



Université de Ghardaïa

N° d'ordre :
N° de série :

Faculté des Sciences et Technologies
Département Génie des procédés

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Domaine : *Sciences et Technologies*

Filière : *Génie des Procédés*

Spécialité : *Génie chimique*

Par :

M^{lle} MANAA SARA

M^r SETTOU KHAOULA

Thème

**La synergie des sels phosphonum contre la
corrosion**

Soutenu publiquement le 23/06/2019

Devant le jury :

Hamed Boukhari	MCB	Université de Ghardaïa	Président
Amel Trabelsi	MAA	Université de Ghardaïa	Examineur
M^{ed} Saleh Aggoun	MAA	Université de Ghardaïa	Examineur
Khaled Mansouri	MCB	Université de Ghardaïa	Encadreur

Année universitaire 2018/2019

Table des matières

Table des matières

Remerciements

Didicace

Liste des figures

Liste des tableaux

Résumé

Introduction générale

PARTIE 1

Chapitre I : Généralités sur la corrosion

I.1 Introduction.....	01
I.2 Généralités sur le phénomène de corrosion.....	01
I.2.1 Historique	01
I.2.2 Définition de Corrosion.....	02
I.2.3 Importance économique de la corrosion.....	02
I.2.4 Causes de la Corrosion	02
I.3 Types de corrosion	03
I.3.1 Classification de la corrosion en fonction de la température.....	03
I.3.1.1 Corrosion à haute température	03
I.3.1.2 Corrosion à basse température	03
I.3.2 Classification de la corrosion basée sur la présence d'humidité ou non...	03
I.3.2.1 Corrosion humide :	03
I.3.2.2 Corrosion sèche	03
I.3.3 Classification de la corrosion en fonction de l'origine de la corrosion ..	03
I.3.3.1 Corrosion chimique	03
I.3.3.2 Corrosion électrochimique.	03
I.3.3.3 Corrosion bactérienne	04
I.3.4 Classification de la corrosion en fonction du type de corrosion	05
I.3.4.1 Corrosion uniforme (généralisée).....	05
I.3.4.2 Corrosion localisé.....	05
I.3.5 Les processus de corrosion	10
I.4 Principe de la corrosion électrochimique	10

I.5 Facteurs agissant de corrosion	11
I.5.1 Hétérogénéité du métal	13
I.5.2 Corrosion par les courants vagabonds.....	14
I.5.3 Corrosion Par Erosion	15
I.6 Essais de Corrosion.....	15
I.7 Taux de corrosion de l'acier dans les sols, agressivité absolue et agressivité relative	16
I.8 Différentes expressions de la Vitesse de corrosion.....	17
I.9 Conclusion.....	18
Références bibliographique	19
Chapitre II : Aperçu sur les inhibiteurs de corrosion	
II.1 Historique.....	22
II.2 Définition.....	22
II.3 Conditions et domaine d'utilisation.....	22
II.4 Les classes d'inhibiteurs.....	23
II.4.1 Classification par domaine d'application.....	23
II.4.1.1 Inhibition en milieu acide.....	23
II.4.1.2 Inhibition en milieu neutre.....	24
II.4.1.2.1 Inhibition par passivation.....	24
II.4.1.2.2 Inhibition par précipitation.....	24
II.4.1.3 Inhibition en phase gazeuse.....	24
II.4.1.4 Inhibiteurs pour peintures.....	24
II.4.2 Classement selon la nature de la molécule inhibitrice.....	24
II.4.2.1 Les inhibiteurs organiques.....	25
II.4.2.2 Les inhibiteurs minéraux.....	26
II.4.3 Classement selon le mode d'action.....	26
II.4.3.1 Mécanisme d'action électrochimique (réaction partielle).....	28
II.4.3.1.1 Les inhibiteurs anodiques.....	28
II.4.3.1.2 les inhibiteurs cathodiques.....	28
II.4.3.1.3 les inhibiteurs mixtes.....	29
II.4.3.2 Classification par mécanisme réactionnel.....	30
II.4.3.2.1 Inhibition par passivation.....	30
II.4.3.2.2 Inhibition par précipitation.....	30
II.4.3.2.3 Inhibition par élimination de l'agent corrosif.....	30

II.4.3.2.4 Inhibition par adsorption.....	30
II.4.3.2.4.1 Adsorption physique.....	31
II.4.3.2.4.2 Adsorption chimique (Chimisorption).....	32
II.5 Isotherme d'adsorption.....	34
II.5.1 Isotherme Langmuir.....	34
II.5.2 Isotherme Temkin.....	35
II.5.3 Isotherme de Frumkin.....	35
II.6 Méthodes d'évaluation de l'action des inhibiteurs sur la corrosion	36
Références bibliographiques	37
Chapitre III : Les seles phosphonium	
III.1 Introduction.....	39
III.2 sels phosphonium.....	40
III.2.1 Halogénures de phosphonium.....	41
III.3 Triphénylphosphine	41
III.3.1. Préparation detriphénylphosphine.....	43
III.3.2. Principales réactions organiques.....	44
III.3.3 Réactions avec les composés inorganiques et les organométalliques...	45
III.3.4 Utilisation en chimie organophosphorique.....	45
III.4 Methoxy méthylène triphénylphosphine.....	46
III.4.1 (Methoxymetheyl) triphénylphosphonium chloride(97%)	48
III.4.2 (Methoxycarbonylmethyl) triphénylphosphonium bromide(98%)	49
III.5 Effet synergétique	50
III.5.1 Définition effet synergie.....	50
III.5.2 L'effet des halogénures.....	51
III.5.3 Mécanismes d'adsorption de l'effet de synergie.....	51
Références bibliographiques	52
PARTIE 2	
Chapiter IV : Expérimentale	
IV.1 Introduction.....	53
IV.2 Méthodes et mesures	53
IV.2.1 Méthode de la perte de Masse	53
IV.3 L'acier au carbone utilisé.....	53

IV.4 Préparation des échantillons et polissage.....	54
IV.4.1 Préparation des échantillons.....	54
IV.4.2 Préparation des surfaces.....	54
IV.5 Matériels et produit utilisés:	55
IV.6 Mode opératoire.....	58
IV.7 Le temps d'immersion	59
IV.8 Les conditions expérimentales de la méthode de perte de masse.....	60
IV.8.1 les inhibiteurs (Methoxycarbonyl) triphenylphosphonium bromide (MCTPBr) et (Methoxymethyl) triphenyl phosphonium chloride (MMTPCl) ...	60
IV.9 Résultats et Discussion	64
IV.9.1 Etude de l'efficacité inhibitrice.....	64
IV.10 Étude comparative	65
IV.10.1 Les résultats de l'inhibiteur 1- MCTPBr	66
IV.10.2 Les résultats de l'inhibiteur 2-MMTPCl.....	67
IV.10.3 Les Résultats de notre étude d'un mélange des sels Phosphonium (MCTPBr) et (MMTPCl)	68
IV.12 Interprétation des résultats	69
IV.13 CONCLUSION.....	70
Références bibliographiques.....	71
Conclusion Générale	

Remerciements

**Nous tiens tout d'abord à remercions Dieu, le tout-puissant de nous
avoir donnée la volonté pour réaliser ce travail.**

**Ensuite nous remercions chaleureusement nos très chers parents
qui nous ont tout donné pour qu'on puisse arriver à ce niveau.**

Nous tenons également à remercier plus particulièrement :

Notre encadreur Dr. Mansourikhaled

**Tous les professeurs du département de CHIMIE, à qui l'on doit
Tous le respect.**

Nous remercions chaleureusement les membres du jury ;

Le Président Mr. Hamed Boukhari

Et les examinateurs Mme. Amel Trabelsi , Mr. M^{ed} Salah Aggoun

Pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant d'évaluer notre travail.

**Nos remerciements vont également à toutes les personnes qui ont contribué
de près ou loin à l'élaboration de ce mémoire.**

Dédicace

A ma très chère mère pour ton soutien et ton réconfort pendant toutes ces années d'études. Tes conseils ont toujours guidé mes pas vers la réussite. En ce jour mémorable, pour moi ainsi que pour toi, Je vous dédie aujourd'hui ma réussite. Puisse le tout puissant te donner santé, bonheur et longue vie afin que je puisse te combler à mon tour. A mon très cher père, Autant de phrases et d'expressions aussi éloquentes soit-elles ne sauraient exprimer ma gratitude et ma reconnaissance. Tu as su m'inculquer le sens de la responsabilité, de l'optimisme et de la confiance en soi face aux difficultés de la vie. Ta patience sans fin, ta compréhension et ton encouragement sont pour moi le soutien indispensable que tu as toujours su m'apporter. Je te dois ce que je suis au-jour d'hui et ce que je serai demain. Que Dieu le tout puissant te préserve, t'accorde santé, bonheur, quiétude de l'esprit et te protège de tout mal.

A toutes personnes qui ma aider à poursuivre mes études

A mes frères Alaa , Zinou et Ahmed

A ma soeur Asma

A toute La famille

A tous mes amis

Sara

الإهداء

قبل كل شيء أحمد الله عز وجل الذي ولا فضله علي لما وفقت في عملي هذا
فكم جميل أن يقطن المرء ثمرة جهده و نجاحه والأجمل أن يهدي هذه الثمرة إلى أعلى الناس في الوجود
إلى من حفظتني أدعيتها و استقام طريقي بفضل نصائحها وغمرتني بعطفها وحنانها ودفعتني لغد أجمل
, الغالية التي أرى إلا الأمل من عينيها و أكتسب قوة و محبة لا حدود لها (أمي مسعودة) حفظها الله
وأطال في عمرها .

إلى من اشتاقت له روحي وجفت دموع عيناها من فقدانه أبي رحمه الله وجعل قبره روضة من رياض
الجنة .

إلى الكتكوت الصغير الذي أنار لنا البيت ابني "عبد المجيد " حفظه الله ورعاه

إلى أعلى الناس على قلبي زوجي (بشير) حفظه الله وأطال في عمره .

إلى من تقاسموا معي حلو الحياة ومرها وكانوا ومازالوا سبب سعادتي أعز إخوتي

"ابتسام" "منال" "محمد ياسين" "علاء"

إلى كل من هم في ذاكرتي وليسوا في منكرتي إليكم جميعا أهدي ثمره جهدي المتواضع .

خولة

Liste des figures et photos	
Figure I.1 : schéma corrosion électrochimique .	04
Figure I.2 : Corrosion bactérienne .	04
Figure I.3 : Corrosion uniforme.	05
Figure I.4 : Corrosion localisé.	05
Figure I.5 : Corrosion galvanique.	06
Figure I.6 : Corrosion caverneuse.	06
Figure I.7 : Corrosion par un pique.	07
Figure I.8 : Corrosion inter- granuler.	07
Figure I.9 : Corrosion filiforme.	08
Figure I.10 : Corrosion sélective.	09
Figure I.10 : Corrosion sélective.	09
Figure I.11 : Corrosion sous contraintes.	18
Figure I.12 : Schéma Principe de la corrosion électrochimique.	19
Figure I.13 : Hétérogénéité du métal .	30
Figure I.14 : La corrosion d'une conduite enterrée par courants vagabonds.	31
Figure II .1 : Quelques inhibiteurs organiques de corrosion.	25

Figure II .2 : Formule générale des dithiole-1,2 thiones-3.	26
Figure II .3 : Les différents processus se déroulant à l'interface lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide [14].	27
Figure II .4 : Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide [16].	29
Figure II .5 : Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion [18].	29
Figure II .6 : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique [21].	31
Figure II .7 : Schéma descriptif de l'adsorption physique [23].	32
Figure III .1 : Structure chimique détaillé de phosphonium [2].	39
Figure III .2 : Halogénure de phosphonium a partir de triphénylphosphine et halogénure d'alkyle (Où Ph désigne un groupe phényle et X un atome d'halogène).	40
Figure III .3 : Synthés d` acétate de phosphonium a partir de alcool benzylique (Où Ac désigne le groupe acétyle, le groupe ester est hydrolysé en phénol) [4].	41
Figure III .4 : Structure chimique de Triphénylphosphine [8].	42
Figure III .5 : Réaction d`addition O ₂ sur triphénylphosphine.	43
Figure III .6 : Préparation de sel de phosphonium [7].	44
Figure III .7: Formules semi-développées de la préparation d'ylure de phosphore à partir de sel de phosphonium+base.	44
Figure III .8: Réaction de Wittig [9].	45
Figure III .9: Structure de méthoxyméthylènetriphénylphosphine.	46

Figure III.10: Formation de méthoxyméthylènetriphénylphosphine (1a4) et réaction d`homologation d`un aldéhyde.	47
Figure III .11: Homologation de tigogénone.	48
Figure III.12: Structure de (Methoxymetheyl) triphénylphosphonium chloride (97%).	48
Figure III .13: Photo de flacon de (Methoxymetheyl) triphénylphosphonium Chloride (97%) [ID, 2018].	49
FigureIII.14: Structurede(Methoxycarbonylmethyl) triphénylphosphonium bromide (98%).	61
Figure III.15: Photo de flacon de (Methoxycarbonylmethyl) triphénylphosphonium bromide (98%) [ID, 2018].	62
Figure IV.1: Courbe présentée la déférence de masse en fonction de temps.	60
Figure IV.2 : la formule 3D de l`inhibiteur MMTPCl.	62
Figure IV.3 : la formule détaillée.	62
Figure IV.4: Graphe de la Vitesse de corrosion de l`acier après 30minutes d`immersion en présence d`inhibiteurs (MCTPBr) 0.5mol/litre de H ₂ SO ₄ avec différente concentrations.	66
Figure IV.5 : Graphe de la vitesse de corrosion de l`acier après 30min d`immersion en présence d`inhibiteurs (MMTPCl) à de milieu acide de 0.5M de H ₂ SO ₄ .	67
Figure IV.6: Graphe de la vitesse de corrosion de l`acier après 30min d`immersion en présence la mélande d`inhibiteurs (P1+P2) à de milieu acide de 0.5M de H ₂ SO ₄ ...	68
Figure IV.7 : Graphe comparative de résultats des vitesses de corrosion des 3 inhibiteurs.	69

Photo III .1 : flacon de (Methoxymetheyl) triphénylphosphonium chloride (97%) [ID, 2018].	49
Photo III.2 : flaconde (Methoxycarbonylmethyl) triphénylphosphonium bromide (98%) [ID, 2018] .	50
Photo N°01 : Balance.	55
Photo N°02 : Fiole jaugée.	55
Photo N°03 : Entonnoirs en verre.	55
Photo N°04 : Spatule.	55
Photo N°05 : Les échantillons en acier au carbone.	56
Photo N°06 : Bêcher (100ml) et des fils en nylon très mince pour suspension des échantillons.	56
Photo N°07 : Machine de polissage à froid N° 01.	56
Photo N°08 : Machine de polissage à froid N° 02.	57
Photo N°09 : Pied à coulisse.	57
Photo N°10 : l'inhibiteur (P1).	61
Photo N°11 : l'inhibiteur (S2).	62
Photo N°12 : Solution H ₂ SO ₄ 0.5M .	63
Photo N°13 : l'acide concentre H ₂ SO ₄ .	63
Photo N°14 : L'échantillon sans et avec l'inhibiteur (après 30min d'immersion).	65

Liste des abréviations	
H₂SO₄	Acide sulfurique
H₂S	Acide sulfure d'hydrogéné
H₂	Gaz de Hydrogéné
H₂O	L'eau distillée
ΔG_{ads}	L'énergie libre d'adsorption standard (kJ/mol)
ΔH_a	L'enthalpie (kJ/mol)
HCl	Acide Chlorhydrique
CO₂	Dioxyde de Charbon
PH	Potentiel d'hydrogène
PNB	Produit national brut
PPM	Partie par million
PVD	Physical Vapor Déposition
K_{des}	Constante d'équilibre de désorption
K_{ads}	Constante d'équilibre d'adsorption
MeOH	méthanol
EtOH	éthanol
THF	Tétrahydrofurane
PPh₃	triphénylphosphine ou triphénylphosphane
DPPO	diphényle phosphine oxide
TPPBr	méthyletriphenylphosphine bromide
TPPBrO	méthyletriphenylphosphine bromide oxide
TPPCL	méthyletriphenylphosphine chloride
V_{corr}	vitesse de corrosion.

Liste des tableaux	
Tableau I.1 : regroupe les principaux facteurs de corrosion [13].	12
Tableau I.2 : Vitesse de corrosion en fonction de résistivités de sol.	17
Tableau I.3 : Tableau d'équivalences de la vitesse de la corrosion, [26].	17
Tableau .I.4 : Comportement du métal en fonction de la vitesse de corrosion, [26].	18
Tableau II.1: Différence entre adsorption chimique et adsorption physique.	33
Tableau IV.1: Le pourcentage des éléments constitutifs de l'acier XC70.	53
Tableau IV.2 : la déférence de masse dans H ₂ SO ₄ en fonction de temps.	58
Tableau IV.3 : Les produits chimiques qui sont utilisés dans ce travail.	59
Tableau IV.4 : Caractéristiques technique de l'inhibiteur(MCTPBr).	60
Tableau IV.5 : Les informations techniques de l'inhibiteur (MMTPCl).77	61
Tableau IV.6 : Vitesse de corrosion de l'acier après 30min d'immersion en présence d'inhibiteur (MCTPBr) 0.5mol/litre de H ₂ SO ₄ avec différentes de concentration	66
Tableau IV.7 : Vitesse de corrosion de l'acier après 30min d'immersion en présence d'inhibiteur (MMTPCl) 0.5mol/litre de H ₂ SO ₄ avec différentes de concentration	67
Tableau IV.8 : Vitesse de corrosion de l'acier après 30min d'immersion en présence la mélange d'inhibiteur (P1+P2) 0.5mol/litre de H ₂ SO ₄ avec différentes de concentration	68

تلخيص:

يمثل هذا العمل دراسة فيزيائية كيميائية لتثبيط تآكل الصلب X70 في 0.5 مول / لتر وسط حامض الكبريتيك عن طريق استخدام مزيج من مركب عضوي اثنين (بروميد ميثوكسي كربونيل ثلاثي فينيل فسفونيوم و ميثوكسي كربونيل ثلاثي فينيل فسفونيوم كلوريد) .

تم تحضير العينات داخل المعمل التابع لوحدة الأنابيب الوطنية ALFAPIPE Ghardaia لدراسة العمل المثبط لهذا المركب على تآكل الفولاذ ، استخدمنا مقاييس فقدان الوزن.

أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها من خلال الطريقة أن خليط الأملاح P1 و P2 يمنع بشكل فعال تآكل X70 الصلب في 0.5 M H₂SO₄ العديد من المعلمات لها تأثير على الكفاءة المثبطة وهي: التركيز ، درجة الحرارة ووقت الانغماس كما أظهرت النتائج التجريبية التي تم الحصول عليها ارتفاع معدل التآكل في غياب مثبطات التآكل في الطبقة المتوسطة وغير التآكل غير الواقية.

أظهرت النتائج الكلية أن مزيج الأملاح التي تم دراستها يمكن أن يستخدم كمثبطات.

الكلمات المفتاحية : التآكل ، المانع ، أملاح الفسفون ، حامض الكبريتيك ، تأثير التآزر

Abstract:

This work represents a physicochemical study of the corrosion inhibition of a steel X70 in 0.5 mol / L sulfuric acid medium by the use of a mixture of two organic compound (**Methoxycarbonyl triphenyl phosphonium bromide and methoxycarbonyl triphenyl phosphonium chloride**).

Samples were prepared within laboratory of the national pipe company ALFAPIPE Ghardaia unit.

To study the inhibitory action of this compound on the corrosion of steel, we used the weight loss measures.

The results obtained by the method show that the mixture of two salts P1 and P2 effectively inhibits the corrosion of X70 steel in 0.5M H₂SO₄. Several parameters have an influence on the inhibitory efficiency namely: the concentration, the temperature and the immersion time.

The experimental results obtained show a high corrosion rate in the absence of a corrosion inhibitor in the medium and a non-protective corrosion layer.

The overall results show that the mixture of salts studied can be used as inhibitors.

Key words : corrosion,, inhibitor, phosphoniuim salts, sulfuric acid , Synergistic effect

Résumer :

Ce travail représente une étude physicochimique de l'inhibition de la corrosion d'un acier

X70 dans un milieu acide sulfurique 0,5 mol/L par l'utilisation de mélange de deux composé organique (**MethoxycarbonylTriphenylPhosphoniumBromide et MethoxycarbonylTriphenylPhosphoniumchloride**) .

Les échantillons ont été préparés au sein de laboratoire de la société nationale de pipe ALFAPIPE unité de Ghardaïa.

Pour étudier l'action inhibitrice de ce composé sur la corrosion de l'acier, nous avons utilisé les mesures de perte de poids.

Les résultats obtenus par la méthode montrent que la mélange de deux sels P1 et P2 inhibe efficacement la corrosion de l'acier **X70** dans H_2SO_4 0.5M . Plusieurs paramètres ont une influence sur l'efficacité inhibitrice à savoir : la concentration, la température et le temps d'immersion.

Les résultats expérimentaux obtenus montrent une vitesse de corrosion élevée en absence d'inhibiteur de corrosion dans le milieu et une couche de corrosion non protectrice.

L'ensemble des résultats montrent que le mélanges des sels étudiés peuvent être utilisé comme des inhibiteurs.

Les mots clés : corrosion, , inhibiteur, sels phosphoniuim , acide sulfurique , Effet synergétique

Introduction Générale

Introduction générale

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 [1] .

L'étude de l'inhibition de la corrosion acide de ces matériaux, constitue donc un domaine de recherche très attractif en raison de la large utilisation des solutions acides dans l'industrie, notamment dans les bains de décapage des métaux et pour le nettoyage des installations industrielles [1] .

Plusieurs méthodes de protection contre la corrosion ont été développés, parmi lesquel l'utilisation des inhibiteurs de corrosion synthétiques ou naturels est l'une des meilleures méthodes en raison de leur rentabilité et facilité d'application dans l'industrie [2] .

Dans cette étude, les inhibiteurs de corrosion Methoxycarbonyl) triphenylphosphoniumbromide (MCTPBr)et (Methoxymethyl) triphenylphosphoniumchloride (MMTPCl) ont été testé.

Le travail se structure en deux parties. La première partie est constituée de trois chapitres, Dans le premier chapitre, nous essayons de dresser un état de connaissances relatif à la corrosion.

Le second chapitre présente les méthodes d'évaluation de la corrosion et l'inhibition ; on fait dans ce chapitre généralités sur Les méthodes d'évaluation de la corrosion

Le troisième chapitre présente les sels phosphonium et les effet de synergie .

La deuxième partie traite les aspects expérimentaux, ainsi que la détermination de la vitesse de corrosion aux différentes concentrations de l'acier au carbone X70 dans la solution d'acide sulfurique de 0.5M , à partir la méthode perte de masse ; une étude comparative du résultat de trois inhibiteurs .

Une discussion générale résumera l'ensemble des résultats obtenus et proposera les perspectives générales.

Références bibliographiques

- [1] : N.SAIGAA , Mémoire de Master «Etude physicochimique de L'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone en milieu acide sulfurique », université de Larbi Tébessi-Tébessa, 2016.
- [2] : S. Varvara, et al, «Evaluation of some non-toxic thiadiazole derivatives as bronze corrosion inhibitors in aqueous solution », Corrosion Science, (2008), Vol. 50, PP. 2596-2604.



Partie 01

CHAPITRE I

Généralités sur la corrosion

I.1 Introduction

L'importance considérable de la corrosion dans la vie quotidienne (domestique ou industrielle) n'est plus à démontrer. En effet, ce phénomène touche pratiquement toutes les réalisations de l'ingénieur, des plus grandes au plus petites : production de l'énergie, construction, transport, secteur médical, l'électronique, etc. Dans les pays industrialisés les conséquences de la corrosion ne résident pas seulement dans le coût économique (gaspillage de matière première, énergie et temps) mais également dans les accidents que peut provoquer (sécurité public en jeu) ainsi que le mauvais impact sur l'environnement [1].

I.2 Généralités sur le phénomène de corrosion

I.2.1 Historique de la corrosion

Le nom « corrosion » vient du latin « corroder » qui signifie ronger ou attaquer. L'histoire complète de la corrosion n'est pas encore écrite, mais il est certain qu'elle va de pair avec les découvertes des matériaux [2].

En se reportant aux premiers âges de l'homme sur la terre, on se rend compte que les premiers matériaux utilisés étaient ceux qui se trouvaient à l'état naturel ou qui n'exigeaient qu'une simple transformation. L'or, l'argent et le bronze ont été utilisés, depuis les temps les plus reculés, tandis-que le fer météorique a été employé au début de l'âge de bronze. Cependant, il devait se corroder très rapidement, on a alors utilisé presque exclusivement le bronze par la suite. Donc le phénomène de corrosion est connu depuis longtemps, mais son étude scientifique a du attendre les essais de De La Rive, à l'université de Grenoble, et ceux de Faraday (1791- 1867) sur l'électricité et la pile de courant en 1830. Ces chercheurs ont découvert que la corrosion des métaux était un phénomène électrochimique. Cependant, cette explication ne s'applique pas à toutes les formes de corrosion, ni à la compréhension de la corrosion humide. Par exemple, la corrosion sèche fait intervenir la réaction chimique du milieu extérieur directement sur le matériau. Elle est typique de la corrosion par les gaz et se rencontre à haute température.

Sur le plan thermodynamique, la cause fondamentale de toutes les réactions mises en jeu en corrosion, est la diminution de l'énergie libre du système. En effet, les métaux ou leurs alliages ne sont généralement pas thermodynamiquement stables dans leurs environnements et tendent ainsi à retourner à leur état naturel de minerais sous formes d'oxydes, de sulfures, de carbonates, etc [3].

I .2.2 Définition de la corrosion

La corrosion est la dégradation du matériau par réaction chimique ou électrochimique avec l'environnement. Il subit en effet de manière progressive aux points de contact avec le milieu environnant [4].

Il définit, comme une interaction physico-chimique entre un métal et son environnement entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs [5].

I .2.3 Importance économique de la corrosion

Les conséquences de la corrosion sur le plan économique et social peuvent être résumées dans les points suivants :

- Les Pertes directes : remplacement des matériaux corrodés et des équipements dégradés,
- Les Pertes indirectes : coûts des réparations et pertes de production (temps),
- Les Mesures de protection : inspections, entretiens, etc [1].

La diversité des coûts rend toute estimation des charges économiques dues à la corrosion difficile et incertaine. Cependant, il s'agit sans aucun doute de montants assez élevés [6].

Dans les pays industrialisés les coûts de la corrosion représentent 3 à 4 % du PNB + Facteur « Humain » + Pollution de l'Environnement

I .2.4 Causes de la corrosion

La corrosion est la détérioration du métal causée par une réaction chimique à l'environnement immédiat. Dans la plupart des cas, il s'agit de l'oxydation électrochimique des métaux en réaction avec un oxydant comme l'oxygène.

La corrosion peut être accélérée par la présence de poussière, d'humidité, d'humidité relative élevée, de températures élevées, de sel, d'acides, de solvants et de produits chimiques. La vitesse à laquelle la corrosion se produit dépend non seulement de l'environnement, mais également du type de métal. La fonte, par exemple, s'oxyde rapidement et forme de la rouille rouge si on la laisse à son état naturel, simplement en étant exposée à l'air. Elle nécessite donc un certain film protecteur. D'autres métaux, comme l'acier inoxydable, possèdent une plus grande résistance à la corrosion, sans avoir besoin d'un film spécial.

I.3 Types de corrosion

La corrosion peut être classée de plusieurs façons, notamment [7] :

I.3.1 Classification de la corrosion en fonction de la température:

3.1.1 La Corrosion à haute température

Ce type de corrosion se produit: Dans le domaine (100 °C à 1000°C)

I.3.1.2 La Corrosion à basse température

Ce type de corrosion se produit: Dans le domaine (25 °C à 80°C)

I.3.2 Classification de la corrosion basée sur la présence d'humidité ou non

I.3.2.1 La Corrosion humide :

Qui se produit dans un milieu liquide comme la corrosion Fer dans l'eau ou l'acide.

I.3.2.2 La corrosion sèche :

Est ce qui se produit en l'absence de liquide ou à une température supérieure au degré de condensation de la vapeur liquide. Le milieu corrosif dans ce cas est des vapeurs et des gaz. Il est toujours associé à des températures élevées. Un exemple de ce type est la corrosion du fer par les gaz du four [8].

I.3.3 Classification de la corrosion en fonction de l'origine de la corrosion

I.3.3.1 Corrosion chimique

C'est une réaction hétérogène entre une phase solide (le métal), et une phase liquide ou gazeuse.



Lorsque le réactif est gazeux, la corrosion est dite sèche. Si le réactif est liquide, il est en général, accompagné d'une corrosion électrochimique. L'attaque d'un métal par un autre métal liquide (Hg), par un sel fondu ou par une solution non aqueuse (Al dans CCl₄) peut être considérée comme une corrosion chimique.

Donc on peut dire que la corrosion chimique est l'attaque du métal par son environnement. Elle est généralement rencontrée dans les industries produisant ou utilisant les acides [9].

I.3.3.2 Corrosion électrochimique.

Il se forme en surface une infinité de micropiles entre les impuretés du métal ou entre les zones hétérogènes ; en présence d'un électrolyte, par exemple l'humidité atmosphérique, un courant circule entre ces micropiles. On observe alors une réaction d'oxydoréduction avec corrosion par dissolution du métal à l'anode et dégagement gazeux à la cathode. A l'anode, se forment des oxydes hydratés ou rouille et en présence de chlorures (embruns marins ou sels

de déverglaçage) le courant de corrosion et la vitesse de corrosion augmentent.

La part de la corrosion électrochimique semble beaucoup plus importante que celle de la corrosion purement chimique.

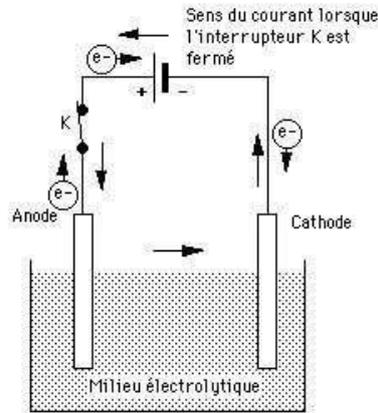


figure I.1: schéma corrosion électrochimique [24] .

I .3.3.3 Corrosion bactérienne

La corrosion bactérienne est due à la présence de colonies importantes de bactéries dites anaérobiques qui se développent dans les eaux contenant des sulfates. Elles consomment donc ces sulfates et les rejettent sous la forme réduite de sulfure, H_2S . La pollution locale du milieu corrosif en H_2S et son effet connu sur la corrosion, suffisent à expliquer les dommages provoqués par les bactéries [10]. La lutte contre cette forme de corrosion est à l'heure actuelle essentiellement d'ordre biologique, elle est réalisée par injection de produits bactéricides dans le milieu corrosifs [9].

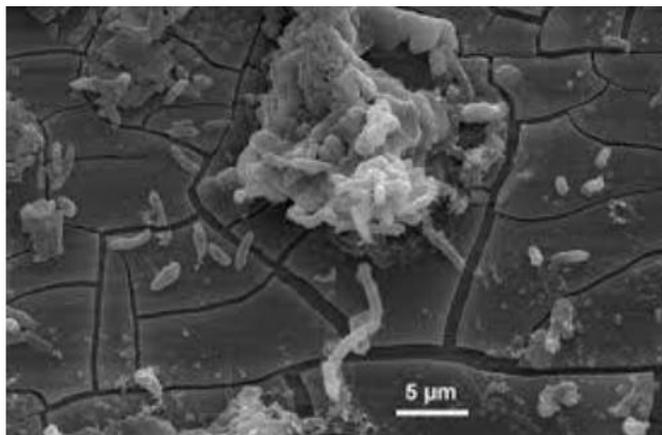


figure I.2: Corrosion bactérienne .

I.3.4 Classification de la corrosion en fonction du type de corrosion

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

I.3.4.1 Corrosion uniforme : (généralisée)

La corrosion uniforme est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface. Le métal dans ce cas est dans l'état actif. Elle est aisément contrôlable par des mesures de perte de poids ou la diminution d'épaisseur du métal.

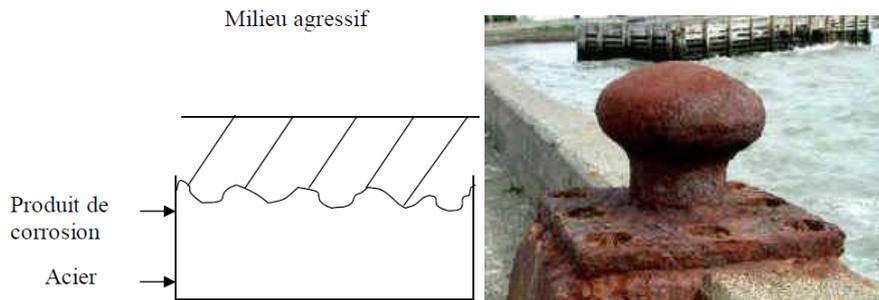


figure I.3: Corrosion uniforme .

I.3.4.2 Corrosion localisé :

C'est une corrosion qui se déroule en un lieu spécifiquement anodique d'une surface ou d'une structure métallique. Elle diffère de la corrosion uniforme par la distinction claire des endroits anodiques et cathodiques. En pratique la corrosion localisée provient d'une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement et souvent elle pose beaucoup de problèmes. Donc c'est l'aspect de corrosion le plus dangereux car l'attaque se fait en certains endroits de la surface du métal. La perte de masse est relativement faible.

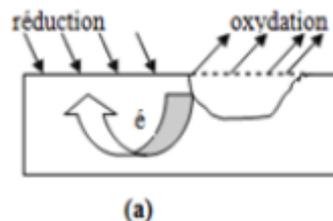


figure I.4: Corrosion localisé .

Les différents types de la corrosion localisée sont :

I.3.4.2.1 La corrosion galvanique

C'est une attaque sélective aux joints de grains, souvent, il s'agit de phases qui ont précipitées lors d'un traitement thermique. Donc le produit de corrosion se trouve aux joints de grains. L'attaque du métal s'effectue en profondeur, le long des joints de grains, ce qui conduit à une micro-fissure, alors la surface ne présente aucune altération.

La perte du métal est insignifiante, mais les caractéristiques sont sensiblement affectées, le métal peut se rompre sous un effort très faible



figure I.5: Corrosion galvanique .

I.3.4.2.2 corrosion caverneuse

Est due à une différence de d'accessibilité de l'oxygéné entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique .On observe une attaque sélective du métal dans les fentes et autres endroits peu accessibles à l'oxygène.

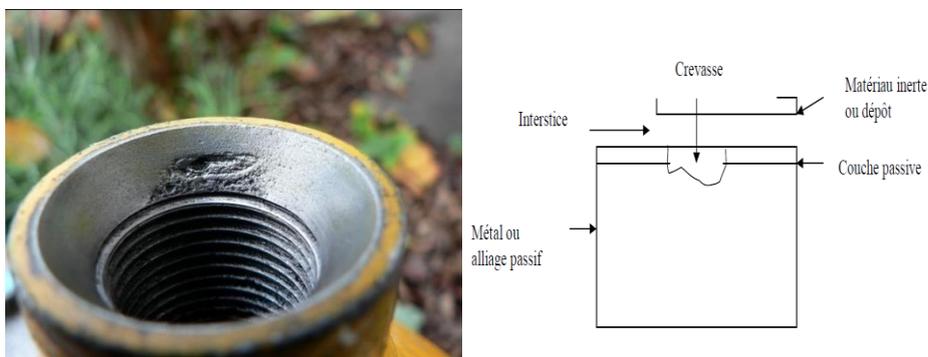


figure I.6 : Corrosion caverneuse .

I.3.4.2.3 Corrosion par un pique

C'est une forme de corrosion des plus insidieuses et des plus destructives. L'attaque se limite à des trous ou piqûres très localisées et pouvant progresser très rapidement en profondeur, alors que le reste de la surface reste intact. L'installation peut être perforée en quelques jours sans qu'une perte de poids appréciable de l'ensemble n'apparaisse [16].

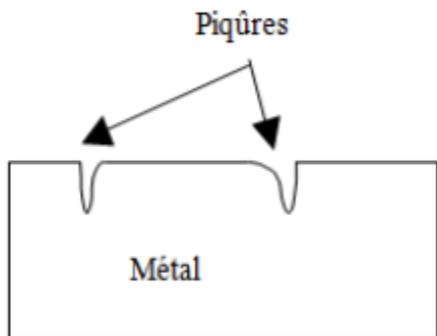


figure I.7 : Corrosion par un pique .

I.3.4.2.4 Corrosion inter- granuler

Est une attaque sélective aux joints de grains. Souvent ; il s'agit de phase qui précipité lors d'un traitement thermique.

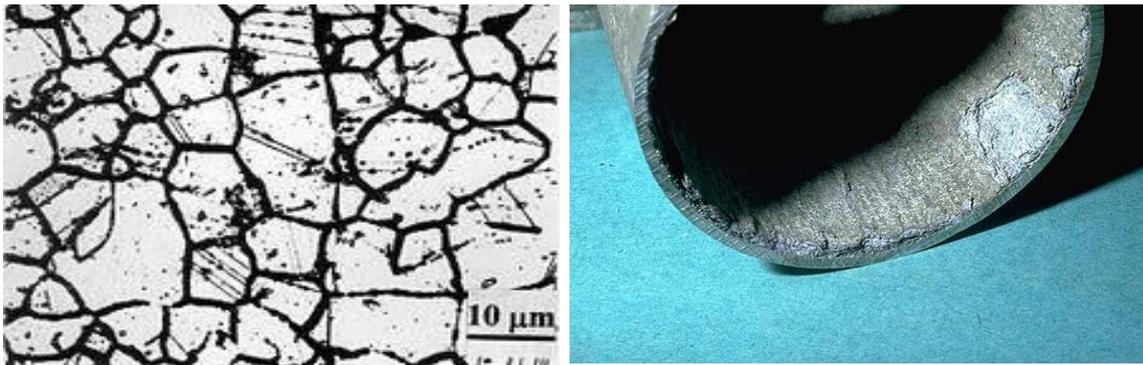


figure I.8 : Corrosion inter- granuler .

I.3.4.2.5 Corrosion filiforme

Ce type de corrosion est souvent associé à la présence d'un revêtement protecteur (peinture, vernis,...) semi perméable à l'oxygène et à l'eau. L'attaque se manifeste par des filaments émis dans toutes les directions, à partir des défauts du revêtement, qui peut affecter divers matériaux tels que le fer et l'aluminium lorsqu'ils sont soumis à des atmosphères humides entre 20°C et 30°C. L'oxygène et l'eau sont les réactifs nécessaires [20,21] au développement de la corrosion filiforme.

La présence d'ions agressifs tels que Cl, SO₄, CO₃ favorise l'initiation de cette corrosion en développant une acidification locale. D'après les mesures du potentiel et du pH, le fil de corrosion filiforme est composé d'une tête contenant une solution aqueuse acide et d'une queue alcaline contenant les produits de corrosion [22,23]. Les conditions alcalines favorisent le décollement du revêtement.

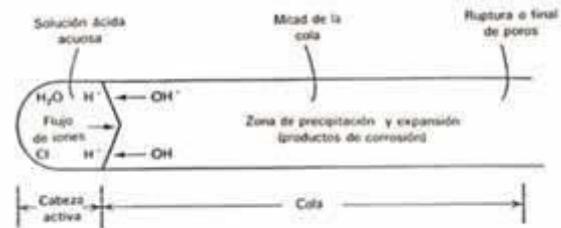
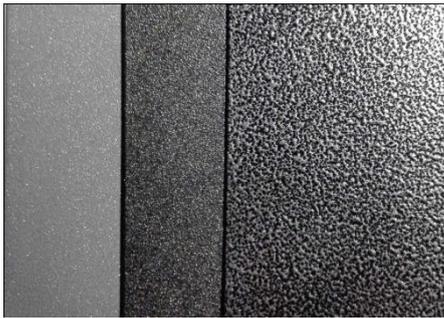


figure I.9 : Corrosion filiforme .

I.3.4.2.6 La corrosion sélective

Est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse.

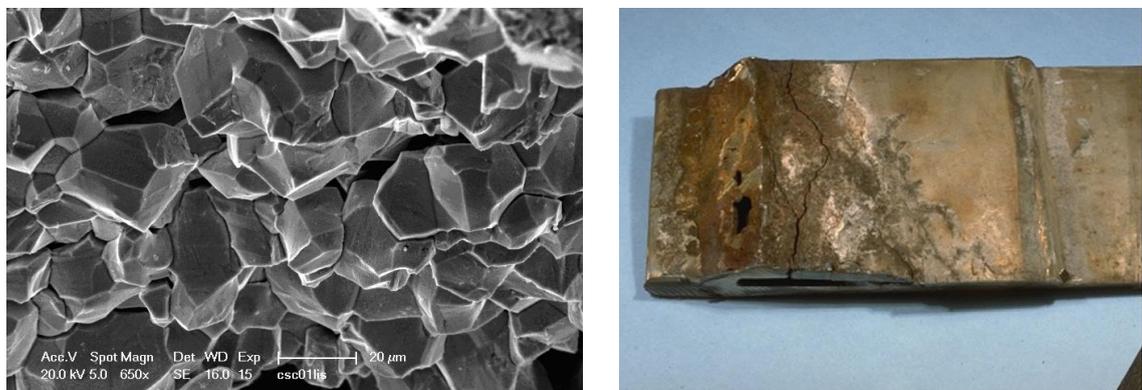


figure I.10 : Corrosion sélective .

I.3.4.2.7 Corrosion sous contraintes

La corrosion sous contrainte est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique. Le processus se déroule en deux phases successives, à savoir une d'initiation et une de propagation.

Ce processus dépend essentiellement de l'intensité des contraintes imposées, de la nature du matériau (composition chimique et structure), de l'état de surface et du milieu corrosif et de la température.



figureI.11: Corrosion sous contraintes .

I.3.5 Les processus de corrosion

L'attaque, ou corrosion de l'acier, a comme conséquence une destruction plus ou moins rapide et accentuée du matériau et se manifeste par la transformation en divers oxydes hydratés, ou carbonates, de l'élément fer.

Ces oxydes constituent la rouille qui est une substance poreuse, friable, peu adhérente et foisonnante. Par sa porosité la rouille n'est pas susceptible de protéger les couches sous-jacentes et à terme on peut arriver à la ruine du matériau acier.

Très sommairement, on distingue deux processus de corrosion de l'acier [11].

I.4 Principe de la corrosion électrochimique

La corrosion d'un métal comme le fer est la résultante d'un processus qui peut être schématisé par l'équation suivante :



Cette équation signifie simplement que les atomes du métal (Fe) sous l'action d'un processus de corrosion se transforment en ions positifs (Fe^{2+}) qui, quittent le métal pour passer dans l'électrolyte.

Il y a donc changement d'état de la matière lié à la réaction de dissolution du métal. Comme on le constate, ce changement d'état s'accompagne de la libération d'électrons (deux électrons dans le cas du fer).

La conservation de la neutralité du milieu impose que les électrons émis par la réaction de dissolution soient consommés dans une seconde réaction qui peut être par exemple :

En milieu acide :



En milieu aéré neutre et basique



En effet, lors d'un processus de corrosion, la surface du matériau est nécessairement le siège de deux réactions qui sont:

- Une réaction de dissolution ou d'oxydation (réaction anodique);
- Une réaction de décomposition du milieu : « réduction » (réaction cathodique).

Le processus de corrosion, superposition des réactions anodiques et Cathodiques, s'accompagne de la circulation d'un courant électrique (circulation d'électrons dans le métal et d'ions dans l'électrolyte) entre les deux zones de l'interface [12].

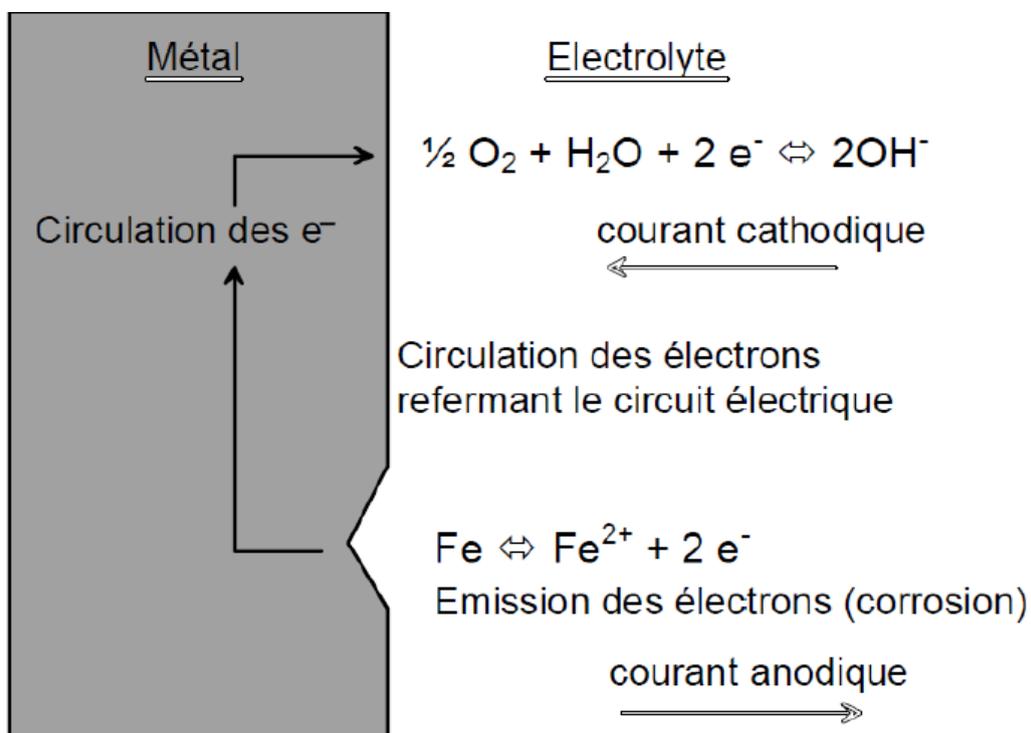


figure I.12 : Schéma Principe de la corrosion électrochimique

I. 5 Facteurs de corrosion

La résistance à la corrosion d'un matériau n'est pas une propriété intrinsèque. Elle dépend à la fois des caractéristiques du matériau et de celles du milieu. En plus de ces facteurs, les conditions d'emploi et la durée d'exploitation ont un rôle prépondérant sur les phénomènes de corrosion.

Tableau I.1 : regroupe les principaux facteurs de corrosion [13] .

<p>Facteurs relatifs au milieu et définissant le mode d'attaque</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Concentration du réactif • Teneur en Oxygène, en impuretés en gaz dissous (CO₂, NH₃, <ul style="list-style-type: none"> • H₂S, ...) • Acidité du milieu, salinité, résistivité • Température, pression • Présence de bactéries
<p>Facteurs Métallurgiques</p>	<ul style="list-style-type: none"> • composition d'alliage, hétérogénéités cristallines • Procédés d'élaboration • Impuretés dans l'alliage, inclusions • Traitements thermiques, mécaniques • Additions protectrices
<p>Facteurs définissant les conditions d'emploi</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Etat de surface, défauts de fabrication • Formes de pièces • Sollicitations mécaniques • Emploi d'inhibiteurs

	<ul style="list-style-type: none"> • Procédés d'assemblage (couples galvaniques, soudures, etc.) • Croûte d'oxydes superficiels • Force électromotrice extérieure (électrolyse)
<p>facteurs dépendants du temps</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Vieillessement • Tensions mécaniques internes ou externes • Température- modalité d'accès de l'oxygène ou autre gaz <ul style="list-style-type: none"> • dissous • Modification des revêtements protecteurs • Apparition d'un dépôt (calcique ou autre)

I.5.1 L'hétérogénéité du métal

La vitesse de la corrosion peut être fortement influencée par la composition du métal, si nous considérons généralement qu'un métal pur se corrode moins vite qu'un de ses alliages.

Pour l'aluminium, et contrairement à ce qui est parfois avancé, la « pureté » n'améliore pas la tenue à la corrosion de ce dernier. Le métal à très bas titre en fer et en silicium (1199) n'a pas une meilleure tenue à la corrosion atmosphérique que le 1070 ou le 1050. Il faut des titres en fer et en silicium beaucoup plus élevés ($Fe > 0,50$ et $Si > 0,25$), comme on en trouvait souvent jusqu'à la fin des années 1940, pour que la tenue à la corrosion soit modifiée [14].

De plus la présence d'un traitement thermique, par exemple présence de soudure, accélère la corrosion de la conduite. En effet, des attaques anodiques apparaissent le long du cordon de soudure et peuvent conduire au percement de la conduite [14] .

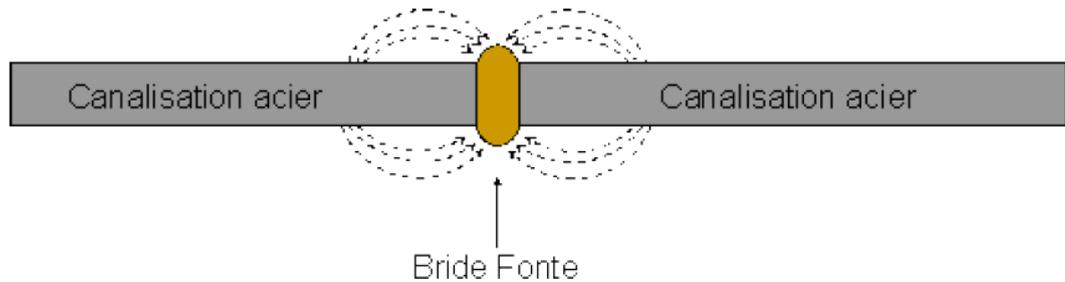


figure I.13 : Hétérogénéité du métal [15] .

I.5.2 Corrosion par les courants vagabonds

Un courant vagabond est défini comme étant le courant qui s'échappe de sa source pour venir circuler dans le sol. Ce dernier cherche le chemin le moins résistant et il pénètre dans la conduite enfouie, offrant ainsi une faible résistivité. Les réseaux électriques, les systèmes de transports utilisant un courant continu (tramway, chemin de fer) et les postes de soudures, constituent la source la plus fréquente des courants vagabonds. Ces courants vagabonds vont créer la dissolution du fer constitutif de la structure métallique enfouie. Si une conduite subit le phénomène d'interférence par des courants vagabonds, elle devient sujette à la corrosion de manière très prononcée. L'entrée du courant dans la structure correspond à la zone cathodique et la sortie de courant correspond à la zone anodique, où la corrosion est accélérée [18-19] .

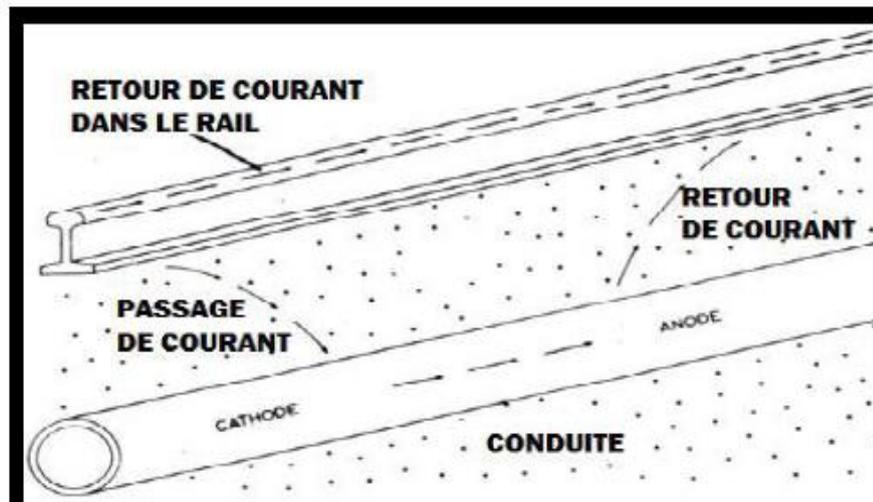


figure I.14 : La corrosion d'une conduite enterrée par courants vagabonds [18] .

A l'endroit où les courants vagabonds quitteront la conduite pour retourner au rail, une corrosion du métal se produira inévitablement.

L'importance de la corrosion est directement proportionnelle aux intensités mises en jeu (la Loi de Faraday donne pour l'acier une consommation d'environ 10 kg par ampère et par an).

Or il n'est pas rare de voir transiter des courants de plusieurs dizaines d'ampères dans les conduites. Les pertes de métal se chiffrent alors en grammes par heure, et des percements de conduites peuvent alors se produire en quelques semaines. On pourrait citer des cas où ce phénomène s'est produit avant même que la conduite ne soit en service et que les moyens de lutte contre la corrosion n'aient été mis en œuvre .

I.5.3- Corrosion Par Erosion

Lorsque les produits de la corrosion forment un dépôt adhérent, épais, continu et dur à la surface du métal, celui-ci ralentit la vitesse de la corrosion ; on dit que le métal est en état de passivation cette couche protectrice peut être éliminée par une abrasion du métal, due au mouvement du fluide lui-même ; on remarque alors une accélération de la corrosion [17] .

I.6- Essais de Corrosion

Comme tout autre essai, les essais de corrosion sont d'une importance vitale aux yeux des spécialistes dans le domaine. D'une façon générale, Ils permettent d'évaluer différents métaux

et alliages vis à vis de la corrosion pour différents milieux considérés. Il existe plusieurs types d'essais de corrosion allant d'une observation visuelle simple à l'utilisation de la microscopie électronique, mais une chose importante à retenir c'est qu'il n'existe pas un essai unique pour évaluer un alliage ou un milieu donné. Le plus souvent, on doit recourir au moins à deux essais différents.

Dans ce présent travail, deux techniques ont été utilisées à savoir la méthode électrochimique et la méthode dite « de masse perdue ».

I.7- Taux de corrosion de l'acier dans les sols, agressivité absolue et agressivité relative

Des essais réalisés, en particulier en Angleterre, ont permis de mesurer des taux de corrosion moyens de l'acier dans le sol de 0,05 mm/an.

La corrosion généralisée absolue dans le sol ne présente donc pas un caractère très brutal, surtout si l'on rapproche ce taux de celui généralement retenu pour l'acier exposé aux atmosphères industrielles, qui est de 0,1 mm/an.

Par contre :

5.1) Sous certaines conditions des corrosions locales du type piqûre (pitting) se développent dans le sol ou l'eau, avec des vitesses de corrosion de 0,3 mm/an, qui diminuent considérablement la durée de vie des ouvrages enterrés concernés.

5.2) Les piles géologiques créent des circulations de courant de plusieurs dizaines de mA qui, s'exerçant sur la conduite à la frontière des deux natures de sol, provoquent des dégradations locales rapides.

5.3) Localement des conditions variables de température, d'aération, de la vitesse d'écoulement d'un fluide, amplifient les phénomènes de corrosion.

C'est ainsi qu'immérgé dans une eau de mer statique, l'acier présente une corrosion de 0,125 mm/an. Mais ce taux passe à 0,5 et 0,8 mm/an si la vitesse de l'eau est de 2 ou 5 m/s.

Si à cette mise en mouvement se rajoutent des phénomènes d'immersion et d'émersion alternés (marées, vagues) le taux de corrosion est encore multiplié par un facteur de 2 à 5.

En conclusion, à côté de l'agressivité absolue d'un sol, il importe de déterminer son agressivité relative, par l'examen de tous les facteurs de corrosion

Tableau I.2 : Vitesse de corrosion en fonction de résistivités de sol

Résistivité du sol (ohm-cm)	Corrosivité
0 – 2 000	Très corrosif
2 000 – 5 000	Corrosif
5 000 - 10 000	Modérément corrosif
10 000 – 25 000	Moyennement corrosif
25 000 – 50 000	Relativement corrosif
50 000 – 100 000	Progressivement non corrosif

I.8 Différentes expressions de la Vitesse de corrosion

On distingue 3 principales façons pour exprimer la Vitesse de corrosion [26] :

- En perte de masse : $mg.dm^{-2}.j^{-1}$.
- En perte d'épaisseur : $mm.an^{-1}$.
- En densité de courant : $\mu A.cm^{-2}$.

I.8.1. Tableau d'équivalences [25]

Tableau I.3 : Tableau d'équivalences de la vitesse de la corrosion [26] .

	$mg.dm^{-2}.j^{-1}$	$mm.an^{-1}$	$\mu A.cm^{-2}$	L'unité de la colonne s'obtient à partir de l'unité de la ligne en la multipliant par le facteur correspondant
$mg.dm^{-2}.j^{-1}$	1	$3.65.10^{-2}/\rho$	$11.2n/M$	
$mm.an^{-1}$	27.4ρ	1	$306. n\rho/M$	
$\mu A.cm^{-2}$	$8.96.10^{-2}M/n$	$3.27.10^{-3}M/n\rho$	1	

d'électrons : nombre ; n⁻¹: masse molaire en g.mol ; M⁻³: masse volumique en g.cm ρ

I.8.2. Amplitude des vitesses de corrosion [26]**Tableau .I.4 :** Comportement du métal en fonction de la vitesse de corrosion [26] .

Vitesse (mm.an-1)	Comportement du metal
Inferieur à 0.05	Très résistant
Inferieur à 0.5	Résistant
De 0.5 à 1.0	Peu résistant
Supérieur à 1.0	Non résistant

En pratique, la masse des pertes de masse ne pose pas de problème si ce n'est le temps long d'exposition aux conditions corrosives nécessaire pour obtenir l'information de corrosivité [26] .

I.9 Conclusion

La corrosion est un phénomène complexe, parfois difficile à expliquer. Il n'y a pas une corrosion mais plusieurs formes de corrosion possible pour un métal.

La tenue à la corrosion d'un métal ou d'un alliage dépend de nombreux facteurs inhérents au métal lui-même, au milieu dans lequel il est placé et aux conditions d'emploi. Il n'y a pas de métal ou alliage capable de résister à tous les milieux aqueux, même à la température ambiante. La corrosion de l'acier peut se manifester sous plusieurs formes plus ou moins visibles à l'oeil nu. Il n'y a pas de forme de corrosion spécifique de l'acier et de ses alliages.

L'acier est un métal passif, donc sujet à la corrosion localisée. Aux moyens de protection très rependus (traitements de surface : action sur le matériau) s'ajoute actuellement des investigations sur l'emploi d'inhibiteurs (actions sur le milieu) dont fait l'objet notre présent mémoire.

Références bibliographiques

- [1] : Dr .Hakim Bensabra , cours de corrosion et protection des mâtereaux, université de Jijel, 2016
- [2] : E. Triki, Phénomènes de la corrosion, première école maghrébine de Corrosion , Hammamet, (1990).
- [3] : ARBAOUI N, « Effet du gradient de température sur la vitesse de corrosion des concentriques de traitement des puits producteurs d'eau Albien », 2004, thèse magister Univ. Ouargla, Algérie.
- [4] : H. El bakouri. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique. Mémoire pour du DESA Université Mohammed 1 oujde.
- [5] : GUETTOUCH SAMIRA, Mémoire de Magister "Récupération du Sulfarlem et synthèse de leurs dérivés en vue d'application dans l'inhibition de la corrosion" (2003).Université d' Ouargla.
- [6] : Protection contre la corrosion et les environnements défavorables) Les solutions Thomas & Betts . 2013.
- [7] : د . خالد عثمان شرف مرجع دراسة سلوك تآكل الفولاذ الكربوني في الأوساط المائية ، مجلة جامعة دمشق الهندسية المجلد الثامن والعشرون ، العدد الأول ، 2012 صفحة 384.
- [8] : المهندس وليد بن سعيد القحطاني المشرف على مختبرات و معامل قسم الهندسة الكيميائية , كلية الهندسة جامعة الملك سعود .
- [9] : Karima Rouibah, mémoire de magistère" Contribution à l'étude du comportement électrochimique du couple galvanique acier au carbone/anodes de zinc dans l'eau de mer naturelle", (2003).
- [10] : S. Pineau, I. Dupont, Matériaux et techniques, N° 9-10, (2002).

- [11] : Equipements latéraux des ponts protection contre la corrosion, collection du guide technique gc, novembre 1996
- [12]: thèse présenté par BRO U N'Guéssan Bahët Stanislas pour obtenir diplôme de l'ingénieur en génie mécanique, étude du dimensionnement optimal d'un système protection cathodique aliment par l'énergie solaire, université m'hamad bougara boumerdès.
- [13] : H. BOULEMCHE, Mémoire de Magister, Etude de l'efficacité du revêtement de machine dusecteur humide de la Tannerie de Jijel , Univ. Skikda (2006).
- [14] : Eric Vrignaud, Le monde enterré des canalisations publiques, Mém. D.U, "Eau et Environnement", univ Picardie. Amiens, p 53, (1998).
- [15] : Corrosion et protection cathodique
- [16] : Deghfel Nadir , Rahamnia Rabah . Introduction à la corrosion et aux inhibiteurs de corrosion .Université Mohamed Boudiaf , Institut de chimie M'sila .
- [17] : Thèse présenté par Broun'Guéssan Bahët Stanislas pour obtenir diplôme de l'ingénieur en génie mécanique, étude du dimensionnement optimal d'un système protection cathodique aliment par l'énergie solaire, université m'hamad bougara boumerdès.
- [18] : Dan B., Pipe lines – external corrosion, Gheorghe Asachi University (Roumanie), 2008.
- [19] : Marec M., Corrosion et protection cathodique, Paris, 1996.
- [20] : M .Abrudeanu , M .Gavrila , durabilité et corrosion - technique de La boratoire , Pygmalion, Pitesti, 1997.
- [21] : H .Norman , E., Scope and importance of inhibitor technology, Corrosion, NACE, 1973, pp 28-41.
- [22] : C. Casenave , Etude de la protection contre la corrosion d'un alliage d'aluminium

- moyen des systèmes de peinture contenant des inhibiteurs non chromates, Thèse de doctorat, Ecole Nationale supérieure de chimie Toulouse, 2004, pp 11-23.
- [23] : H.Uhlic , Corrosion et protection chapitre 15, revêtements organiques. Ed, DUNOD ,Paris, 1970.
- [24] : Coomb J, fundamentals of corrosion mechanisms, corporation, New York.
- [25] : U.R.EVANS An introduction to metallic corrosion Handbook of chemistry and physics,73rd ARNOLD Edition London (1992).
- [26] : E. Aragon « corrosion aspects cinétique de la corrosion chapIII » Institut des sciences de l'ingénieur de Toulon et de Ver, France 2006.
- [27] : «Les Allergies, Equipements du laboratoire de microbiologie»,image de site web, <http://www.ferylabor.be/allergie.html>, <http://www.corrodys.com/laboratoire-corrosion-biocorrosion/equipement/corrosion-microbiologie/>.9 août 2004 et 10 nov. 2013
- [28] : Le livre multimédia de la corrosion

CHAPITRE II

Aperçu sur les inhibiteurs de corrosion

II.1 Historique

Comme pour bien d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine temporelle exacte de l'inhibition de la corrosion considérée par ailleurs, comme une technologie à part. Les Romains avaient déjà connaissance du phénomène de corrosion. Au premier siècle après Jésus-Christ, le grand naturaliste et historien romain, Pline l'Ancien (23-79 après J.C.), mentionne des méthodes de protection pour éviter la corrosion du fer et du bronze: de l'huile ou du bitume pour le bronze, de la poix, du gypse ou de la céruse pour le fer. L'étude de la corrosion a débuté aux environs du 17^{ème} siècle, mais ce n'est qu'au cours du 19^{ème} siècle que l'on a étudié scientifiquement les moyens de lutter contre cette corrosion. Depuis quelques décennies, il a été observé que le dépôt calcaire formé à l'intérieur des conduites transportant certaines eaux naturelles protégeait cette conduite. Plutôt que d'améliorer sans cesse la résistance à la corrosion des conduites en agissant directement sur ces dernières, il s'avérait alors plus pratique d'ajuster les concentrations minérales des solutions transportées, qui sont à l'origine des dépôts calcaires « protecteurs ». En 1945, on comptait moins de 30 références traitant des inhibiteurs de corrosion. Dans un article de 1948 [1], Waldrip se référait à un rapport datant de 1943, portant sur la protection contre la corrosion des puits de pétrole.

II.2 Définition d'inhibiteur :

Un inhibiteur est une substance chimique que l'on ajoute en petite quantité au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion du matériau métallique à protéger par formation couche superficielle sur la métal soit direct ou bien indirect [2,3]. Il ne modifie donc pratiquement pas la nature, ni la concentration du milieu. Les inhibiteurs de corrosion agissent en créant une barrière entre le métal et le réactif [4]. Les inhibiteurs sont utilisés dans les ateliers de décapage, dans l'industrie mécanique et électronique (inhibiteurs volatils), l'industrie de pétrole (dans les huiles et carburants), les canalisations, l'industrie alimentaire...

II.3 Conditions et domaine d'utilisation

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être utilisé comme unique moyen de protection : - Soit comme protection permanente : l'inhibiteur permet alors l'utilisation de matériaux métalliques (ferreux non alliés, par exemple) dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion ; une surveillance de l'installation s'impose [5].

- Soit comme protection temporaire pendant une période où la pièce où l'installation est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage). Dans ce cas, le contrôle du système est à priori plus simple, la prévision du comportement de l'inhibiteur dans le temps étant plus facile à réaliser. - 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, addition à un revêtement de surface tel que peinture, graisse, huile, etc. - Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application : - le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux des procédés industriels, eaux de chaudières, etc.) .

- l'industrie du pétrole et de gaz: forage, extraction, raffinage, stockage et transport. A tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauve-garde des installations ; - les peintures où les inhibiteurs de corrosion sont des additifs assurant la protection anti corrosion des métaux. -La protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe [6] .

II.4 Les classes d'inhibiteurs

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

II.4.1 Classification par domaine d'application

II.4.1.1 Inhibition en milieu acide

Les inhibiteurs en milieu acide sont employés pour éviter l'attaque de l'acier lors du décapage acide. Dans l'industrie pétrolière, on les ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces molécules s'adsorbent à la surface du métal et ralentissent ainsi la corrosion. Elles 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 $-NH_2$ (amine), $-SH$ (mercapto), $-OH$ (hydroxyle), $-COOH$ (carboxyle), $-PO_3$ (phosphate), et leurs dérivés. La molécule se lie (par adsorption) à la surface du métal avec son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire bloque partiellement la surface active [7] .

D'autres inhibiteurs forment des complexes peu solubles avec les ions métalliques provenant de la dissolution. Ces complexes précipitent à la surface et forment des couches superficielles ralentissant ainsi la dissolution du métal.

II.4.1.2 Inhibition en milieu neutre

La corrosion en milieu neutre est normalement due à l'oxygène dissous. Les risques d'une attaque diminuent si l'on empêche l'oxygène d'accéder à la surface (inhibition cathodique). Alternativement, on peut diminuer la vitesse de la réaction partielle anodique en rendant le métal passif (inhibition anodique). On peut encore inhiber la corrosion par des substances, telles que les benzoates, les tartrates ou les salicylates etc. qui s'adsorbent à la surface et bloquent les sites de réaction.

II.4.1.2.1 Inhibition par passivation

Elle sert notamment à protéger l'acier dans les circuits d'eau de refroidissement. Ce type d'inhibition peut être obtenu par les inhibiteurs oxydants et les agents tampons qui maintiennent le pH élevé au voisinage de la surface du métal.

II.4.1.2.2 Inhibition par précipitation

En milieux neutres, de nombreux inhibiteurs forment des couches superficielles par précipitation, tels les polyphosphates (NaPO_3) et les organophosphates. Agissant principalement sur la réaction cathodique (barrière de diffusion), ils réduisent la vitesse de corrosion en présence d'oxygène.

II.4.1.3 Inhibition en phase gazeuse

Les inhibiteurs pour phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage tels les instruments de précision, les composants électroniques, les machines, etc. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines amines. Ces composés s'adsorbent sur la surface métallique et la protègent contre la corrosion atmosphérique. Le nitrite de dicylohéxylamine est utilisé pour préserver l'acier [8].

II.4.1.4 Inhibiteurs pour peintures

L'utilisation de ce type d'inhibiteurs permet la formation d'une barrière physique entre le milieu agressif et le métal à protéger. Les peintures contiennent des pigments inorganiques ou des tanins qui agissent comme inhibiteur de corrosion.

Les pigments les plus connus sont : - l'oxyde de plomb Pb_3O_4 ; - le chromate de zinc ZnCrO_4 .

II.4.2 Classement selon la nature de la molécule inhibitrice

II.4.2.1 Les inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous- produits de l'industrie pétrolière . Ils possèdent au moins un centre actif (les atomes N, S, P, O) susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont :

- Le radical amine (-NH₂),
- le radical hydroxyle (-OH),
- le radical carboxyle (-COOH),
- le radical mercapto (-SH).

La Figure III.2 donne la composition chimique et la formule de quelques inhibiteurs organiques courants [9,2] .

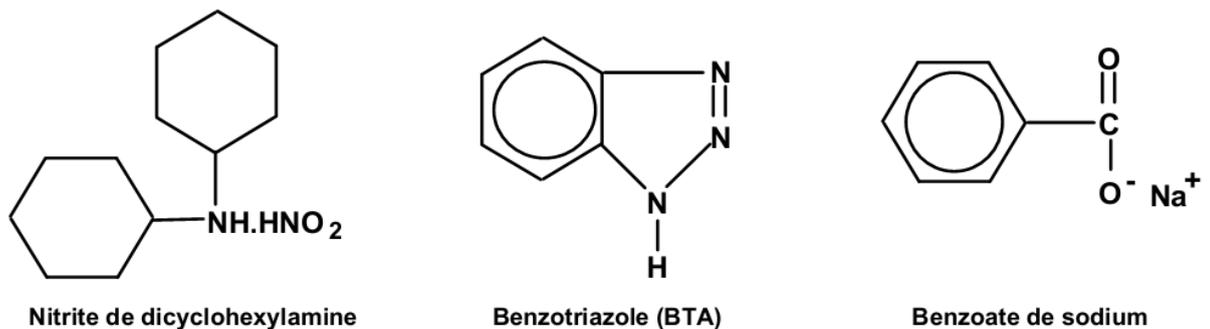


figure II.1 : Quelques inhibiteurs organiques de corrosion .

Mais, les composés organiques sulfurés sont d'une utilisation moins courante que les précédents, quoiqu'ils puissent être largement aussi efficaces, notamment à température élevée. Les produits les plus connus sont les dérivés de la thiourée (H₂N — CS — NH₂).

Sont également utilisés :

- les mercaptans (RSR') ;
- les composés sulfonium (RR'R"S) ;
- les sulfoxydes (RR'SO) ;
- les thiocyanates (RSCN) ;
- les thiazoles (C₃H₃NS).[10]

Ainsi dans les études moderne ont synthétisées autre substances comportes la soufre sont utilisés comme inhibiteurs de corrosion, comme les composés dithiole-1,2 thiones-3 .

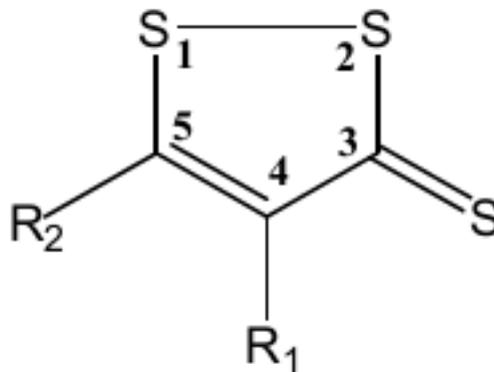


figure II.2 : Formule générale des dithiole-1,2 thiones-3.

II.4.2.2 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. Les produits se dissocient en solution et ce sont souvent leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions et cations). Les cations inhibiteurs sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle (OH^-). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} tels que les chromates, les molybdates, les phosphates, les silicates [11]. Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement. Cependant, de nouveaux complexes organiques de chrome III et d'autres cations (Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} , Zr^{4+} , Fe^{2+} ...) efficaces contre la corrosion et non toxiques ont été développés [12].

II.4.3 Classement selon le mode d'action

Il n'existe pas un mode d'action unique pour les inhibiteurs de corrosion. Un même composé, peut avoir différents mécanismes d'action. Ces derniers sont imposés par le milieu corrosif et la nature du métal à protéger.

Quel que soit le mécanisme par lequel l'inhibiteur de corrosion agit, il existe néanmoins un certain nombre de considérations qui sont valables pour tous les inhibiteurs de corrosion:

- La corrosion étant un processus essentiellement électrochimique, l'action de l'inhibiteur ne peut se faire qu'au niveau d'une des étapes des réactions élémentaires (transport d'espèces

en solution, formation d'intermédiaires superficiels, adsorption des espèces à la surface des phases solides et transfert de charges électroniques)

- L'intervention de l'inhibiteur de corrosion dans le processus de transport des espèces électro-actives (oxygène, protons, produits de réactions) au sein de la solution étant peu probable, le mécanisme d'action d'un inhibiteur est le plus souvent à rechercher au voisinage immédiat de la surface du métal (au contact du métal) [13].

On peut concevoir l'action de l'inhibiteur de corrosion comme :

- L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif; c'est le cas des milieux acides.

- Le renforcement d'une barrière préexistante, en général la couche d'oxyde ou d'hydroxyde formée naturellement en milieu neutre ou alcalin.

- La formation d'une barrière par interaction entre l'inhibiteur de corrosion avec une ou plusieurs espèces du milieu corrosif, ce type de mécanisme est également spécifique aux milieux alcalins ou neutres [14]. Toutefois, en circuit fermé, on peut éliminer l'oxygène, et la corrosion est alors contrôlée par un simple ajustement du pH à une valeur suffisamment élevée. Les chromates, les amines et les nitrites sont efficaces dans ce cas. Ils jouent le rôle d'agent chélatant (formation de pseudo-complexes avec les ions ferreux de la couche d'oxyde) formant une couche épaisse à la surface du matériau, capable de bloquer le processus de réduction de l'oxygène dissous [13,14].

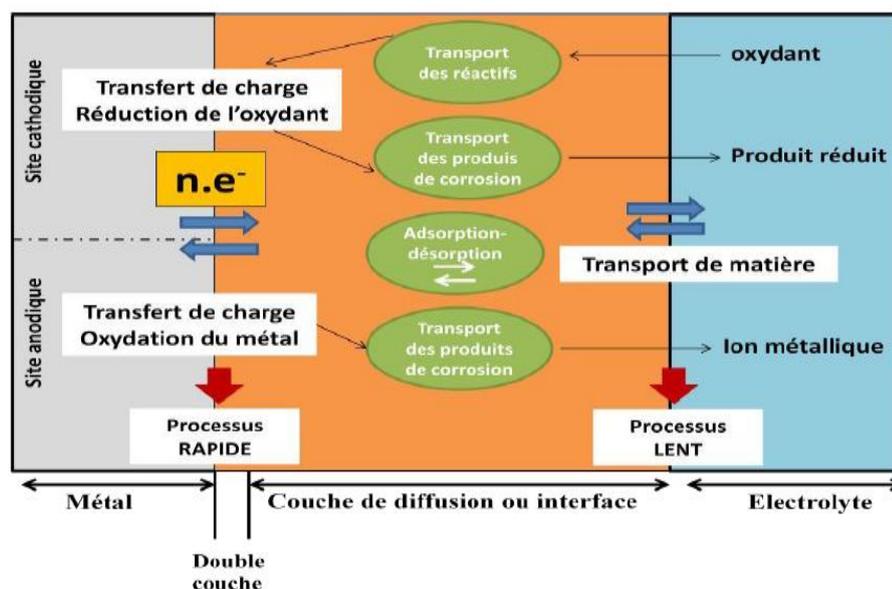


figure II.3 : Les différents processus se déroulant à l'interface lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide [14].

II.4.3.1 Mécanisme d'action électrochimique (réaction partielle)

Ce classement des inhibiteurs tient compte de la nature électrochimique de la corrosion en phase li-uide, qui met en jeu au moins deux réactions : -Une réaction anodique de dissolution du métal (réaction d'oxydation) -Une réaction cathodique de réduction d'un oxydant de la solution Le rôle de l'inhibiteur est diminuer la vitesse de l'une des deux réactions et dans certains cas les deux à la fois [15] .

II.4.3.1.1 Les inhibiteurs anodiques

Ils agissent au niveau des sites anodiques microscopiques en diminuant la densité du courant partiel anodique et en déplaçant le potentiel de corrosion dans le sens positif. Ils doivent être utilisés avec précaution. En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode en piqûres profondes. Ainsi, ils sont classés parmi les inhibiteurs dangereux tels que : l'ortho phosphate, les nitrites et les silicates.

II.4.3.1.2 les inhibiteurs cathodiques

Ils agissent au niveau des sites cathodiques microscopiques en diminuant la densité du courant partiel cathodique et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Ceci se produit par la précipitation des espèces insolubles sur les sites cathodiques. Des ions du cuivre sont utilisés en tant qu'inhibiteurs cathodiques en raison de la précipitation de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ aux sites cathodiques.

La figure II.3 représente la formation d'une couche Barriere dans les deux réactions cathodique et anodique d'un processus électrochimique.

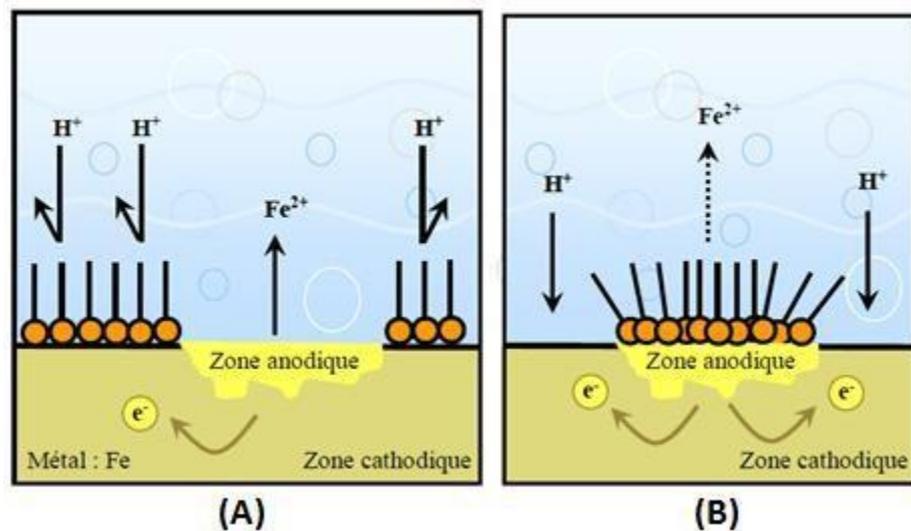


figure II.4 : Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide [16] .

II.4.3.1.3 les inhibiteurs mixtes

Ils agissent à la fois sur l'anode et la cathode, par la combinaison d'agent oxydant (les nitrates ou les chromates) et non oxydant qui précipitent tels que les ortho-phosphates ou les silicates. Quelle que soit la réaction électrochimique contrôlant la corrosion, un inhibiteur cathodique n'est jamais dangereux, même en grande quantité. En revanche, dans le cas de contrôle de corrosion par la réaction anodique (cas le plus général), une quantité très faible d'inhibiteurs anodiques favorise la corrosion par piqûres [17] .

Les trois types d'inhibiteurs (cathodique, anodique , mixte) selon le déplacement de potentiel sont montré dans la figure II.4

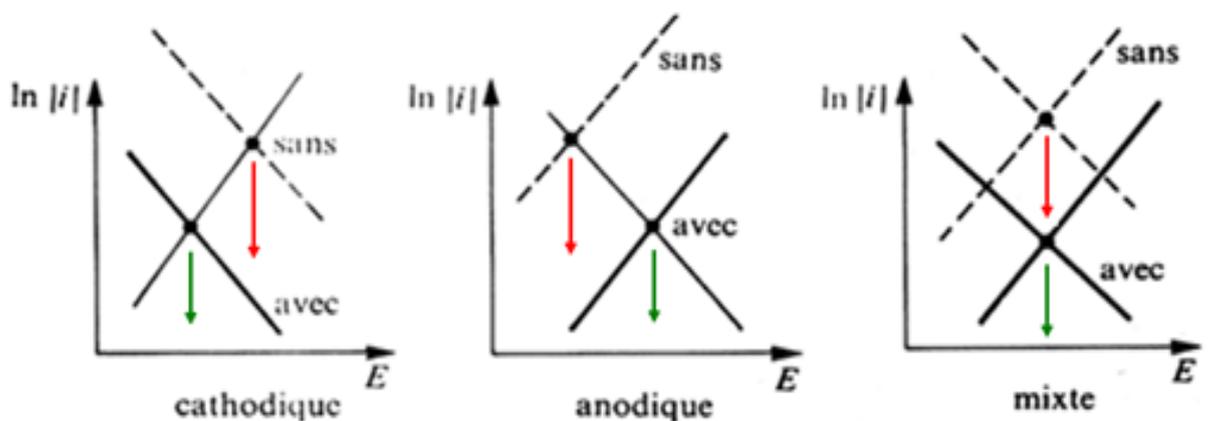


figure II.5. Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion [18].

II.4.3.2 Classification par mécanisme réactionnel

II.4.3.2.1 Inhibition par passivation

Certains inhibiteurs oxydants provoquent une passivation spontanée du métal, diminuant ainsi la vitesse de corrosion. Dans certains cas, la passivation peut être favorisée par des agents tampons qui augmentent le pH près de la surface métallique [19].

II.4.3.2.2 Inhibition par précipitation

Certains inhibiteurs provoquent la formation de films superficiels par précipitation de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles. Ces films réduisent l'accessibilité de l'oxy-gène à la surface et, en plus, ils bloquent partiellement la dissolution anodique [20].

II.4.3.2.3 Inhibition par élimination de l'agent corrosif

Ce type d'inhibition n'est applicable que dans les systèmes fermés. Il se pratique notamment dans les circuits d'eau chaude des centrales thermiques. Une faible quantité de sulfite de sodium (Na_2SO_3) ou d'hydrazine (N_2H_4) ajoutée à l'eau, préalablement dégazée et déionisée, supprime les dernières traces d'oxygène et élimine ainsi la corrosion [20].

II.4.3.2.4 Inhibition par 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'interaction sont principalement responsables de la liaison inhibiteur/surface métallique, il s'agit de la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte [21].

L'ensemble des modes d'adsorption possibles est représenté sur la figure II.5.

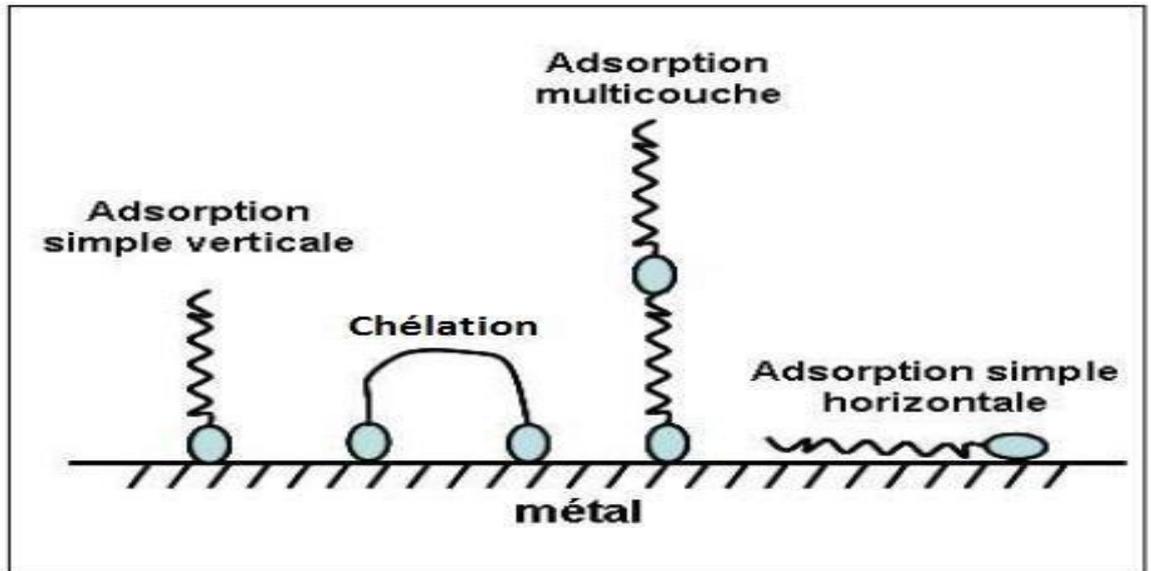


figure II.6 : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique [21].

II.4.3.2.4.1 Adsorption physique

L'adsorption physique est due aux forces de Van Der Waals qui se caractérisent par des énergies de liaisons faibles, inférieures à -20 kJ.mol^{-1} (figure II.6), ou aux forces électrostatiques existant entre la charge ionique ou les dipôles de l'espèce inhibitrice et la surface du métal électriquement chargée. La charge du métal est définie par la position du potentiel de corrosion de ce métal par rapport à son potentiel de charge nulle [22].

Lorsque le potentiel de corrosion de ce métal a une valeur inférieure au potentiel de charge nulle, l'adsorption des cations est favorisée ; à l'inverse les anions sont adsorbés quand le potentiel de corrosion du métal se trouve dans la région de potentiel positif par rapport au potentiel de charge nulle. Dans certains cas, la charge de la surface peut être modifiée par l'adsorption d'une couche d'ions intermédiaire.

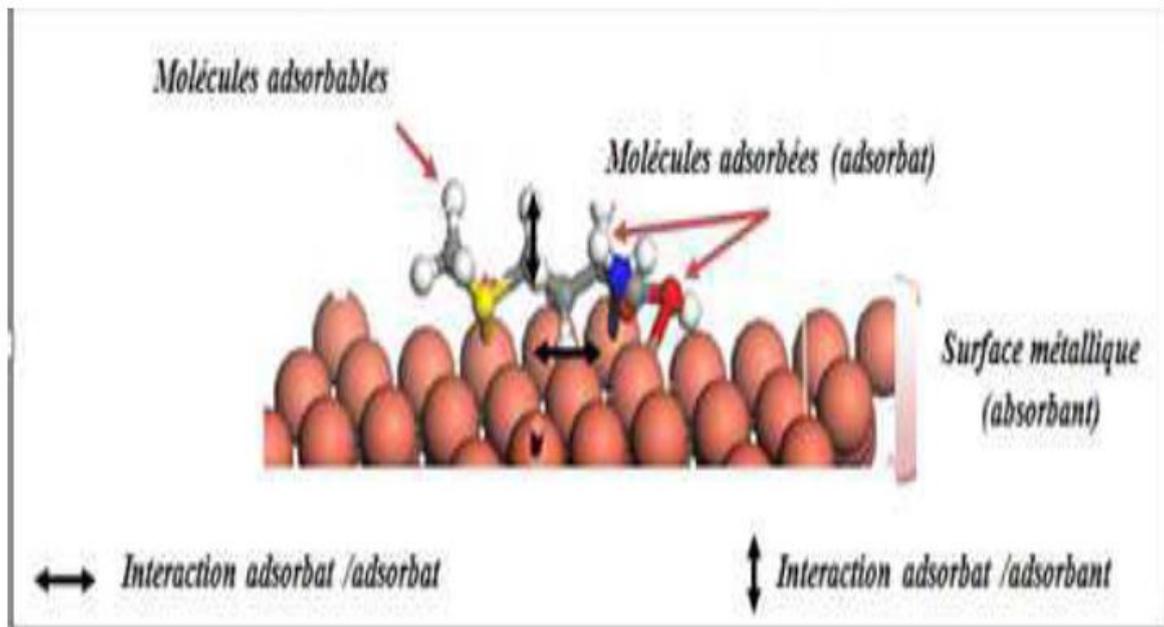


Figure II.7. Schéma descriptif de l'adsorption physique [23] .

II.4.3.2.4.2 Adsorption chimique (Chimisorption)

La chimisorption met en jeu des énergies de liaison importantes. Cette adsorption s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées, les forces mises en jeu sont de même type que celles qui sont impliquées, lors de la formation des liaisons chimiques. Elle est souvent irréversible (ou difficilement réversible), spécifique pour chaque métal et engendre une couche monomoléculaire. L'adsorption chimique est le type d'interaction la plus importante qui peut se développer entre un inhibiteur et le métal. Dans ce cas, les espèces adsorbées entrent en contact direct avec la surface du métal. Ce sont des réactions qui font intervenir un transfert de charges ou un partage d'électrons entre les molécules de l'inhibiteur et les orbitales d insaturées de la surface du métal. Ceci permet de former des liaisons de coordination ou des liaisons covalentes. Il est évident que le transfert des électrons sera favorisé par la présence de liaisons multiples, d'hétéroatomes et par la présence de substituant doués d'effet donneur. Certains auteurs ont utilisée le principe d'acide et de base de Lewis pour expliquer l'adsorption chimique des inhibiteurs de la corrosion. En effet, l'efficacité inhibitrice augmente pour une série de composés organiques dans le sens suivant : $O < N < S < P$. Dans le cas des composés aromatiques ou des systèmes insaturés, la densité électronique sera affectée par l'introduction des substituant qui peuvent augmenter ou diminuer l'efficacité inhibitrice

de la corrosion. En outre, la chimisorption est un processus lent, dépend de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation [24] .

Les critères qui permettent de différencier ces deux modes d'adsorption sont unis dans le tableau III.1 [25,26] .

Tableau II.1. Différence entre adsorption chimique et adsorption physique

	Adsorption chimique	Adsorption physique
Nature des interactions	Liaisons fortes (grande affinité adsorbant/adsorbât)	Liaisons faibles (forces de Vander Waals)
Quantité adsorbée	Déterminée par le nombre de sites de la surface (monocouche au maximum)	Possibilité de superposition de plusieurs couches d'atomes adsorbés
Caractère de la surface	Hétérogène : les sites ne sont pas équivalents de point de vu énergétique	Plus ou moins homogène
	Spécifique	Non spécifique
Chaleur d'adsorption	Ne dépasse pas 50 kJ mol ⁻¹	De 100 à 500 kJ mol ⁻¹
Vitesse d'adsorption	Parfois lente à cause de la	Rapide sauf s'il y a

	grande barrière d'énergie d'activation	diffusion dans des micropores
Réversibilité du phénomène	Limitée	Très marquée
Mobilité des espèces Adsorbées	Limitée	Très grande

II.5. Les isothermes d'adsorption :

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par l'une des deux isothermes classiques suivantes: Langmuir, Temkin et Frumkin....

II.5.1. Isotherme de Langmuir :

Le modèle de 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 vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} et à la fraction de sites d'adsorption non occupée $(1-\theta)$, sachant que θ représente la fraction de sites occupés par l'inhibiteur $(0 < \theta < 1)$.

$$V_{ads} = K_{ads} (1-\theta) C_{inh} \quad \text{Eq (.II.1)}$$

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés par les particules adsorbées:

$$V_{des} = K_{des} \theta \quad \text{Eq (.II.2)}$$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales.

$$K_{ads} (1-\theta) C_{inh} = K_{des} \theta \quad \text{Eq(.II.3)}$$

Ce qui nous donne l'équation de l'isotherme de Langmuir suivante :

$$\frac{\theta}{(1 - \theta)} = \frac{K_{ads}}{K_{des}} C_{inh} = b C_{inh} \quad \text{Eq.(II.4)}$$

La fraction de sites occupés θ , aussi appelée taux de recouvrement de la surface est donnée par la formule :

$$\theta = \frac{b C_{inh}}{1 + b C_{inh}} \quad \text{Eq.(II.5)}$$

Dans cette équation, b désigne le coefficient d'adsorption.

II.5 .2 Isotherme de Temkin:

Dans le modèle de Temkin, l'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement θ et les constantes de vitesse chimiques sont fonction de θ . Il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées à la surface. L'équation de l'isotherme de Temkin est:

$$b C_{inh} = \frac{\exp a\theta - 1}{1 - \exp [-a (1-\theta)]} \quad \text{Eq.(II.6)}$$

où a est une constante d'interaction entre particules adsorbées, b désigne le coefficient d'adsorption et C_{inh} la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

Il est en général très délicat de définir à quel type d'isotherme obéit le comportement d'un inhibiteur dans un système donné. On peut simplement souligner que l'adsorption sur une surface hétérogène correspond le plus souvent à une isotherme de type Langmuir. Ces remarques doivent conduire à une grande prudence dans le maniement des taux de recouvrement.

II.5.3 Isotherme de Frumkin

L'isotherme de Frumkin est représentée après réarrangement par l'expression suivante :

$$\ln[\theta/C(\theta-1)] = \ln K + 2a\theta \quad \text{Eq.(II.7)}$$

Le paramètre « a » possède les dimensions suivantes : J/mol par mol/ cm³, il exprime la manière dont un recouvrement accru modifie l'énergie d'adsorption de l'espèce. Si « a » est

positif, les interactions entre deux espèces à la surface sont attractives, si a est négatif, les interactions sont répulsives, si $a = 0$, l'isotherme de Frumkin se rapproche de l'isotherme de Lang-muir [26] .

II.6 Méthodes d'évaluation de l'action des inhibiteurs sur la corrosion :

Il existe quelques méthodes pour évaluation l'action des inhibiteurs dans la lutte contre la corrosion des métaux. Ces méthodes peuvent être électrochimiques ou non électrochimiques, à savoir :

- La méthode de la perte de poids,
- Mesure du potentiel de corrosion,
- Tracé des courbes stationnaires intensité-potentiel,
- Mesure de la résistance de polarisation par le tracé de la courbe $I = f(E)$ au voisinage du potentiel de corrosion,
- La spectroscopie d'impédance électrochimique,
- Dosage du métal dissous par absorption atomique [9] .

Références bibliographiques

- [1] : H. E. Waldrip. || Present Day Aspects of Condensate Well Corrosion , (December 1948), Vol. 4, No. 12, PP. 611-618.
- [2] : Matériaux Métalliques - Phénomènes de Corrosion, 5ième partie " protection et lutte contre la corrosion.
- [3]: J. C. Scully. (1995). Corrosion protection, Ed. Masson.
- [4] : S. BENZAADA. Corrosion.
- [5] : E. P. Heitz, || 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors ||, Ann, Univ. Ferrara, Italy, N.S., Sez. V, Suppl. 6 (1975) PP. 432.
- [6] : I. Ichchou , || Étude électrochimique de l'inhibition classique ou par des monocouches auto- assemblées d'un dérivé de la thiourée, vis-à-vis de la corrosion en milieu acide de l'acier au carbone XC38 || , mémoire magister, université de tlemcen algerie (2011).
- [7] : G. TrabANELLI, Y. Marcel Dekker, F. Mansfield, , Corrosion Mechanism, (1987), PP. 119.
- [8] : J.C. Scully, ||The Fundamentals of Corrosion, International Series of Monographs on Materials Science and Technology|| , 2nd Ed. Pergamon International, Oxford, Vol. 17,(1975) .
- [9] : R. Mehibil. Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium. Magister 2008. Université de Skikda.
- [10] : Matériaux Métalliques - Phénomènes de Corrosion, 5ième partie " protection et lutte contre corrosion.
- [11] : Christian FIAUD." Inhibiteurs de corrosion". © Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques.(p 9)
- [12] : I.L. Rozenfeld, Corrosion Inhibitors, McGraw-Hill, (1981) PP. 97–138.
- [13] : S. Locquet, M. Lagrenée, J. Bonnans, F. Bentiss, Patent Wo, 10179 (2002).
- [14] : C.Fiaud, « Inhibiteur de corrosion », Université Pierre & Marie curie, ENSC, Paris. Techniques de l'ingénieur, Traité corrosion – Vieillessement, Vol. Cor 1005, (2006), PP. 1-14.
- [15] : P. Bommersbash, « Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous

- l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques caractérisation par techniques électrochimiques », INSA Lyon, (Décembre 2005), PP. 15 – 24.
- [16] : M. S. Vukasovich and D. R. Robitaille ‖Corrosion inhibition by sodium molybdate‖ Journal of the Electrochemical Society, 54 (1977) PP. 437 - 448.
- [17] : E. Schaschl. “NACE Corrosion Inhibitors”, USA, National Association of Corrosion Engineers, (1973)PP. 28.
- [18] : K. Abderrahim , Etude du pouvoir filmant et de l'efficacité inhibitrice de l'ASCOTEC-FU et de la tetrathiafulvalene sur la corrosion du cuivre en milieu salin aqueux ,thèse de doctorat, université annaba(2017).
- [19] : J. P.Millet, - Durabilité et corrosion (cours Master Science et Technologie des Matériaux), Pitesti, (2008).
- [20] : S.J.Ketcham, I.S.Shaffer, Exfoliation Corrosion of Aluminum Alloys, ASTM, STP 516, (1972). PP. 3-16.
- [21] : A. Zelinski, E. Puiggali, et al, ‖ Effects of Tempers on Environmental-Assisted Failure on an Al-Zn-Mg-Cu Alloy.‖ , Journal of Materials Processing Technology, Vol. 53, (1995), PP.491-498,.
- [22] : J.G.N. Thomas, 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Ita-ly, (1980) PP. 453.
- [23] : L.I. Antropov, 1st International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths, London, (1962) PP. 147.
- [24] : A. Khadraoui. ‖Extraction et pouvoir de bio-inhibiteur de substances naturelles d'origine végétale vis-à-vis de la corrosion acide de l'acier— thèse de doctorat, Université de Blida 1, (2014).
- [25] : D. Landolt, ‖Corrosion et Chimie de Surface des Métaux‖, 1st Edition, Alden Press, Oxford,(1993) PP. 489.
- [26] : H. Hamani, ‖Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff‖ , Thèse doctorat , université ferhat Abbas – Setif-1 , (2015).

Chapitre I :

CHAPITRE III

Les sels phosphonium

III.1 Introduction :

Les sels phosphonium constituent une classe importante de composés qui ont reçu beaucoup d'intérêts ces dernières années, à cause de leurs effet inhibiteur contre la corrosion, pour ce raison nous nous somme intéressés dans notre travail à un sel phosphonium et deux oxydes phosphines.

Le cation phosphonium (plus rarement phosphinium) est un cation polyatomique de formule PH_4^+ , mais le terme désigne également ses dérivés substitués PR_4^+ [1] .

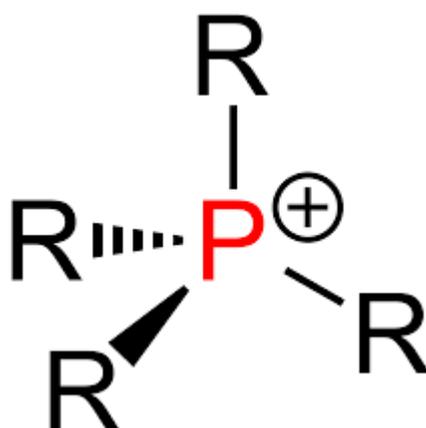
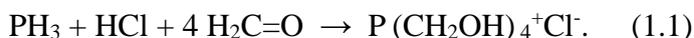


figure III . 1: Structure chimique détaillé de phosphonium [2] .

Les sels du composé parent de phosphonium sont peu courants, mais cet ion est un intermédiaire dans la préparation industrielle du chlorure de tétrakis (hydroxyméthyl) phosphonium, un composé important :



Les sels de phosphonium organiques sont des réactifs communs en laboratoire. Ceux avec une liaison P-H sont produits par protonation des phosphines :



Beaucoup de cations de phosphonium organiques quaternaires (P^+R_4) sont produits par alkylation des organophosphines. Par exemple, la réaction entre la triphénylphosphine et l'iodométhane donne l'iodure de méthyltriphénylphosphonium, un précurseur d'ylure de phosphore :



Le cation tétraphénylphosphonium (PPh_4^+) est un agent de précipitation utile,

analogue aux sels d'ammonium quaternaire utilisés comme catalyseurs de transfert de phase.

III.2. sels phosphonium :

Un sel de phosphonium est un sel contenant l'ion phosphonium (PR_4^+), comme l'iodure de phosphonium (PR_4^+I^-). Plus couramment, le terme fait référence à un dérivé organique quaternaire tel que le chlorure de tétraphénylphosphonium ($\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+ \text{Cl}^-$, ou l'iodure de tétraméthylphosphonium ($[\text{P}(\text{CH}_3)_4]^+\text{I}^-$).

Les sels d'alkyltriphénylphosphonium sont très utilisés pour préparer les ylures de phosphore (« réactifs de Wittig ») utilisés dans la réaction de Wittig. De tels sels peuvent être produits par réactions entre la triphénylphosphine et un halogénure d'alkyle :

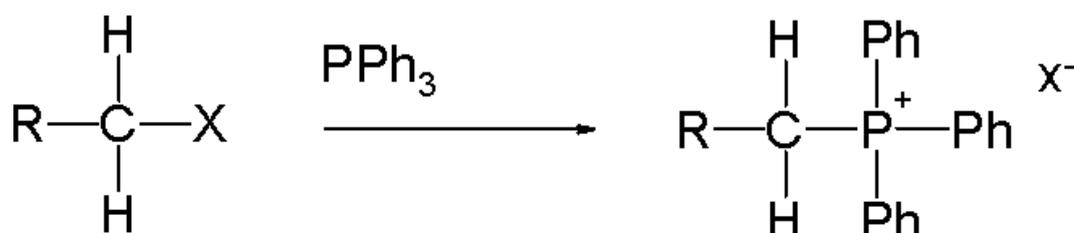


figure III . 2: Halogénure de phosphonium a partir de triphénylphosphine et halogénure d'alkyle (Où Ph désigne un groupe phényleet X un atome d'halogène).

Cette réaction fonctionne bien si le groupe alkyle est un groupe méthyle ou un alkyle primaire sans entrave, mais a en général un faible rendement avec un halogénure d'alkyle secondaire, les groupes tertiaires ne pouvant pas former d'ylure.

Les sels de phosphonium sont en général stables, et peuvent souvent être purifiés par recristallisation dans l'éthanol.

Pour former l'ylure, le sel de phosphonium est mis en suspension dans un solvant tel que l'éther di éthylique ou le THF ou l'on ajoute une base forte telle que le phényllithium ou le *n*-butyllithium.

L'étude a montré qu'en partant d'un dérivé de l'alcool benzylique pour la synthèse d'un acétate de phosphonium, l'arène pouvant porter des groupes activant, [3] :

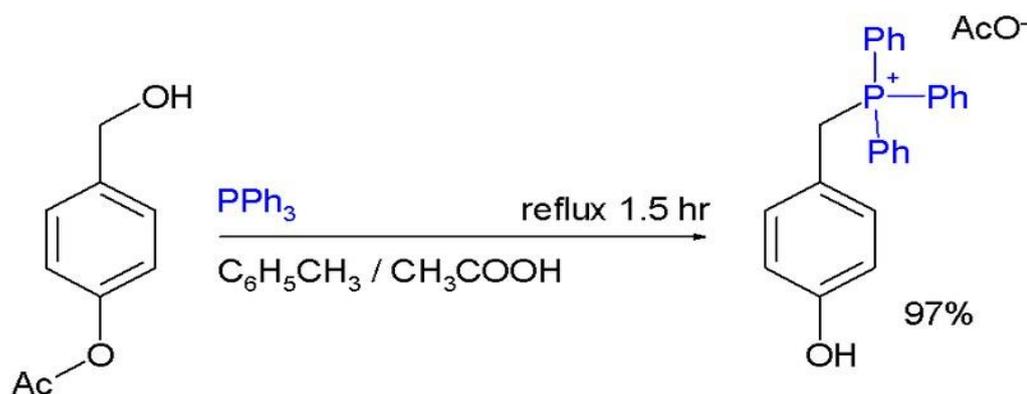


figure III. 3 : Synthés d` acétate de phosphonium a partir de alcool benzylique (Où Ac désigne le groupe acétyle, le groupe ester est hydrolysé en phénol) [4] .

Le groupe acétate de phosphonium n'a pas d'impact sur la réaction de Wittig qui suit

III.2.1. Halogénures de phosphonium :

Les phosphines (R₃P) peuvent réagir avec des dihalogènes (X₂) pour former des halogénures de phosphonium (R₃PX₂). Le composé Ph₃PBr₂ issu de la réaction entre la triphénylphosphine et le dibrome est appelé bromure de bromotriphényl phosphonium ou dibromotriphénylphosphorane (à présent défini comme « phosphorane ») ou simplement dibromure de triphénylphosphine. Le dibromure et le dichlorure sont disponibles dans le commerce comme réactifs pour halogénéation, comme l'halogénéation des alcools et des phénols [5] .

Le dichlorure de triphénylphosphine, Ph₃PCl₂, a été rapporté comme composé ionique (PPh₃Cl)⁺ Cl⁻ dans les solutions polaires et comme espèce moléculaire avec une géométrie trigonale bipyramidale dans les solutions apolaires et à l'état solide [6] .

III.3. Triphénylphosphine :

Définition :

La triphénylphosphine ou triphénylphosphane (IUPAC), est un composé organophosphoré de formule P(C₆H₅)₃ - parfois abrégé en PPh₃ ou Ph₃P. Il est largement utilisé dans la synthèse de et d'organométalliques.

C'est un composé relativement stable qui existe sous la forme d'un solide cristallin à température ambiante et qui se dissout dans les solvants non- polaires comme le benzène [7].

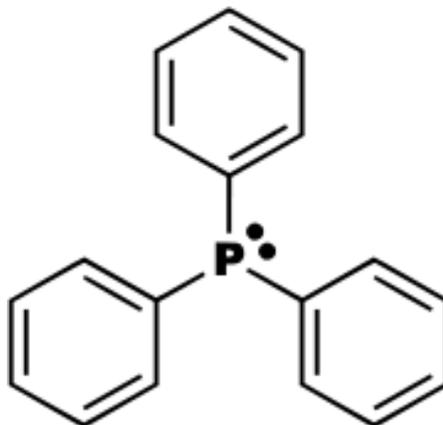


figure III .4 : Structure chimique de Triphénylphosphine [8]

Triphenylphosphine propriété physique et chimique :

Point de fusion	79-81 °C (lit.)
point d'ébullition	377 °C (lit.)
Densité	1.132
densité de vapeur	9 (vs air)
la pression de vapeur	5 mm Hg (20 °C)
Fp	181 °C
Solubilité	L'eau: soluble 0.00017 g/L at 22°C
Forme	Cristaux, poudre cristalline ou flocons
couleur	Blanc
Solubilité de l'eau	Insoluble
Merck	14,9743
BRN	610776
	Stable. Incompatible avec les

Stabilité:		agents oxydants, les acides.	
For	mule brute	C18 H15 P	[Isomères]
Masse molaire		262,2855 ± 0,0155 g/mol C 82,43 %, H 5,76 %, P 11,81 %	
EPA Substance Registré System		Phosphine, triphenyl- (603- 35-0)	

III.3.1.Préparation de triphénylphosphine:

Même si elle n'est pas chère, la triphénylphosphine peut être préparée en laboratoire par traitement du trichlorure de phosphore avec le bromure de phényl magnésium ou le phényllithium. La synthèse industrielle met en jeu la réaction de Friedel-Crafts entre le trichlorure de phosphore et le benzène. La triphénylphosphine peut être recristallisée soit dans l'éthanol chaud soit dans l'isopropanol chaud. Cette purification est parfois conseillée pour enlever l'oxyde de triphénylphosphine, de formule $OP(C_6H_5)_3$, qui s'est formé par oxydation lente par l'air.

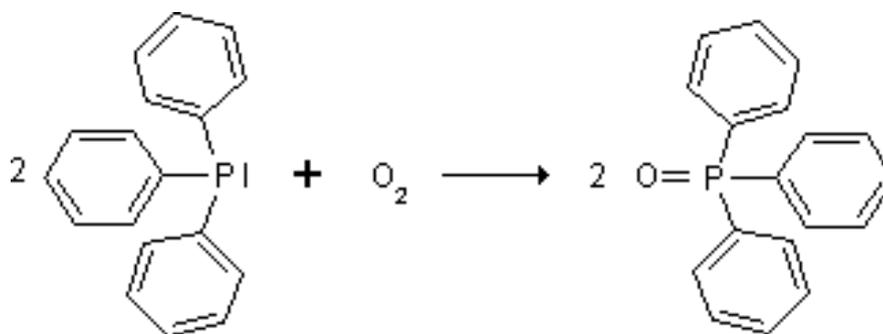


Figure III .5 : Réaction d'addition O_2 sur triphénylphosphine .

III.3.2.Principales réactions organiques :

$P(C_6H_5)_3$ est largement utilisé en synthèse organique.

La réaction du $P(C_6H_5)_3$ sur les halogénoalcane conduit à des sels phosphoriques appelés aussi sels de phosphonium.



Figure III . 6: Préparation de sel de phosphonium [7] .

Ces sels réagissent avec des bases fortes (type organométalliques par exemple les organolithiens, ions amidures $-NH_2^-$ ou hydrure H^- , des bases moins fortes pouvant être utilisées dans certain cas) pour former des ylures de phosphore, appelés aussi

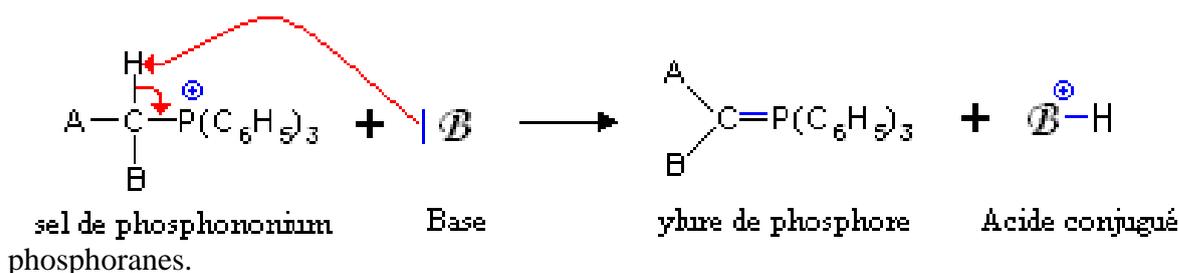


figure.7: Formules semi-développées de la préparation d'ylure de phosphore à partir de sel de phosphonium+base.

Ces molécules sont utilisées en particulier dans la Réaction de Wittig, elles réagissent avec des composés carbonylés, aldéhydes ou cétones, pour former des dérivés éthyléniques, voire des alcènes .

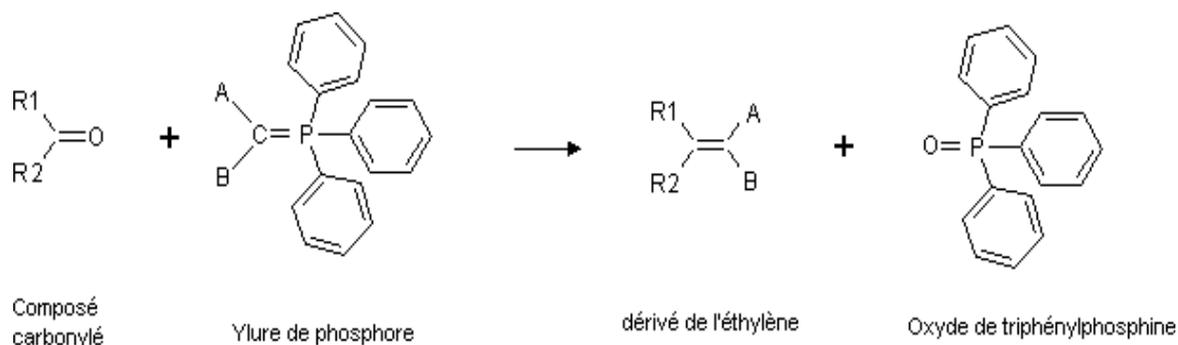


figure III . 8 : Réaction de Wittig [9] .

La réaction de $P(C_6H_5)_3$ sur le dichlore donne $Cl_2P(C_6H_5)_3$, créée in situ pour transformer les alcools en dérivés chlorés, formant par la même occasion HCl et un oxyde de triphénylphosphine $O=P(C_6H_5)_3$ [7] .

III.3.3. Réactions avec les composés inorganiques et les organométalliques :

La triphénylphosphine est souvent utilisée comme ligand d'un cation métallique pour former un complexe de coordination. Elle se lie à la plupart des métaux de transition, en particulier aux métaux du milieu et de la fin du bloc *d* comme le palladium, le platine, le ruthénium, le nickel et l'osmium. Exemple : le Tetrakis (triphénylphosphine) de palladium(0). Les triphénylamines correspondantes ont une faible affinité pour les métaux de transition. Cette différence s'explique par la plus petite taille de l'atome d'azote, ce qui entraîne un plus grand gêne stérique limitant l'approche du ligand vers le centre métallique.

Les composés de type métal- $P(C_6H_5)_3$ sont caractérisés par spectroscopie RMN du ^{31}P . Le PPH_3 a un signal entre -5 et -6 ppm.

La triphénylphosphine capte le soufre à partir de nombreux composés sulfurés, y compris du soufre élémentaire. Le produit phosphoré est $SP(C_6H_5)_3$. Cette réaction peut être utilisée pour analyser les taux de soufre [10] .

III.3.4. Utilisation en chimie organophosphorique :

La triphénylphosphine est couramment employée comme précurseur pour d'autres organophosphines. Du lithium dans du THF et du sodium (Na) ou potassium (K) dans de l'ammoniaque NH_3 réagissent pour donner $(C_6H_5)_2PM$ ($M = Li, Na, K$). Un des défauts de ces réactions est de générer autant de phényllithium (ou sodium, ou potassium) C_6H_5M , mais ces espèces peuvent être sélectivement converties en benzène par utilisation attentive d'acide. Le traitement du diphenylphosphure de métal

alcalin par un agent d'alkylation RX donne $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

Cette méthode peut être utilisée pour préparer des ligands comme $\text{PMe}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (méthyldiphénylphosphine). La réaction avec les dihalogénoalcanes correspondante donne des bis (diphénylphosphino) alcanes. Par exemple, le dibromure d'éthylène et Ph_2PM réagissent pour donner $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, appelé 1,2-bis (diphénylphosphino) éthane ou dppe. L'addition d'acide, même faibles comme le chlorure d'ammonium, convertit $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PM}$ en $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH}$, ou diphénylphosphine. La sulfonation de $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ donne la tris (3-sulfophényl)

Elle peut ensuite réagir avec une cétone ou un aldéhyde (5) par une réaction de Wittig en éther d'énol (6), qui peut ensuite être converti en aldéhyde (7) par réaction avec un acide.

Cette réaction a notamment été appliquée à une stéroïde, la tigogénone (schéma ci-dessous), dans la synthèse total du Taxol de Wender et dans la synthèse totale de la quinine de Stork phosphine, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-3-SO}^-)$.

Cette phosphine anionique est habituellement isolée comme sel de trisodium et est connu comme TPPTS. Contrairement à $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, TPPTS est soluble dans l'eau, comme ses dérivés métalliques. Les complexes TPPTS de rhodium sont utilisés dans certaines réactions industrielles d'hydroformylation en raison d'un catalyseur hydrosoluble séparable des composés organiques [10].

III.4. Methoxy méthylène triphénylphosphine :

La méthoxyméthylènetriphénylphosphine est un réactif de Wittig utilisé comme réactif dans pour l'homologation des aldéhydes et cétones en aldéhydes allongés, un réaction organique rapportée pour la première fois en 1958 [11].

Ce réactif est assez instable, même à des températures douces et dans l'eau. Il doit ainsi être généré in situ, prenant une couleur rouge sang caractéristique des ylures déstabilisés.

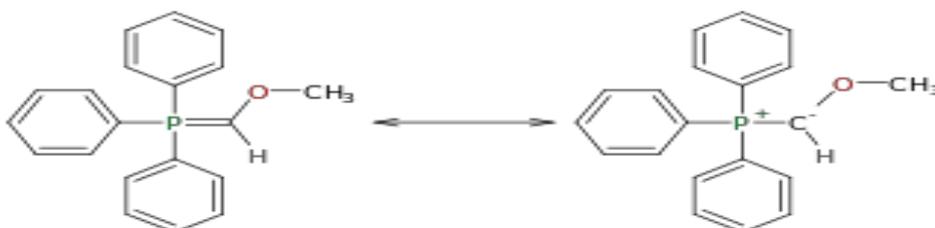


figure III . 9: Structure de méthoxyméthylènetriphénylphosphine

La méthoxyméthylènetriphénylphosphine peut être préparée par une série de deux réactions : réaction entre la triphénylphosphine (1) et le méthoxychlorométhyle (2) dans l'éther diéthylique, formant un sel de phosphonium (3). Ce dernier peut également être préparé à partir dans la triphénylphosphine, du méthylal et du chlorure d'acétyl, une réaction qui évite d'utiliser un éther de chloroalkyle coûteux et cancérigène, et qui est spécialement utile dans la production à grande échelle.

Déprotonation du sel par le phényllithium en phosphore, la Méthoxy méthylène triphényl phosphine (4).

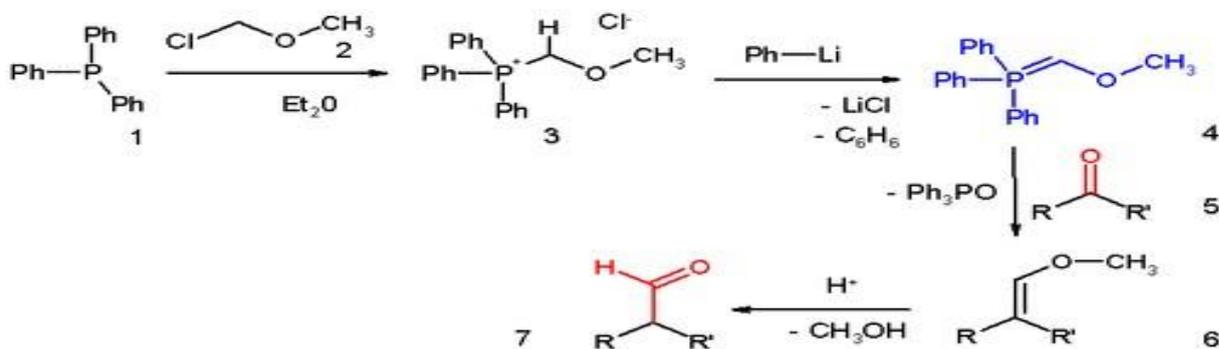


Figure III.10: Formation de méthoxy méthylènet riphénylphosphine (1a4) et réaction d'homologation d'un aldéhyde .

Elle peut ensuite réagir avec une cétone ou un aldéhyde (5) par une réaction de Wittig en éther d'énol (6), qui peut ensuite être converti en aldéhyde (7) par réaction avec un acide.

Cette réaction a notamment été appliquée à une stéroïde, la tigogénone (schéma ci-dessous), dans la synthèse total du Taxol de Wender et dans la synthèse totale de la quinine de Stork.

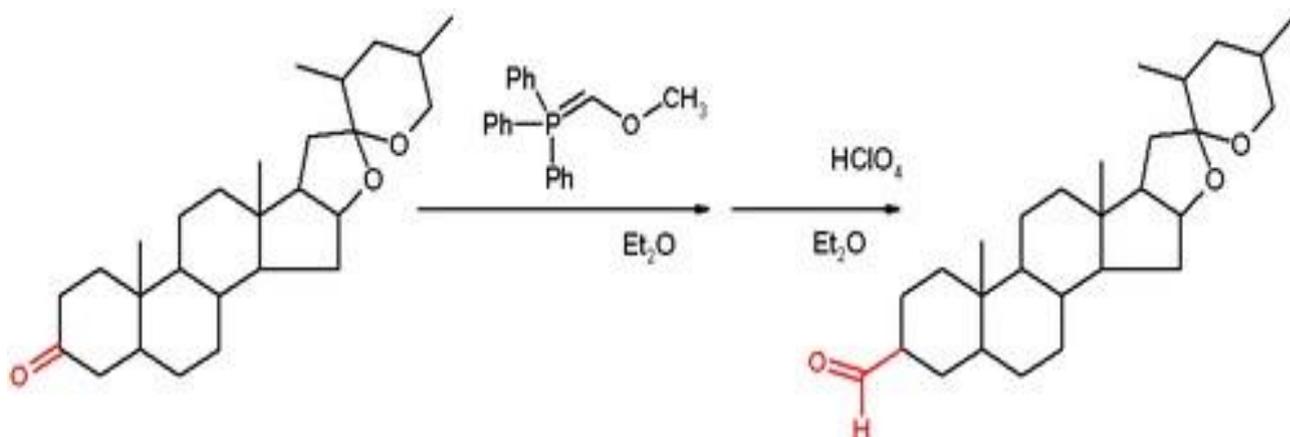


figure III .11: Homologation de tigogénone

III.4.1.(Methoxymethyle) triphénylphosphonium chloride (97%):

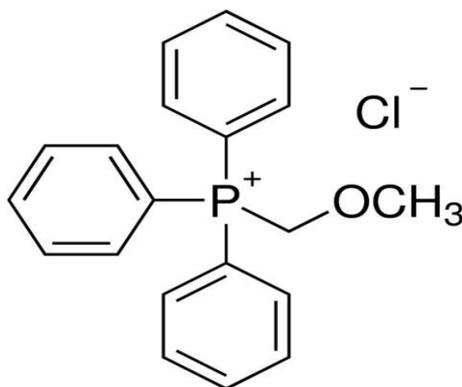


figure III.12: Structure de (Methoxymethyle) triphénylphosphonium chloride (97%) .

- Formule lineaire: $(C_6H_5)_3P(Cl)CH_2OCH_3$.
- Masse moléculaire : 342.80 g/ mol.
- Assay : 97%.
- MP : 185-195 °C (dec.) (lit.) [12] .



Photo III .1 : flacon de (Methoxymethyle) triphénylphosphonium chloride (97%) [ID, 2018].

III.4.2.(Methoxycarbonylmethyl) triphénylphosphonium bromide (98%):

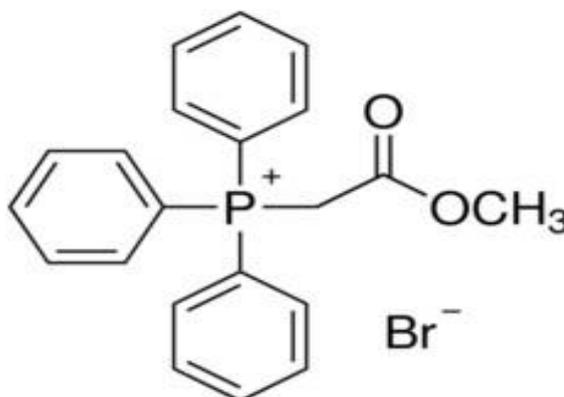


figure III.13 : Structure de (Methoxycarbonylmethyl)triphénylphosphonium bromide (98%).

- Formule lineaire: $\text{CH}_3\text{OCOCH}_2\text{P}(\text{Br})(\text{C}_6\text{H}_5)_3$
- Masse moléculaire : 415.26 g/ mol.
- Assay : 98%.
- MP : 165-170°C (dec.) (lit.) [12] .



Photo III.2 : flaconde (Methoxycarbonylmethyl) triphénylphosphonium bromide (98%) [ID, 2018] .

III.5. Effet synergétique

III.5.1. Définition

L'effet de synergie est le résultat de l'action de deux inhibiteurs présents en solution ; dans ce cas, l'efficacité inhibitrice est meilleure que les deux inhibiteurs pris séparément [13].

Ils constituent un groupe important qu'il est difficile de classer dans les catégories précédentes car ils modifient à la fois les réactions anodique et cathodique en affectant l'ensemble de la surface. Leur efficacité, qui est fonction de leur concentration, suggère que leur action est le résultat d'une adsorption à la surface du matériau. Cette adsorption dépend de la charge ionique de l'inhibiteur et des charges électriques présentes à la surface du métal

De ce fait, on observe souvent des effets de synergie avec des ions tels que les chlorures ou les bromures. La structure moléculaire est un paramètre important pour l'adsorption : forces de liaison, compacité de la couche adsorbée, interaction entre molécules [14] .

III.5.2. L'effet des halogénures

L'addition des ions halogénures à la solution corrosive est une méthode pratique et courante pour améliorer les propriétés inhibitrices d'un composé organique [15]

La co-adsorption de deux ou plusieurs molécules, autrement dit des effets synergiques sur les inhibiteurs, montre l'amélioration de la performance d'un inhibiteur de corrosion en présence d'une autre substance en petite quantité dans le milieu corrosif. Ce phénomène peut être considéré comme une méthode efficace d'obtenir une meilleure performance ou pour diminuer le montant de l'utilisation de l'inhibiteur [16] .

Généralement la présence d'ions halogénures en milieu acide augmente en synergie d'inhibition de certains composés organiques. Les rapports précédents montrent que l'effet d'inhibiteur des ions halogénures en combinaison avec les composés organiques en milieu acide augmente dans l'ordre suivant [16] : $I^- > Br^- > Cl^-$.

La plus grande influence de l'ion iodure est souvent attribuée à son grand rayon ionique, hydrophobicité élevée, et sa faible électronégativité, par rapport à d'autres halogénures [17] . Alors, les effets synergiques décrivent l'augmentation de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion en présence d'autre substance dans les milieux corrosifs [14] .

La grande efficacité de l'iodure peut être expliquée comme étant due à sa taille ionique supérieure, adsorption plus forte raison de polarisabilité facile de ses couches électroniques et la formation possible de couche de surface sur le métal avec l'inhibiteur [16] .

III.5.3. Mécanismes d'adsorption de l'effet de synergie

□ Adsorption compétitive, coopérative

Aramaki et al . [18, 19, 20] Ont proposé deux mécanismes d'adsorption afin d'expliquer l'effet de synergie observé lorsque deux inhibiteurs sont simultanément présents dans une solution.

Ces auteurs proposent que l'effet de synergie résulte soit d'une adsorption compétitive, soit d'une adsorption coopérative entre les composés. Dans le premier cas, les deux composés sont adsorbés sur des sites différents à la surface de l'électrode alors que dans le deuxième cas, l'un est chimisorbé sur la surface du métal et l'autre vient se physisorber sur celui-ci.

Références bibliographiques

- [1]: D. E. C. Corbridge, Phosphorus: An Outline of its Chemistry, Biochemistry, and Technology, 5^e éd. Elsevier, Amsterdam, 1995.
- [2]: Masse molaire calculée d'après « Atomic weights of the elements 2007 », sur www.chem.qmul.ac.uk.
- [3]: One-pot synthesis of benzyl triphenylphosphonium acetates from the corresponding activated benzyl alcohols Paola Hernández, Alicia Merlino, Alejandra Gerpe, Williams Porcal, Oscar E. Piro, Mercedes González and Hugo Cerecetto Arkivoc 2006.
- [4]: phosphonium Acetate Synthesis en.wikipedia by Ronhjones 22 July 2006.
- [5]: Studies in Organ phosphorus Chemistry. I. Conversion of Alcohols and Phenols to Halides by Tertiary Phosphine Dihalides G. A. Wiley, R. L. Hershkowitz, B. M. Rein, B. C. Chung J. Am. Chem. Soc., 1964, 86 (5), pp 964–965 .
- [6]: Structural dependence of the reagent Ph₃PCl₂ on the nature of the solvent, both in the solid state and in solution; X-ray crystal structure of trigonal bipyramidal Ph₃PCl₂, the first structurally characterised five-coordinate R₃PCl₂ compound Stephen M. Godfrey, Charles A. McAuliffe, Robin G. Pritchard and Joanne M. Sheffield Chem. Commun, 1998. [7]: Lang (editor), L., Absorption Spectra in the Ultraviolet and Visible Region, 1965, 5, 189.
- [8]: Patricia.fidi, Chemical structure of triphénylphosphine, 26 December 2006. [9]: Wikipédia: Réaction de Wittig (page consultée le 10 mai 2012).
- [10]: Carl L. Yaws, *Handbook of Thermodynamic Diagrams*, vol. 3, Huston, Texas, Gulf Pub. Co., 1996 (ISBN 0-88415-85)
- [11]: A new aldehyde synthesis Samuel G. Levine J. Am. Chem. Soc.; 1958; 80(22); 6150- 6151.
- [12]:https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/259063?lang=en®i=DZ&cm_sp=Insite-_-prodRecCold_xorders-_-prodRecCold2-1.



Partie 02

IV.1 Introduction

Parmi les méthodes d'évaluation de la corrosion d'un métal exposé à une solution électrolytique, les mesures gravimétriques se basant sur les essais de perte de masse demeurent une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier dans une solution électrolytique. La méthode de perte de masse est d'une mise en œuvre simple et ne nécessite pas un appareillage important.

Dans cette étude, on a effectué des essais de perte de masse dans un milieu corrosif. Ce dernier contient 0.5M de H_2SO_4 . L'étude de l'efficacité du (MethoxycarbonylTriphenyl)PhosphoniumBromide (P1) et (Methoxy méthyle) triphenylphosphoniumchloride(P2) tant que des inhibiteurs de corrosion d'une pièce d'acier au carbone (XC70) en contact avec la solution citée dessus. (L'étude de l'efficacité inhibitrice)

IV.2 Méthode et mesures:

IV.2.1. Méthode de la Perte de Masse [1] :

Méthode par perte de masse Cette méthode consiste à exposer des échantillons à un milieu corrosif pendant un temps déterminé et à mesurer la différence de masse des échantillons avant et après chaque essai.

IV.3 L'acier au carbone utilisé:

Les aciers au carbone s'utilisent dans des nombreuses applications étant donné leur très grande disponibilité. Les aciers faiblement alliés contiennent moins de 5% de chacun des éléments suivants Cr, Ni, Mo, V.

Les teneurs les plus élevées, déterminent des caractères mécaniques supérieurs. Cependant, lorsque ces teneurs sont inférieures à 2%, elles augmentent leur résistance à la corrosion atmosphérique et aqueuse.

Dans ce travail, nous avons examiné la nuance d'acier au carbone XC70 utilisé à l'industrie pétrolière. La composition chimique d'acier au carbone XC70 est donnée dans le tableau suivant :

Tableau IV.1: Le pourcentage des éléments constitutifs de l'acier XC7

	<i>C</i>	<i>S</i>	<i>P</i>	<i>SI</i>	<i>Mn</i>	<i>Al</i>	<i>Nb</i>	<i>V</i>	<i>Ti</i>	<i>Ni</i>
Maxi sur produit	<i>0.120</i>	<i>0.015</i>	<i>0.025</i>	<i>0.450</i>	<i>1.700</i>	<i>0.050</i>	<i>0.060</i>	<i>0.100</i>	<i>0.060</i>	<i>0.300</i>
	<i>74</i>	<i>7</i>	<i>2</i>	<i>451</i>	<i>1814</i>	<i>49</i>	<i>61</i>	<i>5</i>	<i>20</i>	<i>7</i>

	<i>Cu</i>	<i>Cr</i>	<i>Mo</i>	<i>B</i>	<i>Nb+V+Ti</i>	<i>Cu+Cr+Ni+Mo</i>	<i>CEpcm</i>
Maxi sur	<i>0.250</i>	<i>0.300</i>	<i>0.100</i>	<i>0.0005</i>	<i>0.150</i>	<i>0.500</i>	<i>0.200</i>
produit	<i>10</i>	<i>207</i>	<i>77</i>	<i>0.4</i>	<i>86</i>	<i>301</i>	<i>198</i>

IV.4 Préparation des échantillons et polissage

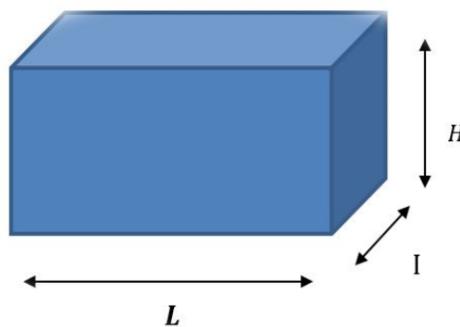
IV.4.1. Préparation des échantillons :

Le matériau utilisé dans notre travail est un acier ordinaire, de désignation XC70 utilisé dans la fabrication des tubes de transport des hydrocarbures et également pour la réalisation des forages. Les échantillons utilisés dans nos essais, ont été découpés à partir d'un tube, sous forme cubique de différentes dimensions.

IV.4.2. Préparation des surfaces :

Puisque la corrosion est un phénomène interraccial entre le métal et son Environnement, alors l'état de surface joue un rôle très important dans le comportement du métal vis-à-vis de la corrosion. La préparation des surfaces d'échantillon a été effectuée en utilisant le matériel suivant :

Une polisseuse mécanique du papier abrasif et l'eau distillée.

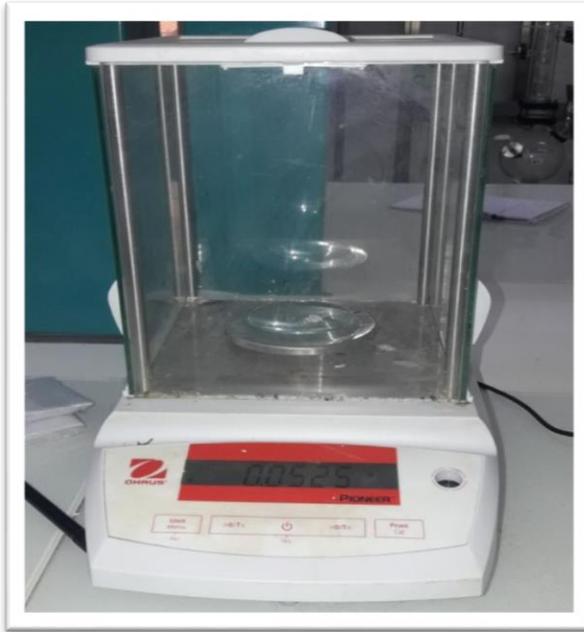


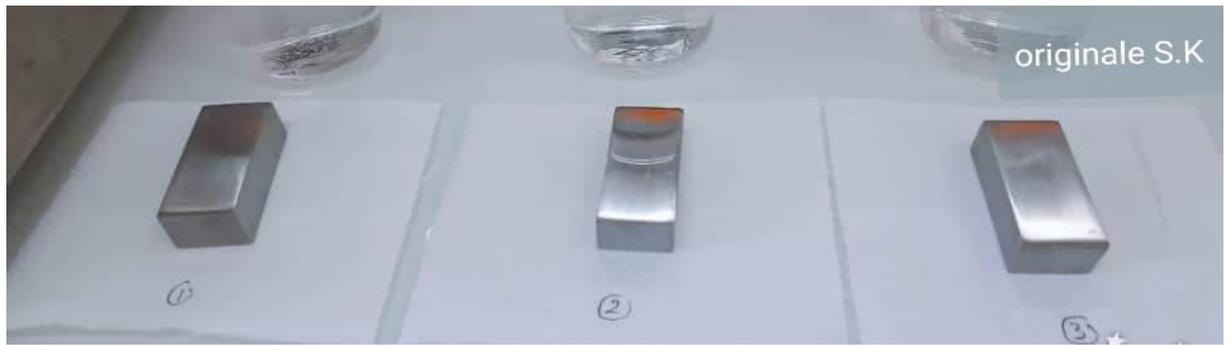
L'opération de polissage a été effectuée avec du papier abrasif de différentes Granulométries : 400, 600, 800, 1000 et 1200, 1500, 2000 afin d'obtenir un état de surface adéquat.

Ensuite, les échantillons ont été lavés avec une solution savonneuse, puis rincés avec de l'eau distillée. Une fois séchés, ils ont été de nouveau rincés avec de l'acétone, après on rince par de l'eau distillée, et sort comme un miroir.

IV.6 Matériels et produits utilisés:

Une vitesse minimale d'agitation a été choisie afin d'homogénéiser la solution, d'éviter la destruction de la double couche électrique et éliminer les réactions secondaires.

**Photo N°01: Balance****Photo N°02: Fiole jaugée****Photo N°03 : Entonnoirs en verre.****Photo N°04: Spatule**



PhotoN°05 : Les échantillons en acier au carbone.



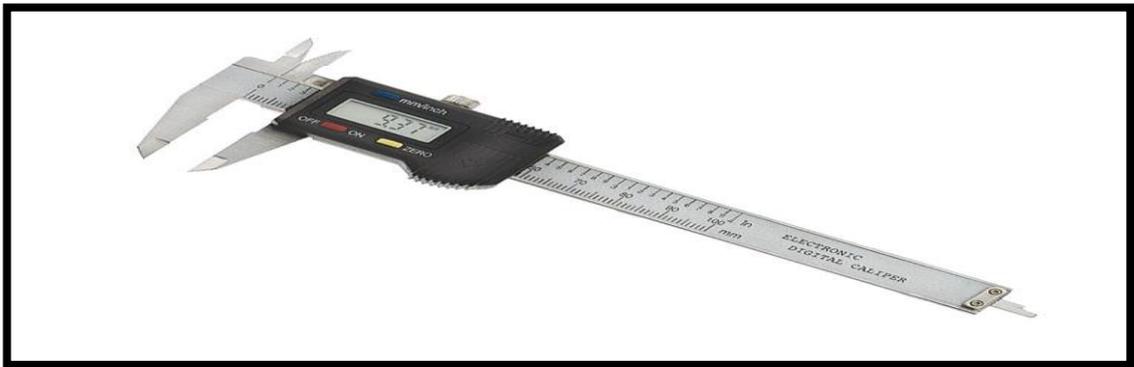
PhotoN°06 : Bêcher (100ml) et des fils en nylon très mince pour suspension des échantillons.



Photo N°07 : Machine de polissage à froid N° 01



Photo N°08 : Machine de polissage à froid N° 02



PhotoN°09 : Pied à coulisse

- les produits utilisés :

Les produits	La formule chimique	Degré de pureté	La masse molaire	La densité
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	96-98%	98,079 (g/mol)	1,83g/ml
Acétone	CH ₃ OCH ₃	Pure	46(g/mol)	/
L'eau distillée	H ₂ O	Sans sels	18(g/mol)	1g/mol ²

Tableau IV.3: Les produits chimiques qui sont utilisés dans ce travail

IV.6 Mode opératoire:

Après le découpage des échantillons, ses surfaces doivent être nettoyées selon deux étapes de traitements. La première, consiste à gratter la couche des précipitées sur la surface de métal (la rouille, les sels, la graisse...), par du papier abrasif à finesse de 300,2000 et cette opération exige de l'eau distillée pour éviter toute élévation brusque de température résulté de frottement, qui implique la modification de la structure des échantillons. La deuxième, consiste de nettoyer les échantillons par l'acétone, après on rince par de l'eau distillée, et sort comme un miroir [3] .

- Pèse le prélèvement de l'échantillon après la masse avant la corrosion nix.
- Mesure les dimensions de l'échantillon **L, H, l** à qui rendre compte de la surface de l'échantillon, la relation suivante:

$$S = 2 \times (Ll + LH + IH)$$

Plonge échantillon en milieu corrosif dans un verre ligné suspendu en plastique pour une période d'une heure (toutes les expériences). Et puis retire et lave délicatement avec de l'eau distillée. Puis sèche et enfin pèse le poids et enregistré après la corrosion m².

Les résultats sont représentés dans un tableau avec les renseignements suivants:

- ❖ La valeur de la perte de masse : $\Delta m = m_1 - m_2$
- ❖ Le pourcentage de la perte de masse : $P = [(m_1 - m_2) / m_1] \times 100$
- ❖ La vitesse de corrosion : $V = \left(\frac{\Delta m}{S \cdot t} \right) = \frac{g}{cm^2 \cdot min} \dots \dots \dots (III.5)$

D'où S et la surface d'échantillon, t est le temps d'immersion.

- ❖ La vitesse de corrosion (unité (mm/an)) : $V(\text{mm/an}) = k \cdot V(\text{g/cm}^2 \cdot \text{min}) \dots (IV.6)$

D'où : $K=667513$ Tel que $K=k'/d= 5256000/7,874$.

d : La densité de L'acier.

K' : 1ans = 5256000min.

❖ Rendement d'Inhibition est calculé à partir de la relation suivante:

$$R = [(V_0 - V)/V] \times 100$$

D'où :

V , V_0 La vitesse de corrosion en l'absence et la présence d'inhibiteur de corrosion, respectivement.[^]

IV.7 Le temps d'immersion[2]

➤ H_2SO_4 :

Pour déterminer le temps d'immersion on fait les étapes suivantes :

On Prépare 8 échantillons selon les conditions cités dessous (polissage et rinçage)

On prend 8 béchers et les remplir par l'acide H_2SO_4 0.5M, chaque bécher contiens un échantillon pesé avant et après l'imméré dans la solution corrosive de déférents temps d'ordre croissant ; 5 mn ,10 mn, 15 mn, 20 mn, 25 mn, 30 mn, 40 mn, 60 mn on obtient les résultats suivants :

TableauIV.2 : la déférence de masse dans H_2SO_4 en fonction de temps.

T mn	M_1 (g)	M_2 (g)	Δm (mg)
5 mn	65,4676	65,4161	0,0515
10 mn	53,3885	53,3185	0,07
15 mn	56,7776	56,7244	0,0532
20 mn	46,8117	46,7601	0,0516
25 mn	56,2894	56,2349	0,0545
30 mn	58,6475	58,5929	0,0546
40 mn	62,2833	62,2283	0,055
60 mn	65,4562	65,3977	0,0585

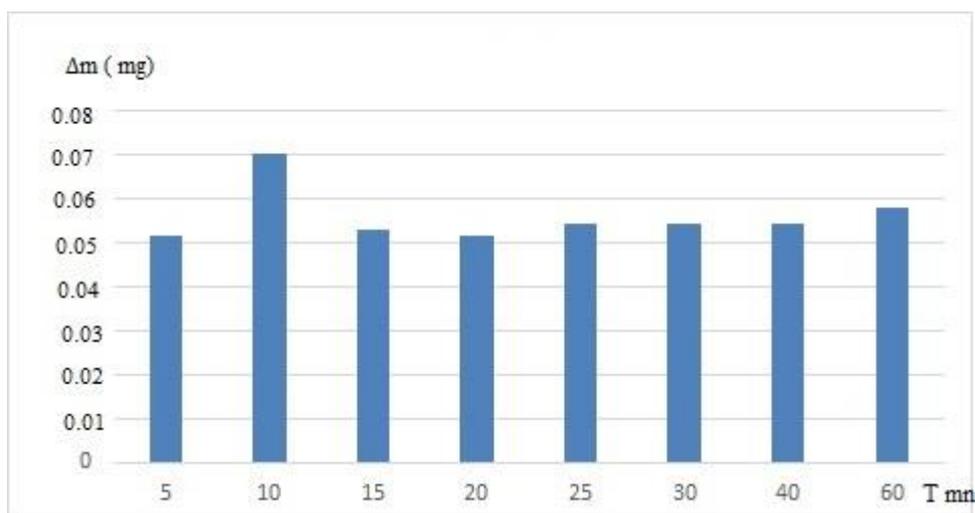


figure IV.1 : Courbe présentée la différence de masse en fonction de temps.

Le temps d'immersion est déterminé par la moyenne des points sur la même ligne droite.

Le temps d'immersion a été fixé 30 minutes pour tous les essais.

IV.8 Les conditions expérimentales de la méthode de perte de masse

IV.8.1 les inhibiteurs (Methoxycarbonyl) triphenylphosphoniumbromide (MCTPBr) et (Methoxymethyl) triphenylphosphoniumchloride (MMTPCl):

les deux inhibiteur utilisé dans ce travail est le (Methoxycarbonylméthyl) triphenyl phosphonium bromide $C_{20}H_{18}BrO_2P$ et (Methoxymethyl) triphenylphosphoniumchloride (MMTPCl) $(C_6H_5)_3P(Cl)CH_2OCH_2$.

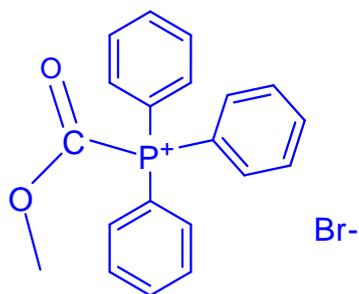
à des caractéristique suivants :

1 .l'inhibiteur (Methoxycarbonylméthyl) triphenylphosphoniumbromide :

Tableau IV.4: Caractéristiques technique de l'inhibiteur(MCTPBr).

Masse g/mol	Formule	Apparence	Etat physique	Solubilité	Stockage
401,233	$C_{20}H_{18}BrO_2P$	Poudre	Solide	Soluble dans l'eau et l'acide	Stoker à température ambiant

methoxycarbonyltriphenylphosphonium bromide
 Chemical Formula: $C_{20}H_{18}BrO_2P$
 Exact Mass: 400.023
 Molecular Weight: 401.233
 m/z: 400.02 (100.0%), 402.02 (97.3%), 401.03 (21.9%),
 403.02 (21.1%), 402.03 (2.7%), 404.03 (2.2%)
 Elemental Analysis: C, 59.87; H, 4.52; Br, 19.91; O, 7.98; P,
 7.72

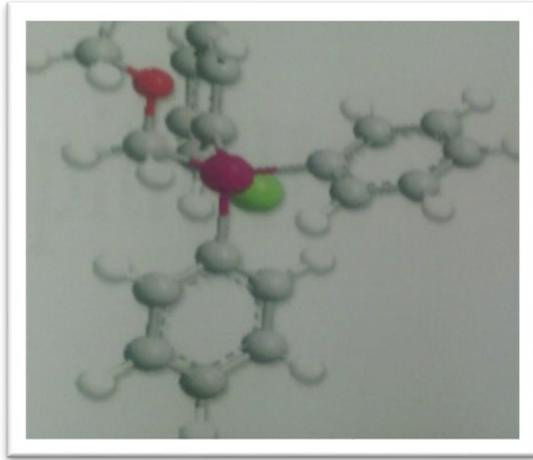


PhotoN°10 : l'inhibiteur (P1)

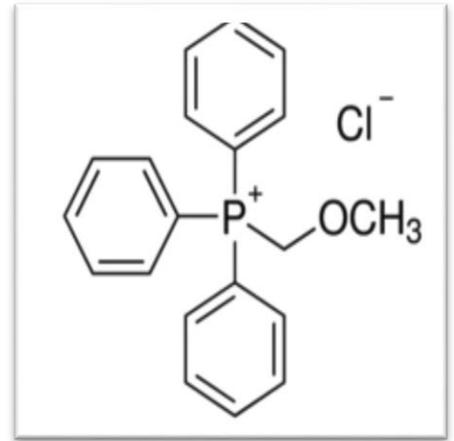
2. l'inhibiteur (Methoxymethyl) triphenylphosphoniumchloride :

Tableau IV.5 : Les informations techniques de l'inhibiteur (MMTPCl).

La masse	La formule	Apparence	Etat physique	Solubilité	Stockage	Point de fusion	Analyse élémentaire
342,79 g/mol	$C_{20}H_{20}Cl$ OP	Poudre	Solide	Soluble dans l'eau et l'acide	Stoker à température ambiante	185-195°C	C=70.07 H=5.88 Cl=10.34 O=4.67 P=9.04



figureIV.2: la formule 3D de l'inhibiteur MMTPCl.



figureIV.3: la formule détaillée.



Photo N°11 : l'inhibiteur (S2)

Ces inhibiteurs à utilisée à des déférentes concentrations (0ppm, 10ppm, 20ppm, 40ppm, 60ppm, 80ppm, 100ppm).

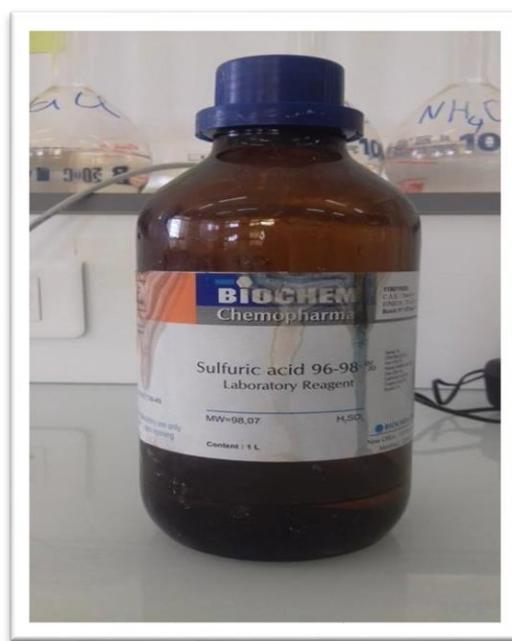
➤ **Le milieu corrosif (H₂SO₄) :**

Le milieu corrosif est un acide sulfurique de concentration 5%, qui a été préparé à partir de l'acide concetre de la densité et concentration suivants :

P = (96-98%) ; (d = 1,83.)

$$C = \frac{10 \times P \times d}{M}$$

- ✓ P : pourcentage (96-98%)
- ✓ d : la densité (1,83)
- ✓ C : la concentration
- ✓ M : la masse molaire

Photo N°12 : Solution H₂SO₄ 0.5MPhoto N°13 : l'acide concentré H₂SO₄

Pour un litre de H₂SO₄ 0.5M donc on aura $C = \frac{10 \times 97 \times 1,83}{98,07} = 18,10034 \text{ M}$

On prépare un litre de milieu corrosif

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$$

$$V_2 = 1\text{L} = 1000\text{ml}; C_2 = 0,5 \text{ mol/l}; C_1 = 18,10034; V_1 = ?$$

Alors :

$$V_1 = \frac{C_2 \times V_2}{C_1} = 27,6238 \text{ ml}$$

On prend 50 ml de l'eau distillée dans une fiole et rajouter 27,62 ml de H₂SO₄ de 96-98 % et après on complète le volume jusqu'à 1000 ml de l'eau distillée.

➤ **Solution avec l'inhibiteur :**

Pour préparer les précédentes solutions et pour obtenir les concentrations souhaitées on prépare tout d'abord deux quantité suffisante (2 fiole de 1000ml) de la solution H₂SO₄ + Inhibiteur et l'autre sans inhibiteur avec des concentrations 100 ppm et après on prépare les autres concentrations (80ppm, 60 ppm ..., 10ppm) selon les étapes suivantes :

Pour avoir une solution 100 ppm,

On prépare 800 ml d'eau distillée dans le fiole et puis On ajoute 27,62 ml de H₂SO₄ concentré, et on pèse 0,1 g de mélange d'inhibiteur (0,05 de MCTPBr avec 0,05 de MMTPCI) et le remplir avec l'eau distillé jusqu'atteindre le volume de 1000ml.

Nous avons $C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$ Tel que

C_1 : Concentration initial 100 ppm

V_1 : Volume recherché

C_2 : Concentration (80ppm)

V_2 : 100 ml

Application numérique :

$$V_1 = \frac{C_2 \times V_2}{C_1} = \frac{80 \times 100}{100} = 80 \text{ ml}$$

On prend 80 ml de la fiole et on le met dans une autre fiole et compléter jusqu'au 100 ml ;

De même on prépare les autres concentrations et on obtient les résultats suivants :

- ✓ Pour la concentration à 60 ppm on aura 60 ml de la solution à la concentration 100 ppm et on complète le volume de la solution H_2SO_4 0.5M jusqu'au 100 ml ;
- ✓ Pour la concentration à 40 ppm on aura 40 ml de la solution à la concentration 100 ppm et on complète le volume de la solution H_2SO_4 0.5M jusqu'au 100 ml ;
- ✓ Pour la concentration à 20 ppm on aura 20 ml de la solution à la concentration 100 ppm et on complète le volume de la solution H_2SO_4 0.5M jusqu'au 100 ml ;
- ✓ Pour la concentration à 10 ppm on aura 10 ml de la solution à la concentration 100 ppm et on complète le volume de la solution H_2SO_4 0.5M jusqu'au 100 ml ;

IV.9 Résultats et Discussion

IV.9.1 Etude de l'efficacité inhibitrice

Après 30min d'immersion des échantillons on enlève ce dernier représentant l'échantillon après l'immersion.

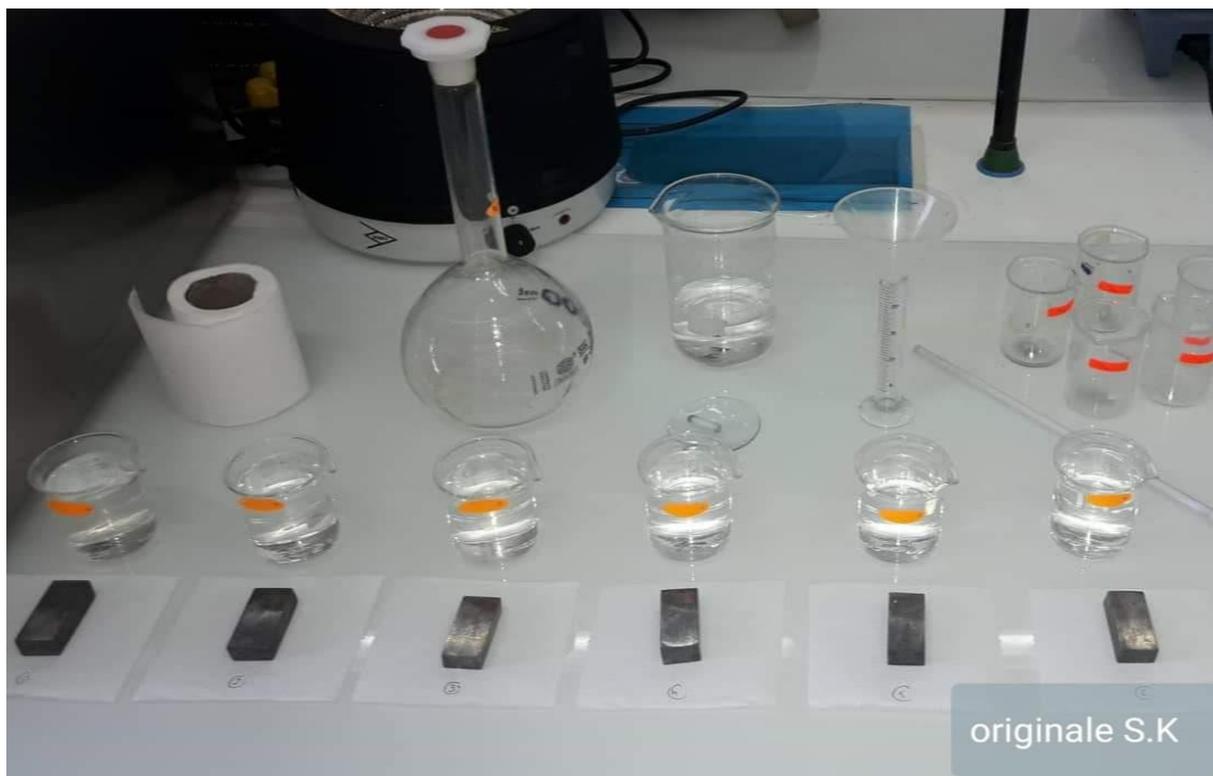


Photo N°14 : L'échantillon sans et avec l'inhibiteur (après 30min d'immersion).

➤ **Interprétation**

Après 30 minutes on enlève les échantillons nous observent que les échantillons sont corrodés à des degrés divers en fonction de la concentration

Les échantillons immergés à haute concentration (100 -80 PPM) sont corrodés à tous les côtés car Les échantillons immergés a une concentration faible (20-10) sont corrodés a de deux côtés.

Nous concluons que la concentration diminue, donc la corrosion diminue.

IV.10 Étude comparative :

Dans cette partie , nous avons comparé les résultats obtenus dans une étude de l'efficacité du mélange des deux composés avec des études précédentes sur l'efficacité de chaque composé.

Les composés sont des sels phosphonium Défini comme suit:

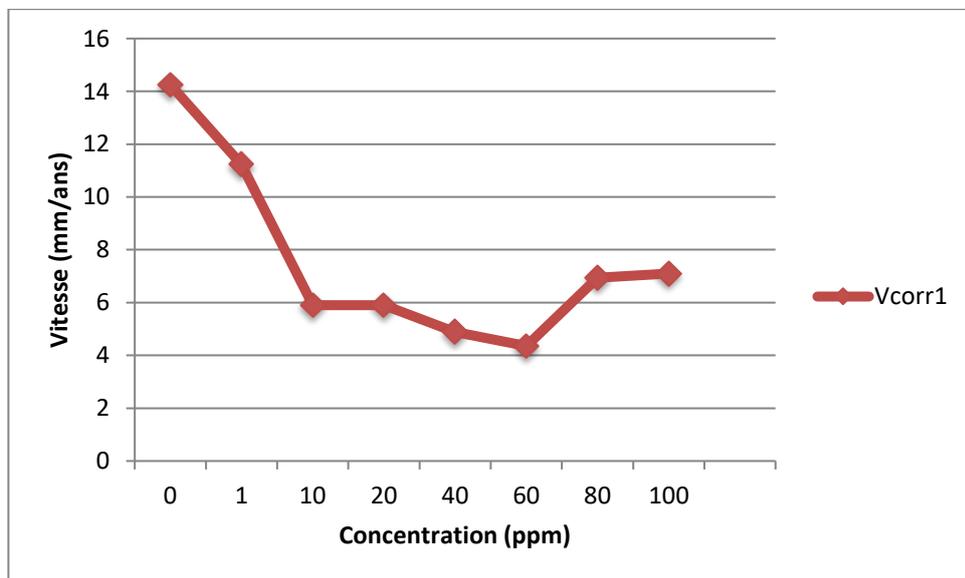
- Methoxycarbonylméthyl) triphenylphosphoniumbromide
- Methoxyméthyl) triphenylphosphoniumchloride

En utilisant les sels phosphonium P1+P2 comme des inhibiteurs dans ce cas .

IV.10.1 Les résultats de l'inhibiteur 1- MCTPBr : [4]

Tableau IV.6 : Vitesse de corrosion de l'acier après 30min d'immersion en présence d'inhibiteur (MCTPBr) 0.5mol/litre de H₂SO₄ avec différentes de concentration.

C (ppm)	m ₁ (g)	m ₂ (g)	Δm	S (cm ²)	V (mm/ans)	P(%)	R(%)
0	75.9490	75.9310	0.018	30.126311	14.25	0.000237001	0
1	75.9365	75.9287	0.015	29.500152	11.23	0.00010271740	65.94712
10	74.7672	74.7542	0.013	30.083384	5.902	0.00017387303	78.92481
20	75.2264	75.2139	0.013	29.94397	5.903	0.00016616506	85.17906
40	76.6065	76.5997	0.0125	29.74672	4.881	0.00008876531	89.9747
60	74.5732	74.5670	0.0068	25.3101366	4.356	0.00008313978	94.74309
80	75.1802	75.1735	0.0067	31.012336	6.947	0.00009811920	83.05862
100	77.9896	77.9821	0.0075	31.012336	7.104	0.00009616666	81.11407



figureIV.4 : Graphe de la Vitesse de corrosion de l'acier après 30 minutes d'immersion en présence d'inhibiteurs (MCTPBr) 0.5mol/litre de H₂SO₄ avec différentes concentrations.

➤ Interprétation

D'après la *figure N°20* on peut constater que la vitesse de corrosion de l'échantillon testé dans le milieu corrosif en présence de l'inhibiteur (Methoxycarbonyl) triphenylphosphoniumbromide présente une diminution de ce dernière jusqu'à atteindre la vitesse minimale à une concentration de 60ppm et après cette valeurs la vitesse augment. Vous notez que la surface de les échantillons après l'immersion elle est corrodé et remarquez à la concentration de 60ppm formation de d'un couche protectrice. D'après ces résultats vous concluez que l'inhibiteur MCTPBr est un bon inhibiteur. [4]

IV.10.2 Les résultats de l'inhibiteur 2-MMTPCl : [5]

Tableau IV.7 : Vitesse de corrosion de l'acier après 30min d'immersion en présence d'inhibiteur (MMTPCl) 0.5mol/litre de H₂SO₄ avec différentes de concentration.

C (ppm)	m ₁ (g)	m ₂ (g)	Δm	S (cm ²)	V (mm/ans)	(P%)	(R%)
0	58,6475	58.5929	0,0546	24,1852	14.08	-	-
1	53,9844	53,9812	0,0032	21,76474	0,917347	0,005928	93,487413
10	56,1312	56,1213	0,0099	23,58897	2,618564	0,017637	81,409835
20	58,4067	58,3949	0,0118	24,59286	2,993711	0,020203	78,746526
40	62,0821	62,0708	0,0113	25,03728	2,815972	0,018202	80,008364
60	56,7467	56,728	0,0187	23,58373	4,947275	0,032953	64,877448
80	56,1836	56,1747	0,0089	23,71139	2,341909	0,015841	83,373914
100	46,7232	46,714	0,0092	20,35002	2,82072	0,01969	79,974654

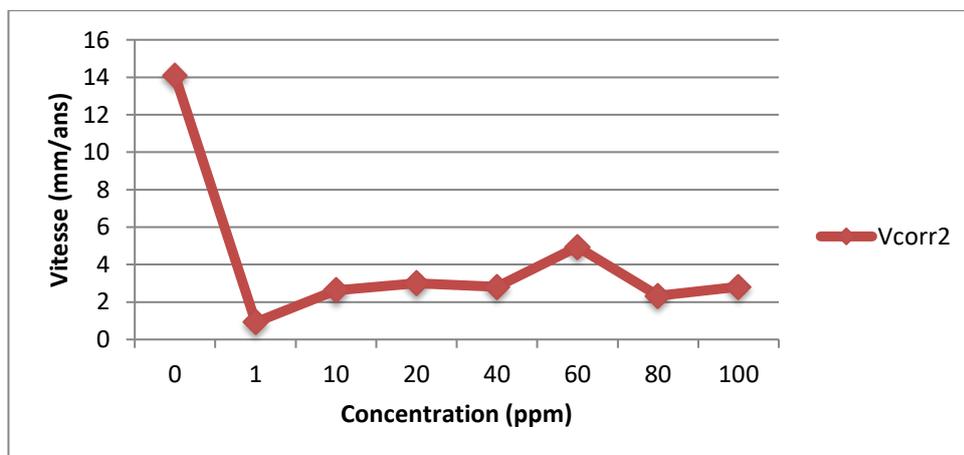


figure IV.5: Graphe de la vitesse de corrosion de l'acier après 30min d'immersion en présence d'inhibiteurs (MMTPCl) à de milieu acide de 0.5M de H₂SO₄.

➤ Interprétation

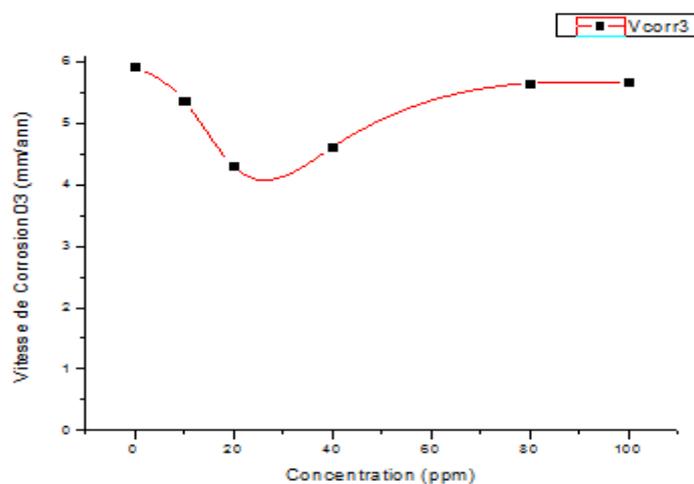
On peut constater que la vitesse de corrosion de l'échantillon testé dans le milieu corrosif en absence et présence de l'inhibiteur (methoxyméthyl) TriphenylPhosphonimChloride présente une diminution de vitesse jusqu'à atteindre la vitesse minimale à une concentration de 1ppm après cette valeurs la vitesse augment.

D'après ces résultats vous ne concluez que MMTPCI est un bon inhibiteur est efficace (93,48%) à faible concentration de 1ppm.

IV.10.3 Résultats de notre étude d'un mélange des sels Phosphonim(MCTPBr) et (MMTPCI) :

Tableau IV.8 : Vitesse de corrosion de l'acier après 30min d'immersion en présence la mélange d'inhibiteur (P1+P2) 0.5mol/litre de H₂SO₄ avec différentes de concentration.

C (ppm)	m ₁ (g)	m ₂ (g)	Δm	S (cm ²)	V (mm/ans)	(P%)	(R%)
0	99,150	99,140	0,010	37,56	5,92397054	-	-°
10	104,8134	104,8041	0,0093	36,88	5,61087391	0,00887	5,58
20	101,7158	101,7090	0,0068	36,20	4,17963941	0,00668	41,73
40	104,7364	104,7285	0,0079	36,20	4,85575755	0,00754	21,99
80	108,3836	108,3745	0,0091	37,38	5,41677215	0,00839	9,36
100	106,7425	106,7333	0,0092	38,08	5,37562990	0,00861	10,20



figureIV.6 : Graphe de la vitesse de corrosion de l'acier après 30min d'immersion en présence la mélande d'inhibiteurs (P1+P2) à de milieu acide de 0.5M de H₂SO₄.

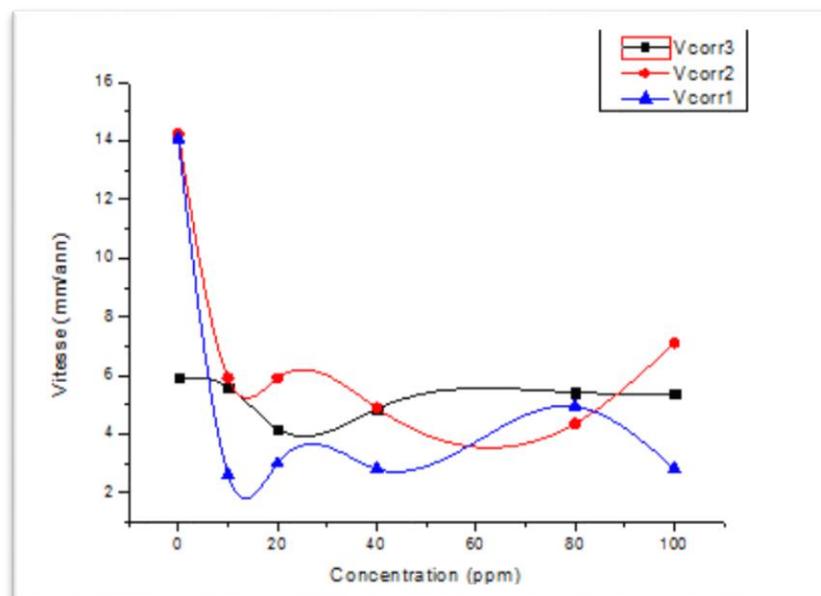
IV.11 Interprétation des résultats :

D'après les figures obtenue à partir de notre étude on peut constater que :

- La diminution de la vitesse de corrosion de les échantillons testé dans le milieu corrosif avec un présence de la mélange d'inhibiteurs (MCTPBr) + (MMTPC) jusqu'à atteindre la vitesse minimale a une concentration de 20 ppm , après cette valeur la vitesse commence à augmenter.
- La surface de l'échantillon qui s'expose en contact avec son environnement elle est corrodée mais à la concentration de 20 ppm on observe la formation d'une couche protectrice.

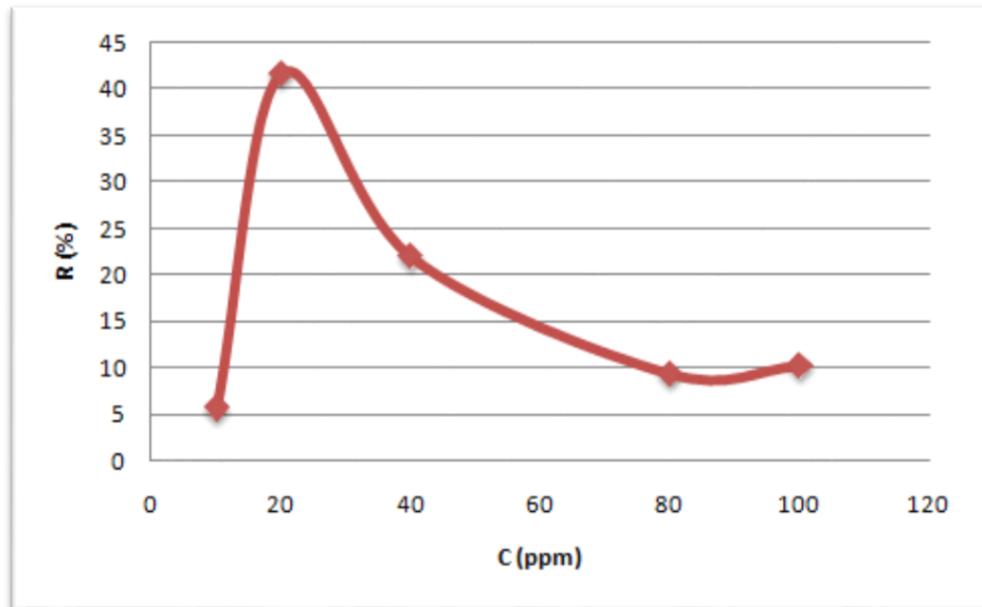
D'après ces résultats Nous concluons que la mélange de ces inhibiteurs (MMTPCl) et (MCTPBr) est un inhibiteur à est efficace (41,73%) à faible concentration de 20ppm.

Dans ce dernier cas, nous comparons les résultats des trois inhibiteurs à le graphes suivante :



figureIV.7 : Graphe comparative de résultats des vitesses de corrosion des 3 inhibiteurs.

Pour simplifier l'efficacité d'inhibition des différentes concentrations, on trace la variation de rendement (R) en fonction des concentrations de composé.



figureIV.8 :Variation de rendement (R)en fonction des concentrations (C)

IV.12 Conclusion

La corrosion d'une résulte d'une action chimique ou électrochimique d'un environnement sur les alliages .

Dans ce chapitre nous avons fait une comparaison l'efficacité d'inhibiteur , à travers nos études antérieures et actuelles pour que :

- les résultats de l'inhibiteurs (MethoxycarbonylTriphenyl)PhosphoniumBromide ($C_{20}H_{18}BrO_2P$) est un bon inhibiteur est efficace (94.74%) à faible concentration de 60ppm.
- les résultats de l'inhibiteurs(MethoxymethylTriphenylPhosphoniumChloride) (C_6H_5) $_3P$ (Cl) (CH_2OCH_2) est un bon inhibiteur est efficace (93,48%) à faible concentration de 1ppm.

Et nous concluons que la mélange de ces inhibiteurs (MCTPBr) et (MMTPCl) est un inhibiteur En efficacité (41,73%) à faible concentration de 20ppm.

Références bibliographiques

- [1] : M.BILEL, « Synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers », Mémoire de magister, Université Mentouri de Constantine, 2011.
- [2] : I.BEN YAHIA ,A.TALEB BAHMED «Etude de l'efficacité inhibitrice des selsphosphoniums sur l'acier XC70 dans un milieu acide », Mémoire de master, Université de Ghardaïa 2016 .
- [3] : Mansouri Khaled,«L'inhibition de la corrosion par des ions dithiolylium synthétisés», Mémoire De Magister, Université Kasdi-Merbah. Ouargla.
- [4] : S. Bendhina, Mémoire de Master « l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier X70
- [5] :Y. Boukhari, Mémoire de Master « L'inhibition de la corrosion par (Methoxy méthyle) triphenylphosphoniumchlorid dans H₂SO₄ 0,5M », université de Ghardaïa, 2018.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Plusieurs méthodes de protection contre la corrosion ont été développées, parmi lesquelles l'utilisation des inhibiteurs de corrosion synthétiques ou naturels est l'une des meilleures méthodes en raison de leur rentabilité et facilité d'application dans l'industrie.

L'objectif principal de notre travail est l'étude de l'action inhibitrice du mélange de deux composés (MéthoxycarbonylTriphenyl) PhosphoniumBromide et Methoxy methyl Triphenyl Phosphonium Chloride sur la corrosion de l'acier au carbone XC70 .

Pour étudier l'action inhibitrice de ces composés sur la corrosion de l'acier, nous avons utilisé les mesures de perte de poids, dans différentes concentrations de l'inhibiteur.

Suite à notre investigation nous nous sommes parvenu aux résultats suivants :

la vitesse de corrosion en présence des sels Méthoxycarbonyl Triphenyl Phosphonium Chloride avec Méthoxycarbonyl Triphenyl Phosphonium Bromid dans le milieu corrosif de H_2SO_4 est nettement moins faible que la vitesse de corrosion en absence de ces sels et donc il peut jouer le rôle d'un inhibiteur pour une concentration optimale de **20** ppm et le rendement correspondant est de l'ordre de **41.73** %.