

*République Algérienne Démocratique et Populaire*

*Ministère de l'Enseignement Supérieur Et de La Recherche Scientifique*



*Université de Ghardaïa*

Faculté des Sciences et Technologies

Département Génie des procédés

N° d'ordre

N° de série

**Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de**

**MASTER**

**Domaine :** *Sciences et Technologies*

**Filière :** génie de procédé

**Spécialité :** *génie chimie*

**Par :** M<sup>lle</sup> Halima CHEHAM et M<sup>lle</sup> Haizia GHOCHI

**Thème**

**Le pouvoir inhibiteur de la corrosion du mélange  
[(Propyltriphenylphosphoniumbromide) et  
(triphenylphosphoniumbromide (méthoxycarbonylmethyl))]**

Soutenu publiquement le 23/06/2019.

**Devant le jury:**

<b>Mme.BOUAMER Khaira</b>	<b>M.A.A</b>	<b>Univ.Ghardaia</b>	<b>Président</b>
<b>Mlle.HELLALI Naima</b>	<b>M.C.B</b>	<b>Univ.Ghardaia</b>	<b>Examineur</b>
<b>M.AGOUN Saleh</b>	<b>M.A.A</b>	<b>Univ.Ghardaia</b>	<b>Examineur</b>
<b>M.MANSOURI Khaled</b>	<b>M.C.B</b>	<b>Univ.Ghardaia</b>	<b>Encadreur</b>

**Année universitaire : 2018/2019**

## *Remerciement*

*Mon premier remerciement va a Allah  
soubhanou Wa ta'ala.*

*Nous remercions notre encadreur  
Mr. Mansouri Khaled qui nous éclairé par  
ses conseils , ses critiques et ses entretiens  
qu'il nous a consacré ainsi que les  
documents nécessaires qu'il a mis à notre  
disposition .Nous remercions les membres de  
jury: Mme BOUAMER KHAIRA ,Mlle  
HELLALI NAIMA et Mr AGOUN  
SALEH.*

*Nos remerciements à nos chères familles  
pour leurs soutiens, leurs Amours et leurs  
sacrifices.*

*Nos remerciements à nos amis pour leurs  
l'aides considérables et l'esprit amical  
qu'ils nous ont offert.*



## Dédicace

*Je rends grâce à dieu et dédie ce modeste travail à tous ce qui sont*

*Proches spécialement :*

*A ma mère qui m'a éclairée mon chemin et qui m'a encouragée et  
soutenue ainsi*

*A mon père qui m'a offert tout ce que dont j'avais besoin toute au long  
de mes études*

*A toute ma famille.*

*A mes sœurs :soumia ,fatima ,hassna ,takwa ,roumisa ,acil , arij*

*A mon frère :Ismail, abdelrahim*

*A mes amies intimes.*

*A tout mes amis (es) sans exception.*

*A tous les personnes qui ont m'aide de prés ou de loin*

*Haizia*



# Dédicace

*Je rends grâce à dieu et dédie ce modeste travail à tous ce qui sont  
proches spécialement :*

*A ma mère qui m'a éclairée mon chemin et qui m'a encouragée et  
soutenue ainsi*

*A mon père qui m'a offert tout ce que dont j'avais besoin toute au long  
de mes études*

*A toute ma famille.*

*A mes sœurs : Fatima, Zineb, Khaira, Nawiya, Fatna.*

*A mes frères : Mustapha, Abed Allah, Ahmed, Mahmoud.*

*A mes amies intimes.*

*A tout mes amis (es) sans exception.*

*A tous les personnes qui ont m'aide de prés ou de loin*

*Halima*

## ملخص

تآكل المعادن هو ظاهرة الكهروكيميائية تدهور هذه المواد تحت تأثير مؤكسد من بيئتهم. هذه الظاهرة تؤثر على جميع البنى التحتية الصناعية. استخدام مثبطات هي واحدة من أكثر الطرق العملية لحماية المعادن من التآكل، وخاصة في الوسط الحمضي. يعتمد عملنا على:

- استخدام اثنين من المركبات العضوية (ميثوكسي كربونيل الميثيل (ثلاثي فينيل فسفونيوم بروميد وبروبيل تريفينيل فسفونيوم بروميد في هذا العمل كمثبطات
- دراسة الكفاءة المثبطة للتآكل في وسط حمض الهيدروكلوريك M1 من الفولاذ X70، في محاولة لتحديد التركيز الأمثل لتوفير أقصى حماية الحديد في هذه الدراسة، تم استخدام طريقة لتحديد معدل التآكل: طريقة فقدان الكتلة.

أثبتت النتائج التي تم الحصول عليها عن طريق هذه الطريقة أنها قريبة ومتفق عليها. إن تثبيط قيم الحد الأقصى للصلب الناتج عن التآكل الناتج عن المركبات (P<sub>1</sub>) و (P<sub>2</sub>) بقيمة 88.23% عند 100 جزء في المليون. وفقا لهذه النتيجة، ثبت أن الكفاءة المثبطة للمركبتين تكون كبيرة.

الكلمات المفتاحية: التآكل، X70 الفولاذ، التثبيط، ملح الفوسفونيوم.

## RESUME

La corrosion des métaux est un phénomène électrochimique de dégradation de ces matériaux sous l'influence oxydante de leur environnement. Ce phénomène touche toutes les infrastructures industrielles.

L'utilisation des inhibiteurs est une des méthodes les plus pratiques pour la protection des métaux contre la corrosion, et en particulièrement dans les milieux acides. Notre travail est axé sur :

- Utilisation de deux sels phosphonium ( méthoxycarbonylméthyl (triphenylphosphonium bromide )et propyltriphenylphosphonium bromide dans cette travail comme des inhibiteurs
- L'étude de l'efficacité inhibitrice de corrosion dans un milieu de l'HCl 1M de l'acier X70, en tentant de déterminer la concentration optimale assurant une protection maximale du l'acier.

Dans cette étude, de la méthode utilisée pour la détermination de la vitesse de corrosion c'est:

- La méthode de perte de masse.

Les résultats obtenus par la méthode s'est avéré proche et concordant .la valeur maximale de l'inhibition de corrosion de l'acier obtenus par les deux composés (P<sub>1</sub>) et (P<sub>2</sub>) était de 88.23% à la valeur de concentration 100 ppm.

Selon ces résultats, l'efficacité inhibitrice pour les deux composés était prouvée d'être élevée.

**Les mots clés :** corrosion, X70, inhibiteur, sel phosphonium.

## **ABSTRACT**

Corrosion of metals is an electrochemical phenomenon of degradation of these materials under the oxidizing influence of their environment. This phenomenon affects all industrial infrastructures.

The use of the inhibitors is one of the most practical methods for the protection of metals against corrosion, and particularly in acid media. Our work is based on :

Use of two organic compounds (methoxycarbonylmethyl (triphenylphosphonium bromide and propyltriphenylphosphonium bromide in this work as inhibitors

Study of corrosion inhibitory efficiency in a 1M HCl medium of X70 steel, attempting to determine the optimum concentration for maximum steel protection

In this study, method were used to determine the rate of corrosion :

The method of mass loss.

The results obtained by the method proved to be close an concordante. The maximaj valuesog inhibition of corrosionof steel obained by compounds (P<sub>1</sub>) et (P<sub>2</sub>)ware 88.23% at value of 100 ppm.

According to these result, the inhibitive efficiency for the two compounds was proven to be high.

**Key worlds** : corrosion,X70, inhibition, sel phosphonium.

## Liste des figures

<b>N° de Figure</b>	<b>Titre des figures</b>	<b>N° de Page</b>
<b>Figure N° I-1</b>	<b>Forme de corrosion</b>	<b>6</b>
<b>Figure N° I-2</b>	<b>Corrosion généralisée</b>	<b>7</b>
<b>Figure N° I-3</b>	<b>Différentes formes de la corrosion localisée</b>	<b>7</b>
<b>Figure N° I-4</b>	<b>Corrosion érosion /abrasion/cavitation</b>	<b>8</b>
<b>Figure N° I-5</b>	<b>Corrosion par pique</b>	<b>8</b>
<b>Figure N° I-6</b>	<b>Corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint</b>	<b>9</b>
<b>Figure N° I-7</b>	<b>Coupe métallographique montrant une corrosion sélective d'un laiton</b>	<b>9</b>
<b>Figure N° I-8</b>	<b>Corrosion sous contrainte</b>	<b>10</b>
<b>Figure N° I-9</b>	<b>Corrosion en présence de revêtements métalliques plus nobles (a) et moins nobles (b) que le substrat</b>	<b>11</b>
<b>Figure N° II-1</b>	<b>Organigramme de classement des inhibiteurs de la corrosion</b>	<b>21</b>
<b>Figure N° II-2</b>	<b>Différents processus se déroulant à l'interface lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide</b>	<b>24</b>
<b>Figure N° II-3</b>	<b>Formation des couches barrières en milieu acide</b>	<b>25</b>
<b>Figure N° II-4</b>	<b>Représentation schématique des modes d'adsorption des molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique</b>	<b>24</b>
<b>Figure N° III-1</b>	<b>Halogénure de phosphonium à partir de THF et halogénure d'alkyle</b>	<b>34</b>
<b>Figure N° III-2</b>	<b>Structure chimique de triphénylphospine</b>	<b>36</b>
<b>Figure N° III-3</b>	<b>Réaction de la synthèse organique sels de phosphonium</b>	<b>37</b>
<b>Figure N° III-4</b>	<b>Réaction de synthèse organique de phosphoranes</b>	<b>37</b>
<b>Figure N° III-5</b>	<b>Réaction de Wittig</b>	<b>38</b>
<b>Figure N° III-6</b>	<b>Structure de Methoxy méthylène triphénylphosphine</b>	<b>40</b>
<b>Figure N° III-7</b>	<b>Formation de méthoxyméthylènetriphénylphosphine(1-4)et réaction d'homologation d'un aldéhyde</b>	<b>40</b>

<b>Figure N° III-8</b>	<b>Homologation de tigogénone</b>	<b>41</b>
<b>Figure N° III-9</b>	<b>Structure chimique de(Methoxycarbonylmethyl) triphénylphosphonium bromide</b>	<b>41</b>
<b>Figure N° III-10</b>	<b>Photo de flacon de(Methoxycarbonylmethyl) triphénylphosphonium</b>	<b>42</b>
<b>Figure N° III-11</b>	<b>Structure de Propyltriphenylphosphonium bromide</b>	<b>42</b>
<b>Figure N° III-12</b>	<b>Photo de flacon de Propyltriphenylphosphonium bromide</b>	<b>43</b>
<b>Figure N° IV-1</b>	<b>Appareil de polissage</b>	<b>47</b>
<b>Figure N° IV-2</b>	<b>Echantillon de l'acier X70 après le polissage</b>	<b>47</b>
<b>Figure N° IV-3</b>	<b>Echantillons de l'acier X70 immergé dans une solution corrosif</b>	<b>50</b>
<b>Figure N° IV-4</b>	<b>Echantillons après immergé dans une solution corrosive</b>	<b>50</b>
<b>Figure N° V-1</b>	<b>Evaluation de vitesse de corrosion en fonction de concentration des inhibiteurs</b>	<b>55</b>



## Liste des tableaux

<b>N° de Tableau</b>	<b>Titres des tableau</b>	<b>N° de Page</b>
<b>Tableau N°I-1</b>	<b>Facteurs de la corrosion</b>	<b>4</b>
<b>Tableau N°I-2</b>	<b>Caractéristiques mécanique de l'X70 selon l'API5L</b>	<b>14</b>
<b>Tableau N°III-1</b>	<b>Propriétés chimique et physique de triphénylphosphine</b>	<b>36</b>
<b>Tableau N°IV-1</b>	<b>pourcentage des éléments constituant l'acier X70</b>	<b>46</b>
<b>Tableau N°IV-2</b>	<b>Produits chimique qui sont utilisés dans ce travail</b>	<b>48</b>
<b>Tableau N°V-1</b>	<b>Valeurs de volumes ajoutent en milieu corrosif en fonction de concentration</b>	<b>54</b>
<b>Tableau N°V-2</b>	<b>Paramètres relatifs à l'acier X70 en absence et présence des inhibiteurs</b>	<b>54</b>

## Liste des abréviations

<b>ISO</b>	<b>Organisation internationale de normalisation</b>
<b>PPh<sub>3</sub></b>	<b>triphénylphosphine ou triphénylphosphane</b>
<b>THF</b>	<b>Tétrahydrofurane</b>
<b>MCM ( TPh Br)</b>	<b>méthoxycarbonylméthyl (triphénylphosphonium bromide)</b>
<b>R%</b>	<b>Le rendement</b>

# Sommaire

Remerciement	
Dédicace	
Résumé en arabe	
Résumé	
Abstract	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale .....	1

## Synthèse bibliographique

### Chapitre I: Généralités sur la corrosion

I.1.Introduction.....	3
I.2.Définition de la corrosion.....	3
I.3.Les facteurs de corrosion.....	3
I.4.Différents modes de la corrosion .....	5
I.4.1. Corrosion chimique .....	5
I.4.2. Corrosion électrochimique .....	5
I.4.3. Corrosion biologique.....	6
I.5.Les formes de corrosion.....	6
I.5.1. Corrosion uniforme.....	6
I.5.2. Corrosion localisée.....	7
I.5.2.1.La corrosion avec érosion.....	7
I.5.2.2.La corrosion par pique.....	8
I.5.2.3.La corrosion par crevasse.....	8
I.5.2.4.La corrosion galvanique.....	9
I.5.2.5.La corrosion sélective.....	9
I.5.2.6.Fragilisation par l'hydrogène.....	10
I.5.2.7.La corrosion sous contrainte.....	10
I.5.2.8.La corrosion inter granulaire.....	10
I.5.2.9.Corrosion filiforme.....	11

I.6.Moyens de protection contre la corrosion.....	11
I.6.1. Protection par revêtements .....	11
I.6.1.1. Protection par revêtements métalliques.....	11
I.6.1.2. Protection par revêtements organiques.....	12
I.6.1.3. Revêtements inorganiques non métalliques.....	12
I.6.2. Protection cathodique.....	12
I.6.3. Protection anodique.....	13
I.7. Généralité sur les aciers.....	13
I.7.1. Fabrication de l'acier.....	13
I.7.2. Propriétés mécanique .....	14
I.8.Les méthodes d'évaluation on de la corrosion.....	15
I.8.1. Méthode gravimétrique .....	15
I.9. Conclusion.....	16
Références bibliographies .....	17

## **Chapitre II : Généralités sur les inhibiteurs de la corrosion**

II.1. Introduction.....	20
II.2. Historique.....	20
II.3. Définition d'un inhibiteur.....	20
II.4. Propriétés des inhibiteurs.....	20
II.5. Conditions d'utilisation.....	21
II.6. Les classes des inhibiteurs.....	22
II.6.1. La nature des inhibiteurs.....	23
II.6.1.1. Les inhibiteurs organiques .....	23
II.6.1.2. Les inhibiteurs minéraux.....	23
II.6.2. Mécanisme d'action.....	23
II.6.2.1.1. Les inhibiteurs anodiques.....	26
II.6.2.1.2. Les inhibiteurs cathodiques.....	26
II.6.2.1.3. Les inhibiteurs mixtes.....	26
II.6.3. Mécanisme réactionnel.....	26
II.6.3.1. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique.....	26
II.6.3.1.1. La physisorption.....	27
II.6.3.1.2. La chimisorption.....	27
II.6.3.2. Inhibition par passivation .....	28

II.6.3.3. Inhibition par précipitation.....	28
II.6.3.4. Inhibition par élimination de l'agent corrosif.....	28
II.7. Isotherme d'adsorption.....	29
II.7.1. Isotherme de Langmuir.....	29
II.7.2. Isotherme Temkin.....	29
II.7.3. Isotherme de Frumkin.....	29
II.8. Les inhibiteurs spécifiques aux métaux ferreux.....	30
II.8.1. Exemples d'inhibiteurs utilisés pour la protection de l'acier en milieu HCl.....	31
II.9.les inhibiteurs de la corrosion en milieu acide.....	31
II.9.1. Principaux inhibiteurs organiques utilisés en milieu acide.....	31
II.10. Conclusion.....	31
Références bibliographies.....	32

### **Chapitre III : Généralité sur le sel phosphonium**

III.1. Introduction.....	35
III.2. Les sels phosphonium.....	35
III.2.1. Définition.....	35
III.2.2. Halogénures de phosphonium .....	36
III.3. Triphenylphosphine.....	36
III.3.1. Définition.....	36
III.3.2. Propriétés de triphenylphosphine .....	37
III.3.3. Principales réactions organiques .....	38
III.3.3.1. Réaction Wittig .....	39
III.4. Réaction avec les composés inorganiques et les organométallique.....	39
III.5. Utilisation en chimie organophosphorique.....	40
III.6. Methoxy méthylène triphénylphosphine.....	42
III.7. Methoxycarbonylmethyl .....	42
III.7.1. Propriétés de methoxycarbonylmethyl.....	42
III.8. Propyltriphenylphosphonium bromide.....	42
III.8.1. Propriétés de propyltriphenylphosphonium bromide.....	42
III.9. Effet synergie.....	44
Références bibliographies.....	45

## **Chapitre IV : Matériels et Méthodes expérimentaux**

IV.1. Introduction.....	47
IV.2. L'acier au carbone utilisé.....	47
IV.3. Méthode de la perte de masse .....	47
IV.4. Conditions expérimentaux de la méthode de perte de masse.....	48
IV.4.1. Préparation des échantillons et polissage.....	48
V.4.2. Matériels utilisée.....	48
IV.4.3. Les produits utilisés.....	48
IV.4.4. Préparation Milieu corrosif .....	48
IV.4.5. Solution inhibitrice .....	48
IV.5. Mode opératoire.....	49

## **Chapitre V : Résultats et Discussion**

V.1. Introduction .....	52
V.2. méthode pour calculée le volume de milieu corrosif .....	52
V.3. Le résultat.....	53
V.4. Représentations graphiques.....	54
V.5. Discussion du résultat.....	54
V.6. Conclusion .....	54
Conclusion général .....	56
Annexe.	



# Introduction générale

### Introduction générale

La corrosion est un phénomène qui affecte le comportement mécanique et physique des matériaux. Elle résulte d'une action chimique ou électrochimique d'un environnement sur les métaux et leurs alliages. Ses conséquences engendrent des coûts importants dans différents domaines et en particulier dans l'industrie et demande donc la mise en place d'une politique de prévention et de lutte.

En matière de protection, les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Il peut être destiné soit à une protection permanente de la pièce, soit à une protection provisoire .

Les inhibiteurs présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en oeuvre et peu onéreuse, pour peu que le ou les produits utilisés soit d'un coût modéré. Les nombreuses études consacrées, depuis une cinquantaine d'années, à ces composés, ont abouti à proposer des produits ou des mélanges de produits précis correspondant à des systèmes de corrosion donnés.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire est subdivisé en deux parties principales et une conclusion générale. La première partie, concerne une synthèse théorique, composée de trois chapitres contenant respectivement:

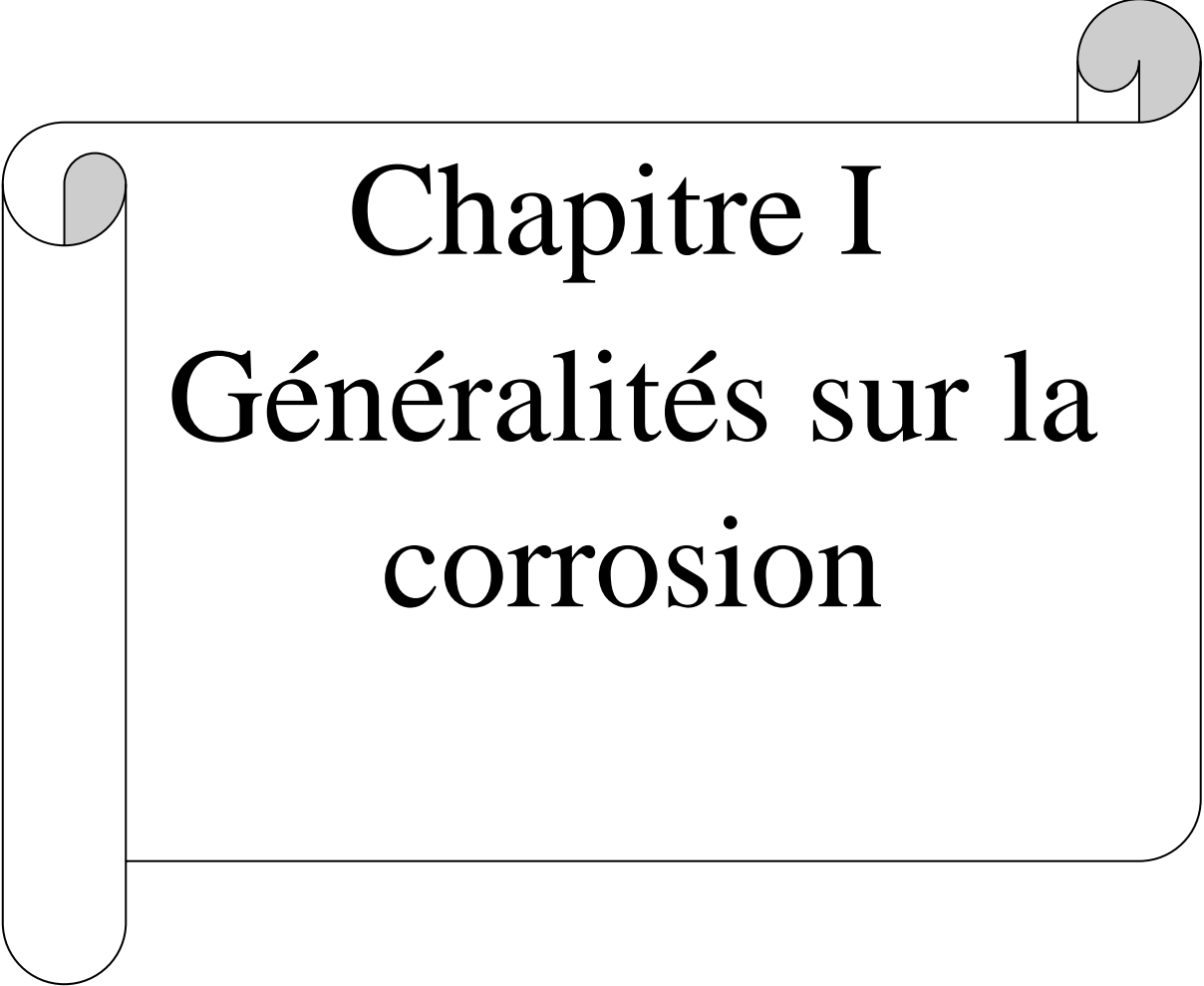
- Le premier chapitre «la corrosion » consiste à la bibliographie de la corrosion, les facteurs provoquant de la corrosion, ses différentes formes et les types de corrosion.
- Le deuxième chapitre « les inhibitions de corrosion » on parle dans ce chapitre sur les méthodes de protection contre la corrosion et les mécanismes d'inhibition.
- Le troisième chapitre comprend une synthèse bibliographique, quelques propriétés physiques et chimiques, la diversité des méthodes de synthèse des sels phosphonium.

La deuxième partie : partie pratique est subdivisée en deux chapitres :

- Le quatrième chapitre « procédés expérimentaux » ce chapitre résumé tous les appareille, les produits chimiques (acides, solvants,). Les inhibiteurs et toutes les conditions qui nous avons utilisée dans ce travail.
- Le cinquième chapitre « résultats expérimentaux et discutaient » ce chapitre résume ce travail. Et en globe tous les résultats obtenus, calculées, leurs explications, et nous avons terminé ce chapitre par des résultats généraux.

A la fin de ce travail une conclusion générale qui résume les résultats les plus importants obtenus dans ce travail.



A decorative scroll graphic with a black outline and rounded corners. The scroll is unrolled on the left side, and the top right corner is curled up. Two grey circular elements are positioned at the top left and top right corners of the scroll, resembling rivets or fasteners.

# Chapitre I

## Généralités sur la corrosion

**I. 1. Introduction :**

Comme tous les matériaux de construction, l'acier tend à se dégrader superficiellement lorsqu'il est soumis à des milieux corrosifs comme le sol, l'air et le milieu marin. La corrosion est la détérioration des matériaux par interaction physico-chimique avec leur environnement, entraînant des modifications de propriétés du métal souvent accompagnées d'une dégradation fonctionnelle de ce dernier (altération de ses propriétés mécaniques, électriques, etc.). Les mécanismes mis en jeu sont divers et conduisent à des formes différentes de corrosion [1, 2].

Ce chapitre est consacré à une étude bibliographique sur la corrosion, définition, réaction, facteur, dépendance de la forme de la corrosion.

**I.2. Définition de la corrosion:**

La corrosion est définie comme étant l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même.

Une autre définition, considère que ce phénomène n'est autre que le retour des métaux et alliages à leurs états naturels de minerais. En tous cas quelle que soit la définition adoptée, la corrosion est une dégradation. Selon le milieu, la corrosion est dite sèche quand elle apparaît dans les environnements gazeux et humide, lorsqu'elle a lieu dans les électrolytes liquides [3,4].

**I.3. Les facteurs de corrosion :**

Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs qui peuvent être classés en quatre groupes principaux comme le montre le tableau suivant :

**Tableau N°1-1 : Facteurs de la corrosion [5].**

Facteurs définissant Le mode d'attaque	Facteurs Métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps
-concentration du réactif. -teneur en oxygène -pH du milieu -addition d'inhibiteurs -température -pression	-composition de l'alliage -procédé d'élaboration -impuretés -traitements thermiques -traitements mécaniques -addition protectrice.	-état de surface -forme des pièces -solllicitations mécaniques -emploi d'inhibiteurs -procédés d'assemblage	-vieillissement -tension mécanique -température -modification des revêtements protecteurs

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend à la fois des caractéristiques des deux paramètres.

La température et le pH ont une influence directe sur la vitesse de corrosion, et une influence indirecte à travers la phase aqueuse (eau de condensation, eau de production). Les conditions de flux, le film formé à la surface du métal et la pression ont une influence directe à travers la pression partielle du CO<sub>2</sub>[6].

#### ❖ Effet de la température :

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans le quelle se trouve le matériau [7].

#### ❖ Effet de l'acidité :

La susceptibilité du matériau à la corrosion est fonction du pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifié les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu [8].

### ❖ Régime hydrodynamique :

Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction vers l'électrolyte est de nature à modifier la cinétique des réactions électrochimiques en changeant la concentration des espèces et donc le potentiel d'équilibre. Les conditions hydrodynamiques fixent les vitesses de réactions en contrôlant le transport de matière par l'établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée couche de Nernst, ce qui explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion en laboratoire [9].

### ❖ La salinité :

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées, leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu et d'autre part, la salinité a une influence sur la conductivité du milieu aqueux [7].

## I.4. Différents modes de la corrosion :

Les modes d'agressivité des matériaux métalliques sont regroupés en :

### I.4.1. Corrosion chimique :

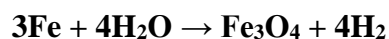
La corrosion chimique est due à une réaction chimique hétérogène entre le métal (phase solide) et son environnement en phase liquide ou gazeuse [10].

Selon La réaction :



### I.4.2. Corrosion électrochimique :

La corrosion correspond au passage des atomes métalliques sous forme d'ions en solution (dissolution métallique); le cation dissous peut alors se présenter sous différentes formes: hydratée, hydrolysée ou bien encore il forme des liaisons plus complexes [11]:



Ces réactions sont constituées de deux demi réactions respectivement dites : réaction anodique (réaction d'oxydation) et réaction cathodique (réaction de réduction).

- Réaction anodique :  $\mathbf{Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-}$

- Réaction cathodique :  $\mathbf{H_2O + 1/2O_2 + 2e^- \rightarrow 2OH^-}$

### I.4.3. Corrosion biologique (bio-corrosion):

Dans le domaine pétrolier, il peut survenir de la corrosion bactérienne induite par les bactéries sulfurogènes en milieu anaérobie. Ces bactéries transforment les sulfates en hydrogène sulfuré qui se combine avec les sels ferreux pour donner un sulfure de fer. 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 [12].

### I.5. Les formes de corrosion:

Les mécanismes mis en jeu dans le processus de corrosion sont très divers ; ce qui conduit aux différents types et formes de corrosion. En général, ces formes se répartissent en deux grandes familles : la corrosion généralisée et la corrosion localisée (figure N°1) [13].

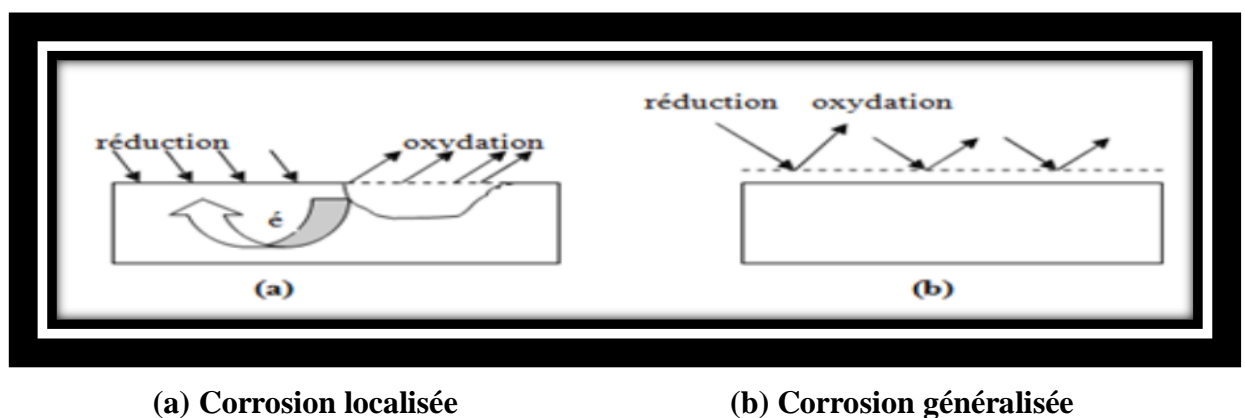


Figure N°I-1: Le forme de corrosion

### I.5.1. Corrosion uniforme (généralisée):

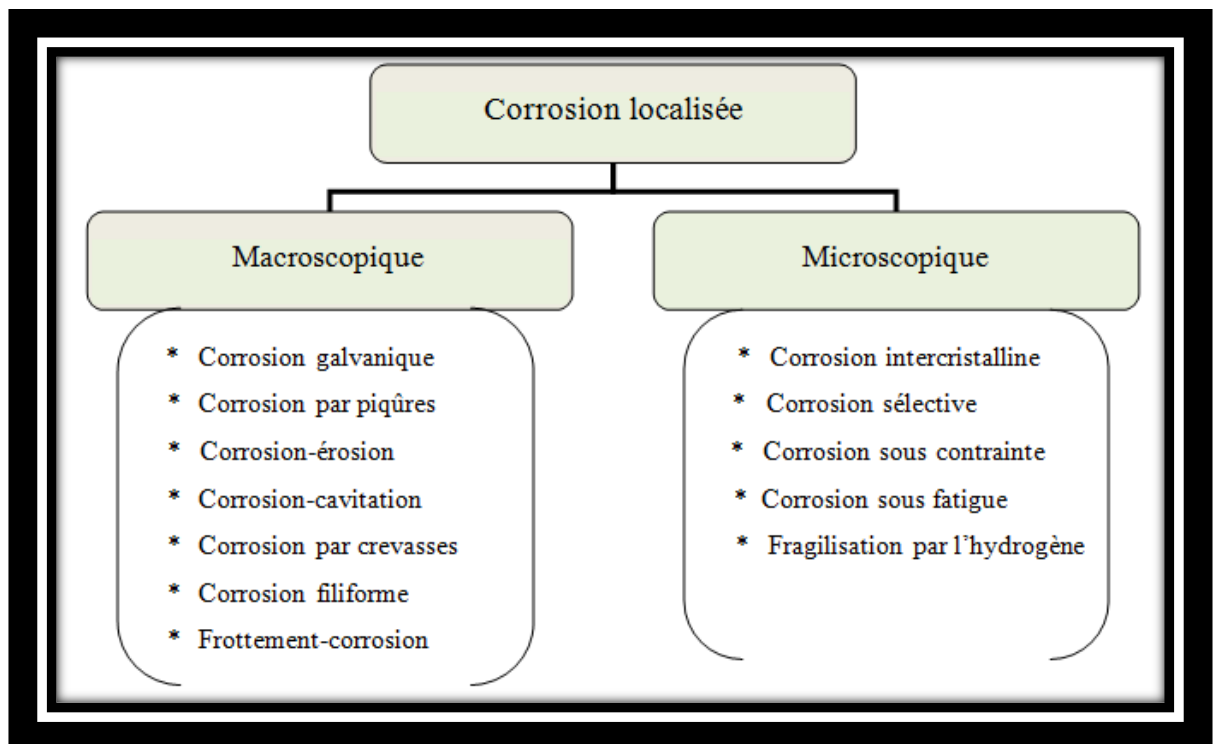
La corrosion généralisée concerne la totalité de la surface de l'objet exposé à l'environnement agressif. Elle peut être uniforme (sans distinction de sites anodiques et cathodiques) ou bien lorsque les deux parties d'un même métal ne sont plus au même potentiel à cause d'une hétérogénéité ou d'un âge différent. Ce n'est pas la forme la plus dangereuse, car la durée de vie du matériau et son remplacement peuvent être programmés (figure N°2) [13].



**Figure N°1-2: Corrosion généralisée**

### I.5.2. Corrosion localisée :

Elle se manifeste lorsque le site anodique se limite à une petite surface, voire un point. Plusieurs sortes peuvent être dénombrées dans cette figure (figure N°3) [14,15]:



**Figure N°1-3: Les différentes formes de la corrosion localisée.**

#### I.5.2.1. La corrosion avec érosion :

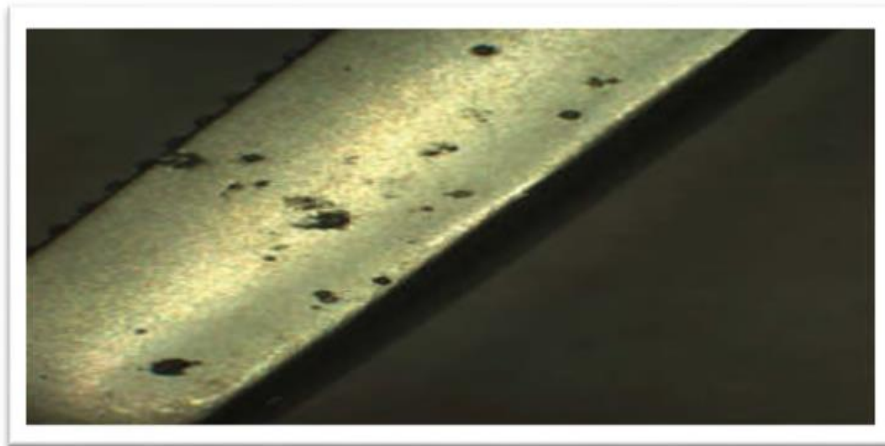
Peut se produire lorsqu'une couche de produits de corrosion adhérente et continue à la surface du métal est détruite localement par abrasion consécutive au mouvement du liquide lui-même ou bien à celui des particules solides qu'il contient. On observe alors une accélération de la corrosion. Ces divers types de corrosion interviennent rarement indépendamment les uns des autres ce qui a pour effet de rendre plus complexe l'interprétation des phénomènes de corrosion (figure N°4) [16].



**Figure N°I-4: Corrosion érosion /abrasion/cavitation**

### **I.5.2.2.La corrosion par piqûre:**

La corrosion par piqûres désigne une attaque locale d'une surface passive, elle nécessite la présence d'anions agressifs tels que Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, et I<sup>-</sup>, et d'un oxydant. Elle se manifeste par la formation des petites cavités (piqûres), alors que la surface passive reste intacte. Le nombre et la forme de piqûres de corrosion varient selon les conditions expérimentales (figure N°5) [14, 15].



**Figure N°I-5: corrosion par piqure**

### **I.5.2.3.La corrosion par crevasse :**

La corrosion par crevasse ou corrosion caverneuse est due, au moins au départ, à la formation d'une cellule d'aération différentielle. Elle se caractérise par une attaque intense, qui varie depuis la corrosion presque uniforme à l'attaque par piqûres (figure N°6) [14, 15].



**Figure N°I-6: Corrosion cavernuse d'un acier allié sous un joint**

#### **I.5.2.4. La corrosion galvanique :**

Dans un assemblage de deux métaux différents, plongés dans un milieu aqueux, l'un va se dissoudre (métal actif) tandis que l'autre sera le siège d'une réaction d'oxydo-réduction du milieu gazeux, mais, lui-même ne sera pas corrodé (métal noble) ; il y aura formation d'une pile dont le métal le plus noble est la cathode et le plus actif est l'anode. Pour chaque solution, il est possible d'établir une "série galvanique" classement des différents métaux et alliages en fonction de leur potentiel de corrosion mesurée) [14, 15].

#### **I.5.2.5. La corrosion sélective:**

Dans les structures multiphasées, ce même type de corrosion galvanique, peut dissoudre sélectivement l'une des phases. La corrosion feuilletante est une forme de corrosion sélective qui se propage suivant une multitude de plans parallèles à la direction du laminage ou du filage (figure N°7) [14, 15].



**Figure N°I-7: Coupe métallographique Montrant  
une corrosion sélective d'un laiton**



**I.5.2.6. Fragilisation par l'hydrogène:**

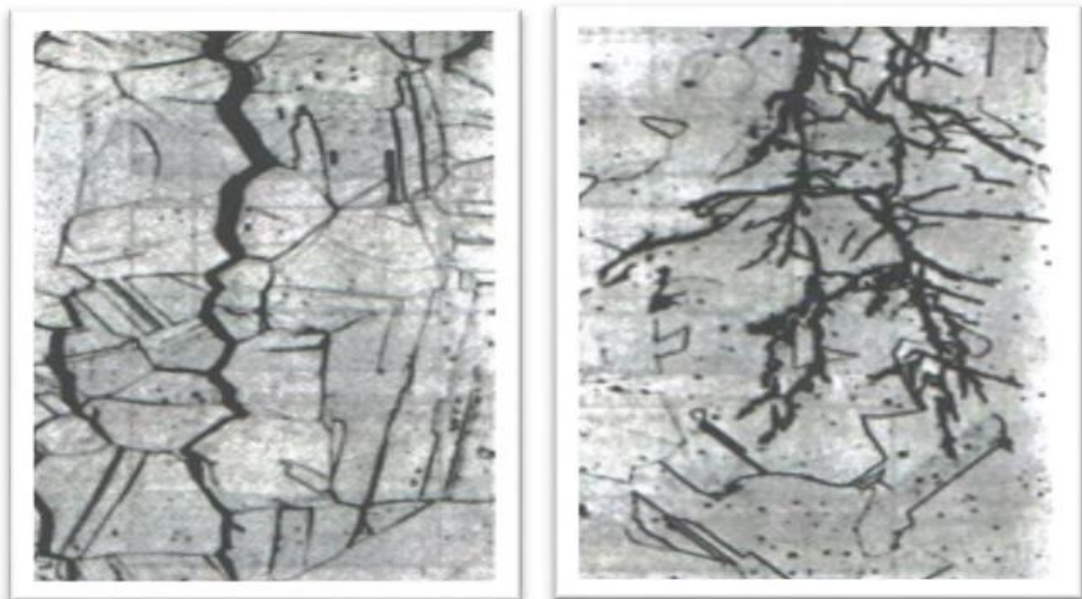
L'hydrogène peut pénétrer dans le métal quand il est produit à l'interface métal-film d'oxyde lors d'une réduction liée à la corrosion. En fond de fissure, le métal est nu. Il réagit avec l'eau et libère de l'hydrogène naissant qui se concentre aux joints des grains et facilite une décohésion inter cristalline [14,15].

**I.5.2.7. La corrosion sous contrainte :**

Est le résultat de l'action simultanée d'un milieu corrosif et d'une contrainte mécanique. Ce type de corrosion se définit comme un processus de développement de fissures, pouvant aller jusqu'à la rupture complète de la pièce sous l'action combinée d'une tension mécanique et d'un milieu corrosif. Ce sont les contraintes de tension, qui sont dangereuses ; les contraintes de compression exerçant au contraire une action protectrice. Les pertes en poids sont généralement très faibles et sans commune mesure avec l'ampleur des dégâts [14, 15].

**I.5.2.8. La corrosion inter granulaire:**

La corrosion inter granulaire est un mode de corrosion structurale qui se propage dans le métal en attaquant soit les joints de grains, soit les zones adjacentes aux joints de grains. Ce mode de corrosion résulte de la présence, aux joints de grains, d'une phase continue et anodique par rapport au cœur du grain (figure N°8) [14, 15].

**A. Corrosion inter granulaire****B. Corrosion Trans granulaire****Figure N°I-8: corrosion sous contrainte**

### I.5.2.9. Corrosion filiforme:

Ce type est souvent associé à la présence d'un revêtement protecteur semi perméable à l'eau et à l'oxygène (peinture, vernis...). L'attaque se manifeste par des filaments émis dans tout les sens à partir d'un défaut. L'eau et l'oxygène sont les principales causes à l'origine de cette dégradation [13].

## I.6. Moyens de protection contre la corrosion :

### I.6.1. Protection par revêtements :

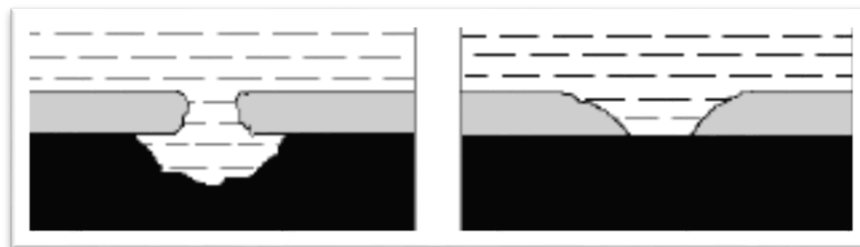
#### I.6.1.1. Protection par revêtements métalliques :

Parmi les différentes méthodes utilisées pour lutter contre la corrosion, la protection par revêtements métalliques. Selon leur comportement à la corrosion par rapport au substrat, on distingue deux types de revêtements métalliques :

- ❖ Ceux plus nobles que le substrat.
- ❖ Ceux moins nobles que le substrat.

Le chrome, le nickel ou le cuivre forment des revêtements plus nobles qu'un substrat en acier, contrairement au zinc, au cadmium ou l'aluminium. Dans les deux cas, la couche forme une barrière entre le métal de base et le milieu corrosif. Par contre, la différence se remarque à partir des pores ou des défauts dans la couche de corrosion. Un revêtement plus noble corrode localement le substrat qui joue le rôle d'anode. Les revêtements plus nobles que le substrat ne doivent donc contenir aucun défaut.

En revanche, lorsque le dépôt est moins noble que le substrat, le phénomène s'inverse. Le dépôt joue le rôle de l'anode et se détériore, alors que le substrat "cathode", reste protégé. En plus, il faut noter que la durée de vie du revêtement est proportionnelle à son épaisseur [14].



**Figure N°I-9: Corrosion en présence de revêtements métalliques plus nobles (a) et moins nobles (b) que le substrat.**

Différentes techniques servent à fabriquer des revêtements métalliques :

- L'électrodéposition (galvanoplastie) ;
- Immersion dans un métal liquide (galvanisation) ;
- La déposition chimique ;
- La déposition par projection au pistolet ;
- La déposition par phase gazeuse (PVD, CVD).

#### **I.6.1.2. Protection par revêtements organiques :**

Les revêtements organiques forment une barrière plus ou moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu, et on les classe en trois familles [17] :

- ❖ Revêtements en bitume ;
- ❖ Revêtements polymériques
- ❖ Peintures et vernis

#### **I.6.1.3. Revêtements inorganiques non métalliques :**

Les revêtements inorganiques non métalliques sont de deux types :

- a) Les couches de conversion
- b) Les couches étrangères au substrat [17].

#### **I.6.2. Protection cathodique :**

La protection cathodique doit fonctionner pendant la durée de vie de l'ouvrage et maintenir la totalité de la surface exposée à l'électrolyte au-delà d'un seuil d'immunité dépendant de la nature du métal. Par ailleurs le niveau de potentiel doit demeurer en deçà d'une limite pour éviter une dégradation des propriétés mécaniques (fragilisation par l'hydrogène d'un acier à haute résistance) ou du revêtement (décollement/alcalinisation).

L'analyse préalable des paramètres de l'électrolyte et de l'ouvrage est essentielle pour sa conception. La sélection entre systèmes par anodes galvaniques et courant imposé s'opère à partir de critères technico-économiques :

- Techniques: besoins en courant, durée de vie, nature et conductivité de l'électrolyte ; types et configuration de l'ouvrage, présence d'énergie basse tension et d'influence continue externe.
- Économiques: investissement (équipements et travaux), coût d'exploitation (énergie ; surveillance, entretien, renouvellement).

L'absence d'énergie électrique basse tension (ouvrages en mer, dans une zone peu habitée ou désertique) conduit naturellement à envisager un système de protection cathodique

par anodes galvaniques. Ces dernières, en alliage plus électronégatif que le métal de l'ouvrage, sont connectées à celui-ci pour constituer une pile naturelle de faible tension dont la capacité en courant dépend de l'alliage et de leur poids. Cependant il ne suffit pas que la masse anodique installée corresponde à la capacité voulue, il faut également que l'intensité débitée, liée aux dimensions et à la résistivité, réponde aux besoins en courant de l'ouvrage.

L'utilisation économique d'un tel système se limite généralement à une faible surface, à un électrolyte très conducteur (eau de mer) ou à une protection provisoire de quelques mois.

Dans les autres cas, un système par courant imposé est plus adapté bien qu'il nécessite une source d'énergie, alimentation électrique (réseau basse tension disponible dans la majorité des cas) ou autonome (panneaux solaires + batteries, groupes diesel, thermo-générateurs à gaz).

L'ouvrage est alors connecté au pôle négatif du circuit continu du redresseur, une masse anodique étant reliée au pôle positif.

La comparaison financière entre les deux systèmes, souvent limitée au seul investissement initial, révèle d'une part un coût faible par rapport à celui de l'ouvrage et d'autre part des écarts significatifs [17].

### **I.6.3. Protection anodique :**

Certain métal tel que le fer et les aciers inoxydables peuvent aussi être protégé efficacement en les plaçant en anodes et en augmentant leur potentiel dans le domaine passif de la courbe de polarisation anodique.

Le potentiel est maintenu automatiquement, à l'aide d'un appareil électronique appelé potentiostat. L'application industrielle de la protection anodique et l'emploi de potentiostat à cette fin ont été suggérés pour la première fois par Edeleanu[18].

La protection anodique a trouvé une application dans la protection des réservoirs contenant en particulier de l'acide sulfurique, mais la méthode est applicable à d'autres acides, par exemple l'acide phosphorique et aux alcalises et certaines solutions salines. Puisque la passivité du fer et des aciers inoxydables est détruite par les ions halogènes, la protection de ces métaux n'est pas adaptable à l'acide chlorhydrique ou aux solutions chlorées et si Cl devait contaminer l'électrolyte, le danger de formation des piqûres deviendrait important même si d'un autre côté ces métaux pouvaient être rendus passifs.

La méthode est applicable seulement aux métaux et alliages qui deviennent rapidement passifs quand ils sont polarisés canoniquement sous de faibles densités de courant. Il est typique de constater que la vitesse de corrosion sous protection anodique, bien que faible, n'ai jamais réduite à zéro, tandis que pour l'acier protégé cathodiquement la vitesse peut être nulle.

On a signalé pour la protection anodique que le pouvoir couvrant dépasse de très loin celui que l'on obtient en protection cathodique. La cause a été attribuée à la résistance élevée du film passif, mais ceci est probablement incorrect car des mesures ont montré que de telles résistances sont faibles [18].

### I.7. Généralité sur les aciers:

L'acier est un alliage métallique constitué principalement de fer et de carbone (dans des proportions comprises entre 0,02 % et 2 % en masse pour le carbone).

C'est essentiellement la teneur en carbone qui confère à l'alliage les propriétés du métal qu'on appelle « acier ». Il existe d'autres métaux à base de fer qui ne sont pas des aciers comme les fontes et les ferroalliages par exemple.

**X70:** grade de l'acier au carbone manganèse utilisé pour le transport des hydrocarbures sous une pression de service de 70 bars.

#### I.7.1. Fabrication de l'acier:

L'acier s'élabore actuellement de deux manières :

- ❖ Dans un haut fourneau, à partir du minerai de fer et de coke avec réduction du carbone dans un convertisseur .
- ❖ Dans un four électrique, à partir d'acier de récupération. On parle d'acier de recyclage ou d'acier électrique [19].

#### I.7.2. Propriétés mécanique :

**Tableau N°I-2: Caractéristiques mécanique de l'X70 selon l'API5L**

Caractéristiques API5L	EPAISSEUR (mm)	Re (MPa)	Rm (MPa)	A(%)	Re/Rm
X70	5-25	485-605	570-605	≥ 18	0.9

Avec :

- **Re**: la limite d'élasticité.
- **Rm** : la résistance à la traction.
- **A%** : le pourcentage d'allongement après rupture.

### I.8. Les méthodes d'évaluation de la corrosion :

Il existe plusieurs méthodes d'étude d'évaluation de la corrosion et voici que :

1- Méthode gravimétrique (perte de masse)

2- Méthodes électrochimiques

- polarisation
- La spectroscopie d'impédance électrochimique

#### I.8.1. Méthode gravimétrique(perte de masse):

Cette méthode présente l'avantage d'être une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important ,mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion .Son principe repose sur la mesure de la perte de poids  $\Delta m$  subie par un échantillon de surface  $S$ , pendant le temps  $t$  d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante et à mesurer la différence de masse des échantillons avant et après chaque essai [20].

La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante :

$$V = \Delta m / S.t \text{ ((g/cm}^2\text{.min}^{-1}\text{))}$$

$\Delta m$  : La perte de masse en g.

$S$ : La surface exposée en cm<sup>2</sup>

$t$  : Le temps d'exposition dans la solution en minute.

$V_{corr}$  exprimée en (g.cm<sup>-2</sup>.min<sup>-1</sup>).

L'efficacité inhibitrice (**R%**) des composés étudiés est calculée en utilisant la relation suivante:

$$R(\%) = \frac{(V_{corr} - V_{corr}(inh))}{V_{corr}} \times 100$$

$V_{corr}$  et  $V_{corr}(inh)$  représentent respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur.

**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 possibles pour un métal.

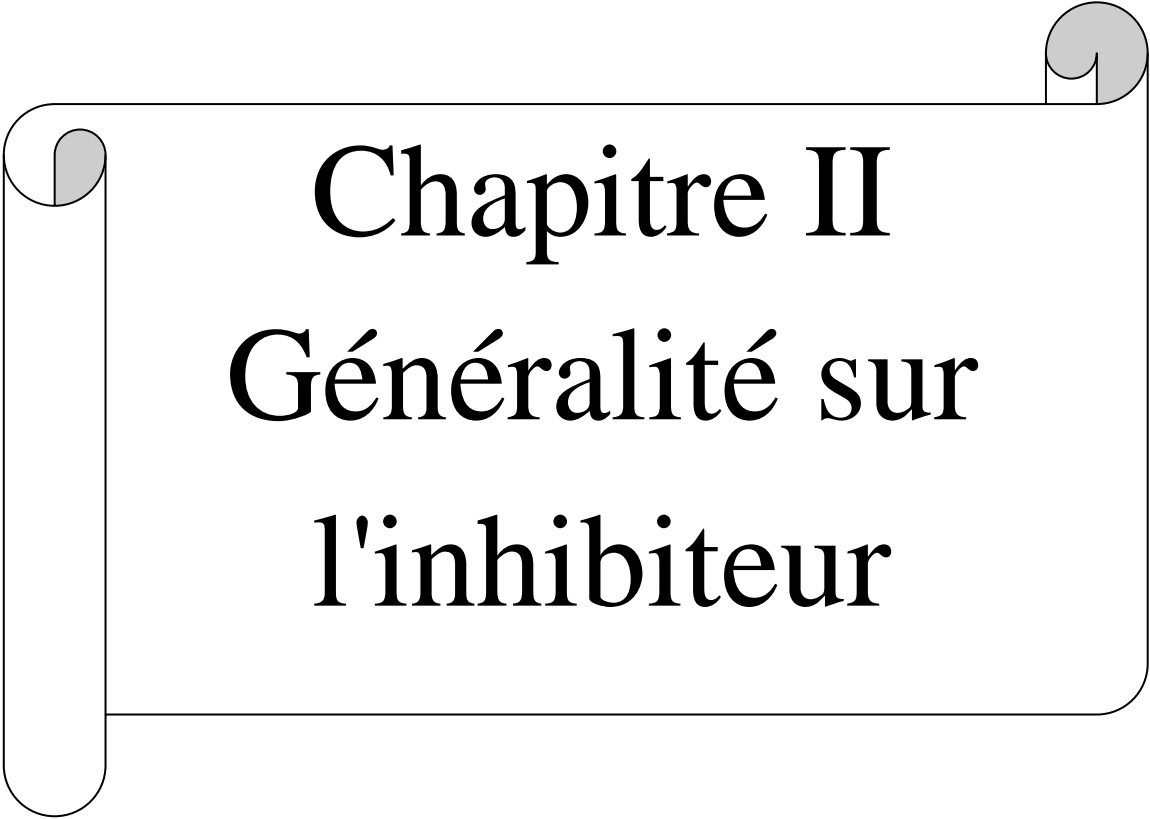
La tenue à la corrosion d'un métal ou d'un alliage dépend de nombreux facteurs inhérents au métal lui-même, au milieu dans lequel il est placé et aux conditions d'emploi.

**References bibliographies**

- [1] Oulabbas,A.Nouvelles voies d'inhibition de la corrosion des aciers plus respectueuses de l'environnement.mémoire de magister.Université Mohamed Chérif Messaadia-Souk-Ahras.2012.p4.
- [2]El bakouri,H. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide ortho phosphorique par un antibiotique organique. Mémoire pour du DESA. UniversitéMohammed 1 – Oujda.2010.p50.
- [3] Bardal, E. corrosion and protection; Springer (2004) p5.
- [4] Normad,B ;Balland, B. prévention et lutte contre la corrosion une approche scientifique ettechnique ; presses polytechniques. (2004). p2.
- [5] Benard, J ;Michel,A.Métallurgie Générale, Ed. Masson, Paris, (1991).
- [6] khoukhi, F . Etude de l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux Multiphasiques (eau, huile et gaz). Boumerdes . Thèse de Doctorat. Université M'hamedBougara – Boumerdes, , 2008, p2.
- [7] Boumersbach, P;Dumont ,C; Millet, j. electrochemical characterization of a corrosion inhibitor: influence of temperature on the inhibition mechanism. 207<sup>th</sup>meeting ofthe electrochemical society,15-20 mai 2005, Quebec City (Canada).
- [8] Kane, R.D; Srinivasan, S. experience survey on corrosion monitoring and mitigation techniques for sweet well production. CLI International,INC, HOUSTON, TX,1996.<http://www.corrosionsource.com/InterCorr/96.18:42.22vév2019>.
- [9] Olav gartland ,P. Choosing the right positions for corrosion monitoring on oil and Gaspipelins ,Corr Ocean USA, Paper n<sup>o</sup>83,Nace,Houston,1998,p83.
- [10] Dr.Bensabra, H.Cours de Corrosion et Protection des Métaux ; Université de JIJEL 2016.p21.
- [11] Crabtree et al.1999, The Compatibility of oilfield waters, Ch12, p367.
- [12] Robert ,D; Richard, Drilling practice, Ch 3, p 75.
- [13] Ben Mouhoub, C. Elaboration électrochimique de matériaux composites à base de films de Poly pyrrole et de nanoparticules d'Oxyde de Cérium (PPy/CeO<sub>2</sub>) Application à la protection du Fer contre la corrosion . thèse de doctorat .université de Tizi-Ouzou, (2015).p21.
- [14] Mehibel,R. Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux type d'alliages d'aluminium . Mémoire de magistère . Université de Skikda (2008).p65.



- [15] Aliouali,A. étude du comportement de la corrosion de l'aluminium dans différents Milieux , université de batna2, (2017).p55.
- [16] Daufin,G ;Talbotn J. Etude de quelques problèmes de corrosion dans l'industrie Laitière . Première partie. Généralités sur la corrosion des métaux et alliages. INRA Editions 51 ,(1971).p507.
- [17] Belloufi ,A. Comportement à la Corrosion d'un Acier Doux, dans un Milieu à Différents pH, en Présence de  $ZnCl_2$ . Mémoire magister . université Hadj Lakhdar de Batna, p15-17.
- [18] Landolt, D. Corrosion et Chimie de Surface des Métaux , Presses polytechniques et Universitaires Romandes. Lausanne, 1993.
- [19] JeanP. B;Jean.M..Des matériaux.livre.2000.p50.
- [20] Hamani, H.Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles Molécules bases de Schiff . thèse de doctorat.Université Ferhat Abbas Sétif, 2015. p34.



Chapitre II  
Généralité sur  
l'inhibiteur

**II .1. Introduction :**

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface etc.) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteur de corrosion).

**II.2. Historique:**

Tout comme pour bien d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine exacte de l'inhibition considérée comme une technologie à part. Néanmoins, il y a 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'avère 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 papiers traitant de l'inhibition. Dans un article de 1948, Waldrip se référait à un rapport datant de 1943 au sujet de sa discussion concernant la protection contre la corrosion des puits de pétrole [1]. De nombreux articles concernant l'inhibition ont été rédigés durant la période couvrant 1945 à 1954: ceux-ci traitant entre autres de l'inhibition dans les domaines de l'aviation, des chaudières, des circuits de refroidissement, des moteurs diesel, des sels de déneigement, des raffineries de pétrole, des pétroliers.... Les articles publiés durant cette période témoignent d'un grand développement technologique en matière d'inhibition. Durant les quarante dernières années, un nombre croissant de résumés, d'articles et autres ouvrages évoquant ce sujet a été recensé: au total, en 1970, 647 articles traitant de l'inhibition sont dénombrés [2].

**II.3. Définition d'inhibiteur :**

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte originale contre la corrosion des métaux et des alliages. L'originalité vient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif.

Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur de corrosion est une « substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité ; celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif [3].

**II.4. Propriétés:**

Partant de cette définition, un inhibiteur de corrosion doit donc vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales :

- abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier ;
- être stable en présence d'autres constituants ;
- être stable dans le domaine de températures utilisé
- être efficace à faible concentration ;
- être efficace dans les conditions d'utilisation ;
- peu onéreux par rapport aux économies qu'il permet de réaliser ;
- être compatible avec les normes en vigueur de non-toxicité et de protection de l'environnement.

Il faut noter que la non-toxicité est le point faible des molécules inhibitrices actuellement utilisées. En effet, un certain nombre d'entre elles sont sur le point d'être interdites et c'est pour cela que les recherches tendent à proposer des molécules moins dangereuses pour l'environnement [4].

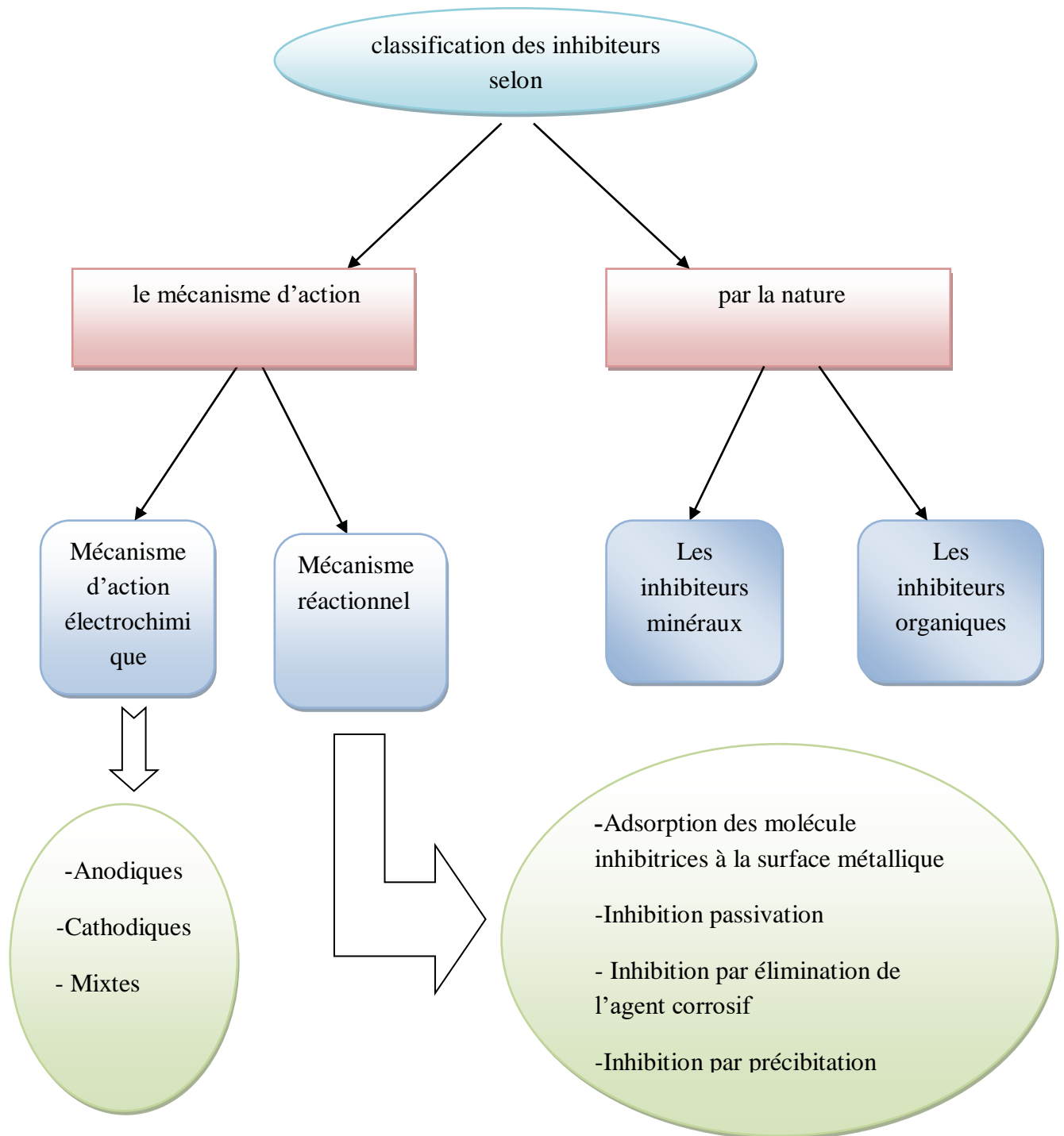
### **II.5. Conditions d'utilisation:**

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être utilisés comme unique moyen de protection :

- Soit comme protection permanente ; l'inhibiteur permet alors l'utilisation de matériaux métalliques dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion tel que :
  - Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.) ;
  - L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport ; à tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations
- Soit comme protection temporaire pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion, 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) Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection tel que : protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, ou dans l'industrie des peintures additionné à un revêtement de surface (peinture, graisse, huile, etc.) sur des métaux assurant leur protection anticorrosion[5].

**II.6. Les classes d'inhibiteurs:**

Il existe plusieurs possibilités de classement des inhibiteurs :



**Figure N°II-1 : Organigramme de classement des inhibiteurs de la corrosion**

Des classements simples peuvent être proposés :

- Soit à partir de la nature des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux) ;
- Soit à partir de leur mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques , anodiques ou mixtes);
- Soit à partir de leurs mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption à la surface du métal et/ou formation d'un film protecteur).
- Soit à partir du domaine d'application [6].

## **II.6.1. Nature des inhibiteurs :**

### **II.6.1.1. Les inhibiteurs organiques :**

Les inhibiteurs organiques représentent un groupe très important d'inhibiteurs de corrosion. La plupart des ces inhibiteurs ont dans leur structure principalement des atomes d'azote, de soufre ou d'oxygène. Les inhibiteurs qui contiennent du soufre sont plus efficaces que ceux qui contiennent l'azote, parce que le soufre est un meilleur donneur d'électrons que l'azote. La principale caractéristique de ces inhibiteurs est leur efficacité élevée, même à faible concentration. L'effet inhibiteur augmente souvent avec le poids moléculaire l'inhibiteur. L'utilisation d'inhibiteurs organiques est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement.

Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont les radicaux amines (-NH<sub>2</sub>), mercapto (-SH), hydroxyle (-OH), carboxyle (-COOH).

Les inhibiteurs organiques les plus utilisés sont des sous-produits de l'industrie pétrolière qui sont moins onéreux [7].

### **II.6.1.2. Les inhibiteurs inorganiques (minéraux):**

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieu alcalins et presque jamais en milieu acide. Les molécules minérales se dissocient en solution et les anions et cations assurent en fait l'inhibition. Les chromates, les molybdates, les silicates, les phosphates sont les plus inhibiteurs minéraux. Maintenant, l'emploi de la plupart des ces produits est réglementé car ils créent des problèmes pour l'environnement [8].

## **II.6.2. Mécanisme d'action:**

Il n'existe pas de 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) [9].

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 de 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. Le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut être considéré sous deux aspects :
  - Un aspect mécanistique (intervention dans les processus fondamentaux de la corrosion).
  - Un aspect morphologique (intervention de la molécule de l'inhibiteur de corrosion dans la structure interfaciale). Il est clair que le mécanisme d'action va se différencier fortement en fonction du pH des milieux [9].

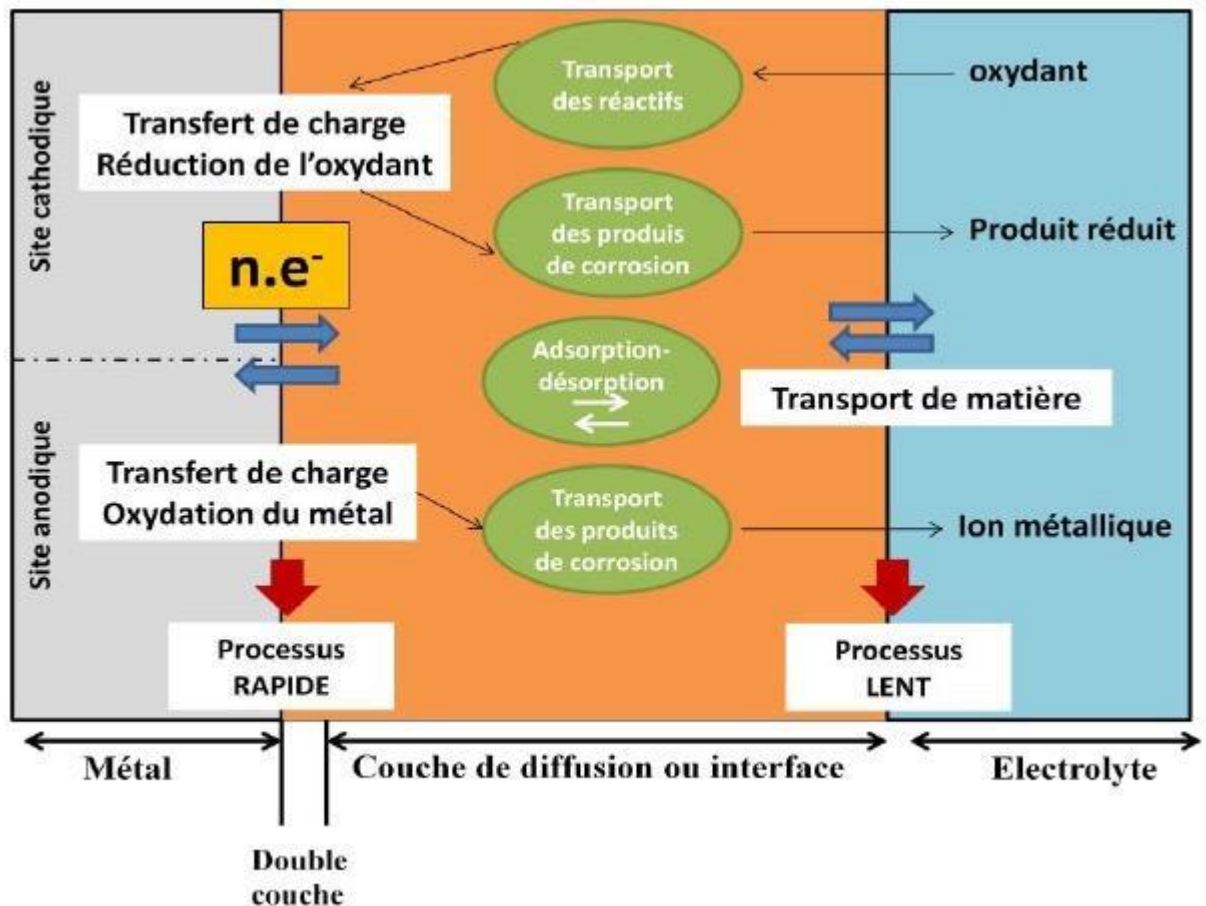
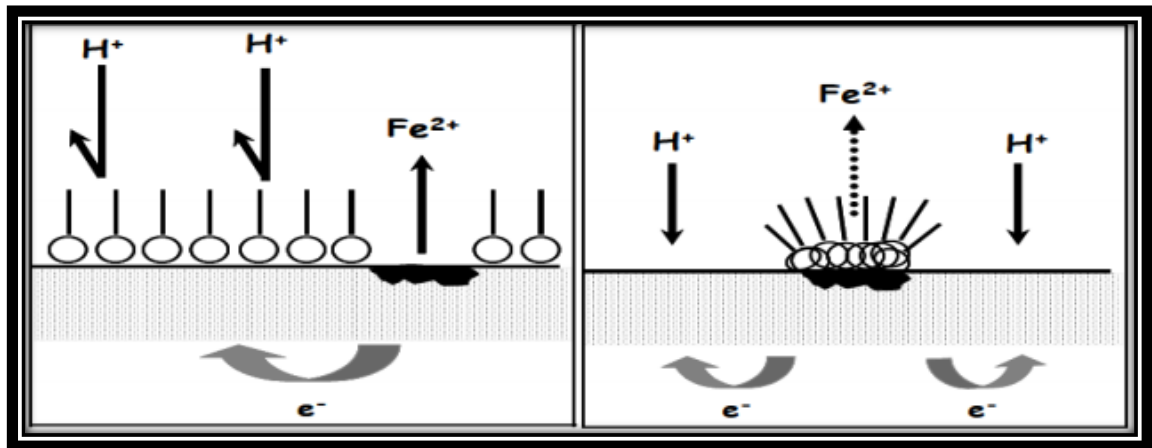


Figure N°II-2 : Les différents processus se déroulant à l'interface lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide

Il n'existe pas de mode d'action unique des inhibiteurs de corrosion. Un même composé aura d'ailleurs souvent un mécanisme d'action qui sera fonction du système de corrosion (métal+solution) en présence duquel il se trouvera. Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique. On peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes. L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton  $H^+$  en milieu acide); ces mécanismes sont présentés dans la figure (N°3)[10].





a-Blocage des sites cathodique

b-Blocage des sites anodique

Figure N°II-3: Formation des couches barrières en milieu acide [11].

### II.6.2.1.1. Les inhibiteurs anodiques:

Les inhibiteurs anodiques diminuent la densité de courant de dissolution du métal et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif. Ce type d'inhibiteurs doit être utilisé en quantité suffisante car dans le cas contraire, ils peuvent accentuer la corrosion des zones non protégées [12].

### II.6.2.1.2. Les inhibiteurs cathodiques:

Les inhibiteurs cathodiques, en revanche, diminuent la densité de courant de réduction du solvant et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Du fait de leur mode d'action, les inhibiteurs cathodiques sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques car ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée [12].

### II.6.2.1.3. Les Inhibiteurs mixtes :

Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion. Ils ont à la fois les propriétés des inhibiteurs anodiques et cathodiques [13].

## II.6.3. Mécanisme réactionnel:

### II.6.3.1. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique:

La corrosion peut être ralentie suite à l'adsorption d'un inhibiteur à la surface du métal. Les inhibiteurs agissant par adsorption sont en général les inhibiteurs organiques. Ils empêchent l'action du milieu agressif en se fixant sur la surface du métal. Leur fixation se fait principalement par la fonction active de l'inhibiteur, cependant, les parties polaires peuvent

être également adsorbées . Entre l'espèce adsorbée et la surface métallique existent deux types de liaisons:

Liaison électrostatique et liaison chimique, donc deux types distincts d'adsorption: la physisorption et la chimisorption.

Entre l'espèce adsorbée et la surface métallique existent deux types de liaisons:

Liaison électrostatique et liaison chimique, donc deux types distincts d'adsorption: la physisorption et la chimisorption.

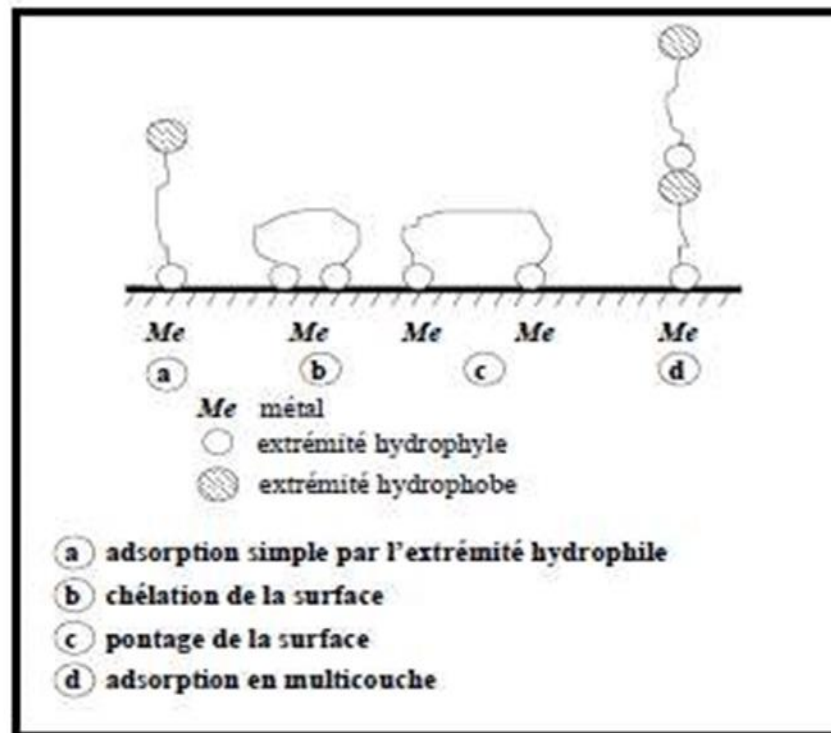
#### **II.6.3.1.1. La physisorption :**

Appelée adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées ; trois types de forces sont à distinguer : Les forces de dispersion (Van der waals, London) toujours présentes, Les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique, Les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou amine .

#### **II.6.3.1.2. La chimisorption:**

Consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car basées sur des énergies de liaison plus importantes. Les électrons proviennent en grande majorité des doublés non appariés des molécules inhibitrices tels que O, N, S, P, etc. (tous ces atomes se distinguant des autres par leur grande électronégativité). L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées, et présente souvent un mécanisme irréversible [11].

Le degré d'inhibition dépend de l'équilibre entre les espèces dissoutes et celles adsorbées. Un tel équilibre est exprimé par une des isothermes d'adsorption.



**Figure N°II-4: Représentation schématique des modes d'adsorption des molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.**

### II.6.3.2. 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 varient le pH près de la surface métallique [14].

### II.6.3.3. 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'oxygène à la surface et, en plus, ils bloquent partiellement la dissolution anodique [14].

### II.6.3.4. 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 ou d'hydrazine ajoutée à l'eau, préalablement dégazée et désionisée supprime les dernières traces d'oxygène et élimine ainsi la corrosion [15].

## II.7. Isothermes d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption sont très importantes dans la détermination du mécanisme des réactions organo-électrochimiques. Les plus connus sont les isothermes de: Langmuir, Frumkin, Hill de Boer, Parsons, Temkin, Flory –Huggins et Dhar –Flory Huggins et Bockris – Swinkels [16].

Parmi Les isothermes les plus rencontrées dans l'inhibition acide par les composés organiques on a:

### II.7.1. Isotherme de Langmuir:

Ce modèle néglige tout type d'interactions entre les espèces, et considère une adsorption par blocage géométrique des sites [16]. L'équation de l'isotherme est de la forme :

$$C/\theta = C + \frac{1}{K}$$

Les hypothèses de ce modèle sont les suivantes [17]:

- ✓ Absence d'interaction entre les espèces adsorbées à la surface de l'électrode
- ✓ Equivalence des sites d'adsorption (surface homogène).
- ✓ Chaque site donne lieu à l'adsorption d'une molécule d'adsorbat
- ✓ Les sites d'adsorption sont en nombre bien défini par unité de surface
- ✓ Le nombre des molécules qui arrivent à la surface est égal au nombre de molécules qui quittent la surface (adsorption réversible).
- ✓

### II.7.2. Isotherme de Temkin:

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

$$\ln(-2a\theta) = \ln K + \ln C_i$$

Où  $a$  est une constante d'interaction entre particules adsorbées,  $K$  désigne le coefficient d'adsorption et  $C_i$  la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte [18].

### II.7.3. Isotherme de Frumkin:

L'isotherme de Frumkin est représentée après réarrangement par l'expression suivante [19] :

$$\ln[\theta/C(\theta - 1)] = \ln K + 2a\theta$$

Le paramètre  $a$  possède les dimensions suivantes : J/mol par mol/ cm<sup>3</sup>, 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  $a \rightarrow 0$ , l'isotherme de Frumkin se rapproche de l'isotherme de Langmuir.

### **II.8. Les inhibiteurs spécifiques aux métaux ferreux:**

D'une manière générale, pour chaque matériau, il existe une famille d'inhibiteurs propice à une protection satisfaisante face à la corrosion. Par exemple, pour le cuivre, les dérivés azotés sont très souvent utilisés comme inhibiteurs de corrosion et présentent une remarquable efficacité dans certaines conditions [20]. La très grande variété des produits, des milieux étudiés (acides, neutres ou alcalins, aérés ou désaérés) et des modes opératoires rend difficile la systématisation des inhibiteurs. Toutefois, l'objet de notre travail étant l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier par des composés organiques en milieu acide chlorhydrique, une revue de la littérature nous a permis de répertorier dans le tableau 1.1 et de façon non exhaustive quelques-uns des principaux inhibiteurs de la corrosion de l'acier dans ce milieu.

#### ❖ **Exemples d'inhibiteurs utilisés pour la protection de l'acier en milieu HCl:**

##### **1-Azotés:**

- ❖ Hexaméthylènetétramine ou méthénamine [21].
- ❖ Diazoles : imidazole et ses dérivés [22].
- ❖ Thiazoles et ses dérivés tels que le benzotriazole [23,24].
- ❖ Dérivés de la quinone tels que la Quinoxaline-2,3-dione [25].

##### **2-Soufrés:**

- ❖ Thiourée et ses dérivés [26,27].
- ❖ Thiadiazole et ses dérivés [28,29].

##### **3-Oxygénés:**

- ❖ Lactones [30].
- ❖ Acides carboxyliques (succinique,  $\beta$  indolacétique,...) [31,32].

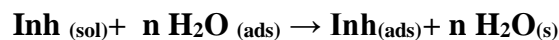
Toutes ces molécules inhibitrices contiennent des atomes tels que l'azote, le soufre ou l'oxygène qui sont susceptibles d'échanger des électrons avec le métal à protéger. Les données existantes montrent que la plupart de ces composés agissent par un mécanisme d'adsorption spontanée (essentiellement chimique) selon le modèle de Langmuir. Ces inhibiteurs permettent de surcroît d'obtenir de bons rendements en termes d'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide.

## II.9. Inhibiteurs de la corrosion en milieu acide:

Les milieux acides sont fréquemment utilisés industriellement. Le choix d'un inhibiteur ou d'une formulation inhibitrice dans ces conditions dépendra du système de corrosion mis en jeu, en particulier de la nature de l'acide, de la température, de la présence des substances organiques ou inorganiques dissoutes, etc.

Trois classes de composés sont essentiellement utilisées dans le cas de l'inhibition en milieu acide : les molécules à centre actif azoté dites composés azotés (en particulier les amines), les molécules à centre actif soufré dites composés soufrés et les alcools acétyléniques.

Dans les solutions aqueuses, en raison de leur caractère polaire, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface du métal. Les inhibiteurs organiques doivent donc déplacer les molécules d'eau adsorbées avant adsorption (figure I.3). D'après Bockris [17] l'adsorption d'une substance organique inhibitrice à la surface du métal peut être décrite par la réaction suivante:



Où n est le nombre de molécules d'eau déplacées à partir de la surface pour chaque molécule organique adsorbée. Le nombre n est indépendant du recouvrement et de la charge du métal, mais dépend de l'aire géométrique de la molécule organique par rapport à celle de l'eau [33].

### II.9.1. Principaux inhibiteurs organiques utilisés en milieu acide:

Les milieux acides sont fréquemment utilisés industriellement. Le choix d'un inhibiteur ou d'une formulation inhibitrice dans ces conditions dépendra du système de corrosion mis en jeu, en particulier de la nature de l'acide, de la température, de la vitesse de circulation, de la présence de substances organiques ou inorganiques dissoutes, etc. Trois classes de composés sont essentiellement utilisées dans le cas de l'inhibition en milieu acide : les molécules à centre actif azoté dites composés azotés (en particulier les amines), les molécules à centre actif soufré dites composés soufrés et les alcools acétyléniques [34].

## II.10. Conclusion:

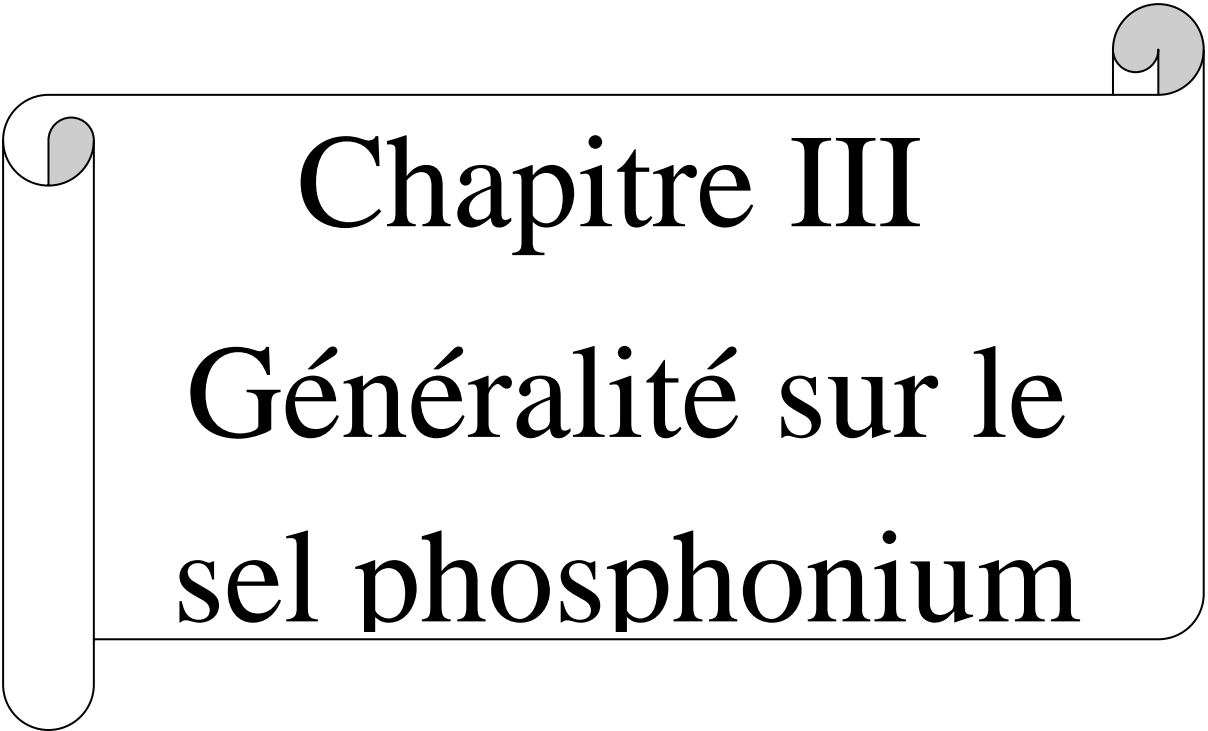
Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Ils présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse, pour peu que le ou les produits utilisés soient d'un coût modéré.

**References bibliographiques**

- [1] Waldrip H ,E .Present Day of condensate Well Corrosion. Corros.Sci .(1948) p611.
- [2] Hamner Norman,E .Scope and importance of inhibitor technology. citée dans: éd. C.C. Nathan, Houston, NACE Corrosion Inhibitors, USA: National Association of Corrosion Engineers (1973) p28-41.
- [3] Fiaud, C ;Lemaitre, N. Pébère. Mécanique et ingénierie des Matériaux. Lavoisier· Paris, Hermès Science Publications, (2002), p245.
- [4] Heniquez Gonzalez,M . Etude d'un traitement multifonctionnel vert pour la protection contre la corrosion de l'acier au carbone API 5X65 en milieu CO<sub>2</sub> .thèse de doctorat. l'Institut National Polytechnique de Toulouse 2011.p19.
- [5] Dob, O. formulation d'une solution aqueuse anti-corrosive pour le refroidissement des moteurs à combustion interne. mémoire de magistère université de skikda 2008, p28.
- [6] Landolt, D. Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, 1st Edition, AldenPress, Oxford, (1993) p489.
- [7] Vololonirina, O.M. Contribution à l'évaluation des capacités des glycérophosphates pour la maintenance dans le béton armé. Thèse de doctorat.Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions, Toulouse, 2011.
- [8] Constantin , F. Étude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement, Thèse de doctorat, Lyon2011.p28.
- [9] Fiaud ,C.Traité corrosion – Vieillissement, 1005(2006) p1-14.
- [10] Bentiss.F.Hétérocycles pentaatomiques . synthèse organique, études des propriétés inhibitrices de la corrosion et des propriétés complexantes, habilitationà diriger de recherche. Université de lille 2006.
- [11] Bommersbash,P. Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques caractérisation par technique électrochimiques .INSA Lyon, Décembre 2005,p15-24.
- [12] Mezhoud, B. synthese des inhibiteurs contre la corrosion des aciers.mémoire de magister,Université de mentouri-constantine,magister,15/3/2011,p 14.
- [13] Landolt. D. Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Presses polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, Vol. 12 (1997).
- [14]Thangadurai ,D; Natarajan, K. Transition Metal Chemistry 27.2002, p485–489,
- [15] Orlandi,M; B.Rindone, G.Molteni, P. Rummakkoc et G. Brunow Tetrahedron 57 .2001,p371.

- [16] Touhami, F., Aouniti, A. Abed, Y., Hammouti, B., Kertit, S. and Ramdani, A.  
Corrosion inhibition of armco iron in 1 M HCl media by new bipyrazolic derivatives.  
Corrosion Science 42, (2000) ,p 929-940.
- [17] Elbakouri, H. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique, thèse de doctorat, université de Maroc, (2000).p45.
- [18] Faustin,M.Etude de l'effet des alcaloides sur la corrosion de l'acier C38en milieu acide chlorhydrique 1M .2013.p22.
- [19] Sahin, M. Bilgic, S. Yılmaz, H. The inhibition effects of some cyclic nitrogen compounds on the corrosion of the steel in NaCl mediums. Applied Surface Science 195, (2002).
- [20] Assouli, B. Thèse de doctorat, INSA de Lyon, N:02ISAL0103(2002) p164.
- [21] Bayol, E. Kayakırılmaz, K. Erbil, M. Mater. Chem. Phys. 104 (2007) p 74-82.
- [22] Aljourani, J. Raeissi, K. Golozar, M.A. Corros. Sci. 51 (2009).p1836 .
- [23] Hassan H., Electrochim. Acta, 53 (2007).p1722 .
- [24] Hassan, H. Abdelghani, E. Amina, M. A. Electrochim. Acta, 52 (2007).p6359 .
- [25] Abboud, Y. Abourriche et al, A. Mater. Chem. Phys. 105 (2007).p1 .
- [26] Ebenso, E. Ekpe, U.J. Ita et al, B.I. Mater. Chem. Phys. 60 (1999).p79.
- [27] Shetty, S. D; Shetty ,P. H.V. Sudhaker Nayak, Mater. Lett. 61 (2007).p2347 .
- [28] Singh, A.K; Quraishi ,M.A. Corros. Sci. 52 (2010).p1373.
- [29] Bentiss ,F ; Lebrini, M., M. Lagrenée et al, Electrochim. Acta, 52 (2007).p686 .
- [30] Tebbji, K. ; Faska, N Tounsi, A. et al, Mater. Chem. Phys. 106 (2007).p260.
- [31] Amin ,M.A ; Abd El-Rehim, S.S. et al, Electrochim. Acta, 52 (2007).p358.
- [32] Avci ,G. Colloids Surf., A 317 (2008).p730-736.
- [33] HAMANI, H. Synthèse. caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff. Thèse doctorat université farhet abbas – setif, 2015, p13
- [34] Abdulwali, N. l'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans l'acide chlorhydrique par les composés thiazoles et benzimidazoles. thèse de doctorat. 2016. p48 .



A decorative border resembling a scroll, with a grey shaded area at the top right corner and a grey shaded area at the bottom left corner.

# Chapitre III

## Généralité sur le sel phosphonium

### III.1. Introduction:

Les phosphines sont les hydrides phosphorés ou les dérivés d'elles. La principale hydride du phosphore est la phosphine ( $\text{PH}_3$ ) (dans d'autre terme le phosphore est connecté toujours au carbone ou a l'hydrogène), un gaz incolore, **Peb:**  $87.7\text{ C}^\circ$ , **Pf :**  $-133.5\text{ C}^\circ$ , un peu soluble dans l'eau, spontanément inflammable dans l'air, et a une odeur de poisson forte. La phosphine est aussi un analogue ressemblé à l'ammoniac dans la formation des complexes avec les sels métalliques. Les phosphines d alkyl sont formées de la substitution des atomes d'hydrogène par des groupements d alkyls [1].

### III.2.les sels phosphonium :

#### III.2.1. Définition:

Un sel de phosphonium est un sel contenant l'ion phosphonium ( $\text{PR}_4^+$ ), comme l'iodure de phosphonium ( $\text{PR}_4^+\text{I}^-$ ). 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 [2] :

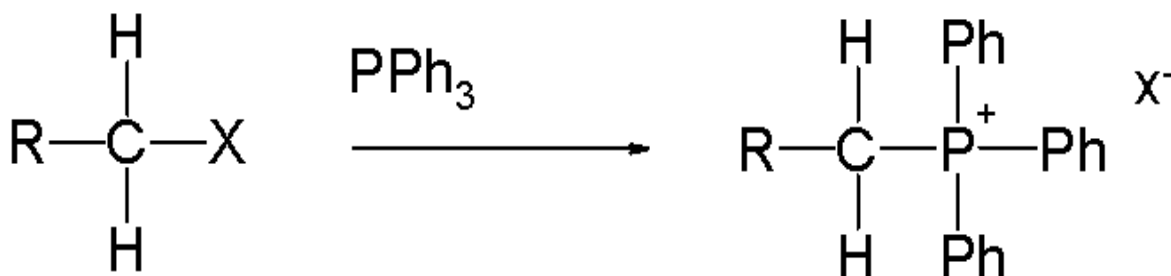


Figure N° III-1: Halogénure de phosphonium à partir de triphénylphosphine et halogénure d'alkyle (ou désigne un groupe phényle et X un atome d'halogène).

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 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 [2].

### III.2.2. Halogénures de phosphonium:

Les phosphines ( $R_3P$ ) peuvent réagir avec des di halogènes ( $X_2$ ) pour former des halogénures de phosphonium ( $R_3PX_2$ ). Le composé  $Ph_3PBr_2$  issu de la réaction entre la triphénylphosphine et le dibrome est appelé bromure debromotriphényl phosphonium ou dibromotriphénylphosphorane (à présent défini comme «phosphorane») ou simplement di bromure de triphénylphosphine. Le dibromure et le dichlorure sont disponibles dans le commerce comme réactifs pour halogénéation, comme l'halogénéation des alcools et des phénols [4].

Le dichlorure de triphénylphosphine,  $Ph_3PCl_2$ , a été rapporté comme composé ionique  $(PPh_3Cl)^+Cl^-$  dans les solutions polaires et comme espèce moléculaire avec une géométrie trigonale bipyramidale dans les solutions apolaires et à l'état solide [5].

### III.3. Triphenylphosphine:

#### III.3.1. Définition:

La triphénylphosphine ou triphénylphosphane (IUPAC), est un composé organophosphoré de formule  $P(C_6H_5)_3$  parfois abrégé en  $PPh_3$  ou  $Ph_3P$ . Il est largement utilisé dans la synthèse de composés organiques 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 [6].

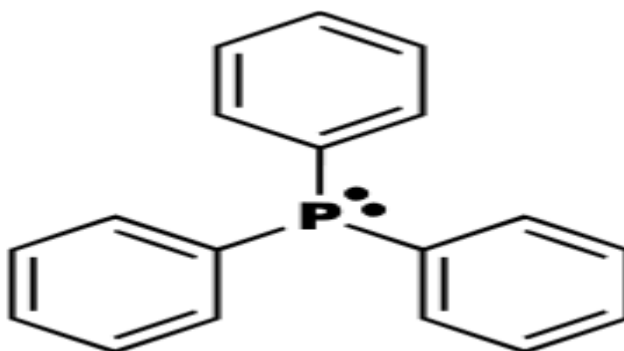


Figure N° III-2: Structure chimique de triphénylphosphine[7].

### III.3.2. Propriétés de Triphénylphosphine:

Tableau N° III-1: Propriétés chimique et physique de triphénylphosphine.

Composé	Triphénylphosphine
Formule Moléculaire	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> P
Masse moléculaire	262,2855 g/mol
Point d'ébullition	79-81°C
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 crystalline ou flocons
Couleur	Blanc
Solubilité de l'eau	Insoluble
Merck	14,9743
BRN	610776
Stabilité	Agents oxydants, les acides
EPA Substance Registré System	Phosphine, triphenyl-(603-35-0)

### III.3.3. Principales réactions organiques :

P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> est largement utilisé en synthèse organique. La réaction du P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> sur les halogénoalcanes conduit à des sels phosphoriques appelés aussi sels de phosphonium.

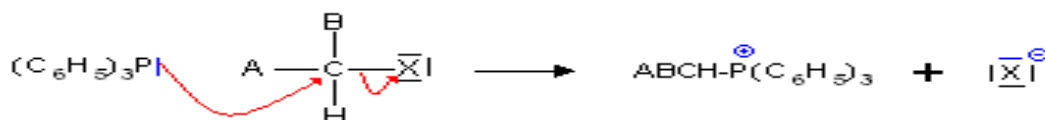


Figure N° III-3: Réaction de la synthèse organique sels de phosphonium.

Ces sels réagissent avec des bases fortes (type organométalliques par exemple les organolithiens, ions amidures  $\text{-NH}_2^-$  hydrure  $\text{H}^-$ ), des bases moins fortes pouvant être utilisées dans certain cas) pour former des ylures de phosphore, appelés aussi phosphoranes.

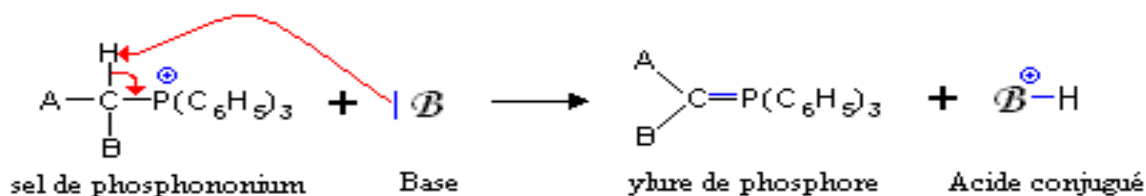


Figure N<sup>o</sup>III-4: Réaction de synthèse organique de phosphoranes.

Ces molécules sont utilisées en particulier dans la Réaction de Wittig, où, créées in situ, elles réagissent avec des composés carbonylés, aldéhydes ou cétones, pour former des dérivés éthyléniques, voire des alcènes [6].

### III.3.3.1. Réactions de Wittig:

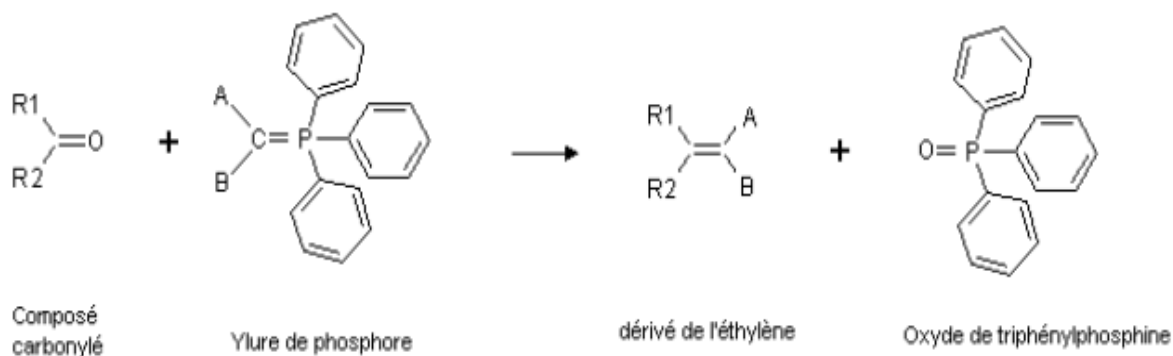


Figure N<sup>o</sup> III-5: Réaction de Wittig.

Cette réaction est ainsi très utilisée en synthèse organique pour former des dérivés éthyléniques peu substitués, difficile à former par des réactions d'élimination, qui forment majoritairement les composés les plus substitués [8].

Le mécanisme de la réaction de Wittig est assez classique, et il peut facilement s'adapter à la différente variante de la réaction (Horner-Wadsworth-Emmons, Wittig-Horner etc...). Dans un premier temps On forme un ylure (cet ylure peut être commercial, c'est le de

certains ylures stabilisés), l'ylure va réagir avec le carbonyle pour former un oxaphosphétane qui évoluera vers la formation de l'oléfine de stéréochimie Z ou de stéréochimie E [1].

#### III.4. 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 triphénylphosphines 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 encombrement stérique limitant l'approche du ligand vers le centre métallique.

Les composés de type  $\text{metal-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  sont caractérisés par spectroscopie RMN du  $^{31}\text{P}$ . Le  $\text{PPh}_3$  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  $\text{SP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ . Cette réaction peut être utilisée pour analyser les taux de soufre [9].

#### III.5. Utilisations en chimie organophosphorée :

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'ammoniac  $\text{NH}_3$  réagissent pour donner  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PM}$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ). Un des défauts de ces réactions est de générer autant de phényllithium (ou sodium, ou potassium)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{M}$ , mais ces espèces peuvent être sélectivement converties en benzène par utilisation attentive d'acide. Le traitement du diphénylphosphure de métal alcalin par un agent d'alkylation  $\text{RX}$  donne  $\text{PRCH}_2\text{R}$ . 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  $\text{Ph}_2\text{PM}$  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)phosphine,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-3-SO}_3^-)_3$ . Cette phosphine anionique est habituellement isolée comme sel de trisodium et est connue 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 [9].

### III.6. Methoxy méthylène triphénylphosphine :

La methoxy méthylènetriphénylphosphine est un réactif de Wittig utilisé comme réactif dans pour l'homologation des aldéhydes et cétones en aldéhydes allongés, une réaction organique rapportée pour la premier fois en 1958 [10].

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

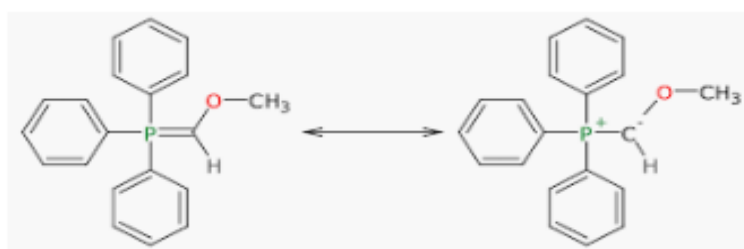


Figure N° III-6: Structure de Methoxy méthylène triphénylphosphine.

La méyhoxyméthylènetriphénylphosphine 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'acétyle, une réaction qui évite d'utiliser un éther de chloroalkyle couteux et cancérigène, et qui est spécialement utile dans la production à grande échelle.

Déprotonation du sel par le phényllithium en phosphore, laméthoxyméthylènetriphényl phosphine(3).

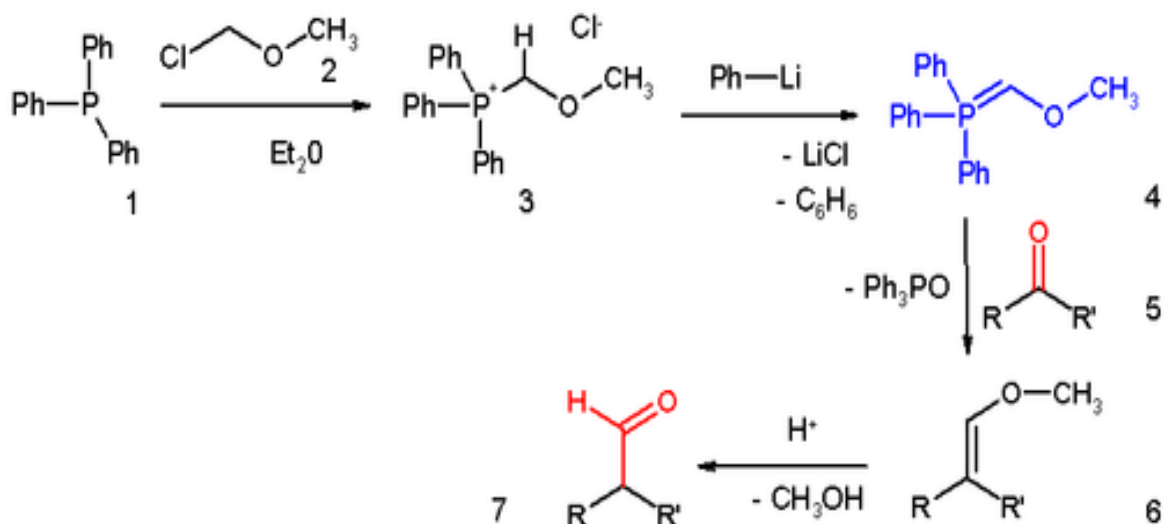


Figure N° III-7: Formation de méthoxyméthylènetriphénylphosphine(1-4)et réaction d'homologation d'un aldéhyde.

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 total de la quinine de stork.

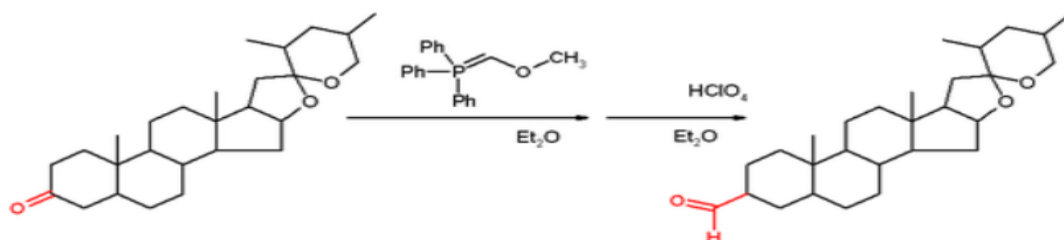


Figure N° III-8: Homologation de tigogénone

### III.7.(Methoxycarbonylmethyl) triphénylphosphonium bromide :

#### III.7.1.Propriétés de Methoxycarbonylmethyl)triphénylphosphonium bromide:

Composé: methoxycarbonylmethyl)triphénylphosphonium bromide

Formule linéaire:  $\text{CH}_3 \text{ OCOCH}_2\text{P}(\text{Br})(\text{C}_6\text{H}_5)_3$

Masse molécule: 415.26 g/mol

Assay :98%

Mp : 165-170°c (dec.) (lit.)[11].



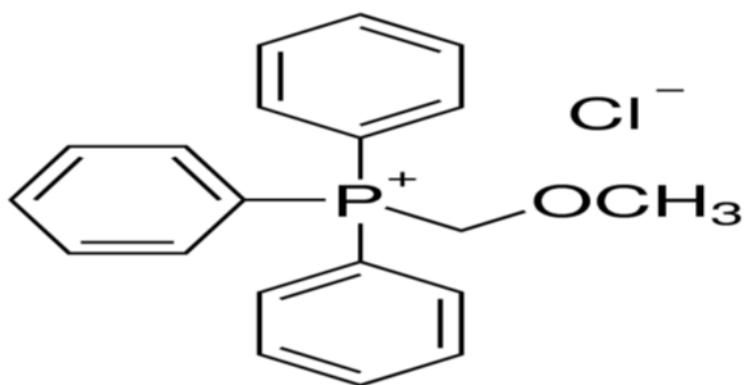


Figure N °III-9: Structure de (Methoxycarbonylmethyl)triphenylphosphonium  
bromide

### III.8. Propyltriphenylphosphonium bromide:

#### III.8.1. Propriétés de Propyltriphenylphosphonium bromide :

Composé: **Propyltriphenylphosphonium bromide**

Formule linéaire :  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Br}$

Masse moléculaire: g/mol 385.285

Assay: **98%**

MP: 235-238°C (lit).

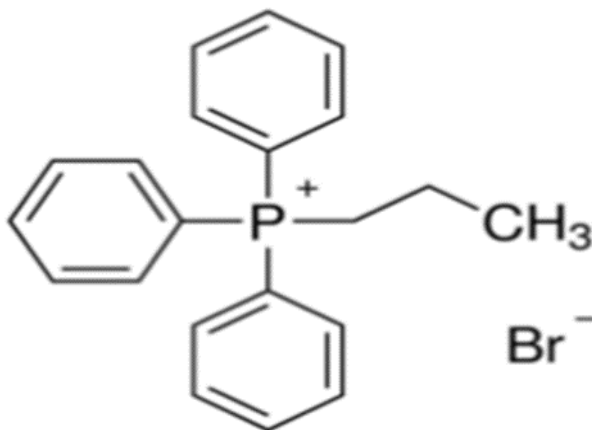


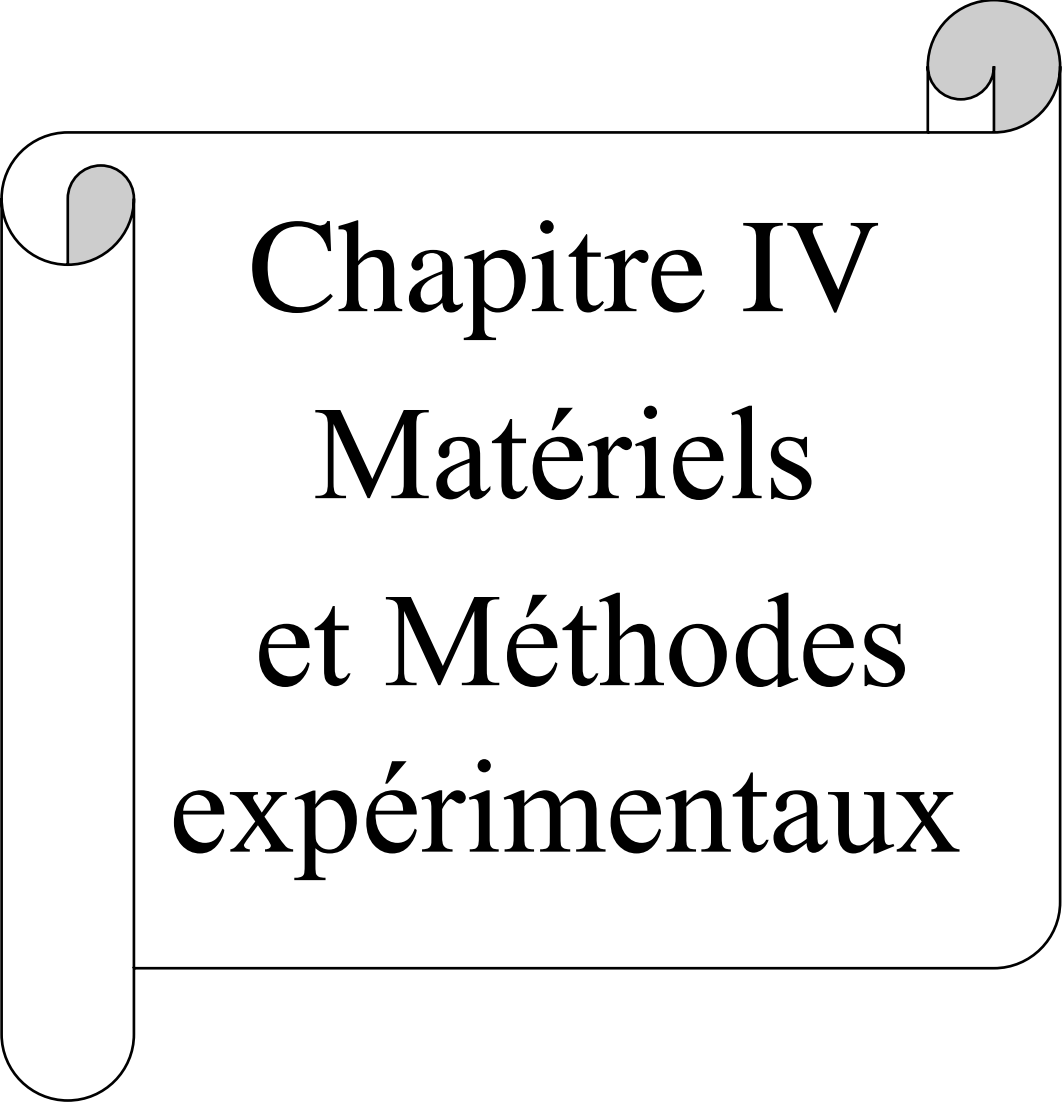
Figure N °III-10: Structure de Propyltriphenylphosphonium bromide

**III.9. Effet synergie :**

L'effet de synergie est résultat de la présence de deux inhibiteurs dans la solution, dans ce cas l'efficacité est meilleure que les deux inhibiteurs pris séparément. Ainsi, la présence de deux composé organique de type : « phosphonate » et « silicate » et de type « amine » et « azote » donne un grand effet inhibiteur [12].

**Références bibliographiques**

- [1] Bouhoun, A; M, Synthèse de nouveaux oxydes de phosphines tri substituées utilisant des halogénures d'alkyles. chimie organique, chimie organique Industrielle, Université Ouargla, 2004.p21.
- [2] Pola ,H;Oscar,E. one –pot synthesis of benzyl triphenylphosphonium acetates from the corresponding activatedbenzyl alcohols 2006.
- [3] wikipedia ,phosphonium Acetate Synthesis . 15:50.22 july 2006.
- [4] Dihalides G .A.Wiley,R.L.Hershkowitz,B.M.Rein,B.C.Chun . J.Am.Chem. Soc Studies in Organ phosphorus Chemistry.I. Conversion of Alcohols and phenols to Halides, 1964, 86(5),p964-965.
- [5]Godfrey,M,Robin ,G.Pritchard and Joanne M. Sheffield Chem.Structural dependence of the reagent  $\text{Ph}_3\text{PCl}_2$  on the nature of the solvent, both in the solide stateand in solution ;X-ray crystal structure of trigonal bipyramidal  $\text{Ph}_3\text{PCl}_2$ ,the first structurallycharacterised five –coordinate  $\text{R}_3\text{PCl}_2$  compound Stephen Commun,1998.
- [6]Triphénylphosphine, <https://fr.m.wikipedia.org/wiki/Triph%C3%A9nylphosphine>.17:15.2019.
- [7] Patriciam.F,Chemical structure of triphénylphosphines, 26 December 2006.
- [8] [http://fr.m.wikipedia.org/wiki/r%C3%A9action\\_de\\_wittig](http://fr.m.wikipedia.org/wiki/r%C3%A9action_de_wittig).10:00.2019.
- [9] Carl, L. Yaws, Handbook of Thermodynamic Diagrams, vol. 3, Huston, Texas, Gulf Pub. Co.,1996.
- [10]Levine,G.J.Am.Chem. A new aldehyde synthesis Samuel 1958.p6150-6151.
- [11] <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/259063?lang=en&region=DZ&cm sp=Insite- prodRecCold xorders- -prodRecCold2-1.12:30.2013>.
- [12] Saker,S. etude de l'inhibition de la corrosion du fer dans NaCl 3% par un nouvelle moleculederives de phosphonate .mémoire de magistère chimie de l'environnement (2010).p35.



Chapitre IV  
Matériels  
et Méthodes  
expérimentaux

**IV.1. Introduction :**

Dans le présent travail nous avons utilisé technique expérimentale ( la technique de la masse perdue) afin de déterminer la concentration optimale assurant une protection maximale L'utilisation de cette dernière nécessite la préparation des échantillons (acier), de solution corrosive (HCl 1M), ainsi que des solutions inhibitrices à différente de concentration.

**IV.2. L'acier au carbone utilisé :**

Dans ce travail, nous avons examiné la nuance d'acier au carbone X70 utilisé à l'industrie pétrolière. La composition chimique d'acier au carbone X70 est donnée dans le tableau suivant :

**Tableau N°IV-1: le pourcentage des éléments constituant l'acier X70 .**

Composant chimique	C	Mn	Si	P	S	Nb	V	Ti	CE <sub>PCM</sub>
Pourcentage (%)	0.120	1.70	0.45	0.025	0.015	0.06	0.10	0.06	0.2
Composant chimique	Ni	Cu	Cr	Mo	B	N	Nb+V +Ti	Cu+Ni+ Cr+Mo	/
Pourcentage (%)	0.250	0.3	0.10	0.0005	0.012	0.2	0.15	0.500	/

**IV.3. Méthode de la perte de masse :**

Les mesures de la perte de masse donnent une estimation directe de la vitesse de corrosion de l'acier immergé dans la solution corrosive. Au bout d'un temps t, on retire l'échantillon et on le pèse à nouveau. En divisant par t la différence de poids observée.

**IV.4. Conditions expérimentales dans laboratoire :****IV.4.1. Préparation des échantillons et polissage :****Figure N°IV-1: Appareil de polissage**

Le matériau utilisé dans notre travail est acier ordinaire, de désignation X70 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 parallélépipède de différentes dimension LxHxl.

L'opération de polissage a été effectuée avec du papier abrasif de différentes granulométries : 100, 180, 300,360, 400, 600, 1000, 1200, 1400 afin d'obtenir un état de surface adéquat. Ensuite, les échantillons ont été lavés avec un solution savonneuse, puis rincé avec de l'eau distillé

**Figure N°IV-2 : Echantillon de l'acier X70 après le polissage.**

**IV.4.2. Matériels utilisée :**

- ❖ Balance analytique
- ❖ Papiers abrasifs avec les numéros suivants : 100, 180, 300, 360, 400, 600, 1000, 1200, 1400.
- ❖ Les échantillons en acier au carbone
- ❖ Un fil en plastique très mince pour suspension des échantillons
- ❖ Spatules
- ❖ Eprovette
- ❖ Appareil de polissage
- ❖ Température ambiante

**IV.4.3. Les produits utilisés :****Tableau N°IV-2: Les produits chimiques qui sont utilisés dans ce travail**

	La formule chimique	Degré de pureté	La densité g/ml	La masse molaire g/mol
Acide chlorhydrique	HCl	37%	1.18g/ml	35.5 (g/mol)
Acétone	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	Pure	0.7845	46(g/mol)
L'eau distillée	H <sub>2</sub> O	Sans sels	1 g/ml	18(g/mol)

**IV.4.4. Préparation le milieu corrosif :**

On prend 200 ml de l'eau distillée dans une fiole et rajouter 83.33 ml d'HCl de 37% est après on complète le volume jusqu'à 1000 ml de l'eau distillée Après la préparation de la solution corrosive, nous préparons des solutions (HCl+inhibiteurs) à différentes concentrations d'inhibiteurs (0 ppm,5 ppm, 10 ppm, 20 ppm,40 ppm,60 ppm,80 ppm et100 ppm) .

**V.4.5.Solutions inhibitrices :**

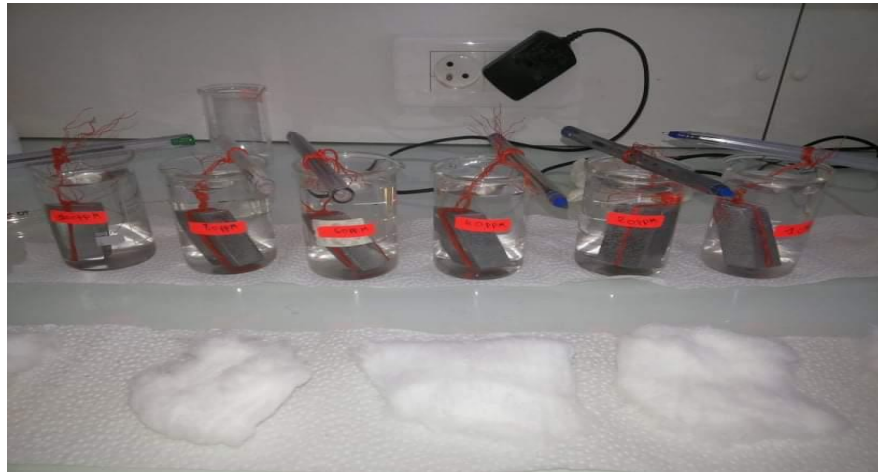
L'inhibiteurs utilisé dans ce travail :

- **Propyltriphenylphosphonium bromide (P<sub>1</sub>).**
- **( Méthoxy carbonyl methyl) triphenylphosphonium bromide (P<sub>2</sub>).**

**IV.5. Mode opératoire :**

- 1- Après le polissage des échantillons, ses surfaces doivent être nettoyées selon deux solutions (acétone et l'eau distillée).
- 2- Peser avant d'immerger dans le milieu.
- 3- Plonger échantillons en milieu (HCl + les inhibiteurs) dans un verre ligné suspension en plastique pour le temps immersion 30 min.
- 4- Peser après d'immerger dans le milieu.

$$S = 2 \times (LX + IX + LI)$$



**Figure N°IV-3 : échantillons de l'acier X70 immergé dans une solution corrosif**



**Figure N°IV-4: échantillon après d'émergence Dans une solution**



La valeur de la perte de masse:

$$\triangleright \Delta M = M_1 - M_2$$

Le pourcentage de la perte de masse:

$$\triangleright P = [(M_1 - M_2) / M_1] \times 100.$$

La vitesse de corrosion :

$$\triangleright V = \Delta M / S.t \text{ ((mg/cm}^2\text{.min))}$$

- S: la surface de l'échantillon
- t: le temps d'immersion

la vitesse de corrosion (unité (mm/an))

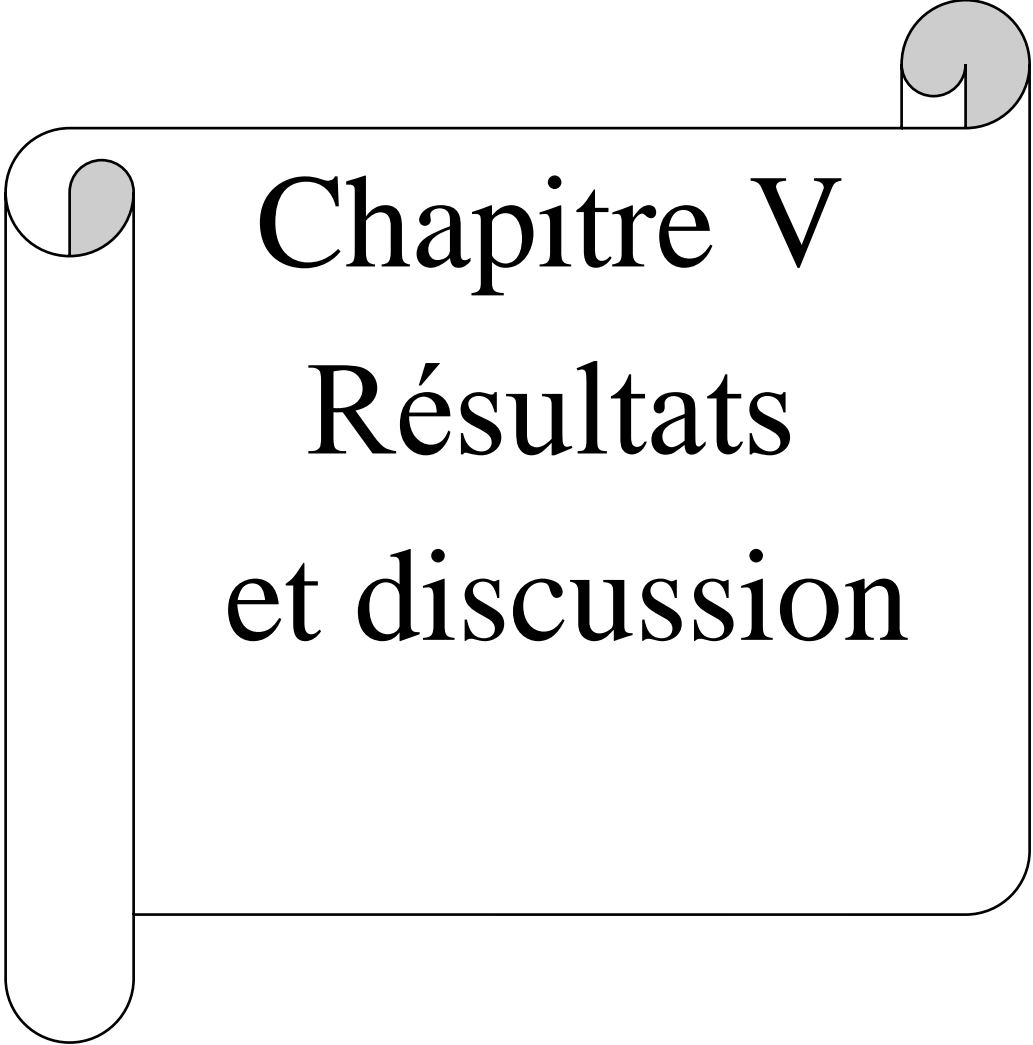
$$\triangleright V' = K.V$$

Ou K : 1123076.92

Le rendement d'inhibition est calculé à partir de la relation suivant :

$$\triangleright \mu (\%) = [(V - V_i) / V] \times 100$$

- V : la vitesse de corrosion sans inhibiteur
- $V_i$  : la vitesse de corrosion en présence d'inhibiteur



**Chapitre V**  
**Résultats**  
**et discussion**

**V.1.Introduction :**

Les taux de corrosion de l'acier immergé dans les solutions sont déterminés par technique de masse perdue. Les séries d'expériences ci-dessous sont réalisés avec l'addition des inhibiteurs de corrosion (Méthoxycarbonylméthyl) triphénylphosphonium bromide et Propyltriphenyl- phosphonium bromide ) dans un but de déterminer la concentration optimale assurant une protection maximale de l'acier.

**V.2.Méthode pour calculée le volume de milieu corrosif :**

Le milieu corrosif est un acide chlorhydrique 1M, qui a été préparé à partir de l'acide concentre de la densité et concentration suivante :

$$P= 37\% \quad ; \quad d=1.16$$

$$C_{\text{HCl}} = \frac{d \cdot P \cdot 10}{M}$$

✓ **P**= pourcentage (37%)

✓ **d**= la densité (1.16)

✓ **M**= la masse molaire

Pour un 1000 ml de 1M HCl donc on aura :

$$C = \frac{0.37 \cdot 1.16 \cdot 10}{36.5} = 0.117$$

$$C_{\text{HCl}} = 12 \text{ M}$$

On prépare un 1000 ml de milieu corrosif :

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

$$V_2 = 1000 \text{ ml}; \quad C_2 = 1 \text{ mol/ml}; \quad C_1 = 12 \text{ mol/ml};$$

Alors :

$$V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1} = \frac{1 \cdot 1000}{12} = 83.33 \text{ ml}$$

On prend 200 ml de l'eau distillée dans une fiole et rajouter 83.33 ml d'HCl de 37% est après on complète le volume jusqu'à 1000 ml de l'eau distillée.

Donc pour calculer les volumes nécessités de concentration (0 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm, 40 ppm, 60 ppm, 80 ppm, 100 ppm) suivant :

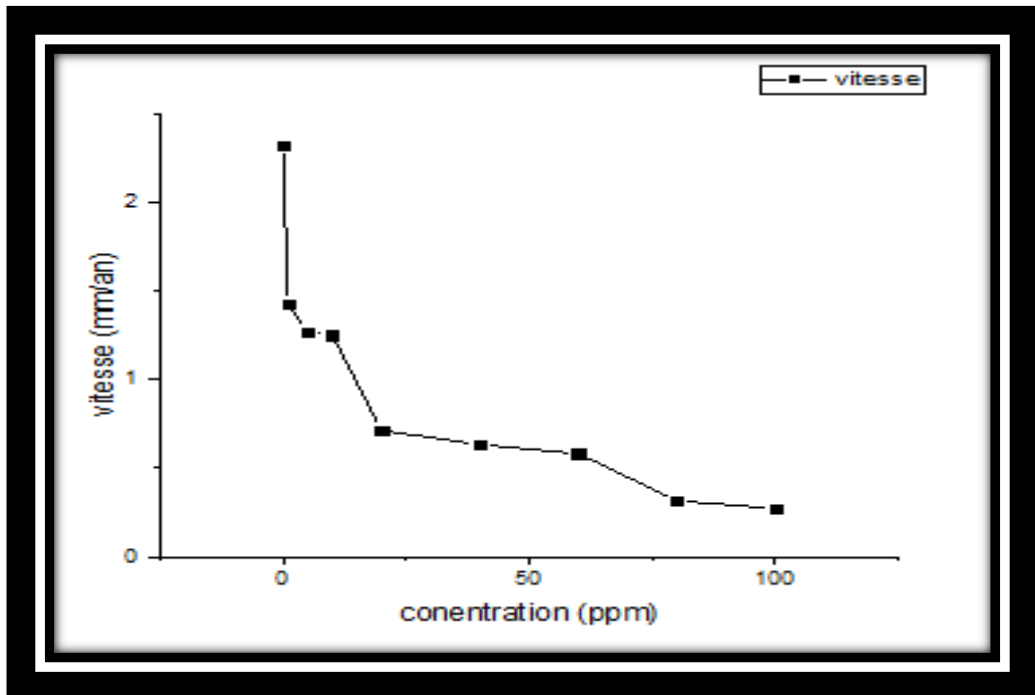
**Tableau N°V-1 : les valeurs de volumes ajoutent en milieu corrosif en fonction de concentration.**

Concentration (ppm)	Volume(ml)
5	4
10	8
20	16
40	32
60	48
80	64
100	80

### V.3. Résultat :

**Tableau N°V-2: Paramètres relatifs à l'acier X70 en absence et présence d'inhibiteurs.**

C(HCl)	T	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	ΔM	L	l	X	S <sub>1</sub>	V <sub>corr</sub>	V' <sub>corr</sub>	θ(%)	R
0 PPM	30	96.638	96.6346	0.0034	4.5	1.8	1.3	32.58	3.47*10 <sup>-6</sup>	2.3220219	28420.9412	0.0000003
1 PPM	30	94.8644	94.8622	0.0022	4.4	1.9	1.4	34.36	2.13*10 <sup>-6</sup>	1.4246494	0.35294118	35.2941
5PPM	30	96.6088	96.6068	0.002	4.5	1.9	1.4	35.02	1.904*10 <sup>-6</sup>	1.2707272	0.41176471	41.1765
10PPM	30	97.9242	97.9223	0.0019	4.5	1.9	1.3	33.74	1.877*10 <sup>-6</sup>	1.5229882	0.44117647	44.1176
20PPM	30	104.9240	104.9228	0.0012	4.5	2.1	1.4	37.38	1.07*10 <sup>-6</sup>	0.7142996	0.64705882	64.7059
40PPM	30	99.2923	99.2919	0.0011	4.5	2.1	1.5	38.7	9.475*10 <sup>-7</sup>	0.6324413	0.67647059	67.6471
60PPM	30	99.2918	99.2909	0.0009	4.4	1.9	1.4	34.36	8.731*10 <sup>-7</sup>	0.5828111	0.73529412	73.5294
80PPM	30	98.3931	98.3926	0.0005	4.5	1.9	1.4	35.02	4.759*10 <sup>-7</sup>	0.3176818	0.85294118	85.2941
100PP M	30	94.9593	94.9589	0.0004	4.4	1.8	1.3	32.58	4.092*10 <sup>-7</sup>	0.273179	0.88235294	88.2353

**V.4. Représentation graphique :**

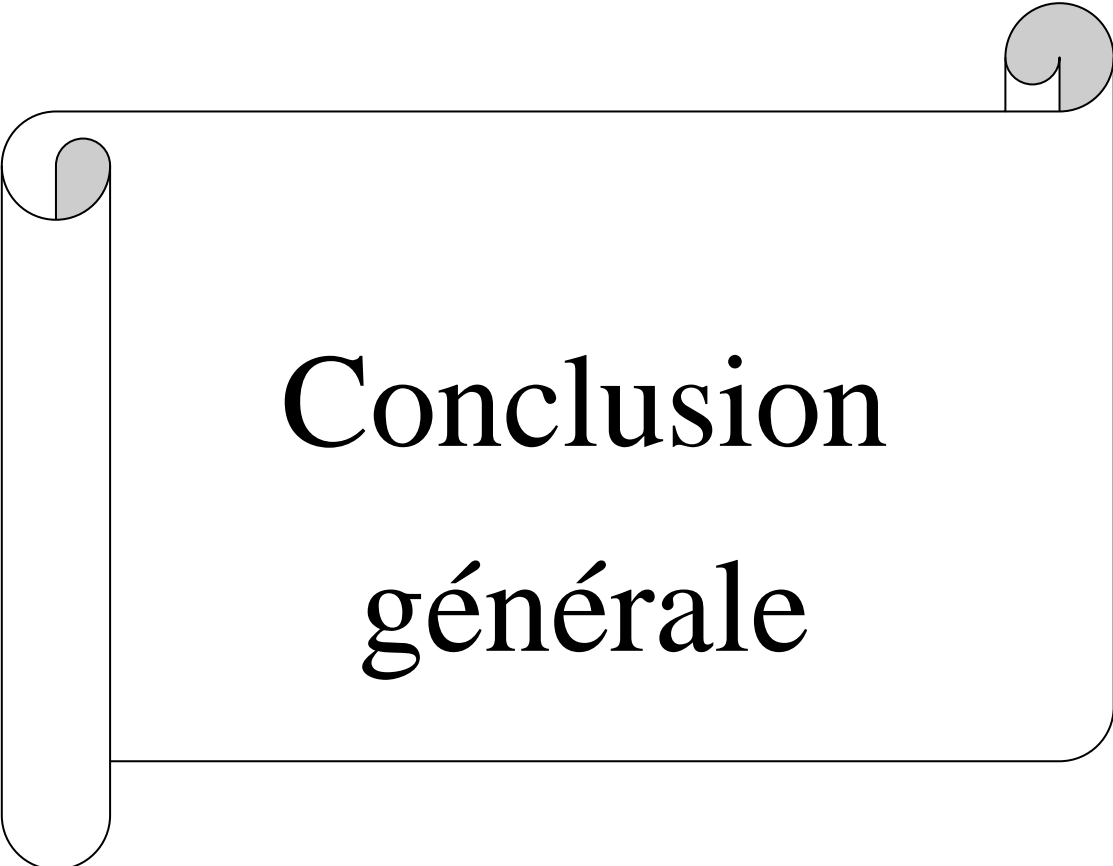
**Figure N°V-1: évaluation de vitesse de corrosion en fonction de concentration des inhibiteurs**

**V.5. Discussion des résultats :**

- D'après les résultats du tableau, nous remarquons d'évolution de efficacité inhibitrice on fonction de concentration.  
Augmentation de concentration avec augmentation de l'efficacité inhibitrice ,ou la valeur maximale de efficacité égale 88.23% à une concentration 100 ppm.
- D'après la représentation graphique, nous observons l'effet de concentration d'inhibiteur sur la vitesse de corrosion.  
Augmentation de la concentration d'inhibiteur avec diminution de la vitesse de corrosion

**V.6. Conclusion :**

Après cette étude, nous concluons que les inhibiteurs (methoxycarbonylméthyl) triphényl phosphonium bromide et Propyltriphénylphosphonium bromide jouent un rôle dans la diminution la vitesse de corrosion des aciers X70.



# Conclusion générale

## Conclusion générale

---

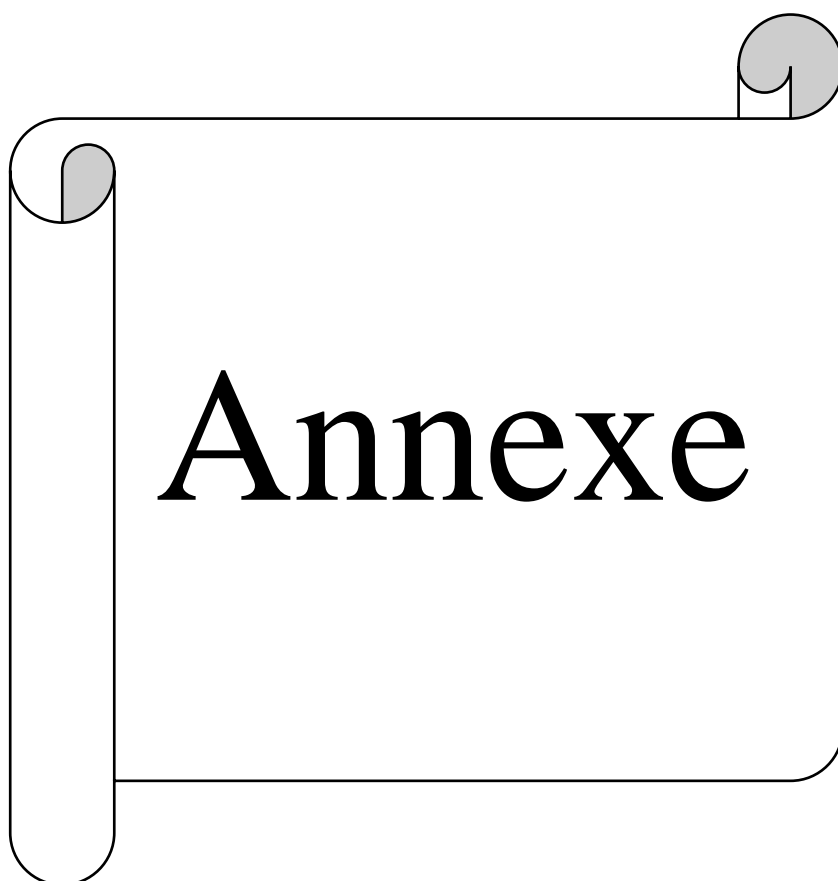
### Conclusion générale

L'étude menée dans le cadre de ce travail a porté sur l'inhibition de la corrosion d'acier X70 par deux sels phosphonium (methoxy carbonyl méthyl) triphényl phosphonium bromide et ( Propyltriphénylphosphonium bromide ) dans un milieu acide chlorhydrique 1M.

Les résultats obtenus par cette étude gravimétrique, montrent que ces composés ont un comportement excellent dans l'inhibition de l'acier X70. Une diminution de vitesse de corrosion juste après l'ajout de concentration très faible de ces sels .la valeur de taux d'inhibition suivante est donnée :

➤ Pour le sel (methoxy carbonyl méthyl) triphényl phosphonium bromide avec le sel (Propyltriphénylphosphonium bromide) : **88.23% à 100 ppm.**

Donc le mélange de deux sels sont des inhibiteurs plus efficaces sur la diminution de la vitesse mieux qu'on utilise chaque sel à part.



**Annexe**



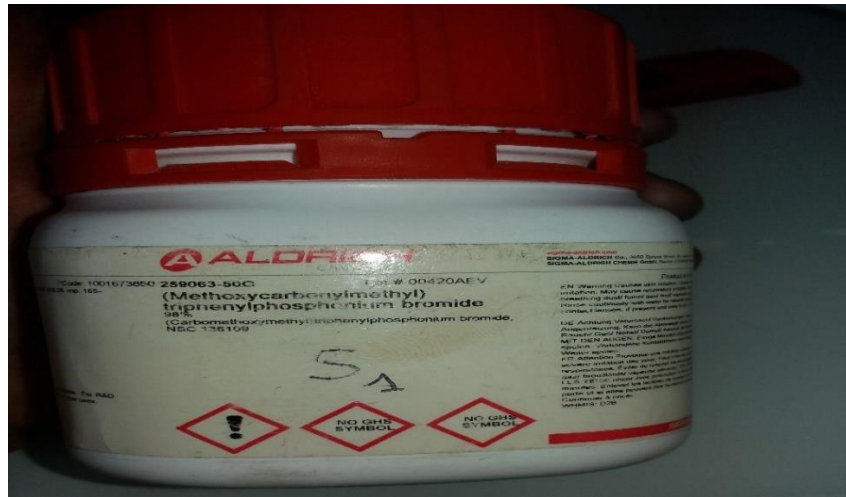


Figure N° 1: Photo de flacon de MCM ( TPh Br)[Ch,Gh:2019].



Figure N° 2: Photo de flacon de PTPHBr [Gh,Ch:2019].