définit que : L'acier est considéré comme de l'acier au carbone lorsqu'aucune teneur minimale n'est spécifiée ou exigée pour, le chrome (Cr), le cobalt (Co), le niobium (Nb), le molybdène (Mo), le nickel (Ni), le titane (Ti), le tungstène (W), le vanadium (V) ou le zirconium (Zr) ou tout autre élément ajouté pour obtenir l'effet d'alliage désiré, lorsque la teneur maximale prescrite pour n'importe lequel des éléments suivants ne dépasse pas les pourcentages indiqués, soit 1,65 % pour le manganèse (Mn), 0,60 % pour le silicium (Si), 0,60 % pour le cuivre (Cu) [28]. Notons, que les normes AISI, AFNOR, API, CEN, ISO ne sont pas les seules pour désigner les aciers, en effet, suivant chaque pays les nomenclatures diffèrent.

Le matériau utilisé comme électrode de travail est un acier au carbone N80 dont la composition chimique est donnée dans le tableau 2-1.

L'acier N80 est un acier au carbone désigné par sa limite élastique (80).

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

Tableau 2. 1 : Composition chimique de l'acier N80 en % massique

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

2.1.1. Milieu électrolytique

La finalité industrielle de l'étude a orienté le choix de l'électrolyte vers une solution aqueuse : Acide chlorhydrique de concentration 3 et 3%. Les solutions agressives de HCl ont été préparées par dilution de l'acide HCl 36% avec de l'eau distillée.

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

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

2.1.1. Mesures électrochimiques

Les essais électrochimiques ont été réalisés à l'aide d'un potentiostat Radiometer PGP201 avec un logiciel Volta Master 4, dans une cellule classique (en verre pyrex d'une contenance de 300 ml) à trois électrodes, une électrode de travail (acier N80), une électrode de référence au calomel saturé (ECS) couplée à un capillaire fin (capillaire de Luggin) dont l'extrémité est placée près de l'électrode de travail afin de minimiser la contribution ohmique, et une contre-électrode inerte chimiquement (en platine). Avant chaque expérience, la cellule a été nettoyée à l'éthanol, rincée à l'eau distillée et séchée avec du papier absorbant. Le système a été connecté à un ordinateur. Avant la mesure, l'électrode de travail est plongée dans la solution d'essai au potentiel en circuit ouvert pendant 1 heure pour atteindre un état stable. Notons qu'un bain thermostaté a été utilisé pour maintenir la température de la solution à la valeur désirée (Figure 2-1).

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



Figure 2.1 : Photographie du dispositif de mesures électrochimiques

2.1.1.1. Les courbes intensité-potentiel (courbes de polarisation)

Les branches anodiques et cathodiques ont été obtenues consécutivement de -700 mV/ ECS à -300 mV/ECS à la vitesse de balayage de 0.3 mV/sec.

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

Chapitre 2 : Techniques d'étude et conditions expérimentales

Les valeurs de l'efficacité inhibitrice, par la méthode de polarisation η_{POL} ont été calculées en utilisant l'équation suivante :

$$\eta_{POL} \% = \frac{I_{corr} - I_{corr(inh)}}{I_{corr}} \times 100 \quad \text{Equ 2-4}$$

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

La figure 2-3 représente une courbe de polarisation, pendant l'essai, de l'acier N80 en milieu acide chlorhydrique, réalisée dans le cadre de cette mémoire.

2.1.1. Test d'immersion (perte de masse)

Le test d'immersion a pour but d'étudier l'influence de l'inhibiteur de corrosion (GA) sur l'acier N80. Il permet d'estimer la vitesse de corrosion V_{CORR} en :

- **Masse par unités de surface et de temps ($mg/dm^2 \cdot j$).**

2.1.1. Microscopie optique

Les observations de la structure métallographique à l'état de réception et des piqûres qui apparaissent après les tests d'immersion ont été effectuées avec un microscope optique de type HUND T100-WETZLAR (Figure 2.2).



Figure 2.2 : Microscope optique HUND T100-WETZLAR

2.1.1. La diffraction des rayons X

Afin de déterminer la nature des composés formés après le test d'immersion, des analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées avec un diffractomètre Panalytical X'Pert figure 2-3.

Le rayonnement X monochromatique est produit par une anticathode en cuivre. Le filtre est constitué de nickel et ne laisse passer que la raie $K\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). L'alimentation du tube est assurée par un générateur délivrant une d.d.p de 45 KV et un courant de 40 mA.



Figure 2. 3 : Diffractomètre Panalytical X'Pert (D8 ADVENCE) BRUKER.

Chapitre 2 : Techniques d'étude et conditions expérimentales

Les résultats obtenus ont été comparés selon des diagrammes référence de DRX. Par exemple, la figure 2-4 présente la référence de DRX d'hématite (Fe_2O_3) avec le diagramme réalisé dans la référence [29].

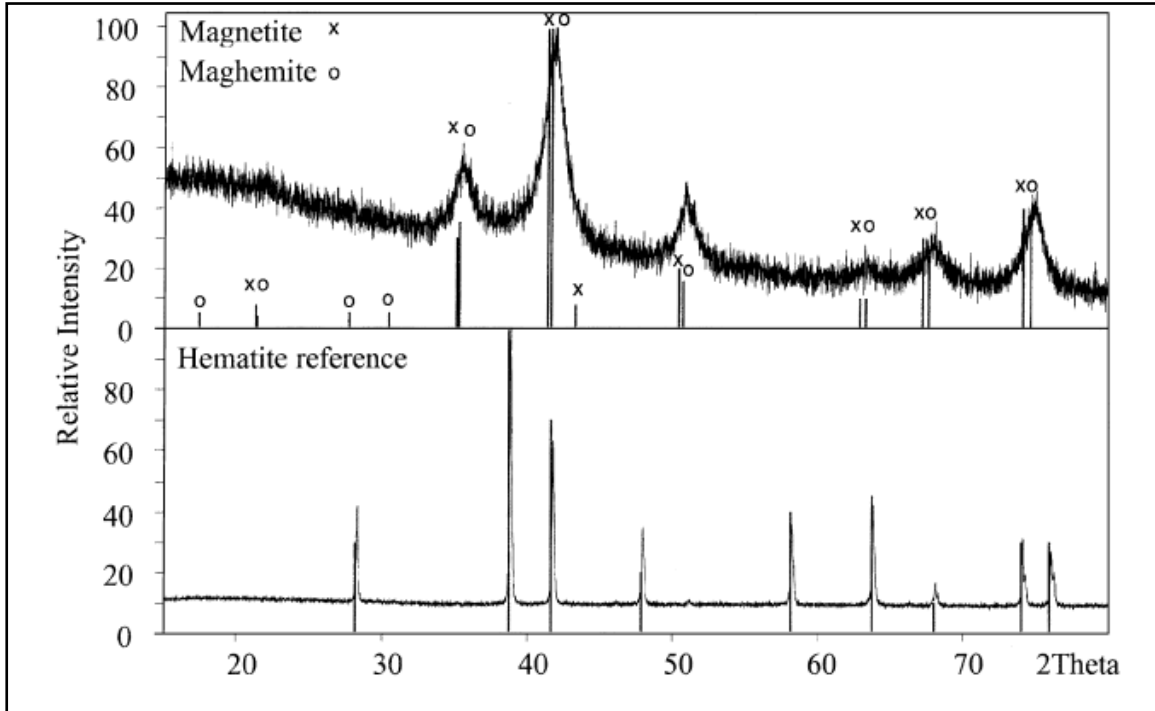


Figure 2. 4 : DRX d'une poudre (en haut) et l'hématite référence (en bas)

Chapitre 3 : Résultats et discussion

3.1 Partie 1 : Etude de la cinétique de corrosion de l'acier N80 en milieu HCl 1M.

Cette partie est consacrée à l'évaluation de la corrosion de l'acier N80 en milieu HCl 1M. Pour cela, une série d'essais électrochimiques et d'analyses de surface ont été réalisées. A partir des essais électrochimiques la vitesse de corrosion a été déterminée

3.1.1 Caractérisation de la corrosion de l'acier N80 en milieu HCl 1M

3.1.1.1 Essais électrochimiques de l'acier N80

➤ Courbes de polarisation de l'acier N80 en milieu HCl 1M

La courbe de polarisation anodique de l'acier N80 (Figure 3-1) comporte donc un seul domaine de potentiel. Le domaine actif: situé après E_{corr} , dans ce domaine il y a une dissolution active de l'acier selon l'équation Equ 3-1.



Les électrons libérés par la dissolution active sont repris par les protons du milieu pour former des molécules de gaz hydrogène selon l'équation Equ I-2.



Le tableau 3-1 : regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation de l'acier N80 en milieu HCl 1M.

Tableau 3-1 : Les valeurs des paramètres électrochimiques de l'acier N80 en milieu HCl 1M à 30 C°

Milieu	E_{corr} (mVvs ESC)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	-bc (mV/dec)	ba (mV/dec)
HCl 1M	-465	243,4	116	82

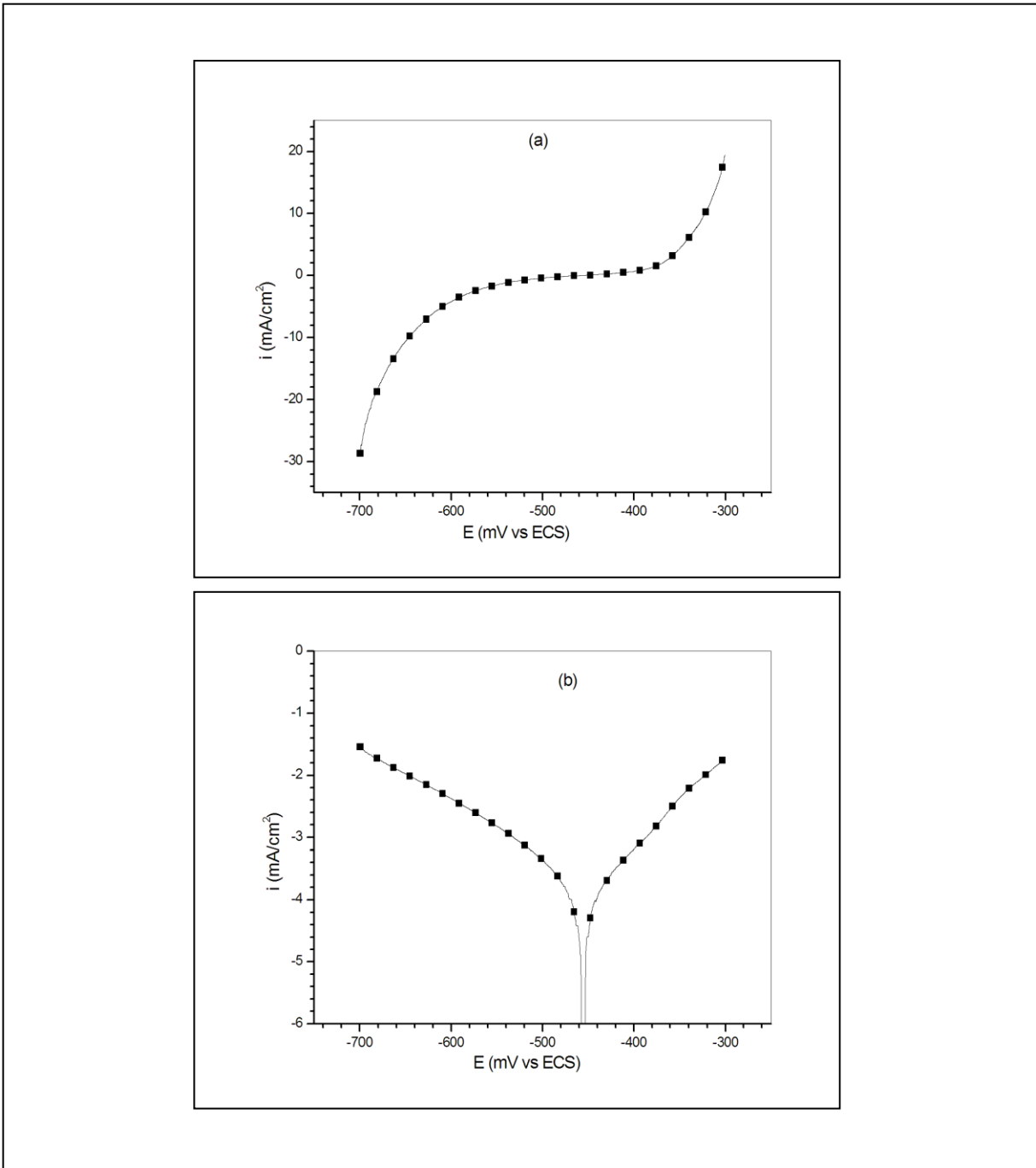


Figure 3-1 : Courbes de polarisation de l'acier N80 en milieu HCl 1M à 30°C, (a) courbe linéaire, (b) courbe logarithmique.

La cinétique de corrosion est entièrement fixée par les réactions de transfert de charge.

3.1.1.2 Analyse de la surface de l'acier N80 en milieu HCl 1M

Pour déterminer la nature des produits de corrosion qui se forment à la surface d'acier, on a immergé des échantillons dans un bain de solution HCl 1M pendant une durée (91 heures).

La Figure 3-2 représente un aspect macroscopique des échantillons en acier N80 immergés pendant 91 heures en solution HCl 1M.

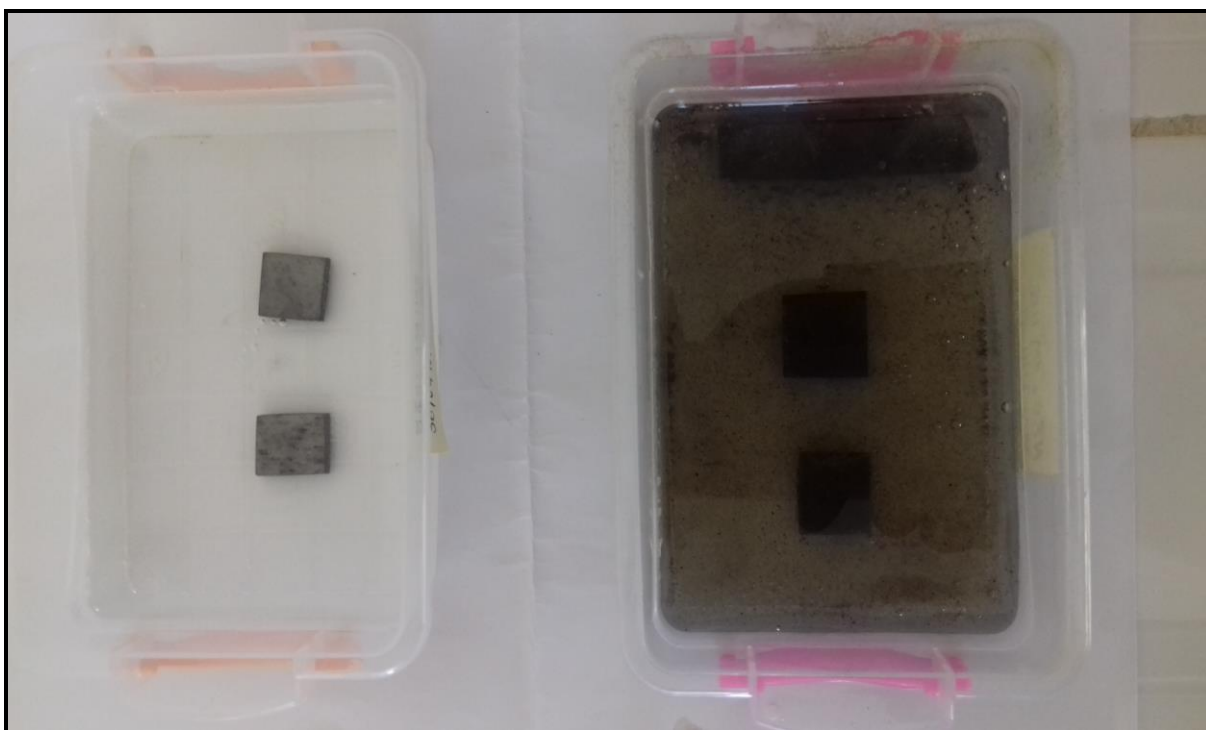
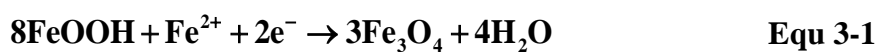


Figure 3-2 : Photo macroscopique des échantillons immergés pendant 91 heures en solution HCl 1M à 30 °C

L'origine d'hématite et magnétite est FeOOH. Dans le cas d'absence d'oxygène, le FeOOH se transforme à la magnétite suivant la réaction [30] :



Chapitre 3 : Résultats et discussion

et dans le cas de présence d'oxygène, le FeOOH se transforme à l'hématite suivant la réaction :



Les deux réactions expliquent l'ordre de la double couche de produit de corrosion, couche interne de magnétite (absence d'oxygène) et couche externe hématite (présence d'oxygène).

L'oxyhydroxyde de fer III (FeOOH) est formé suivant la réaction :



Les surfaces des échantillons immergés ont été examinées au moyen d'un microscope optique qui a permis d'exposer le contraste lumineux. La figure 3-3 présente la morphologie de produit de corrosion en milieu HCl 1M.

La couleur brun rouge de la surface d'acier, figure 3-3 (b), c'est la couleur de l'hématite.

Les zones lumineuses de Figure 3-3 (b), mais restent moins lumineuses que la Figure 3-3 (a), représentent la corrosion généralisée, par contre les zones sombres représentent probablement la corrosion par piqûre.

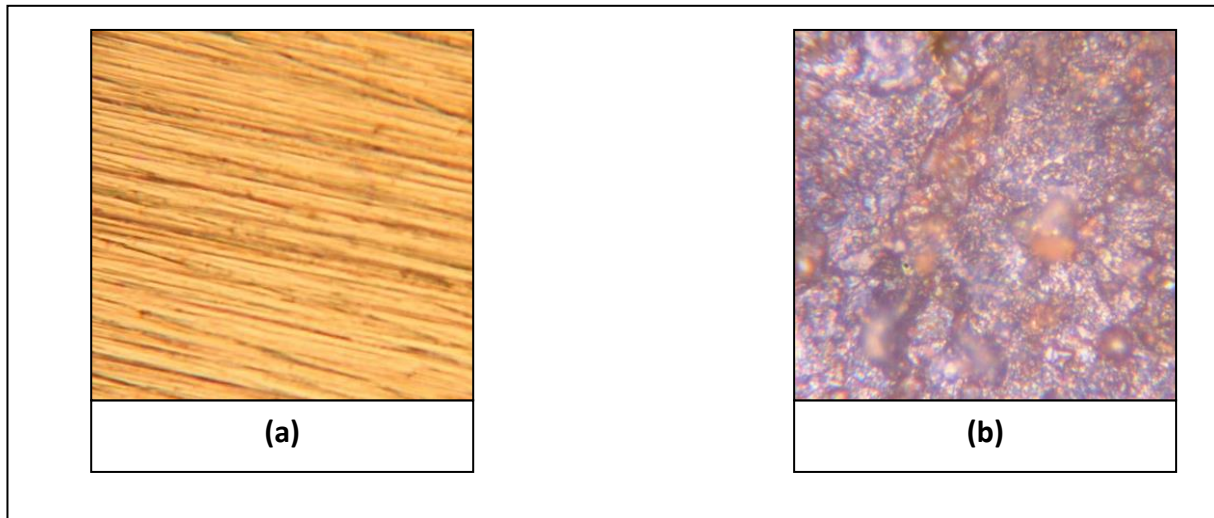


Figure 3-3 : : La morphologie de produits de corrosion de l'acier N80 par le microscope optique (x 100), (a) l'acier sans produit de corrosion, (b) l'immersion de l'acier en solution HCl 1M (91 heures).

Chapitre 3 : Résultats et discussion

Pour évaluer la corrosion par piqûre de l'acier après le teste d'immersion, Il était nécessaire d'enlever ou diminuer la couche de produits de corrosion pour accéder à l'acier nu .

Les produits de corrosion ont été éliminés par un polissage de la surface par un pipier grade 1200 pendant 60 secondes.

La Figure 3-4 présente la morphologie microscopique des piqûres de l'acier N80 en milieu HCl 1M.

La corrosion se produit localement formant des piqûres (zones sombres) à la surface d'acier (zones lumineuses), ces piqûres ont pu se développer rapidement avec le temps d'immersion.

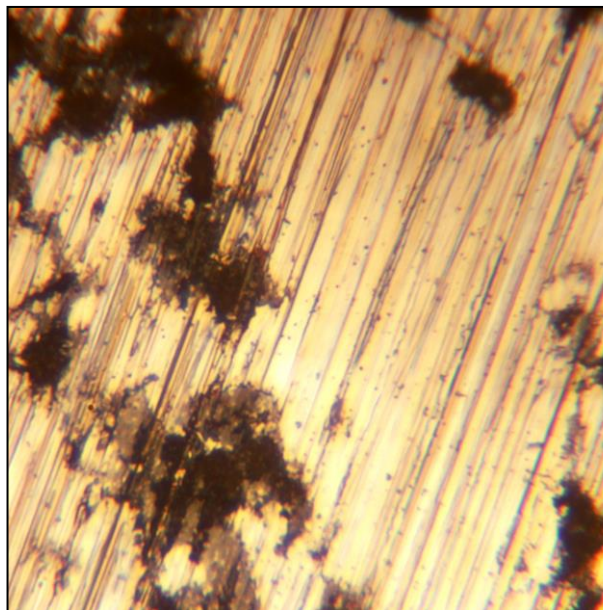


Figure 3-4 : La morphologie de la corrosion par piqûre par le microscope optique (x 100) de l'acier N80 après le teste d'immersion 91 heures en milieu HCl 1M à 30 C°.

3.2 Partie 2 : Evaluation d'un traitement inhibiteur contre la corrosion dans différent milieux

Cette partie est consacrée à l'évaluation d'un traitement contre la corrosion de l'acier N80 en milieu HCl 1M.

Les concentrations de l'inhibiteur ont été optimisées afin d'obtenir un inhibiteur qui puisse assurer à moindre coût une bonne protection vis-à-vis de la corrosion en milieu HCl 1M. Aussi, l'isotherme d'adsorption a été étudiée.

3.2.1 Caractérisation de l'action inhibitrice de GA

3.2.1.1 Influence de concentration de GA

Les courbes de polarisation linéaire et logarithmique de l'acier N80 en milieu HCl 1M à 30 C°, en absence et en présence de GA à différentes concentrations, sont présentées dans la Figure 3-5.

Les valeurs du potentiel de corrosion sont légèrement déplacées. En général, si le déplacement de E_{corr} est supérieur à 85 mV par rapport à E_{corr} en solution non inhibée, le type d'inhibiteur peut être considéré comme anodique ou cathodique [31-32]. Dans notre étude, le maximum déplacement est 33 mV, ce qui indique que la GA agit comme un inhibiteur mixte.

Les densités des courants partiels anodiques et cathodiques sont diminuées, c'est-à-dire diminution de la vitesse de corrosion. Ce déplacement des branches anodiques et cathodiques vers des valeurs plus basses est une conséquence de l'inhibition des réactions anodiques et cathodiques de l'acier N80 par la GA.

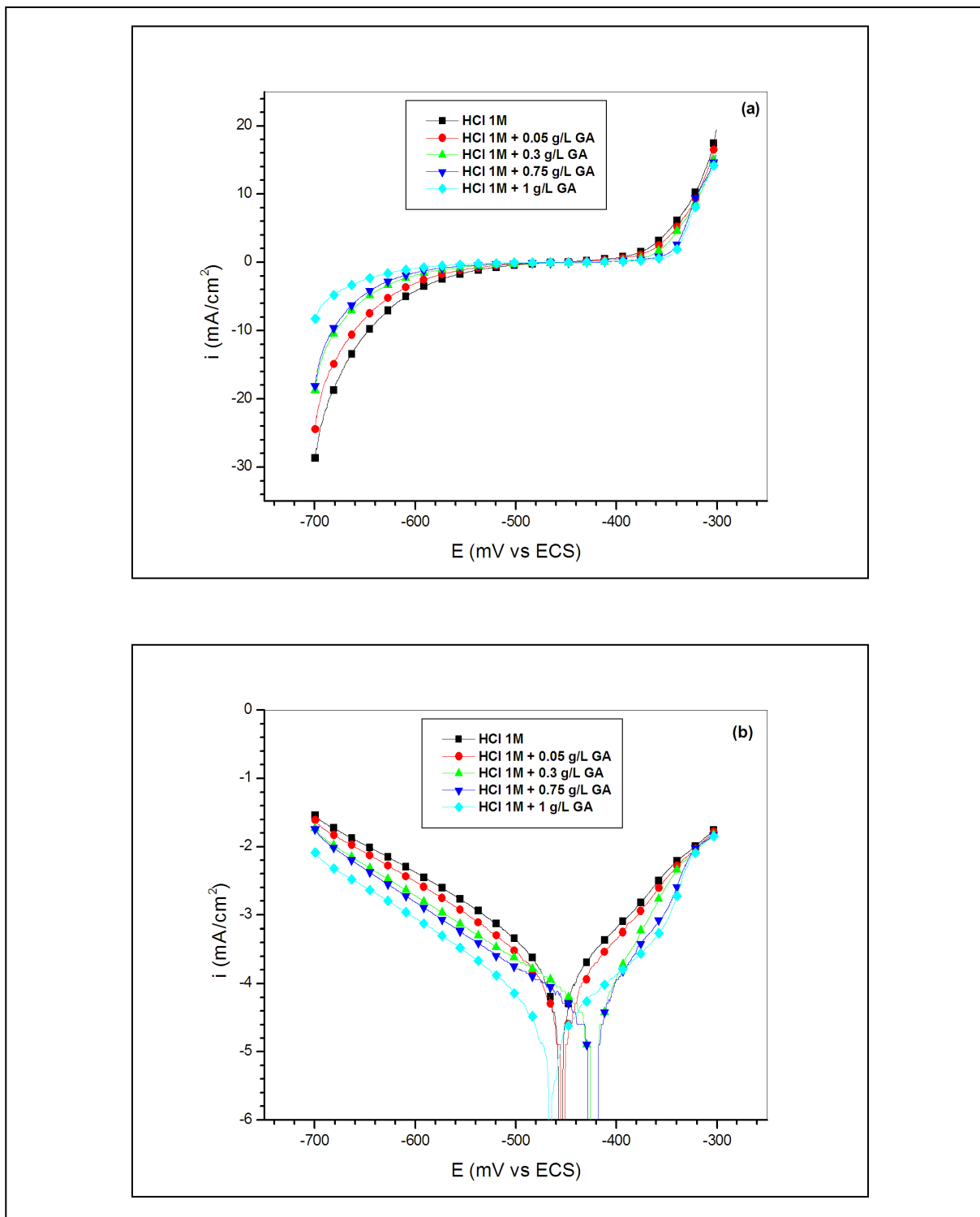


Figure 3-5 : Courbes de polarisation linéaire (a) et logarithmique (b) de l'acier N80 en milieu HCl 1M à 30°C, en absence et en présence de différentes concentrations de GA.

Chapitre 3 : Résultats et discussion

A partir des données de tableau 3-2, en présence de 1 g /L GA, la valeur de vitesse de corrosion a diminué de 198 à 31 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Ce comportement est dû au fait que la quantité de l'inhibiteur adsorbée et le recouvrement de la surface d'acier N80 ont augmenté avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur. Il convient de noter que lorsque la concentration de GA est égale à 1 g/L, la vitesse de corrosion a atteint certaine valeur et ne change pas (Figure 3-6).

Tableau 3-2 : Paramètres de polarisation potentiodynamique de l'acier N80 en milieu HCl 1M contenant différentes concentrations de GA à 30°C.

C (g/L)	E_{corr} (mVvs.SCE)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	-bc (mV/dec)	ba (mV/dec)	η_{pol} (%)
0	- 456	198	116	82	-
0.05	-454	110	115	75	44
0.3	-423	50	109	41	74
0.75	-424	38	105	43	80
1	-465	31	109	65	84
3	-465	31	113	63	84

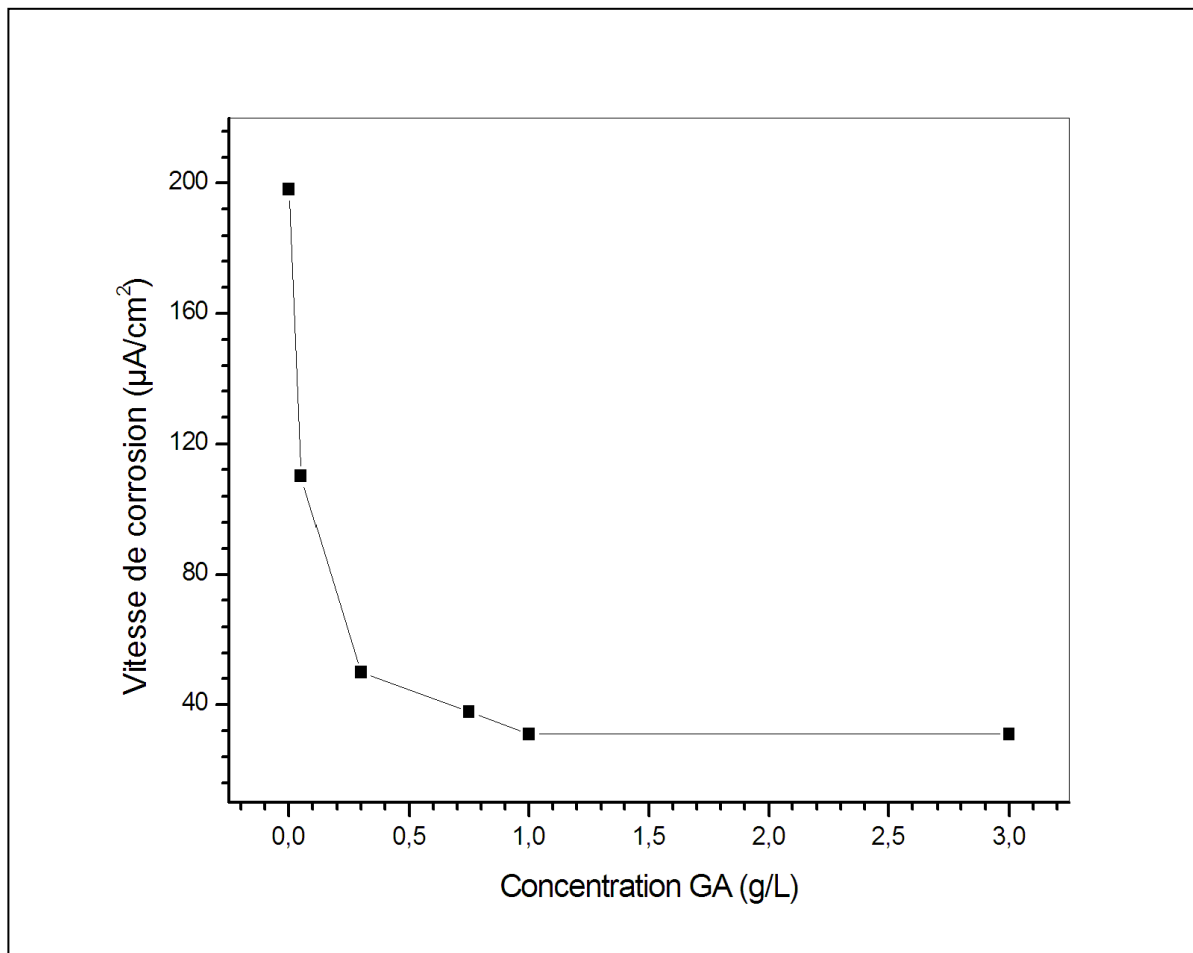


Figure 3-6 : Vitesse de corrosion de l'acier N80 en milieu HCl 1M aux différentes concentrations

Pour évaluer l'efficacité de la concentration 1 g/l GA, un teste d'immersion des échantillons d'acier N80 en milieu HCl 1M, avec et sans inhibiteur GA, a été réalisé, avant l'examen aux rayons X (Figure 3-7).

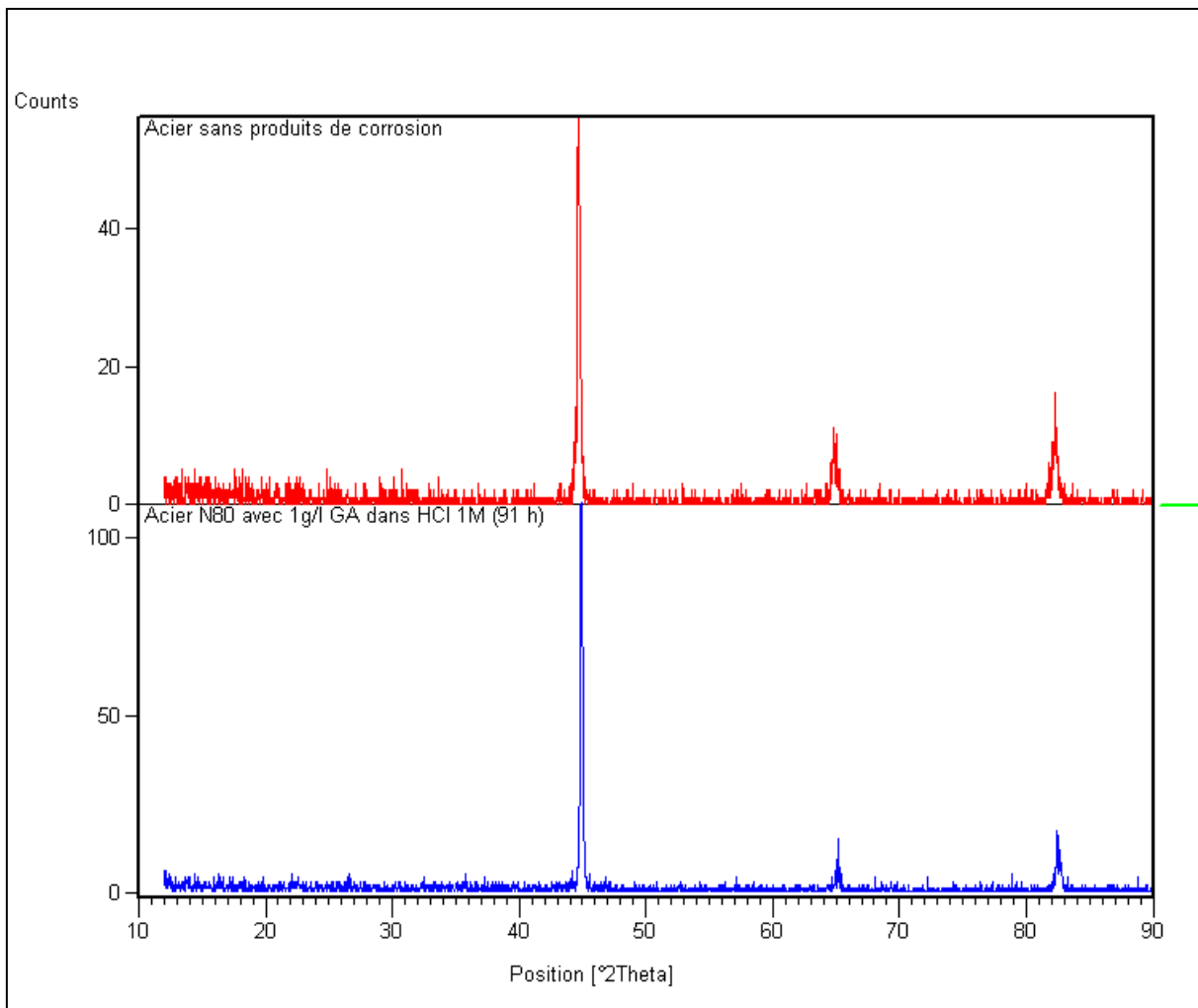


Figure 3-7 : DRX de l'acier N80 en milieu HCl 1M (91 h) sans et avec 1g/L GA

En présence de GA, on n'observe aucun pic d'oxyde de fer, ce qui indique que la couche de produits de corrosion ne s'est pas formée (figure 3-7).

La figure 3-8 présente l'influence de la GA sur la corrosion par piqûres de l'acier N80 en milieu HCl 1 M. Il est clair qu'en présence de GA, les piqûres ont disparu. Après 91 heures, la surface de l'acier en milieu inhibé (1g/L GA) reste presque intacte.

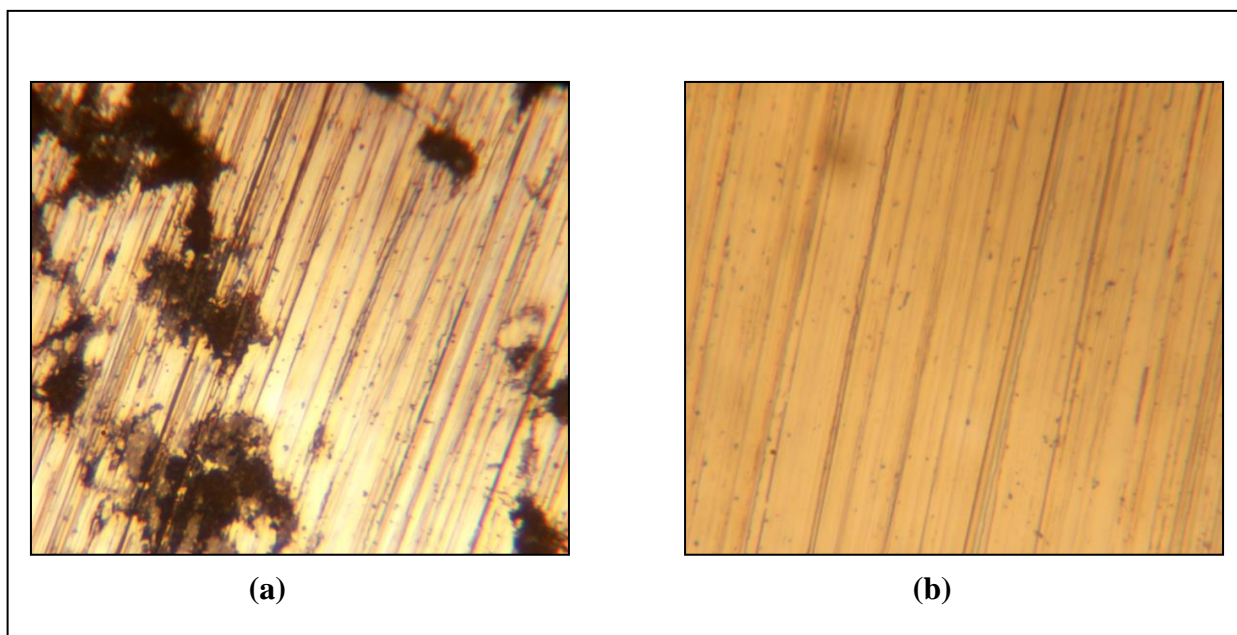


Figure 3-8 : Photographie par le microscope optique présente l'efficacité de GA après le teste d'immersion. (a) milieu HCl 5% sans GA (96 heures), (b) milieu HCl avec GA (91 heures)

3.2.1.2 Isotherme d'adsorption et l'énergie libre standard d'adsorption

L'étude de l'isotherme d'adsorption fournit des informations essentielles concernant l'interaction entre la molécule d'inhibiteur et la surface de métal [33]. La compréhension de l'isotherme qui décrit le comportement d'adsorption de la GA est une partie importante de ce travail. Dans la présente étude, plusieurs isothermes d'adsorption ont été évaluées, et l'isotherme d'adsorption de Langmuir a été trouvée pour donner la meilleure description du comportement d'adsorption de l'inhibiteur étudié en milieu HCl 1M.

Une corrélation entre le recouvrement de la surface (θ) et la concentration de l'inhibiteur (C) dans l'électrolyte peut être représentée par l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{k} + C \quad \text{Equ III.5}$$

Chapitre 3 : Résultats et discussion

La constante d'équilibre d'adsorption K est liée à l'énergie libre standard d'adsorption ($\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$) suivant l'équation :

$$K = \frac{1}{55,5} \exp\left[\frac{-\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}}{RT}\right] \quad \text{Equ III.6}$$

En traçant C/θ en fonction de C , une ligne droite a été obtenue, comme on les voit sur la figure 3-9. Avec une pente très proche de 1 signifie que la GA est adsorbé à la surface de l'acier N80 en milieu HCl 1M selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir. De l'interception (0,04757 g/L), la valeur K a été calculée pour le processus d'adsorption. Les coefficients de régression linéaire sont présentés dans le tableau 3-3.

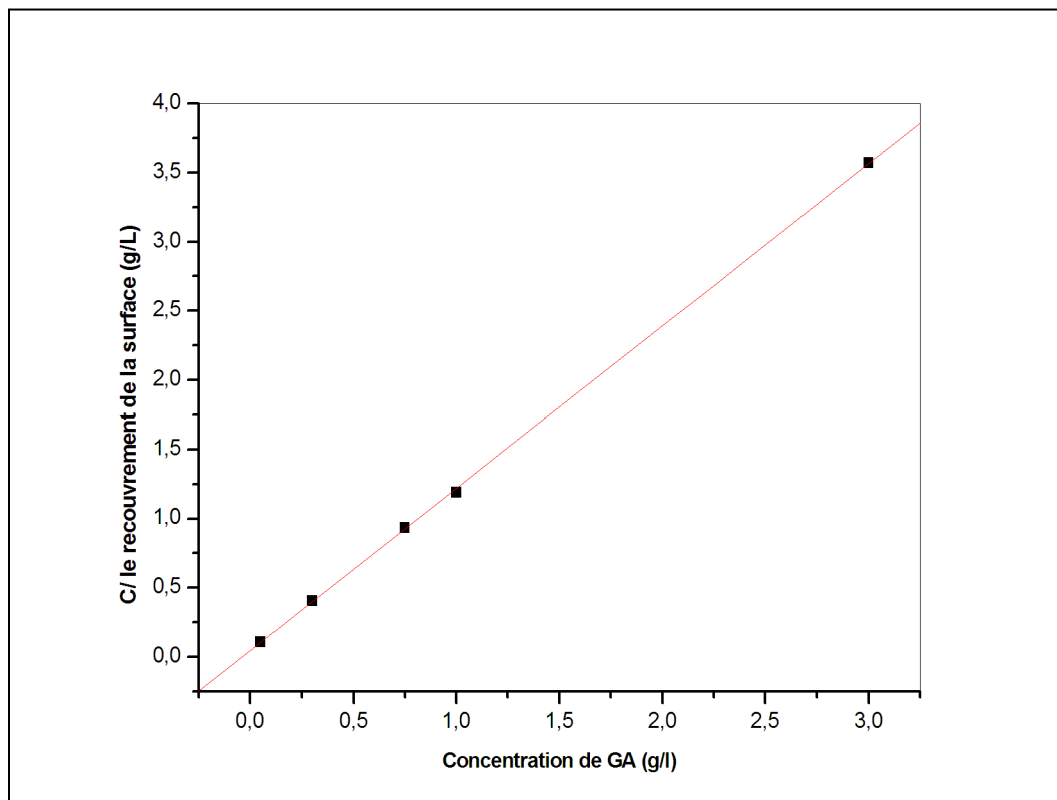


Figure 3-9 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de la GA à la surface d'acier N80 en milieu HCl 1M à 30°C (obtenue par la méthode de polarisation).

Tableau 3-3 : Paramètres de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de la GA à la surface d'acier N80 en milieu HCl 1M à 30 °C.

milieu	Coefficient de corrélation linéaire	penste	K (l/g)	ΔG_{ads}° (kJ/ mol)
HCl	0,99992	1,17228	21	-7,7

Généralement, les valeurs de ΔG_{ads}° jusqu'à -20 kJ/mol sont compatibles avec interaction électrostatique entre les molécules chargées des inhibiteurs et le métal chargé (qui indique adsorption physique) tandis que celles plus négatif de -40 kJ/mol implique le partage de charge ou le transfert des composants des inhibiteurs vers la surface métallique pour former une liaison de coordination (qui indique chimisorption) [34-35]

Dans cette étude, la valeur de ΔG_{ads}° est égale à -7,7 kJ/mol en milieu HCl 1M, ce qui indique que l'adsorption de la GA à la surface d'acier N80 est une adsorption physique. Des résultats similaires ont également été signalés avec l'extrait d'oleogum resin de *Ferula assafoetida* et *Dorema ammoniacum* pour l'acier en milieu HCl [36].

3.2.1.3 Explication de l'inhibition de GA

L'activité interfaciale de la gomme arabique est attribuée à sa nature amphiphile. Les fractions polysaccharidiques sont très solubles dans l'eau, contenant un groupe fonctionnel hydroxyle (-OH), et un groupe fonctionnel carboxyle (-COOH). La fraction riche en protéine est responsable de son comportement hydrophobe.

En solution acide, le composé carbonylé(C = O) peut être protoné et la molécule existe sous la forme de polycation. Cependant, dans une solution HCl, la charge de la surface du métal peut être déterminée à partir de la valeur de $E_{corr} - E_{q=0}$. $E_{q=0}$ c'est le potentiel de charge nulle. Le $E_{q=0}$ de fer est égale à -530 mV/ECS en milieu HCl. Dans cette étude, le E_{corr} obtenu en milieu HCl5% est égal à -484 mV/ECS. Donc, la surface de l'acier N80 chargée positivement en milieu HCl, parce que $E_{corr} - E_{q=0} > 0$. Les anions de Cl^{-} serait spécifiquement adsorbés à la surface de l'acier, ce qui conduit à charger la surface de l'acier négativement. La formation des espèces protonées chargées positivement facilite l'adsorption du composé à la

Chapitre 3 : Résultats et discussion

surface du métal par l'interaction électrostatique entre la molécule de GA et la surface de l'acier au carbone (physisorption).

Donc, GA a une partie hydrophobe (plus volumineuse) et une partie hydrophile, tandis que la partie hydrophile peut être attirée à la surface du métal grâce à une proportion élevée des groupes fonctionnels hydroxyle et carboxyle, la partie hydrophobe a tendance à ramollir et gonfler le revêtement qui aide à isoler la surface du métal.

Conclusion générale

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

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

Les essais électrochimiques ont montré que :

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

L'examen par le microscope optique montre que la couleur brun rouge de la surface d'acier , en milieu HCL , après 91 heures , c'est la couleur de l'hématite. Après l'immersion de 91 heures en milieu HCL1M, on peut remarquer la corrosion par piqure sur la surface de l'acier N80.

Puis, les propriétés inhibitrices de la Gomme Arabique ont été étudiées des mesures électrochimiques et d'analyses de surfacée.

Une observation macroscopique après 91heures d'immersion a montré la bonne efficacité inhibitrice de la Gomme Arabique pour l'acier N80en milieu HCL 1M.

Les essais électrochimiques ont montré que :

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

Conclusion générale

- A la température 30 °C, en présence de 1g /L GA, l'efficacité inhibitrice de la Gomme Arabique est égale à 48% en milieu HCL 1M.
- L'isotherme de Langmuir a été trouvée pour décrire le type de l'isotherme D'adsorption de la Gomme Arabique à la surface de de l'acier N80.
- L'énergie libre standard d'adsorption a indiqué que l'adoption de la GA à la surface De l'acier N80 est une adsorption physique.
- Les résultats de la polarisation potentiodynamique ont montré que la Gomme Arabique est un inhibiteur mixte.

Références bibliographiques :

- [01] D. Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1993.
- [02] Les diagraphies de corrosion - acquisition des données et interprétation, Lavoisier, 2010.
- [03] D. Veillon, La liaison couche-trou. 2001: Technip.
- [04] Sous-Commissionproduction, Manuel d'acidification des réservoirs. 1983: Technip.
- [05] T. T. X. Hang, T. A. Truc, N. T. Duong, N. Pébère, M.G. Olivier, Layered double hydroxides as containers of inhibitors in organic coatings for corrosion protection of carbon steel. *Progress in Organic Coatings*, (2012). 74(2): p. 343-348.
- [06] D. Kowalski, M. Ueda, T. Ohtsuka, Corrosion protection of steel by bi-layered polypyrrole doped with molybdophosphate and naphthalenedisulfonate anions. *Corrosion Science*, (2007). 49(3): p. 1635-1644.
- [07] D. F. Oliveira, J. R. Nascimento, C. A. Marinho R. T. Lopes, Gamma transmission system for detection of scale in oil exploration pipelines. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, (2014).
- [08] L. Kalfayan, Production Enhancement with Acid Stimulation. 2008: PennWell.
- [09] B. Zhang, C. He, X. Chen, Z. Tian, F. Li, The synergistic effect of polyamidoamine dendrimers and sodium silicate on the corrosion of carbon steel in soft water. *Corrosion Science*, (2015). 90: p. 585-596.
- [10] <http://steeltubings.fr/2-3-n80-steel-casing-tube.html> (page consultée le 16/12/2016)
- [11] R. AITOUT, Thèse de magistère, Université de BEJAIA, Juin (2001).
- [12] GIN 300, Matériaux, 4^{ème} partie, chapitre 8.
- [13] R. DENELAY, Techniques de l'ingénieur (4-1977), M440, 2-7.
- [14] C. Fiaud, C. Lemaitre et N. Pébère ; Corrosion et anticorrosion : Lavoisier, Paris (2002).
- [15] S. Bradford; Corrosion and Protection; Van Nostrand Reinhold, New York (1992).
- [16] D. Landolt ; Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Presses polytechniques et

Références bibliographiques

Universitaires Romandes ; Lausanne (1997).

- [17] NACE Glossary of corrosion Terms; Materials Protection. 4,(1965) 79.
- [18] G. Trabanelli, V. Carassiti ; Corrosion Science and Technology: Plenum Press, New York (1970).
- [19] P. Roberge; Hand book of corrosion engineering; Mc Graw-HILL. (2000). 7.
- [20] M.Pourbais; Atlas d'équilibre électrochimique à 25 0 c; Gauthiers-Villars; Paris. (1963). 312-313.
- [21] G. Béraner, H. Mazille, Corrosion et anticorrosion – Pratique industrielle. 2002, Paris: Hermès Science Publications.
- [22] D. Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux. 1993: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes.
- [23] H. Bentrach, Corrosion des ouvrages pétroliers : Utilisation de la gomme arabique comme inhibiteur environnemental pour l'acier API 5L X42. Doctorat 2015, UNIVERSITÉ DE BISKRA.
- [24] C. Fiaud, C.Lemaitre, N.Pebere, Inhibiteurs de corrosion, In : G. Beranger, H. Mazille, Corrosion et anticorrosion (pratique industrielle), Mécanique et ingénierie des Matériaux, Lavoisier, Paris, Hermès Science Publications, 2002, pp.245-266.
- [25] D. Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux. 1993: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes.
- [26] A.J. Bard, R. Faulkner, Electrochimie – Principes, méthodes et applications. 1983, Paris: Masson.
- [27] 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
- [28] E. P. De Garmo, J. T. Black, R. A. Kohser, DeGarmo's Materials and Processes in Manufacturing. 2011: Wiley.
- [29] G. Schimanke, M. Martin, In situ XRD study of the phase transition of nanocrystalline maghemite (γ -Fe₂O₃) to hematite (α -Fe₂O₃). Solid State Ionics, (2000). 136–137: p. 1235-1240.

Références bibliographiques

- [30] I. B. Obot, D. D. Macdonald, Z. M. Gasem, Density Functional Theory (DFT) as a powerful tool for designing new organic corrosion inhibitors. Part 1: An overview. *Corrosion Science*, (2015).
- [31] X. Li, S. Deng, H. Fu, Synergism between red tetrazolium and uracil on the corrosion of cold rolled steel in H₂SO₄ solution. *Corrosion Science*, (2009). 51(6): p. 1344-1355.
- [32] E. S. Ferreira, C. Giacomelli, F. C. Giacomelli, A. Spinelli, Evaluation of the inhibitor effect of l-ascorbic acid on the corrosion of mild steel. *Materials Chemistry and Physics*, (2004). 83(1): p. 129-134.
- [33] O. Olivares, N. V. Likhanova, B. Gómez, J. Navarrete, M. E. Llanos-Serrano, E. Arce, J. M. Hallen, Electrochemical and XPS studies of decylamides of α -amino acids adsorption on carbon steel in acidic environment. *Applied Surface Science*, (2006). 252(8): p. 2894-2909.
- [34] W.-H. Li, Q. He, S.-T. Zhang, C.-L. Pei, B.-R. Hou, Some new triazole derivatives as inhibitors for mild steel corrosion in acidic medium. *Journal of Applied Electrochemistry*, (2008). 38(3): p. 289-295.
- [35] F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenée, Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel/2,5-bis(n-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles/hydrochloric acid system. *Corrosion Science*, (2005). 47(12): p. 2915-2931.
- [36] M. Behpour, S. M. Ghoreishi, M. Khayatkashani, N. Soltani, The effect of two oleo-gum resin exudate from *Ferula assa-foetida* and *Dorema ammoniacum* on mild steel corrosion in acidic media. *Corrosion Science*, (2011). 53(8): p. 2489-2501.

ملخص

يعتبر حمض كلور الماء من أكثر الأحماض المستعملة في الصناعة البترولية, و تعتبر ظاهرة التآكل الناتجة من استعماله من أكبر المشاكل التي تواجه تجهيزات هذه الصناعة. في هذه المذكرة تم دراسة فعالية التثبيط للصبغ العربي بالنسبة لحديد أنابيب آبار البترول في وسط حمض كلور الماء بواسطة منحنيات الاستقطاب و الفحص تحت المجهر الضوئي. النتائج اثبتت ان الصبغ العربي لديه فعالية كبيرة على تثبيط التآكل.

الكلمات المفتاحية :

الصبغ العربي ; حديد انابيب ابار البترول ; منحنيات الاستقطاب; التآكل; حمض كلور الماء

Résumé

L'utilisation de l'acide chlorhydrique pour l'acidification des puits de pétrole (HCl c'est l'acide le plus utilisé dans l'industrie pétrolière) est accompagnée toujours par le phénomène de corrosion. Dans ce mémoire l'étude de l'efficacité inhibitrice de la Gomme Arabique pour l'acier de tubing N80 des puits de pétrole en milieu HCl à été étudiée par la polarisation potentiodynamique et l'analyse de surface (microscope optique). Les résultats montrent que la Gomme Arabique a une grande efficacité contre la corrosion.

Mots clés

Gomme Arabique; Acier N80 ; courbe de polarisation ; corrosion ; HCl