

UNIVERSITE ABDEHAMID IBN BADIS-MOSTAGANEM

Faculté des Sciences Exactes et d'Informatique

Département de Chimie.

Filière : Chimie appliquée.

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Pour l'obtention du diplôme de Master en chimie

Option : Chimie appliquée

Présenté par : **KAOUBA HADJIRA et LATRECH HIND**

Thème

**Etude de l'effet inhibiteur de deux molécules organiques sur la
corrosion de l'acier X60 utilisé au niveau des installations
pétrolières de la Sonatrach**

Soutenu le : 06/06/2024

Devant le jury composé de :

Président : Dr TABTI Charef Université de Mostaganem

Examineur : Dr Bourahla Sara Université de Mostaganem

Encadrant : Pr Harrats Charef Université de Mostaganem

Co-encadrant : Dr Abed Fethi Institut Algérien du Pétrole-Arzew - Sonatrach

Année Universitaire 2023-2024

Remerciements

Nous tenons tout d'abord à exprimer notre profonde gratitude envers Dieu, qui, dans sa toute puissance, nous a éclairé sur le chemin de la connaissance. Nous souhaitons également exprimer notre reconnaissance à nos parents, qui ont toujours été présents pour nous et qui nous ont offert un magnifique exemple de travail acharné et de persévérance.

Nous tenons à témoigner notre profonde reconnaissance à notre enseignant et superviseur, le **Pr. Dr. Ing. HARRATS Charef**, pour son aide, sa disponibilité, son sérieux et ses encouragements. Sans son soutien, nous ne pensons pas que nous aurions pu mener à bien ce travail.

Nous tenons à remercier chaleureusement **Dr. ABED Fethi**, co-encadrant, enseignant chercheur à l'Institut Algérien du Pétrole /Sonatrach pour ses conseils, les molécules organiques synthétisées qu'il a mis à notre disposition et son intérêt qu'il a manifesté à notre thème de recherche. Nous lui sommes vraiment reconnaissantes.

Nous remercions aussi le personnel qui nous aidé à accomplir notre stage de fin d'étude au complexe GL1-Sonatrach – Arzew

Nous tenons également à exprimer notre gratitude envers **Dr. BOUCHAMA Abdelghani**, responsable du Plateau Technique du Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico– Chimiques CRAPC, pour nous avoir aidé à analyser au microscope électronique à balayage quelques échantillons d'acier traités.

Nous souhaitons exprimer nos sincères remerciements aux ingénieurs du laboratoire pédagogique de notre faculté, qui nous ont toujours bien préparé les conditions de réalisation des séances de travaux pratiques. Nous tenons également à remercier l'ensemble de nos enseignants pour leur soutiens divers.

Nous n'oublions pas de remercier toutes les personnes qui nous ont apporté leur aide, de près ou de loin, dans la réalisation de ce travail, sans oublier nos camarades de classe.

Merci à tous

Dédicace :

Du profond de mon cœur, je dédie ce travail à tous ceux qui me sont chers,

À ma mère,

La personne la plus précieuse dans ma vie. Ton amour inconditionnel, ta bienveillance et ton soutien indéfectible ont été les piliers de ma réussite. Grâce à toi, j'ai accompli mon parcours jusqu'à la fin de mes études. Je te suis éternellement reconnaissante pour tout ce que tu as fait pour moi. Je t'aime de tout mon cœur.

À mon père,

Ta sagesse et tes conseils avisés ont éclairé mon parcours académique. Ta patience et ton soutien m'ont donné la confiance nécessaire pour surmonter les obstacles. Tu es mon roc, toujours présent pour me guider.

À mon frère et ma sœur,

Vos encouragements, votre camaraderie et votre soutien ont été précieux. Nos échanges intellectuels et nos discussions passionnantes ont nourri ma curiosité et mon apprentissage. Votre présence à mes côtés a rendu cette étape de ma vie plus significative et enrichissante

HADJER

Dédicace

Je dédie ce modeste travail en signe de respect et de reconnaissance :

A mes parents que j'aime beaucoup, je leur resterai redevable toute ma vie pour leurs sacrifices pendant toutes ces années.

A Mon père ,

a qui je dois beaucoup, l'homme qui a voué sa vie pour que je puisse arriver à ce jour.

A Ma mère,

la plus tendre des femmes du monde pour son amour et son soutien.

A mon cher frère Abdelmalek, et ma très chère sœur Hadjer pour l'aide et l'encouragement

Hind

Table des matières.....	I
Liste des tableaux.....	IV
Liste des figures.....	V
Introduction générale.....	10
Chapitre I. Etude bibliographique	
I.1. Présentation du complexe GL1/Z.....	14
I.2. Corrosion des métaux.....	16
I.2.1. Les réactions de la corrosion.....	17
I.2.2. Processus de la corrosion.....	17
La corrosion électrochimique(humide).....	17
La corrosion chimique(sèche).....	17
I.2.3. Les différentes formes de corrosion	18
La corrosion générale (uniforme).....	18
La corrosion localisée.....	18
La corrosion par piqûre.....	19
I.3. Lutte contre la corrosion par l'utilisation d'inhibiteurs.....	21
Chapitre II. Etude expérimentale de l'effet de l'inhibiteur sur la corrosion de l'acier X60	
II .1. Introduction.....	28
II .2. Matériel et méthodes.....	28
II .3. Matériel utilisé.....	33
II .4. Protocole de travail.....	34
II .5. Paramètres étudiés.....	35
Chapitre III. Résultats et discussions	
III.1. Mesure gravimétrique.....	37
III.2. Etude de l'efficacité de l'inhibiteur industriel, la carbohydrazide.....	44
III.3. Observation microscopique.....	47
Conclusion générale	
Liste des tableaux	
Tableau I.1. Composition chimique de l'eau de Mer.....	16
Tableau I.2. Principaux facteurs affectant la corrosion.....	21
Tableau I.3. Classification des inhibiteurs de corrosion.....	22
Tableau II.1. Propriétés mécaniques de l'acier X60M / norme API 5L PSL2	31
Tableau II.2. Composition chimique de l'acier grade X60M /ArcelorMittal.....	31
Tableau II.3. Les paramètres étudiés.....	35
Tableau III.1. Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice en fonction de la concentration	38
Tableau III.2. Taux d'inhibition en fonction du temps d'immersion de l'acier	43

Tableau III.3. Taux d'inhibition en fonction de la concentration de la carbohydrazide	44
--	----

Liste des figures

Figure I .1 Corrosion générale.....	18
Figure I .2 Exemple et schéma explicatif de la corrosion par piqûre.....	19
Figure I .3 Formation des couches barrières.....	24
Figure I .4 Diagrammes d'Evans	25
Figure I .5 Mécanismes d'adsorption d'inhibiteur cathodique et anodique.....	25
Figure II .1 Structure moléculaire de R2.....	28
Figure II .2 Structure moléculaire de R3.....	29
Figure II .3 Echantillon de pièces d'acier X60.....	33
Figure III.1a Vitesse de corrosion en fonction de la concentration en R2 et R3 à T=30°C.....	39
Figure III.1b Taux d'inhibition en fonction de la concentration en R2 et R3 à T= 30°C.....	39
Figure III.2a Vitesse de corrosion en fonction de la concentration en R2 et R3 à T=50°C.....	40
Figure III.2b Taux d'inhibition en fonction de la concentration en R2 et R3 à T= 50°C.....	41
Figure III.3a Vitesse de corrosion en fonction de la concentration en R2 et R3 à T=80°C.....	41
Figure III.3b Taux d'inhibition en fonction de la concentration en R2 et R3 à T= 80°C.....	42
Figure III.4 Taux d'inhibition en fonction du temps d'immersion en présence de R2 et R3 à T=30°C.....	43
Figure III.5a. Vitesse de corrosion en fonction de la concentration en carbohydrazide à T= 30°C, 50°C et 80°C.....	44
Figure III.5b. Taux d'inhibition en fonction de la concentration en carbohydrazide à T= 30°C, 50°C et 80°C.....	45
Figure III.6. Comparaison du taux d'inhibition de R2 et R3 par rapport à la carbohydrazide utilisée au niveau de la sonatrachGL1/Z à T=50°C.....	46
Figure III 7. Images de microscopie électronique à balayage (MEB).....	47

Résumé

Dans ce travail, nous avons utilisé deux molécules organiques nouvellement synthétisées; une diazolé *2,5-bis((benzylthio)methyl)-1,3,4-oxadiazole (R2)* et l'autre sulfo-aminée *Sulfanediyl dimethanamine (R3)*, and comme inhibiteurs de corrosion sur l'acier X60 utilisé dans les infrastructures pétrolières et gazières de la sonatrach. Les effets de la concentration de l'inhibiteur, du temps d'exposition et de la température sur la vitesse de la corrosion ont été étudiés. L'efficacité de nos inhibiteurs a été comparée entre eux mais aussi à celle résultant de l'action de l'inhibiteur utilisé dans les installations de la sonatrach, la carbohydrazide. Nous avons choisi comme approche expérimentale la perte de poids de l'échantillon d'acier du à l'effet de la corrosion pour évaluer l'effet des inhibiteurs. Les résultats obtenus montrent que les deux molécules inhibent la corrosion mais à des degrés différents. La meilleure efficacité de 85.5 % est atteinte avec R2 à la température de 30°C et à la concentration de 0.5 mmol/L d'inhibiteur dans la solution corrosive employée. R3 a été efficace à 78% à la température de 50°C à la concentration de 0.1 mmol/L. R2 a démontré une activité anti-corrosion meilleure que la carbohydrazide actuellement utilisée dans l'industrie.

Abstract

In this work, we used two corrosion inhibitors synthesized locally *2,5-bis((benzylthio)methyl)-1,3,4-oxadiazole (R2)* and *Sulfanediyl dimethanamine (R3)* to prevent the corrosion of X60 steel grade used in Sonatrach gaz and oil infrastructures. The inhibition investigation was carried out in acidic medium by monitoring the weight loss using precision balance. The molecule R2 exhibited 85.5% efficiency at a concentration of 0.5 mmol/L and a temperature of 30 °C whereas, R3 reached a value of 78% at a higher temperature of 50 °C and a content as low as 0.1mmol/L in the corrosive solution. When compared to the industrial carbohydrazide inhibitor, actually used in sonatrach, the new molecules were very competitive and exceeded its efficiency. These findings open opportunities for substitution of the carbohydrazide provided that additional technico economical investigations are carried out.

المخلص

تم في هذا العمل استخدام اثنين من مثبطات التآكل ودراسة مدى فعالية مثبط التآكل الخاص بهما في حماية الفولاذ X60 المستخدم في السنطراك.

أظهرت النتائج التجريبية التي تم الحصول عليها معدل تآكل مرتفع في حالة عدم وجود مثبط التآكل.

درجات الحرارة تعيق عمل مثبط التآكل حصلنا على أفضل فعالية للمثبط عند درجة حرارة 30 درجة مئوية بقيمة 85.5% عند تركيز 0.5 ملي مول/لتر لـ R2.

حصلنا على أفضل كفاءة للمثبط عند درجة حرارة 50 درجة مئوية بقيمة 78.6% عند تركيز 0.1 ملي مول/لتر-R3.

يمكننا أن نلاحظ أن قوة التثبيط (R2,R3) تتناقص بشكل كبير مع زمن الغمر.

مقارنة بين المثبط المستخدم في SONTRACH والمثبطات التي تم اختبارها.

Introduction générale

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 résistance mécanique élevée et de leur disponibilité que les aciers sont privilégiés dans l'industrie. Toutefois, ils sont particulièrement vulnérables aux environnements où ils sont employés (milieu aqueux, atmosphère, hautes températures), puisqu'ils présentent une faible résistance à la corrosion [1].

La corrosion résulte d'une action chimique ou électrochimique d'un environnement sur les métaux et les alliages. Les conséquences sont importantes dans divers domaines et en particulier dans l'industrie : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents et risques de pollutions sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques.

Plusieurs facteurs facilitent et favorisent la corrosion de l'acier à l'instar de l'acide chlorhydrique qui est l'un des agents les plus largement utilisés dans le secteur industriel, par exemple dans le nettoyage industriel, détartrage acide, décapage à l'acide et aussi les liquides acides manipulés dans des installations métalliques. Les aciers sont protégés par diverses méthodes pour éviter leur dégradation précoce. Leurs surfaces externes, exposées à l'humidité, sont régulièrement peintes et enveloppées de matières non corrodables. Leurs surfaces internes, qui sont en contact direct avec les produits chimiques, sont protégées par action chimique moyennant l'emploi de molécules organiques appelée inhibiteurs dont le rôle est d'empêcher la corrosion.

L'utilisation d'inhibiteurs organiques synthétiques ajoutés dans le milieu même est la méthode la plus populaire facile à appliquer. L'efficacité de ces inhibiteurs organiques est basée sur le fait qu'ils contiennent généralement plusieurs hétéroatomes sous forme de groupes fonctionnels polaires tels que OH, NO₂, NH₂[2]. Ces derniers agissent comme d'excellents inhibiteurs contre la corrosion des métaux et des aciers dans des milieux acides agressifs.

L'inhibition de la corrosion au moyen de ces composés organiques résulte de leur adsorption à la surface du métal qui peut être décrite par deux principaux types d'interaction, à savoir l'adsorption physique et l'adsorption chimique qui sont influencées par la nature, la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte [3].

Lors de notre stage au complexe GL1Z-Arzew de la sonatrach nous avons observé l'impact grave qu'a le phénomène de la corrosion sur la dégradation des infrastructures gazières. Presque tous les équipements, chaudières, échangeurs, canalisations et réservoirs de stockage sont la proie

de la corrosion. C'est ainsi et en concertation avec notre encadrant, le responsable de stage à la sonatrach et le co-encadrant Dr F. Abed, actuellement enseignant chercheur à l'Institut algérien du pétrole (IAP)-Arzew, que nous avons choisi de nous pencher sur l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier X60 par d'autres molécules organiques que celles utilisées dans la production à GL1. L'objectif ultime du travail était la recherche de nouvelles molécules de substitution au produit importé qui est actuellement employé au niveau de la sonatrach.

Nous avons étudié l'efficacité inhibitrice de deux molécules organiques une diazole aromatique et une linéaire diamine sulfoné contre la corrosion de l'acier au carbone X60 dans un milieu acide, à l'aide de la méthode gravimétrique qui se base sur la perte de masse.

Le présent mémoire est structuré comme suit :

- Le premier chapitre est consacré à une brève synthèse bibliographique sur la corrosion et la lutte contre ce phénomène nuisible par l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion. On y décrit aussi succinctement le complexe industriel GL1/Z Arzew où nous avons effectué notre stage de fin d'étude.
- Dans le deuxième chapitre nous avons présenté le matériel et les produits utilisés. Nous y avons aussi décrit les méthodes expérimentales et tests élaborés.
- Le troisième chapitre est consacré aux résultats obtenus qui y sont présentés et discutés.

Chapitre I

Etude Bibliographique

I.1. Présentation du complexe GL1/Z-Arzew

Mis en exploitation en 1977, ce complexe a pour mission la transformation du gaz naturel transporté par gazoduc en provenance des champs gaziers de Hassi R'mel en gaz naturel liquéfié (GNL) avec la possibilité d'extraction de la gazoline. Sa capacité de production est de 17,6 millions de m³/an de gaz naturel liquéfié. La grande majorité du GNL produit est exporté vers l'étranger par voie marine dans des méthaniers.

Le gaz naturel arrive à une pression de 46 bars et une température ambiante variant entre 25 et 30°C après avoir subi un prétraitement au niveau de Hassi R'mel. Le complexe comporte **trois zones** principales [5].

I.1.1. Zone d'utilités

Les utilités constituent une zone importante au sein du complexe GL1/Z. Elles permettent d'assurer la fourniture de tous les besoins en eau, en vapeur, en air et en électricité pendant le démarrage et la marche normale des trains de liquéfaction.

La vapeur joue un rôle important comme source d'énergie pour le fonctionnement des divers équipements tels que les turbos générateurs d'électricité, les turbos compresseurs, les réchauffeurs, les turbos pompes et les ventilateurs à tirage forcée.

La vapeur est produite par un ensemble de 6 chaudières d'une capacité unitaire de 400 tonnes de vapeur/heure à 62 bars à une température de l'ordre de 440 °C ;

- **Source de refroidissement**

L'eau de refroidissement est transportée par un ensemble de six (06) pompes de grande puissance de 35000 m³

- **Production d'électricité**

La production d'électricité est assurée par trois (03) alternateurs entraînés par des turbines à vapeurs. Les turbo-alternateurs fournissent l'énergie de 18 MW par générateur plus une source de secours fournie par Sonelgazde 13 MW.

- **Unité de dessalement**

L'eau de mer est dessalée au moyen de 6 unités de dessalement, fonctionnant en parallèle et produisant 45 m³/h d'eau dessalée chacun.

L'eau de mer subi une chloration destinée à empêcher le développement des substances marines vivantes telles que les moules qui peuvent proliférer et causer un bouchage ou une obstruction au niveau des condenseurs à eau de mer.

- **Production d'azote**

L'azote est utilisé dans le complexe comme fluide de sécurité pour les opérations d'inertage lors des démarrages des unités d'exploitation. L'azote est produit à partir de l'air ambiant.

- **Production d'air comprimé**

Les organes d'instrumentation telles que les régulateurs et les différentes vannes sont à commande pneumatique. L'air instrument subit au préalable un séchage et ce, pour éviter une corrosion ou une dégradation des organes d'instrumentation. Les besoins du complexe sont estimés à 4600 m³ d'air. Cette air est fourni par 5 compresseurs centrifuges avec une pression de refoulement de 10 bars stocké au niveau des ballons récepteurs d'air instrument [5].

I.1.2. Zone Process (procédé de liquéfaction)

Cette zone est composée de 6 trains qui produisent 8000 m³ /jour/train de GNL. Chaque train dispose de sa propre section de décarbonatation, de déshydratation, de démercurisation et de liquéfaction du GN.

I.1.3. Zone stockage et chargement

Cette zone se situe au bord de la mer facilitant le chargement des méthaniers. Le GNL produit par les 6 trains est pompé depuis le ballon déazoteur aux réservoirs de stockage de GNL au nombre de 3 bacs de doubles parois métalliques avec une capacité de 100.000 m³ chacun à 1,03 bar et -162°C.

- **Composition chimique de l'eau de mer :**

La caractéristique la plus importante des eaux de mer est leur salinité, c'est-à-dire leur teneur globale en sels (chlorures de sodium et de magnésium, sulfates, carbonates...).

La salinité moyenne de l'eau de mer est de l'ordre de 35 g/l, cependant cette valeur varie fortement selon les régions et la saison : Mer méditerranée : 36 à 39 g/l et sa conductivité à 22°C est de 0,55 S/cm avec un pH de 8,1.

Tableau.I.1. Composition chimique de l'eau de mer .

Elément	Valeur(mg/l)	Elément	Valeur(mg/l)
Ca ⁺²	449	Cl ⁻	21555
Mg ⁺	1387	F ⁻	2
Na ⁺	12182	Br ⁻	65
K ⁺	418	SiO ₂ ⁻	8
Sr ⁺	13	Résidu sec à 180 °C	39358
HCO ₃ ⁻	158	COT	10
SO ₄ ⁻	3200	TDS	39437

Ce tableau montre clairement que la teneur en chlore de cette eau de mer est énorme ce qui constitue un facteur très aggravant du phénomène de la corrosion des installations de désalement.

Tous les équipements que nous avons décrit plus haut sont la proie de la corrosion. D'ailleurs les responsables d'exploitation et de la maintenance des équipements sont en lutte permanente contre ce phénomène. Le traitement chimique, la peinture des surfaces externes mais aussi le remplacement, le cas échéant et dans la mesure du possible, les installations dégradées sont les méthodes régulièrement employées pour minimiser la corrosion des installations.

Un des aciers dont sont faites les installations au niveau de la sonatrach est le grade X60M. C'est pour cette raison que nous avons choisi de travailler avec cet acier comme modèle pour notre étude de corrosion. Il faut noter que cette recherche ne concernera pas forcément le complexe GN1/Z mais toutes les infrastructures de la sonatrach souffrant de la corrosion surtout les pipes fabriqués en acier X60M.

I.2. Corrosion des métaux

Selon IUPAC, la corrosion est une réaction interrassiale irréversible d'un matériau (métal, céramique, polymère) avec son environnement qui entraîne une consommation du matériau ou une dissolution dans le matériau d'un composant [7].

Selon ISO 8044, La corrosion est une interaction physico-chimique entre un matériau métallique et son environnement entraînant des modifications dans les propriétés du métal et pouvant conduire à

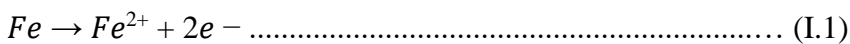
une dégradation significative de la fonction du métal, du milieu environnant ou du système technique dont ils font partie [8].

I .2.1.les réactions de la corrosion

Un métal M, se corrode suite à une réaction générale: M + environnement agressif donne des produits de corrosion [13]. Si l'environnement est un électrolyte, la réaction de corrosion est la somme de deux réactions spontanées qui se produisent à l'interface entre le métal et un environnement aqueux. La première dite est réaction d'oxydation (anodique) et la deuxième est une réaction de réduction (cathodique).

La première réaction a lieu lorsque le métal élimine les électrons.

Dans le cas du fer, la réaction anodique est:

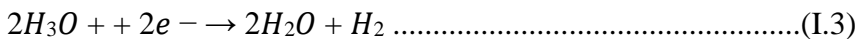


L'autre réaction cathodique à laquelle des atomes reçoivent ces électrons.

Par exemple par l'oxygène (milieu aéré):



Par exemple par les ions hydroniums (milieu acide) [15] :



I.2.2.Processus de la corrosion

Deux types de corrosions existent ; la corrosion électrochimique et la corrosion chimique.

- La corrosion électrochimique (humide)

La corrosion électrochimique est un processus de destruction causé par une réaction électrochimique entre le métal et le milieu de conductivité ionique, avec une génération du courant. Elle s'appelle la corrosion électrochimique parce qu'elle présente les caractéristiques générales d'une réaction électrochimique (achevée par la réaction d'une cellule des électrodes).

- Une réaction anodique dans laquelle le métal perd des électrons (oxydation)
- Une réaction cathodique dans laquelle l'oxydant obtient des électrons (réduction).

- La corrosion chimique (sèche)

La corrosion chimique est la destruction causée par une réaction chimique pure directe entre le métal et le non-électrolyte. C'est à dire l'oxydant interagit directement avec les atomes de la surface métallique pour générer des produits de corrosion et le transfert d'électrons se produit directement

entre le métal et l'oxydant sans génération de courant, par exemple, la corrosion chimique qui se produit lors de l'oxydation à haute température [9].

1.2.3. Les différentes formes de corrosion

La corrosion générale (uniforme)

Cette définition est basée sur l'évaluation visuelle qui suppose que les dommages de la corrosion sont caractérisés par une perte relativement régulière du métal, c'est-à-dire une perte distribuée et répartie sur toute la surface métallique et au même rythme, même en présence de quelques piqûres ouvertes un peu profondes. Cette forme de corrosion est très répandue, parce qu'elle est très caractéristique de la corrosion atmosphérique (rouille) [10].



Figure 1.1: Corrosion générale

La corrosion localisée

La corrosion localisée est relative à la corrosion générale, mais sa caractéristique n'est que limitée ou concentrée dans des parties particulières du métal, tandis que le reste de la surface n'est presque pas endommagé ou légèrement corrodé [11].

Cette corrosion localisée se produit sur des sections spécifiques de la surface en raison de deux conditions générales:

- Une condition non-homogène pour le matériau ou l'environnement.
- Une attaque localisée spécifique due à la présence d'espèces agressives [12].
La corrosion localisée englobe plusieurs types: **a)** Corrosion microbiologique, **b)** Corrosion cavernueuse, **c)** Corrosion par piqûre, **d)** Fissuration par corrosion sous contrainte, **e)** La corrosion érosion, **f)** La corrosion galvanique,

Lacorrosion par piqûres

La corrosion par piqûres se caractérise par la formation de petites cavités (piqûres) dans le métal. Ces dernières peuvent varier considérablement en fonction de la profondeur et de la forme et être dispersées à la surface avec des fréquences différentes [13].

La principale cause des phénomènes de piqûres est la formation d'une cellule de corrosion stable, généralement à la surface d'un métal passif, dans cette cellule, la zone passive joue le rôle d'une cathode et le fond métallique de la piqûre se dissout sous forme d'anode [14].

La corrosion par piqûres peut être assez problématique que la corrosion générale qui est clairement visible à la surface, au contraire la corrosion par piqûres n'apparaît souvent que sous forme de petits trous à la surface et ces derniers sont généralement inconnus, car ils sont cachés et couverts par les produits de corrosion, ce qui rend la corrosion par piqûres plus difficile à détecter et à prévoir

Techniquement, il n'existe aucun moyen raisonnable pour contrôler la corrosion par piqûres, elle doit être exclue au départ par des considérations tel que l'utilisation de bon matériau.

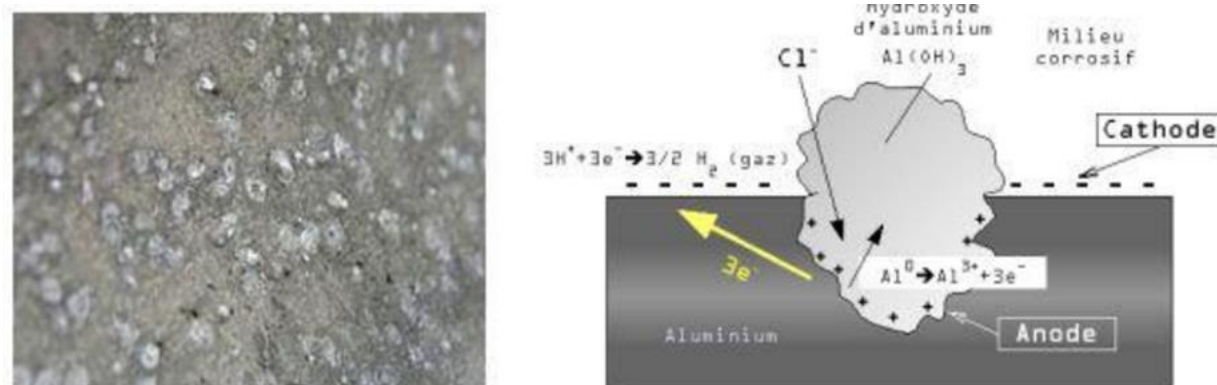


Figure 1.2: Exemple et schéma explicatif de la corrosion par piqûres

De plus, la corrosion par piqûres peut souvent être le point de départ d'autres formes de corrosion plus graves tel que la fissuration par corrosion sous contrainte [15].

1.2.4. Taux de corrosion

Le taux de corrosion peut s'exprimer de différentes manières :

- sous forme de perte de masse par unités de surface et par unité de temps.
- comme le nombre de moles transformées par unité de surface et par unité de temps.
- en profondeur corrodée par unité de temps.
- comme densité de courant.

Vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend de plusieurs paramètres.

Température

Augmentation de la température accélère la cinétique de la réaction et les phénomènes de corrosion, et par conséquent diminue le domaine de stabilité des métaux.

Acidité

L'agressivité d'un électrolyte est en fonction de son pH. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu. Donc la vitesse de corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu.

Conditions hydrodynamiques

La vitesse de la réaction est fixée par les conditions hydrodynamiques en contrôlant le transport de matière dans la couche de diffusion (Couche de Nernst), ce qui explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion aux laboratoires.

Salinité

La salinité augmente la conductivité du milieu et accélère donc la corrosion.

I .2.5. Les facteurs affectant la corrosion

Le phénomène de la corrosion dépend d'un très grand nombre de facteurs ils peuvent être classés en quatre groupes principaux (tableau III.2)[16].

Tableau.I.2. Principaux facteurs affectant la corrosion

Les modes d'attaque	Facteurs métallurgiques	les conditions d'emploi	Le temps
-Concentration du reactif. -Teneur en oxygène. -pH du milieu. -additions d'inhibiteurs. -température. -pression.	-composition de l'alliage. -procédé d'élaboration. -impuretés. -traitements thermiques. -traitements mécaniques. -additions protectrices .	-forme des pieces. -solllicitations mécaniques. -emploi d'inhibiteurs. -Procédés d'assemblage.	Vieillessement -tensions mécaniques -température -modification des revêtements protecteurs

I .3. Lutte contre la corrosion par l'utilisation d'inhibiteurs

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux et leurs alliages. L'originalité provient de ce que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même (choix du matériau intrinsèquement résistant à la corrosion), mais par l'intermédiaire du milieu corrosif. On ne modifie pas la nature de ce milieu, mais on y ajoute la formulation inhibitrice telle qu'une molécule isolée ou un mélange de molécules en faible quantité [17].

I .3.1. Condition d'utilisation d'inhibiteurs

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être utilisé comme moyen unique de protection, soit comme protection permanente pour que l'inhibiteur permette l'utilisation de matériaux métalliques (ferreux non alliés, par exemple) dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion ; pour cela, une surveillance de l'installation s'impose [18]. Soit comme protection temporaire pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage), dans ce cas, la prévision du comportement de l'inhibiteur et le contrôle du système dans le temps sera plus simple

•Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection : protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, comme son addition à un revêtement de surface de peinture, graisse, ou huile, etc.

I.3.2.Définition

La définition d'un inhibiteur selon la norme I 8044 : « Substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, et qui entraîne une diminution de la vitesse de corrosion sans modifier de manière significative la concentration en agent corrosif contenu dans le milieu agressif ».

D'une manière générale un inhibiteur doit :

- abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physicochimiques, en particulier la résistance mécanique (par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide) .
- il doit être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants et aux température d'utilisation.
- être efficace à faible concentration, compatible avec les normes de non-toxicité et peu onéreux.

I.3.3. Classification des inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être classés en différentes familles comme illustré dans la tableau 7 [22].

Tableau.I .3:Classification des inhibiteurs de corrosion

Nature	Mécanisme d'action électrochimique	Mécanisme d'action Interfaciale
<ul style="list-style-type: none"> • Inhibiteurs organiques • Inhibiteurs minéraux • Inhibiteurs particiels 	<ul style="list-style-type: none"> • Inhibiteurs cathodiques • Inhibiteurs anodiques • Inhibiteurs mixites 	<ul style="list-style-type: none"> • Inhibiteurs agissant par adsorption à la surface du métal • Inhibiteurs agissant par la

I.3.4. Classification selon la nature

Les inhibiteurs organiques

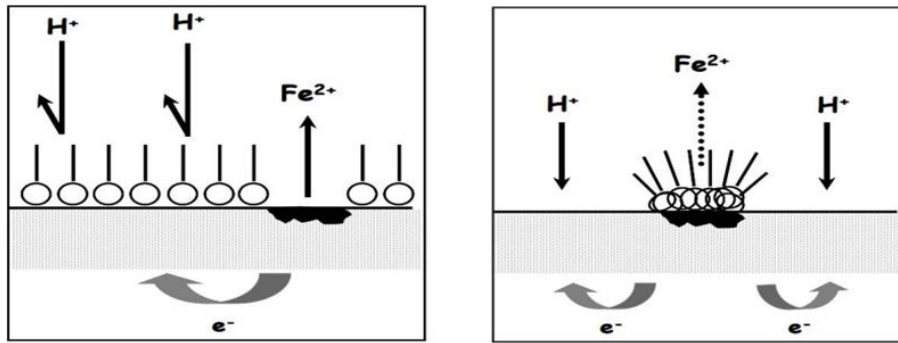
Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteurs de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle des inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils se composent d'une partie hydrophobe non polaire constituée d'une ou de plusieurs chaînes d'hydrocarbures et d'une partie polaire hydrophile constituée d'un ou de 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). Ces inhibiteurs de corrosion agissent par adsorption sur la surface des métaux avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse [19].

Les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Ces composés sont ioniques et ce sont leurs produits de dissociation dans l'eau qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type MeO₄^{x-} tels que les chromates, molybdates, tungstates et vanadates. Les cations sont essentiellement Ca²⁺ et Zn²⁺ et tous ceux qui peuvent former des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH⁻ [20]. Le nombre de composés en usage à l'heure actuelle faible car la plupart des produits efficaces sont bannis pour des raisons environnementales.

I.3.5. Selon le mécanisme d'action électrochimique

On peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes : l'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H⁺ en milieu acide), voire les deux à la fois (figure I.3)[21].



a) blocage des sites CATHODIQUES

b) blocage des sites ANODIQUES

Figure I.3. Formation des couches barrières (a) cathodiques (b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide pour le fer

Si l'inhibiteur diminue la vitesse de la réaction d'oxydation en bloquant les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal), il est appelé inhibiteur anodique.

-S'il ralentit par contre la réaction de réduction en bloquant les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène dissous en milieu aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide), il est appelé inhibiteur cathodique.

-Si l'inhibiteur diminue à la fois la vitesse de la réaction anodique et celle de la réaction cathodique, il est appelé inhibiteur mixte.

-Le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs moins nobles avec l'utilisation des inhibiteurs cathodiques et vers des valeurs plus grandes lors de l'utilisation des inhibiteurs anodiques ce qui provoque la formation d'un film passif protecteur sur l'anode. Les inhibiteurs mixtes, quant à eux, modifient peu le potentiel (figure.I.4) [21].

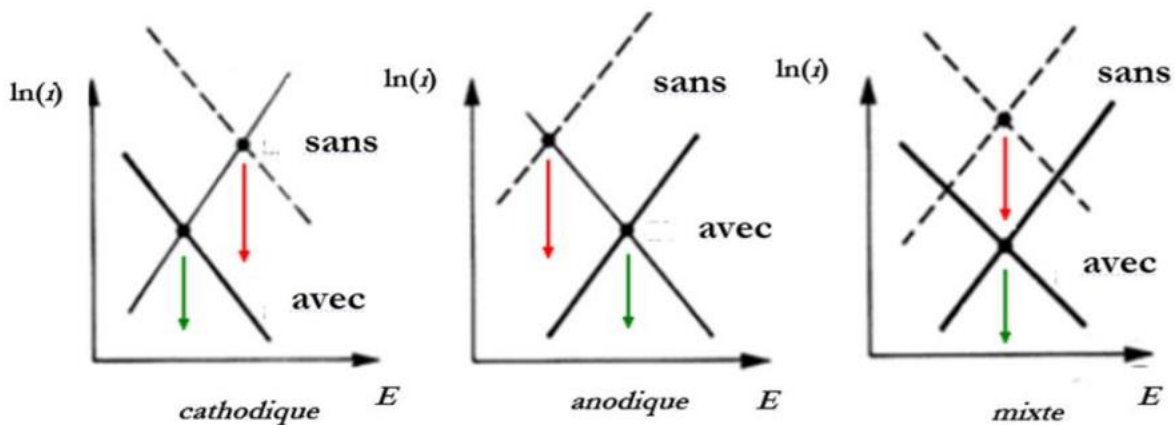


Figure I.4. Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion.

I.3.6. Selon le mécanisme d'action interfaciale

Ce mode de classification, consiste à séparer les inhibiteurs par type de mécanisme d'action interfaciale, c'est-à-dire le mode de leur fixation sur la surface métallique, soit par adsorption, soit par la formation d'un film intégrant souvent les produits de corrosion du substrat. L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes, des ions ou des molécules se fixent sur une surface solide depuis une phase gazeuse, liquide ou une solution solide [22]. Cette surface a une tendance à capter les atomes et les molécules se trouvant à proximité.

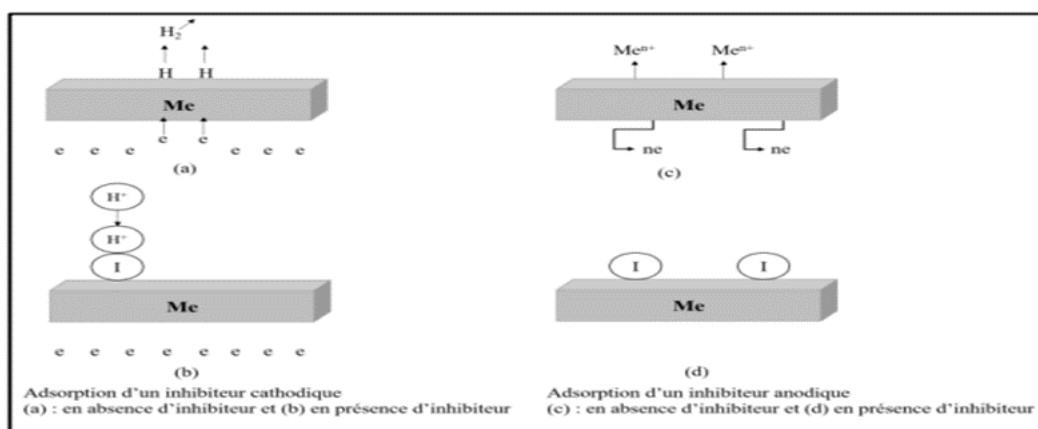


Figure I.5. Mécanismes d'adsorption d'inhibiteurs cathodiques et anodiques

Dans ce cas l'inhibiteur forme une couche mono-ou multimoléculaire sur le métal. D'une manière générale, un inhibiteur cathodique s'adsorbe sur les sites cathodiques de réduction des protons H^+

ou de l'oxygène O₂. Par ailleurs, un inhibiteur anodique s'adsorbe sur les sites anodiques pour empêcher le passage des atomes métalliques en solution (Figure I.5) [22].

Différents types de forces peuvent être mis en jeu lors de l'adsorption d'un inhibiteur sur la surface métallique, impliquant la distinction entre la physisorption et la chimisorption.

La première, encore appelée adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées, et met en jeu des forces de Van der Waals ou des forces électrostatiques. Cependant, la chimisorption est un mécanisme plus fréquent que le mécanisme de physisorption. Elle consiste à mettre en commun les électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables basées sur des énergies de liaison plus importantes. Les électrons disponibles sur la molécule inhibitrice proviennent, en grande majorité des doublets libres des fonctions des molécules inhibitrices tels que l'oxygène, l'azote, le soufre, le phosphore ou d'une double ou triple liaison [22].

Chapitre II

Etude expérimentale de l'effet de l'inhibiteur sur la
corrosion de l'acier X60.

Ce chapitre a pour but de présenter les produits, les méthodes expérimentales et les techniques d'analyse utilisés dans cette étude.

II .1.Introduction

L'acier est un matériau bien connu et largement utilisé dans diverses industries en raison de ses bonnes propriétés mécaniques et de son coût relativement faible. Ces matériaux sont généralement exposés à de nombreux facteurs externes agressifs, les rendant sensibles à la corrosion. Ainsi, l'étude de l'inhibition de la corrosion de ces matériaux s'est révélée être un domaine de recherche très attractif en raison de l'utilisation généralisée de solutions acides dans l'industrie, notamment dans les bains de décapage des métaux, dans l'exploration pétrolière et dans le nettoyage des équipements industriels.

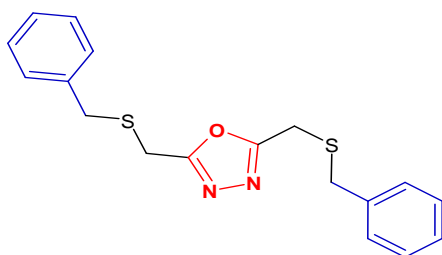
En milieu acide, les inhibiteurs les plus couramment utilisés sont des molécules organiques. Ils interviennent d'abord par adsorption à la surface des métaux avant même de participer aux processus de réaction de corrosion pour diminuer la vitesse de dissolution du matériau. L'inhibiteur est donc adsorbé directement sur la surface du métal en créant des liaisons électrostatiques ou chimiques, avec la possibilité de créer des complexes de coordination à la surface du métal.

II .2. Matériel et méthodes

II .2.1.Les produits

les inhibiteurs utilisés

Les composés testés sont présentés dans les figures 1 et 2



2,5-bis[(benzylsulfanyl)méthyl]-1,3,4-oxadiazole

Figure II .1: Structure moléculaire de R2

Formule chimique: $C_{18}H_{18}N_2OS_2$

Masse molaire:342,4g/mol

Analyse élémentaire: :C(63.13%) H(5.30%) N(8.18%)O(4.67%) S(18.72%)

Le **(R3)** Sulfanediyl dimethanamine

Formule chimique: $C_2H_8N_2S$

masse molaire : 92. g/mol

Analyse élémentaire: C(26.07%) H(8.75%) N(30.40%) S(34.79%)



Figure II.2 : Structure moléculaire de R3

La Carbohydrazide (ACCEPTA) : Cet inhibiteur de corrosion est utilisé actuellement au niveau de GL1/Z.

La Carbohydrazide réduit l'oxygène dissous dans l'eau. Il protège les équipements en contact de l'eau contre la corrosion ce qui leur donne une longue durée de fonctionnement. Il est commercialisé sous le nom ACCEPTA.

Sa réaction avec l'oxygène est semblable à celle de l'hydrazine, mais plus complexe. À température ambiante, la carbohydrazide réagit, directement avec l'oxygène (réaction directe) :



Le Carbohydrazide se décompose en hydrazine à partir de 135°C selon :



L'hydrazine formée réagit ensuite avec l'oxygène (réaction indirecte) :



La vitesse de réaction (**directe**) de la carbohydrazide sur l'oxygène est beaucoup plus rapide que celle de l'hydrazine [23].

Acier utilisé

Dans cette étude, nous avons utilisé des échantillons d'acier X60 qui est un acier à haute résistance mécanique et à teneur moyenne en carbone. Sa composition chimique est la suivante :

- Carbone (C) : 0.57-0.65
- Silicium (Si) : 0.17-0.37
- Manganèse (Mn) : 0.50-0.80
- Soufre (S) : ≤ 0.035
- Phosphore (P) : ≤ 0.035
- Chrome (Cr) : ≤ 0.25
- Nickel (Ni) : ≤ 0.25
- Cuivre (Cu) : ≤ 0.25

Caractéristiques des aciers

Les aciers API 5L X60M

API 5L X60M désigne :

API : Institut Américain du Pétrole ;

5L : spécification pour le pipeline;

X : pipeline de haute résistance mécanique;

M : est le suffixe qui décrit l'état de livraison (M : traité mécaniquement).

Le chiffre après le "X" correspond à la valeur de la limite d'élasticité minimale. Par exemple X60 a une limite d'élasticité minimale de 60 ksi (415 MPa) [24].

L'acier API 5L X60M est un acier au carbone à haute limite élastique, de catégorie ferrite aciculaire. Les aciers de ferrite aciculaire peuvent être obtenus par trempage ou, de préférence, par le refroidissement à l'air avec les alliages appropriés pour la trempabilité.

L'application principale de l'acier de ferrite aciculaire implique les canalisations d'hydrocarbures dans des conditions arctiques. Cette application exige une combinaison de dureté, de haute résistance mécanique, d'excellente résistance à la fissuration induite par l'hydrogène et la soudabilité.

Caractéristiques mécaniques de l'acier API 5L X60M

La spécification API 5L de l'American Petroleum Institute est conçue pour les systèmes de transport dans les industries du pétrole et du gaz naturel pour le transport du gaz, de l'eau et du pétrole. API 5L X60 est une nuance d'acier de l'API 5L qui spécifie la fabrication de deux niveaux de produits

(PSL1 et PSL2). WLD Steel est l'un des principaux fabricants et fournisseurs de tube d'acier API 5L. Les tableaux II .1 et II.2 regroupent les propriétés de ce grade d'acier.

Tableau II.1. Propriétés mécaniques de l'acier X60M selon la norme API 5L PSL2 [25].

Nuance	Limite élastique E 0,5%		Résistance à la rupture (Mpa)		Allongement Mini %	E/R Maxi
	Mini	Maxi	Mini	Maxi		
X60M	415	565	520	760	27	0,90

Caractéristiques chimiques de l'acier API 5L X60M

La composition chimique de l'acier des bobines est donnée par le fournisseur sous forme de certificat de réception (tableau II.2). Cette composition chimique doit être conforme aux exigences de la dernière édition (45 ème) de la norme API 5L PSL2 présentées dans le tableau II.1

Tableau II.2. Composition chimique de l'acier grade X60M d'après le certificat de réception du Fournisseur (ArcelorMittal).[25]

C%	Mn%	P%	S%	Si%	Al%
0,06	1,31	0,016	0,0002	0,22	0,031
B%	Ca%	Cr%	Cu%	Mo%	N%
0,0002	0,02	0,02	0,01	0,01	0,003
NB%	Ni%	Sn%	Ti%	V%	
0,031	0,01	0,000	0,014	0,001	

Influence des éléments d'alliage les plus importants

- **Le carbone** est l'élément le plus influent en soudage. En fait, il est nécessaire pour accroître la résistance à la rupture et la dureté des aciers. [26]
- **Le manganèse** non seulement augmente les propriétés mécaniques des aciers laminés, mais à forte dose (13 % Mn) il confère à l'acier une forte résistance à l'usure et aux chocs. [26]
- Le **chrome** améliore la résistance à la rupture des aciers faiblement alliés. [26]
- **Le Nickel (Ni)** améliorant les propriétés générales des aciers, sans leur conférer un pouvoir trempant exagéré. Il est utilisé dans les aciers autotrepants conjointement avec le chrome et le carbone (aciers de soudabilité très difficile), dans les aciers à teneur en Ni de 3 à 9% pour emploi à très basses températures et dans les aciers inoxydables avec le chrome.[26]
- **le Molybdène (Mo) est utilisé** dans les aciers de construction ; sa teneur, généralement inférieure à 0,5 – 1,5%, est surtout génératrice, soit d'accroissement de la résistance à chaud, soit d'une diminution de la fragilité des aciers. Dans les aciers inoxydables, une teneur exceptionnelle de 2 à 3% améliore la tenue à la corrosion [26].
- **Le Cuivre (Cu)** améliore la résistance à la corrosion dans certains milieux aqueux (eau de mer). Allié au Cr, au Mo, il constitue les aciers dits (semiinoxydables) classiques ou à haute limite élastique.[26]
- **Le Silicium** peut être considéré soit comme agent de désoxydation ; dans les aciers commun sa teneur varie de 0,04 à 0,25% ;
- Soit comme élément d'alliage dans les aciers à haute limite élastique, le maximum admissible, pour des raisons de soudabilité est de 0,50-0,55%. [26]
 - **Le Soufre (S)** est un élément très défavorable, tant par son influence sur les caractéristiques mécaniques (notamment abaissement des résiliences), que sur la soudabilité métallurgique (soufflures, criques). Un acier soudable doit, classiquement, avoir une teneur en soufre inférieure à 0,04% [26].

II .2.2.Préparation des échantillons d'acier X60.

Pour éliminer les dépôts d'oxyde ainsi que les différents impuretés qui se forment sur la surface des plaques d'acier afin que celles-ci soient lisses, planes et plus uniformes, on a procédé avant toute mesure gravimétrique à un polissage mécanique à l'aide du papier verre de

différents degrés de granulation (Sic #400,#600,#800,#1000 et #1200), suivi d'un lavage à l'eau distillée et à un dégraissage par l'acétone. Ensuite, on sèche les plaques à l'air propulsé chaud.



Figure II.3.Echantillons d'acier X60

II .2.3.préparation de la solution électrolytique

La solution corrosive est une solution d'acide chlorhydrique 1M (avec ou sans inhibiteur) obtenue par dilution à partir de l'acide commercial concentré35%. La gamme de concentration étudiée a été déterminée après la solubilité de l'inhibiteur dans le milieu corrosif .

En cas de liquide :

$$V_0 = \frac{V_1 \times Mm \times C}{\% \times d \times 10}$$

C=1M , V₀=100ml , %=35% Mm= 36g/mol, d=0.237

$$V_0 = \frac{100 \times 36 \times 1}{35 \times 10 \times 0,237} = 43,37 \text{ml}$$

II.3.Matériel utilisé

Préparation de la solution électrolytique	Polissage de l'acier	Mesure du poids	Séchage
Flol de 500 ml	Papier verre de (400#,600#)	Verre de montre	Etuve
Éprouvette de 100 ml	Acier X60	Acier X60	Séchoir
Bécher	Brosse	Balance électronique	

		Pince	
--	--	-------	--

II.4. Protocole de travail

Avant chaque essai, l'échantillon subit un polissage à l'aide du papier-verre pour éliminer les dépôts d'oxyde et les impureté qui se forment sur la surface des plaques d'acier et ceci pour qu'elles soient lisses et uniformes

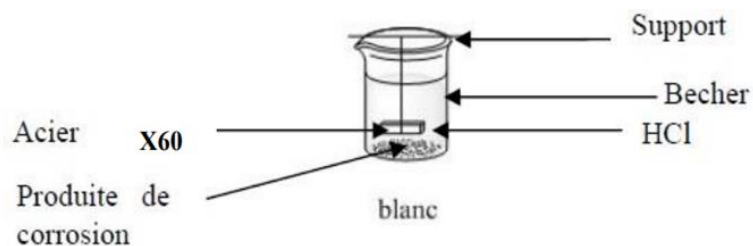
Deuxième étape : on mesure la surface des plaques d'acier en additionnant toutes les surfaces exposées :

$$S = (L \cdot l + L \cdot l + L \cdot l + \dots)$$

l'échantion est ensuite lavé à l'eau distillée, nettoyé et dégraissé par l'acétone. On a séché les plaques dans l'étuve ou avec un séchoir pour gagner du temps et finalement on procède à la pesée. Le contrôle de la perte de masse d'échantillon d'acier est effectué par le biais d'une balance de précision.

Ensuite la dernière étape on va immerger la plaque d'acier dans la solution HCl 1M, sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteurs pendant 1h d'immersion dans la solution électrochimique à température de 30°C, 50°C et 80°C à l'aide d'un Bain thermostaté. La vitesse moyenne de la corrosion d'acier (V_{corr}) est évaluée à partir de la détermination de la perte de masse.

a- Sans inhibiteur (blanc) :



b- Avec inhibiteur :

Différentes concentrations en inhibiteur



Finalement l'efficacité inhibitrice est déterminée après 1h d'immersion dans l'électrolyte, à une température de 30°C, 50°C et 80°C .

La valeur de l'efficacité inhibitrice donnée est la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration.

II.5.Paramètres étudiés

Nous avons utilisé la technique de perte de masse pour calculer le taux de corrosion et l'efficacité de ce composé organique à la protection de l'acier tout en modifiant différents paramètres qui une influence sur l'efficacité inhibitrice . : la concentration, la température et la durée d'immersion.

TableauII.5. Les paramètres étudiés

Temps(min)	concentration d'inhibiteur (mmol/l)	Température (°C)
60	0,1	30
120	0,2	50
240	0,4	80
360	0,5	
1440		

Cette méthode de perte de masse, largement utilisée pour confirmer les taux de corrosion, permet de mesurer la vitesse de corrosion

- Préparez des modèles avec des formes géométriques spécifiques ;
- Pesez les modèles avec une balance sensible;
- Calculez la surface exposé à la réponse ;
- Les modèles sont pesés une fois de plus et donc la quantité perdue est calculée.

Chapitre III

Résultats et discussions

Ce chapitre porte sur l'étude de l'action inhibitrice de deux inhibiteurs (R2) et (R3) vis-à-vis de la corrosion de l'acier X60 en milieu acide 1M .et on fait une comparaison avec l'inhibiteur de sonatrach. evolution du pouvoir inhibiteur testé est effectué en utilisant la méthode de perte de masse ou encore la gravimétrie, nous avons étudié l'influence de la concentration et la température sur le l'efficacité d'inhibiteur des inhibiteurs vis-vis la corrosion de l'acier en milieu HCl, L'effet du temps d'immersion sur la variation du comportement des inhibiteur utilisé a été également étudié.

III.1. Mesure gravimétrique

III.1.1. Influence de la concentration sur l'action inhibitrice

La variation de l'effet inhibiteur en fonction de la concentration des composés testés a été effectuée sur des échantillons d'acier X60 de dimension 14.30 x 12.1 x 3.30 mm immergés dans solution acide HCL 1M, sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteur. L'efficacité inhibitrice est calculée après 1h d'immersion dans la solution électrochimique à une température de 30, 50 et 80°C à l'aide d'un bain thermostaté. La vitesse de corrosion de l'acier dans le milieu considéré est donnée par la relation suivante.

$$V_{Corr} = \frac{\Delta m}{s \cdot t}$$

où $\Delta m = m_f - m_i$ est la perte de poids de l'acier en l'absence ou en présence des inhibiteurs.

L'efficacité inhibitrice est la moyenne de deux ou trois essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration. Elle est donnée par la relation suivante :

$$P (\%) = \frac{V_{Corr} - V'_{Corr}}{V_{Corr}} * 100 \quad (\text{mg/cm}^2.\text{h})$$

Avec V_{Corr} et V'_{Corr} sont la vitesse de corrosion de l'acier après 1h d'immersion sans et avec des inhibiteurs, respectivement.

Le tableau III.1 présente les vitesses de corrosion V_{corr} et l'efficacité inhibitrice $P\%$ calculées par gravimétrie pour les différentes concentrations en R2 et R3 à $T = 30^\circ\text{C}$.

Les résultats obtenus montrent que la vitesse de corrosion (V_{Corr}) diminue tandis que l'efficacité inhibitrice croit avec la concentration en inhibiteur R2 et atteint une valeur maximale de 85.5% pour la concentration de 0.5 mmol à 30°C . Quant au deuxième inhibiteur R3, on remarque que la vitesse de corrosion diminue à la concentration de 0.1mmol/L par rapport à la vitesse de corrosion

Tableau III.1 Vitesse de corrosion et taux d'inhibition pour différentes concentrations en R2 et R3 aux différentes températures (30°C, 50°C, 80°C).

Inhibiteur	Concentration mmol/l)	30°C		50°C		80°C	
		Vcorr (mg/cm2.h)	P%	Vcorr (mg/cm2.h)	P%	Vcorr (mg/cm2.h)	P%
R3	Blanc	0.67	/	0.70	/	2.18	/
	0.1	0.30	56	0.15	78	0.92	58
	0.2	0.42	39	0.27	61	1.64	24
	0.4	0.45	34	0.38	45	1.31	40
	0.5	0.47	31	0.35	49	1.42	35
R2	0.1	0.47	32	0.35	49	1.42	35
	0.2	0.27	61	0.20	71	1.52	40
	0.4	0.20	71	0.13	81	1.15	61
	0.5	0.10	85	0.10	85	0.75	70

en présence d'acide uniquement, mais ensuite la vitesse augmente lorsque la concentration augmente jusqu'à atteindre sa valeur maximale 0.47 à la concentration de 0.5mmol/L. On peut donc dire que l'inhibiteur R3 est efficace à faibles concentrations. Pour mieux visualiser ces effets inhibiteurs nous avons présentés ces résultats sous forme de figures de III.1 à III.3. aux températures de traitement indiquées.

La figure III.1a révèle que la vitesse de corrosion de l'acier immergé dans une solution acide (HCL) 1M en fonction de la concentration de l'inhibiteur R2 diminue fortement contrairement à celle en présence de R3 qui diminue seulement à la concentration initiale mais réaugmente de nouveau. L'efficacité des inhibiteurs à cette température de 30 °C suit la même tendance ; R2 est plus efficace à toutes les concentrations que R3 (Figure III.1b).

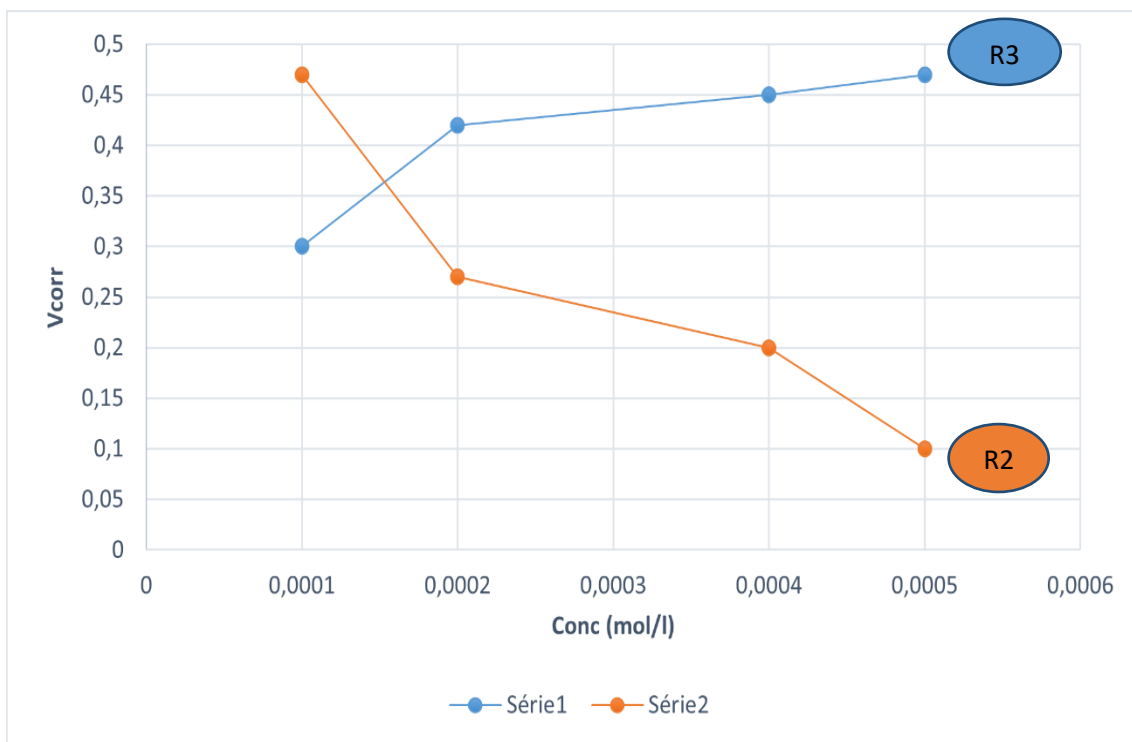


Figure III.1a. Vitesse de corrosion en fonction de la concentration en R2 et R3 à T=30°C.

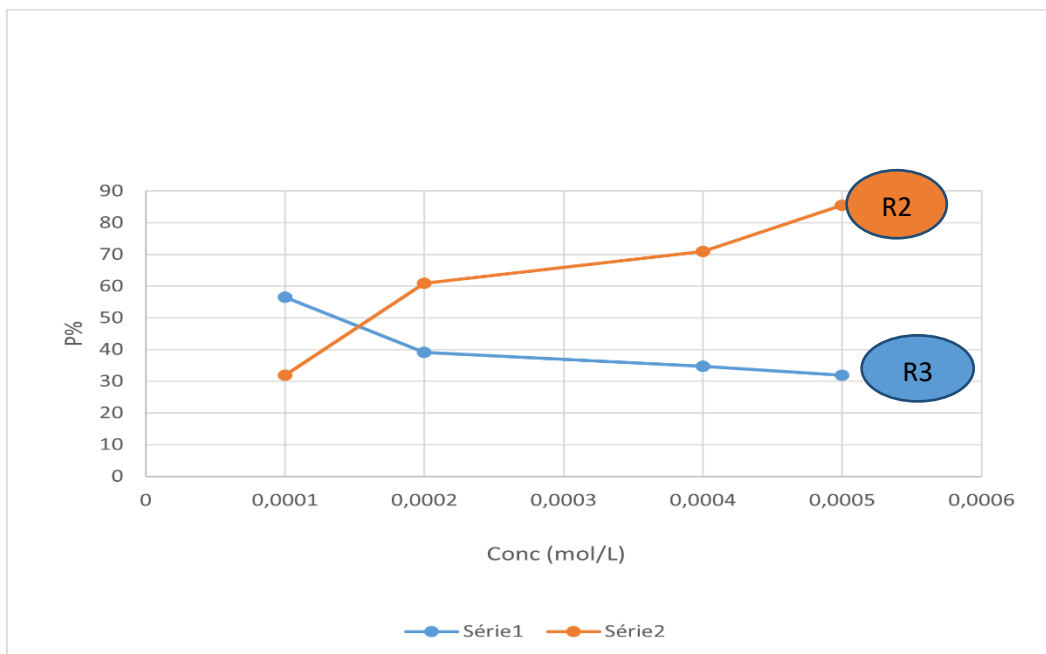


Figure III.1b. Taux d'inhibition en fonction de la concentration en R2 et R3 à T= 30°C.

III.1.2. Influence de la température sur l'action inhibitrice

La température est l'un des facteurs qui peuvent modifier à la fois le comportement des inhibiteurs et des substrats dans un milieu agressif donné.

Les composés organiques ou les complexes formés peuvent se dissoudre plus facilement quand la température augmente.

L'élévation de la température se traduit par une augmentation de la vitesse de corrosion même en présence des inhibiteurs, cela indique l'influence de la température sur les réactions électrochimiques.

Comme l'illustrent les figures III.2a, b et III.3a, b, et à quelques différences mineures près, en augmentant la température à 50 °C ou à 80°C, les effets inhibiteurs des deux molécules R2 et R3 ne changent pas beaucoup. L'inhibiteur R2 reste toujours plus efficace à limiter la corrosion de l'acier que R3 quelque soit la température de la solution corrosive.

Il faut rappeler que nous avons sélectionné ces températures en fonction des moyens disponibles dans le laboratoire. De plus hautes températures auraient probablement donné des effets différents.

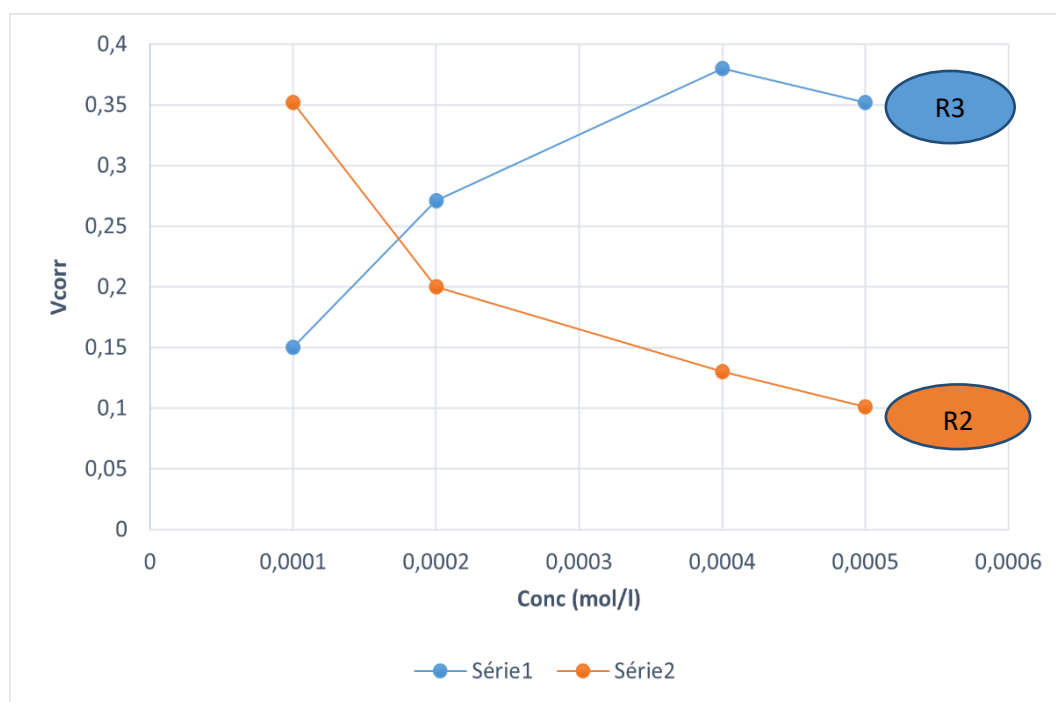


Figure III.2a. Vitesse de corrosion en fonction de la concentration de R2 et R3 à T=50°C.

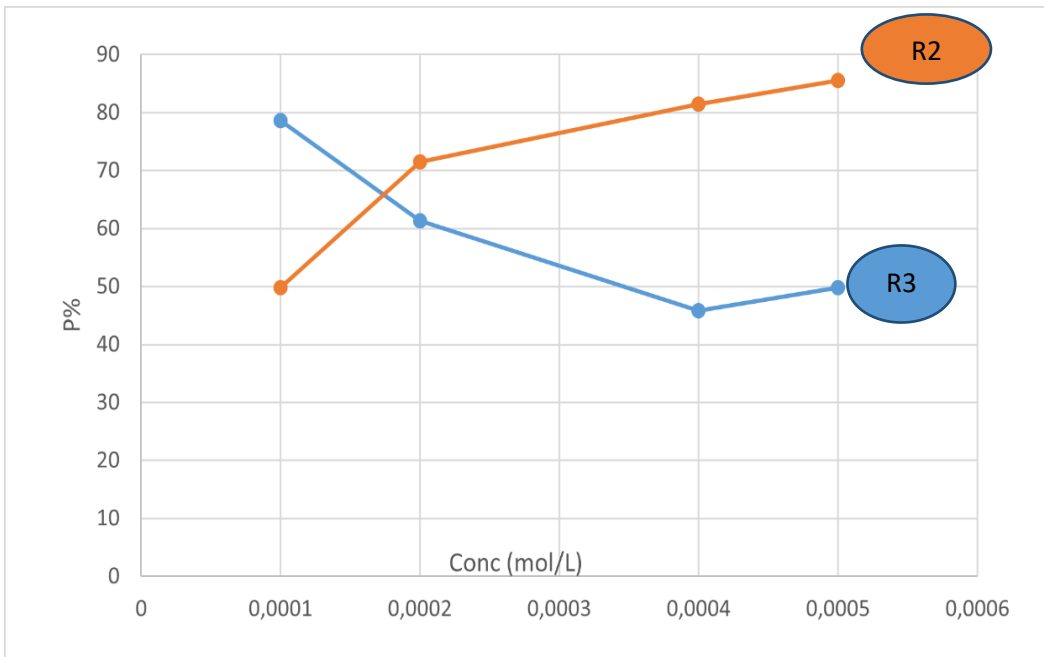


Figure III.2b. Taux d'inhibition de la corrosion en fonction de la concentration en inhibiteur à T=50°C

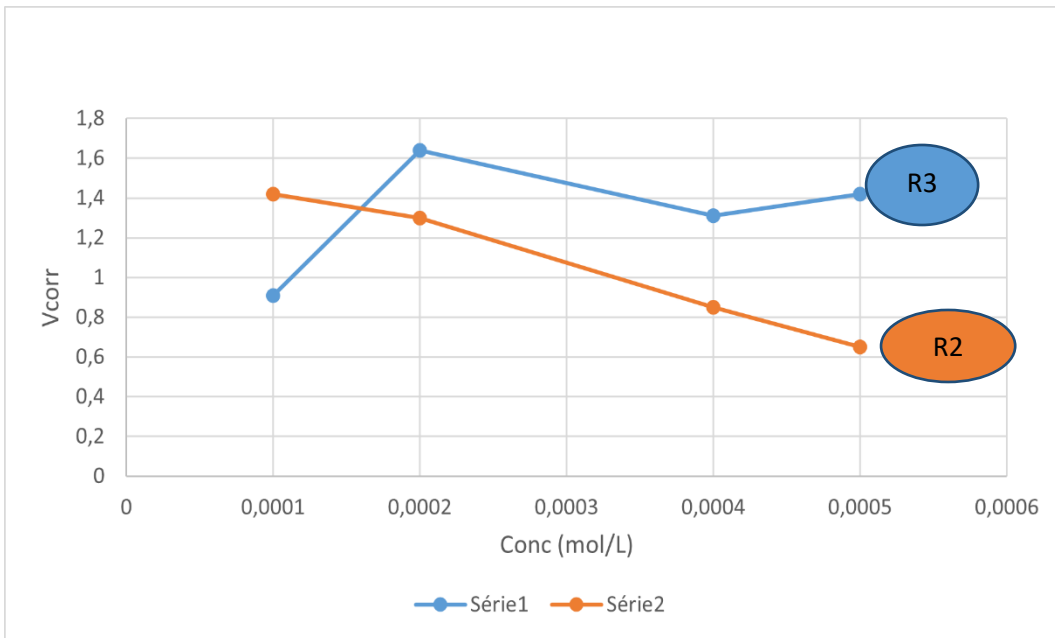


Figure III.3a Vitesse de corrosion en fonction de la concentration en inhibiteur à T=80°C.

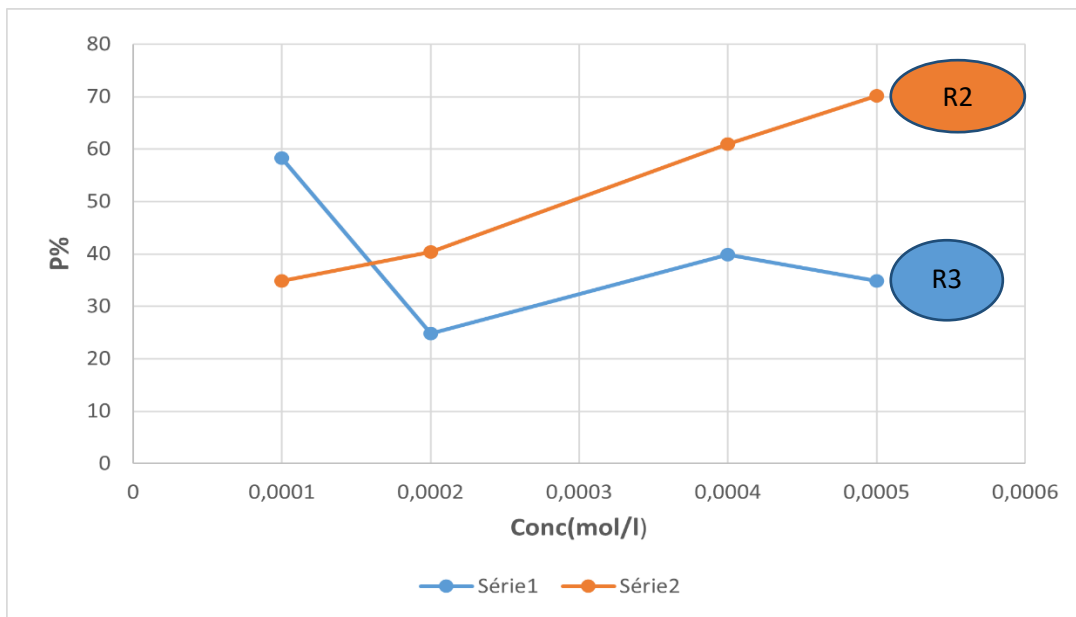


Figure III.3b. Taux d'inhibition en fonction de la concentration à T= 80°C

On peut néanmoins souligner que R2 est efficace à 85% à T=50°C alors qu'une augmentation de température de 30 °C diminue son efficacité inhibitrice de seulement 5% pour atteindre 70% à T= 80°C.

L'inhibiteur(R3) atteint 50 % d'efficacité à 50 °C quand sa teneur dans la solution corrosive est égale à 0.5 mmol/L. A la température de 80°C cette efficacité diminue à de 35 % à la même concentration. on enregistre donc une perte de 15%.

est il possible que cette disparité soit du à des phénomènes d'adsorption – désorption de la surface du métal ? on ne peut pas le confirmer sans une étude de l'adsorption en fonction de la température. Ces résultats indiquent clairement que ces deux composés possèdent une excellente propriété (R2 à 0.5mmol/l et R3 à 0.1mmol/l) inhibitrice de la corrosion de l'acier en milieu acide HCL à 1M à 30°C .

III.1.3. Influence du temps d'immersion

L'influence du temps d'immersion sur le comportement des inhibiteurs a également été étudié en utilisant des échantillons d'acier X60 immergés dans la solution corrosive pendant un interval de temps allant de 60 min à 1440 min, pour une concentration fixe de 0.5mmol/l en R2 ou R3 à T= 30°C.

Cette expérience nous a permis de suivre l'évolution du pouvoir protecteur des composés testés. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau ci-dessous.

Tableau III.2: Taux d'inhibition en fonction du temps d'immersion de l'acier en présence de R2 et R3 à 0,5 mmol/L de concentration à 30°C.

Temps (min)	R3 (P%)	R2 (P%)
60	31,88	85,50
120	44	50,5
240	55	51
360	60	49
1440	10	40

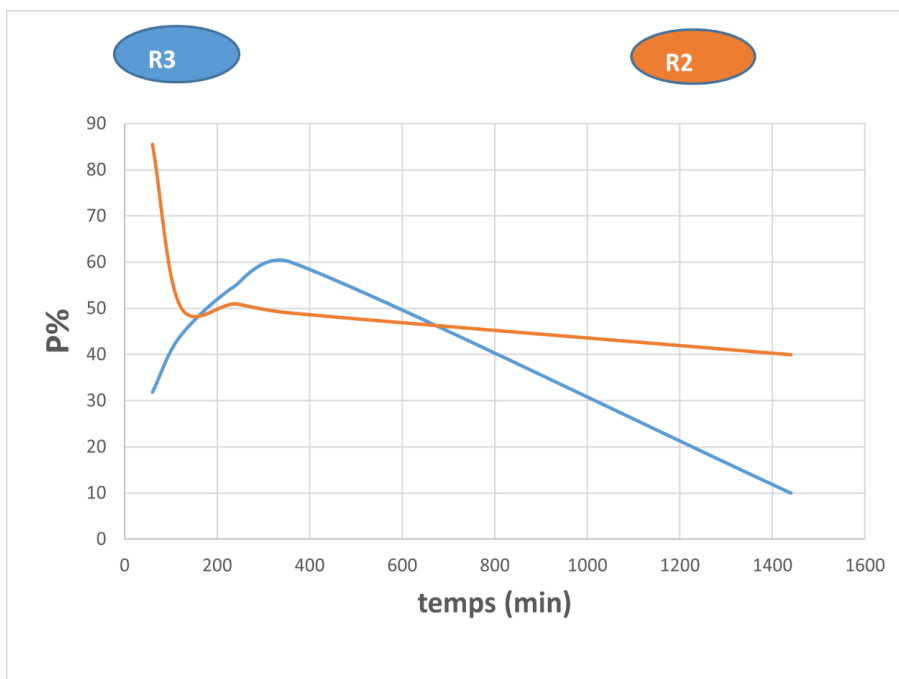


Figure III.4: Taux d'inhibition en fonction du temps d'immersion en présence de R2 et R3 à T=30°C.

D'après les valeurs présentées dans le tableau III.2 nous pouvons remarquer que le pouvoir inhibiteur des deux molécules R2 et R3a considérablement diminué avec le temps d'immersion. L'efficacité inhibitrice de R2 a une valeur maximale de 85,50% après 1h alors que celle de R3 n'a pas dépassé 10% même après 24h d'exposition.

On remarque que R2 perd en efficacité avec le temps (après 6h de contact l'efficacité chute à 60 %) Cette perte peut s'expliquer par la désorption de la molécule de la surface du métal ou par une saturation électronique. Ici, l'étude de l'adsorption / désorption de cette molécule vis-à-vis de la surface de l'acier X60 aurait été utile. Malheureusement et vu le temps imparti à ce PFE d'initiation à la recherche il n'était pas dans nos moyens de se lancer dans cette investigation.

Nous pouvons conclure que l'utilisation de R2 comme inhibiteur de corrosion est préférable pour une courte durée pour l'acier X60 en milieu acide concentré.

Tableau III.3: Taux d'inhibition en fonction de la concentration de carbohydrazide à T=30°C, 50°C et 80°C.

Conc (mmol /l)	P% 30°C	P% 50°C	P% 80°C
0.1	49.27	75.71	56.42
0.2	1.44	7.14	3.66
0.4	28.98	28.57	41.42
0.5	56.52	41.42	11.46

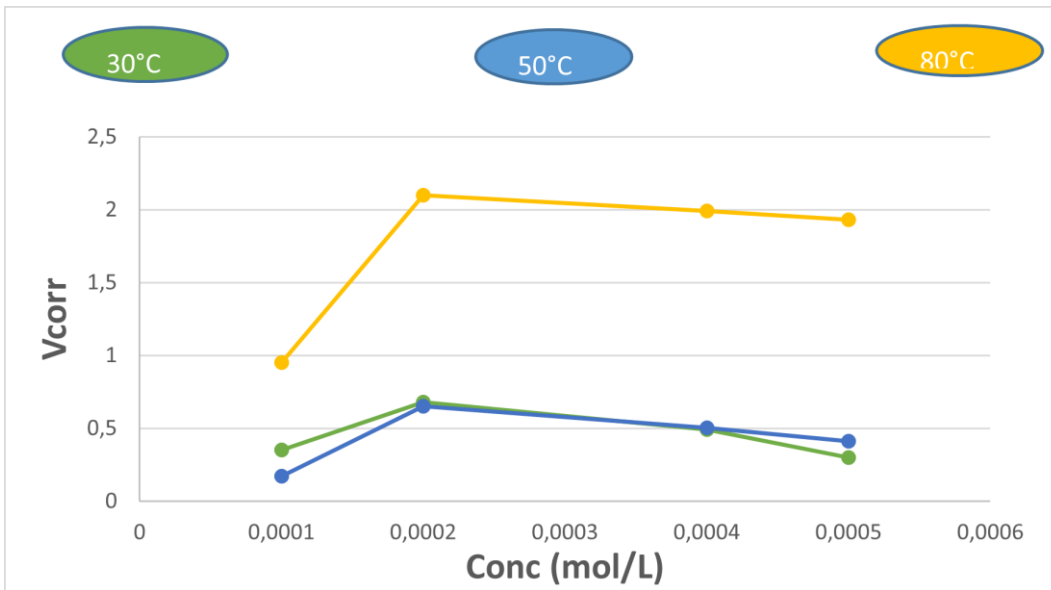


Figure III.5a. Vitesse de corrosion en fonction de la concentration en carbohydrazide à T= 30°C, 50°C et 80°C.

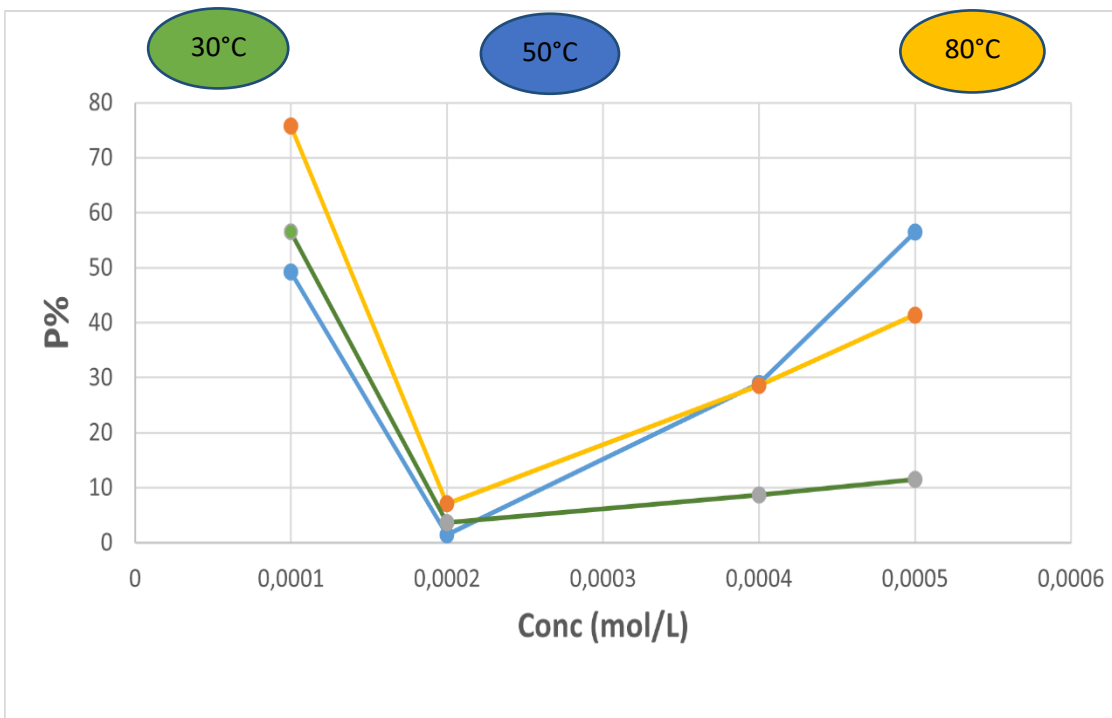


Figure III.5b. Taux d'inhibition en fonction de la concentration de carbohydrazide à T=30°C, 50°C et 80°C

Figure III.5a présente le tracé des vitesses de corrosion de l'acier immergé dans une solution acide (HCl 1M) en fonction de la concentration de la carbohydrazide. En effet, les courbes indiquent une

augmentation de la vitesse de corrosion avec la concentration de carbohydrazide jusqu'à 0.0002 mol/L puis commence à diminuer progressivement en fonction de la concentration. Cette allure est préservée indépendamment de la température. on peut déduire que la carbohydrazide inhibiteur commerciale utilisée à la sonatrach n'est efficace qu'à des concentrations relativement élevées. dans le même sens de la logique le taux d'inhibition passe par un minimum à 0.0002 mol.L

III.2.2. Comparaison de l'efficacité à 50 °C de nos deux inhibiteurs R2 et R3 à l'inhibiteur commercial carbohydrazide (Accepta (InhS)) utilisé au niveau de GL1/Z.

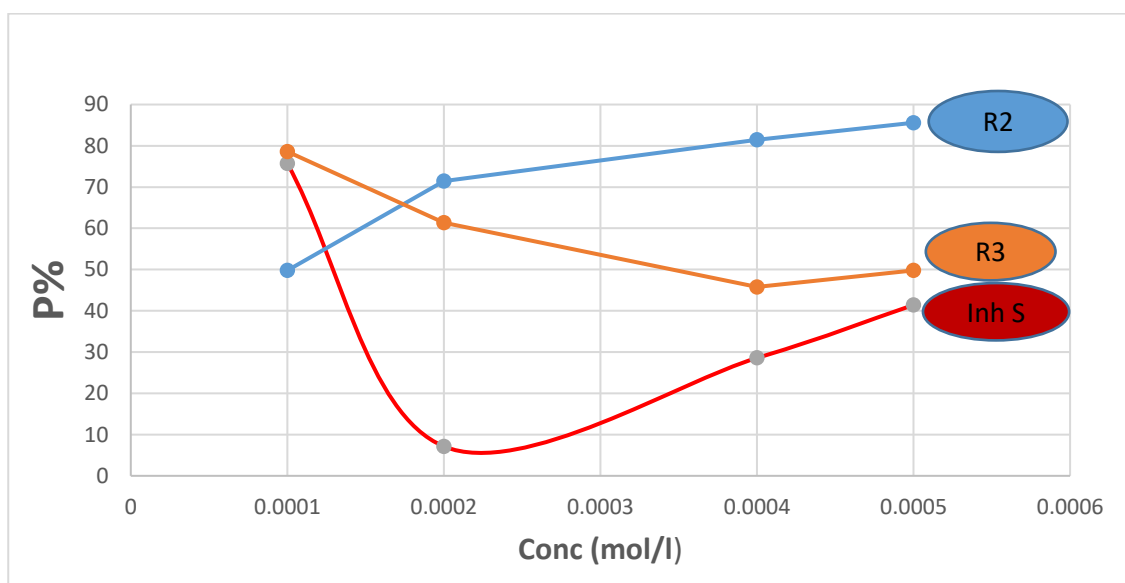


Figure III.6 Comparaison du taux d'inhibition de R2 et R3 par rapport à la carbohydrazide utilisée au niveau de la sonatrach GL1/Z à T=50°C.

On remarque que R3 et la carbohydrazide ont la même efficacité à la concentration de 0.1mmol/l. L'efficacité de la carbohydrazide passe par un minimum de moins de 10% à la concentration de 0.2 mmol/l. Ensuite, elle augmente progressivement jusqu'à se rapprocher de celle de R3 à la concentration de 0.5mmol/l.

On peut clairement affirmer qu'aux conditions expérimentales en termes de concentration, de temps d'exposition et de température que nous avons fixées pour cette investigation nos deux molécules R2 et R3 sont plus efficaces dans l'inhibition de la corrosion que la carbohydrazide industrielle

La figure 7 sont présentées des images de microscopie électronique à balayage obtenues de l'observation de l'acier X60. Les images –a- et –b- de la figure 7 sont observées à des grossissements de 2000x et à 7000X, respectivement. On ne voit pas de traces de corrosion sauf la rugosité naturelle d'un acier après polissage mécanique. sur les images (c,d) l'effet de la corrosion est très évident le métal a subi une bonne érosion à la surface. En ajoutant l'inhibiteur la corrosion a fortement été réduite comme le témoignent les images (e,f).

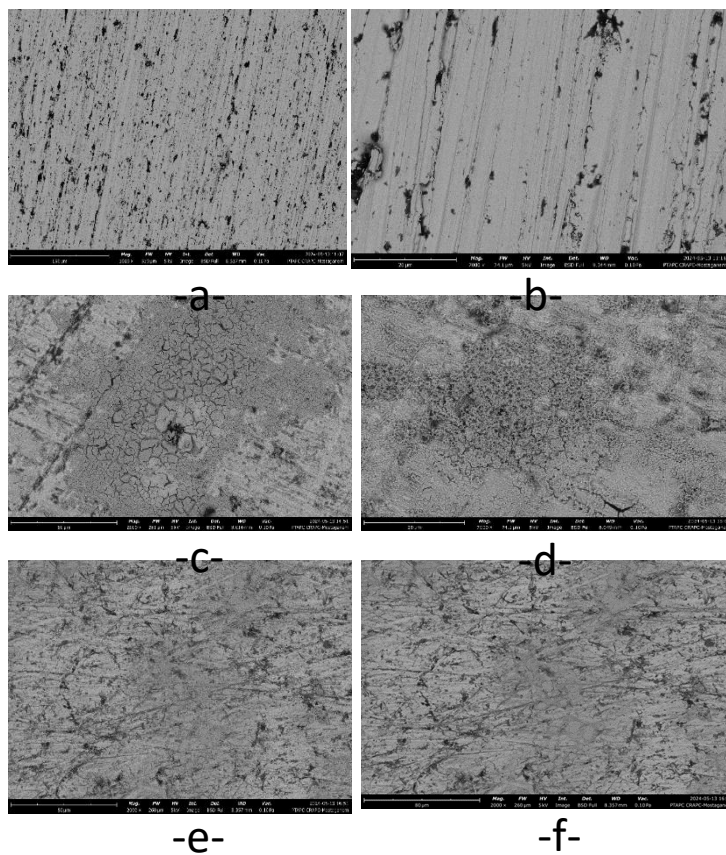


Figure 7. Images de microscopie électronique à balayage (MEB) : images de gauche grossissement 2000X, ceux de droites 7000X

(a,b) : Acier X60 non traité dans le milieu corrosif , (c,d) traité à l'acide sans inhibiteur

(e,f) traité à l'acide en présence de l'inhibiteur R2

Conclusion générale

L'objectif de ce mémoire était d'étudier les capacités inhibitrices de corrosion en milieu corrosive de l'acier X60 de deux molécules organiques *Sulfanediyl dimethanamine (R3)* et *2,5-bis((benzylthio)methyl)-1,3,4-oxadiazole (R2)* synthétisées dans le cadre d'une thèse de doctorat en collaboration de recherche avec l'institut Algérien du Pétrole Arzew. Nous les avons employés dans un milieu corrosif acide pour tester leur abilité à prévenir voir limiter la corrosion sur l'acier X60 largement employé dans les structures métalliques de transport et de process du gaz et du pétrole au niveau de la Sonatrach. Pour être dans les délais de la réalisation de notre travail nous avons choisis l'approche expérimentale la plus efficace et la plus rapide qui consiste à traiter l'acier dans le milieu corrosif et suivre la perte de masse qu'il subit avec une balance de précision.

les résultats obtenus ont révélés que nos deux molécules ont bien agit comme inhibiteur de corrosion dépassant même la carbohydrazide commerciale utilisée dans l'industrie à GL1/Z. la molécule R2 était la plus efficace des trois molécules étudiées.

Les résultats obtenus nous poussent à affirmer qu'il est possible de se pencher sur la substitution de la carbohydrazide commerciale moyennant, biensure une étude rationnelle technico-économique.

On propose d'approfondir cette étude dans le cadre d'une thèse de doctorat ou de quelques PFE futures.

Références Bibliographiques

- [1]. BENSABRA, Hakim. "Cours de corrosion et protection des métaux". Option : Génie des Matériaux ,Université de JIJEL, 2016, page 3-4.
- [2]. Ihara, Masaru , Hiroshi Nishihara, and kunitsuguramaki. "the inhibition of iron corrosion in acid solution using bismuth (3)chloride .Article "Corrosion science" (1992):1267 -1279, volume 33,8,Issue 8.
- [3].Landolt, D."Traite des métériaux :Corrosion et chimie de surface des métériaux .livre papier ,EPFL Press , 3^e édition, aout 1993,TM Volume 12.
- [4]. Yacine B, "La raffinerie d'Adrar opérationnelle", Journal le Maghreb, à Adrar, 22 mai 2007.
- [5]. BACHIR Mohamed - BENGANA Abdelhak –" La corrosion dans les chaudières au complexe GNLI".mémoire ,Génie des procédés des matériaux-Université de Mostaganem 2020.
- [6].D . Raymond, « Le traitement des eaux », Édition de l'école Polytechnique de Montréal, 2e édition, 2002.
- [7]: IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>, online version (2019).
- [8].Fiaud, C., C. Lemaitre, and N. Pébère. "Corrosion et anticorrosion, chapitre 13." Lavoisier, Paris (2002).
- [8].Lazzari, Luciano. Engineering Tools for Corrosion: Design and Diagnosis. Woodhead Publishing (2017):1.
- [9]. Fang, Zhigang, Jingyi Cao, and Yong Guan. Corrosion Control Technologies for Aluminum Alloy Vessel. Springer Singapore (2020): 2.
- [10].Riskin, Joseph, and Alexander Khentov. Electrocorrosion and protection of metals. Elsevier (2019): 18.
- [11]. Fang, Zhigang, Jingyi Cao, and Yong Guan. "Corrosion Control Technologies for Aluminum Alloy Vessel." (2020): 4.
- [12]. Pietro. Pedefferri. "Corrosion Science And Engineering". Textbook, Pages 1-16, Springer (2018).
- [13]. Joseph Riskin, Alexander Khentov Electrocorrosion and Protection of Metals (2019): 20.
- [14]. HILTI CORROSION HANDBOOK (2015): 8.
- [15].Okyere, Mavis Sika. Corrosion Protection for the Oil and Gas Industry: Pipelines, Subsea Equipment, and Structures. CRC Press (2019):5.
- [16].Mezhoud, des inhibiteurs contre la corrosion d'acier et d'alliage d'aluminium , thèse de doctorat, université de Constantine 1, algérie ,2019
- [17]. Imane BOUALI," Etude d'inhibiteurs de corrosion métallique à base d'ortho phosphates de zirconium lamellaires fonctionnalisés synthèse, caractérisations et applications", thèse de doctorat, Sciences et technologies,algerie 2018.

-
- [18]. Fiaud, christian . inhibiteurs de corrosion . "techniques de l'ingénieur .matériaux métalliques" ,1990,no M160. 1-M160.16
- [19]. KHIATI Zoulikha Maitre de conférences A Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed - Boudiaf USTOMB & MRAH Lahouari Maitre de conférences A Ecole Supérieure en Génie Electrique et Energétique d'Oran, Chemin Vinical N° 9, Oran, (ESGEE).2022/2023
- [20]. Pierre R. Roberge, Handbook of corrosion engineering. New York, 2012.
- [21]. ADJOUATI Bachir, Abderaouf ZIANE Aymene, "L'inhibition de la corrosion de l'acier par les extraits aqueux de feuilles d'olivier",Département de Génie Chimique,2020.
- [22]. A. D. McNaught and A. Wilkinson, "adsorption," in IUPAC Compendium of Chemical Terminology, vol. 62, Research Triagle Park, NC: IUPAC, 1990, p. 2171.
- [23].Manuel de formation « Les utilités vapeur, cours exploitation et production », 29-05-2007.
- [24]. «Welding pressure pipelines & piping systems», ed. THE LINCOLN ELECTRIC COMPANY
- [25].American Petroleum Industry, API Specification 5L, 45ème Edition, 2013.
- [26].La SoudureAutogèrefrançaise (SAF), Guide de l'utilisateur du soudagemanuel, 4ème édition,1978.