

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur Et de La Recherche Scientifique



N° d'ordre
N° de série

Université de Ghardaïa

Faculté des Science et Technologie
Département de Génie des procédés

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

Domaine : Sciences et Technologie

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie chimique

Par : Soumia Mekki & Djamil Meddah

Thème

Etude comparative entre (methoxy carbonyl) triphenyl phosphonium Bromide et (methoxy methyl) triphenyl phosphonium chloride dans un milieu acide 1M HCl

Soutenu publiquement le 25/06/2019

Devant les jurys :

M^r: Hamed BOUKHARI	MAB	Univ. Ghardaïa	Président
M^r: Khaled MANSOURI	MCB	Univ. Ghardaïa	Encadreur
M^r: Abdelhakim LAKHDARI	MAA	Univ. Ghardaïa	Examineur
M^{dme}: Souad KHAZEN	MAA	Univ. Ghardaïa	Examineur

Année universitaire : 2018/2019

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Remerciements

*On remercie Tout d'abord ALLAH qui nous à donné la volonté
et le courage de faire ce travail*

*Nous présentons nos sincères remerciements avec nos
profonds respects à mon encadreur Monsieur Dr. Khaled
MANSOURI Maître Conférence (B) pour d'avoir acceptée
d'encadrée et conseillée et dirigée notre étude...merci*

On remercie également les jurys qui se compose de :
*Le précédente de jury monsieur Hamed BOUKHARI Maître
Assistance B de l'université de Ghardaïa et les membres de
jurys monsieur Abdelhakim LAKHDARI Maître assistance
A à l'université de Ghardaïa, Madame Souad KHAZEN
maître assistance A à l'université de Ghardaïa .A tous les
enseignant de l'université de Ghardaïa Département de
science et technologie, Filière de Génie de Procèdes,
Spécialité Génie chimique de 2014 jusqu'à 2019 et merci à
tous mes amis universitaire*

*On teints à remercier tous les membres de l'unité d'alpha
pipe de Ghardaïa qui nous ont aidez à la base de cette étude*

*Enfin, nombreuse sont les personnes qu'on na pas citons,
nous présentons tout mes remerciement*

...Merci

Dédicace

Je dédie ce travail :

A mon père AHMED, ma mère Zohra la source d'inspiration

A ma sœur SOUAD

A MES COUSINES (SAIDA, FADIA, MOUHAME, ABDELKADER,

BELCACEM...) A TOUT LA FAMILLE

A TOUTS MES AMIS DE L'UNIVERSITAIRE, EN PARTICULIER

MA PROCHE AMIS DJAMILA

SOUMIA MEKKI

Dédicace

Je dédie ce travail :

A mon père AHMED, ma mère Khaira la source d'inspiration

A ma sœur INES

A mon Encadreur : Dr. Mansouri Khaled

A MES AMIS UNIVERSITAIRES (KARIM OUDDANE, YUCEF

SALMI, BEKHADDA HABIBA, BOUTITEL FATNA...)

A TOUT MES AMIS

EN PARTICULIER MA PROCHE AMIS SOUMIA

MEDDAH DJAMILA

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié l'efficacité des sels phosphonium utilisés comme inhibiteurs de corrosion de l'acier X70, les sels sont : (methoxyméthyl) triphenyl phosphonium chloride ($(C_6H_5)_3P(Cl)CH_2OCH_3$) avec (Methoxycarbonylméthyl) triphenylphosphonium bromide ($C_{20}H_{18}BrO_2P$) par une étude comparative.

L'étude a été réalisée dans un milieu acide 1M HCl, les mesures ont été réalisées par la méthode de la perte de masse, l'ensemble des résultats à partir de l'étude comparative montrent que la meilleure concentration qui diminue la corrosion et donne un bon inhibiteur est de 10ppm, ($R=67,25\%$).

Les mots clés : Corrosion, Inhibiteurs, Sels phosphonium

المخلص :

في هذا البحث قمنا بدراسة فعالية املاح الفوسفونيوم المستخدمة كمثبطات لتآكل الفولاذ X70 الملح هو :
(methoxy carbonyl) triphenyl phosphonium chloride مع (methoxy méthyl) triphenylphosphonium chloride
phosphonium bromide

هذه الدراسة اجريت في وسط حمضي كلورويديريك 1M بواسطة طريقة فقدان الكتلة, مجموع النتائج المتحصل عليها من خلال الدراسة المقارنة اظهر ان التركيز المثالي والذي فيه تقوم سرعة التآكل بالتناقص هو 10 جزء من المائة , حيث يعتبر كمثبط فعال عند هذا التركيز, المردود يساوي $R=67,25\%$.

الكلمات المفتاحية : التآكل , مثبط , ملح الفوسفونيوم

Abstract

In this work, we are study phosphonium salts used as corrosion inhibitors of X70 steel, the salts is: methoxy méthyl triphenyl phosphonium chloride and Methoxy carbonyl triphenyl phosphonium bromide by a comparative study of each salt alone.

The study was carried out in 1M HCl medium, the measurements were carried out by the method of mass loss, the overall results in 1M HCl solution and the comparative study show that the best concentration which decreases corrosion and gives a good inhibitor of 10ppm, ($R=67,25\%$).

Key words: Corrosion, inhibitor, phosphonium salts.

Liste des figures

Chapitre-I-		
Les figures	Nom des figures	Page
Figure N°1	<i>nature des paramètres dues la corrosion</i>	9
Figure N°2	<i>Etapas réactionnelles lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide.</i>	10
Figure N°3	<i>Corrosion sèche.</i>	12
Figure N°4	<i>Corrosion électrochimique</i>	13
Figure N°5	<i>Formes de corrosion</i>	15
Figure N°6	<i>Corrosion uniforme</i>	15
Figure N°7	<i>Corrosion localisée</i>	15
Figure N°8	<i>Corrosion galvanique</i>	16
Figure N°9	<i>Corrosion par piqure</i>	17
Figure N°10	<i>Corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint</i>	17
Figure N°11	<i>Corrosion érosion d'un tube en cuivre véhiculant de l'eau</i>	18
Figure N°12	<i>Types de corrosion sélective</i>	18
Figure N°13	<i>Fissure de CSC.</i>	18
Chapitre-II-		
Figure N°1	<i>Double couche à l'interface métal-solution en présence d'anions chimisorption</i>	35
Chapitre-III-		
Figure N°1	<i>Formule générale de phosphonium</i>	42
Figure N°2	<i>Formule générale des oxydes d'organophosphine.</i>	43
Figure N°3	<i>Formule générale de l'oxyde de triphenylphosphine.</i>	43
Figure N°4	<i>Formule générale de triphénylphosphine.</i>	44
Figure N°5	<i>Schéma Préparation De Triphenylphosphine</i>	45
Figure N°6	<i>Réaction de la synthèse organique sels de phosphonium</i>	46
Figure N°7	<i>Réaction de synthèse organique de phosphoranes</i>	46
Figure N°8	<i>Réaction de Wittig</i>	46
Figure N°9	<i>Réaction d'Appel.</i>	48
Figure N°10	<i>Réaction de Mitsunobu</i>	49
Figure N°11	<i>Réaction de Staudinger.</i>	49

Chapitre-IV-		
Figure N°1	<i>bouteille commerciale de l'acide chlorhydrique.</i>	53
Figure N°2	<i>formule ditallié de l'inhibiteur MMTPCl.</i>	55
Figure N°3	<i>0.1g de l'inhibiteur (MCTPBr+MMTPCl).</i>	55
Figure N°4	<i>Préparation de solution inhibitrice</i>	56
Figure N°5	<i>essais de la perte de masse à partir de ces concentrations.</i>	57
Figure N°6	<i>Schéma représente les dimensions d'échantillon utilisé (l'acier X70)</i>	58
Figure N°7	<i>L'échantillon avant et après le polissage</i>	59
Figure N°8	<i>L'acier au carbone utilisé.</i>	59
Figure N°9	<i>Pied à coulisse digitale.</i>	59
Figure N°10	<i>polisseuse mécanique.</i>	60
Figure N°11	<i>Balance électronique</i>	60
Figure N°12	<i>Agitateur mécanique</i>	60
Figure N°13	<i>papiers abrasifs (Papiers vers).</i>	60
Figure N°14	<i>Fiole jaugée de1000ml.</i>	60
Figure N°15	<i>Bécher avec des fils en plastique mince pour suspension des échantillons.</i>	61
Figure N°16	<i>Entonnoir en verre.</i>	61
Figure N°17	<i>Eprouvette graduée.</i>	61
Figure N°18	<i>L'échantillon dans un milieu corrosif.</i>	62
Figure N°19	<i>présenté la déférence de masse en fonction du temps.</i>	63
Figure N°20	<i>L'échantillon sans et avec l'inhibiteur (après 30min d'immersion).</i>	63
Figure N°21	<i>Graphe de la Vitesse de corrosion de l'acier après 30minutes d'immersion en présence d'inhibiteurs (MCTPBr) 0.5mol/litre de H₂SO₄ avec différentes concentrations.</i>	65
Figure N°22	<i>Graphe de la vitesse de corrosion de l'acier après 30min d'immersion en présence d'inhibiteurs (MMTPCl) à de milieu acide de 0.5M de H₂SO₄.</i>	66
Figure N°23	<i>Graphe de la vitesse de corrosion de l'acier après 30min d'immersion en présence d'inhibiteurs à de milieu acide 1M de HCl.</i>	68
Figure N°24	<i>Graphe comparative de résultats des vitesses de corrosion des 3 inhibiteurs.</i>	68

Liste des tableaux

Chapitre-I-		
<i>Les tableaux</i>	<i>Noms des tableaux</i>	<i>Pages</i>
<i>Tableau N°1</i>	<i>Propriétés et caractéristiques des aciers.</i>	5
Chapitre-III-		
<i>Tableau N°1</i>	<i>Propriétés analytique et physique de L'oxyde de Triphenylphosphine.</i>	44
<i>Tableau N°2</i>	<i>Propriétés analytique et physique de triphénylphosphine.</i>	45
Chapitre-IV-		
<i>Tableau N°1</i>	<i>Caractéristiques technique de l'inhibiteur(MCTPBr).</i>	54
<i>Tableau N°2</i>	<i>Les informations techniques de l'inhibiteur (MMTPCl).</i>	54
<i>Tableau N°3</i>	<i>Le pourcentage des éléments constituant l'acier X70.</i>	58
<i>Tableau N°4</i>	<i>les produits chimiques utilisés.</i>	58
<i>Tableau N°5</i>	<i>présentée la déférence de masse en fonction de temps.</i>	62
<i>Tableau N°6</i>	<i>Vitesse de corrosion de l'acier après 30min d'immersion en présence d'inhibiteur (MCTPBr) 0.5mol/litre de H₂SO₄ avec différentes de concentration.</i>	64
<i>Tableau N°7</i>	<i>Vitesse de corrosion de l'acier après 30min d'immersion en présence d'inhibiteur (MMTPCl) 0.5mol/litre de H₂SO₄ avec différentes de concentration.</i>	66
<i>Tableau N°8</i>	<i>Vitesse de corrosion de l'acier après 30minutes d'immersion en présence d'inhibiteurs HCl 1mol/litre avec différentes concentrations.</i>	67

Liste des Abréviation

<i>Abréviations</i>	
MCTPBr	methoxy carbonyl triphenyl phosphonium bromide
MMPTCl	methoxy methyl triphenyl phosphonium chloride
CSC	Corrosion Sous Contrainte
C_{inh}	Concentration inhibitrice
P	Efficacité d'inhibition
PS	Produit phosphorée
<i>Nomenclatures</i>	
V_{inh} et V	Les vitesses de corrosion dans la présence et l'absence de l'inhibiteur
R%	Rendement d'inhibition
U₀	Mesure de corrosion en absence d'inhibiteur
U	Mesure de corrosion
b	Coefficient d'adsorption
K et Θ	la constante d'équilibre de l'adsorption et la couverture de surface
M	Molarité

Table des matières

Remerciements	I
Dédicace	II
Résumé	IV
Liste des figures.....	V
Liste des tableaux.....	VII
Liste des abréviations.....	VIII
Introduction générale	1

Partie théorique

Chapitre-I- : Etude bibliographique sur la corrosion

I.1 Généralité sur l'acier

I.1.1 Introduction.....	4
I.1.2 Définition d'alliage.....	4
I.1.3 L'acier et ses alliages.....	4
I.1.4 Propriétés et caractéristiques des aciers.....	5
I.1.5 Métaux et ferreux.....	5
I.1.5.1 Acier et fonte.....	5
I.1.5.2 Fer-blanc.....	6
I.1.5.3 Acier inoxydable ou inox.....	6
I.1.6 Classification des aciers.....	7
I.1.6.1 Acier de construction.....	7
I.1.6.2 Acier de construction d'usage générale.....	7
I.1.6.3 Aciers calmés.....	7
I.1.6.4 Aciers effervescents.....	8
I.1.6.5 Aciers semi-calmés.....	8

I.2 Généralité sur la corrosion

I.2.1 Introduction.....	8
I.2.2 L'origine de corrosion.....	8
I.2.3 Définition.....	9
I.2.4 Aspect économique de la corrosion	10

I.2.5 Réaction de corrosion	11
I.2.6 Différents processus de la corrosion	11
I.2.6.1 Corrosion chimique (sèche)	11
I.2.6.2 Corrosion électrochimique (humide).....	12
I.2.6.3 Corrosion biochimique (bactérienne).....	13
I.2.6.4 Corrosion avec érosion, avec frottement et par cavitation.....	14
I.2.7 Formes de corrosion	14
I.2.7.1 Corrosion uniforme ou généralisé	15
I.2.7.2 Corrosion localisé... ..	15
I.2.7.3 Corrosion galvanique.....	16
I.2.7.4 Corrosion par piqure.....	16
I.2.7.5 Corrosion caverneuse.....	17
I.2.7.6 Corrosion inter granulaire.....	17
I.2.7.7 Corrosion érosion.....	17
I.2.7.8 Corrosion sélective.....	18
I.2.7.9 Corrosion sous contraintes (CSC).....	18
I.2.7.10 Corrosion bactérienne.....	19
I.2.7.11 Corrosion fatigue.....	19
I.2.7.12 Fragilisation par l'hydrogène.....	19
I.2.8 Facteurs de corrosion.....	19
I.2.8.1 Facteurs définissant Le mode d'attaque.....	19
I.2.8.2 Facteurs métallurgiques.....	19
I.2.8.3 Facteurs définissant les conditions d'emploi.....	20
I.2.8.4 Facteurs dépendant du temps.....	20
I.2.9 Facteurs accélérateur de corrosion.....	20
I.2.9.1 Effet de la température	20
I.2.9.2 Effet de l'acidité.....	20
I.2.9.3 Régime hydrodynamique.....	21
I.2.9.4 Salinité	21
I.2.10 Méthodes de protection contre la corrosion	21
I.2.10.1. Moyens naturels.....	21
I.2.10.2. Contrôle du milieu corrosif.....	21
I.2.10.3. Protection par inhibiteurs de corrosion.....	21
I.2.10.4. Protection active.....	21

Conclusion	22
Référence	

Chapitre-II- Inhibition de la corrosion

II.1 Introduction.....	27
II.2 Historique.....	27
II.3 Définition d'un inhibiteur.....	28
II.4 Propriétés.....	28
II.5 Utilisation.....	29
II.6 Fonction essentielles de l'inhibiteur.....	29
II.7 Classement des inhibiteurs.....	29
II.7.1 Selon la nature des molécules.....	29
II.7.1.1 Inhibiteurs organiques	29
II.7.1.2 Inhibiteurs inorganique (minéraux).....	30
II.7.2 Selon le domaine d'application.....	30
II.7.3 Selon la nature des inhibiteurs.....	30
II.7.3.1 Inhibiteurs anodique.....	30
II.7.3.2 Inhibiteurs cathodique.....	31
II.7.3.3 Inhibiteurs mixtes.....	31
II.7.4 Selon le mécanisme réactionnelle.....	31
II.7.4.1 Inhibiteur en milieu acide.....	31
II.7.4.2 Inhibiteurs agissant par adsorption.....	32
II.7.4.3 Inhibiteurs agissant par passivation.....	32
II.7.4.4 Inhibiteurs agissant par précipitation.....	32
II.7.4.5 Inhibiteur de décapage.....	32
II.8 Mode d'action des inhibiteurs de corrosion.....	33
II.8.1 Types d'adsorption.....	33
II.8.1.1 Adsorption physique.....	33
II.8.1.2 Chimisorption.....	33
II.9 Influence de la concentration sur l'effet d'inhibiteur.....	34
II.10 Structure moléculaire des inhibiteurs.....	35
II.11 Méthode d'étude des inhibiteurs de corrosion.....	36
II.11.1 Méthode de la perte de masse.....	36

II.12 Efficacité d'un inhibiteur de corrosion.....	37
Conclusion.....	38
Référence	

Chapitre-III- : Synthèses des sels phosphonium

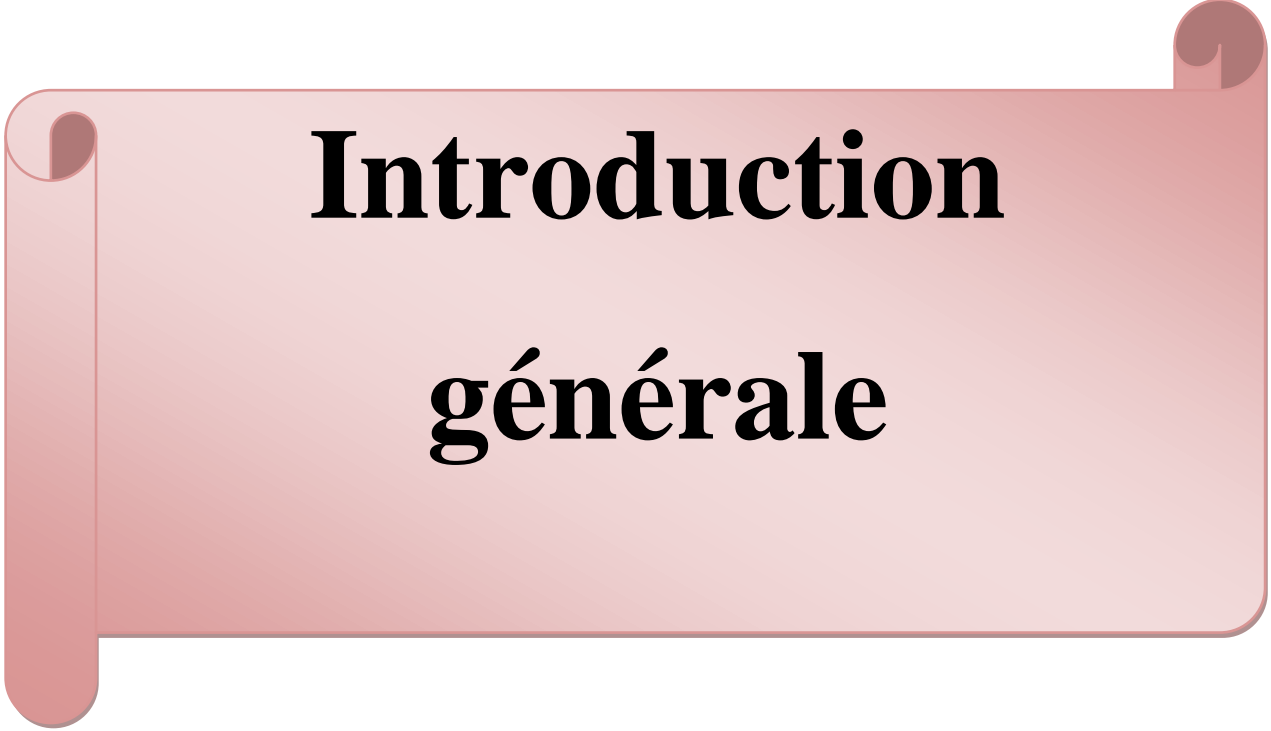
III.1. Phosphines.....	42
III.2 Phosphonium.....	42
III.3 Oxydes de Phosphine	43
III.3.1 L'oxyde de Triphenylphosphine.....	43
III.3.1.1 Propriétés de l'oxyde de Triphenylphosphine.....	44
III.3.2 Triphenylphosphine	44
III.3.2.1 Propriétés de Triphenylphosphine.....	45
III.3.2.2 Préparation de Triphenylphosphine.....	45
III.4 Principales Réactions Organiques	45
III.4.1 Réaction de Wittig	46
III.5 Réactions avec les composés inorganiques et les Organométalliques.....	47
III.6 Utilisation en chimie Organophosphorique.....	47
III.6.1 Réaction D'appel	48
III.6.2 Réaction De Mitsunobu	48
III.6.3 Réaction De Staudinger.....	49
Référence	

Partie pratique

Chapitre-IV- Méthodes et Procédure expérimentales

IV.1 Introduction.....	52
IV.2 Procédures expérimentales.....	52
IV.2.1 Méthode de la perte de masse.....	52
IV.2.1.1 Condition expérimentale de la perte de masse.....	52
IV.2.1.1.1 milieu corrosif	52
IV.2.1.1.2 Solution inhibitrice.....	53
IV.2.1.2 Matériau.....	58

IV.2 .1.3 Produits chimique nécessaires.....	58
IV.2.1.4 Préparation des échantillons et polissage.....	58
IV.2.1.5 Matériels utilisées.....	59
IV.2.1.6 Mode opératoire	61
IV.3 Résultats et Discussion.....	62
IV.3.1 Détermination de temps d'immersion	62
IV.3.2 Etude de l'efficacité inhibitrice.....	63
IV.3.2.1 Etude comparative.....	64
Conclusion.....	69
Références	
Conclusion générale	



Introduction
générale

Introduction générale

Le problème de corrosion a pris de nos jours une importance considérable étant donnée l'utilisation des métaux et la présence quasi universelle de l'eau dans la terre, la corrosion aqueuse affecte pratiquement tous les domaines de l'activité humaine depuis le bâtiment jusqu'à l'installation et appareils en particulier les installations pétrolières, et les matériels en contact avec l'eau de mer.

L'importance économique de la corrosion des métaux n'est plus à démontrer. On estime que la corrosion détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an. Elle touche tous les domaines de l'économie. [1]

L'objectif de cette recherche c'est l'étude de l'efficacité des sels Phosphonium (methoxy carbonyl) TriphenylPhosphonium Bromide et (methoxy methyl) TriphenylPhosphonium Chloride sur la corrosion d'acier X70 dans un milieu acide 1M HCl. Cette étude basée sur la méthode de : « La perte de masse ».

Le travail se structure en quatre chapitre : le premier chapitre comprend des bibliographique de la corrosion et définition de la corrosion, et différents formes et les types de corrosion, les facteurs accélérateurs de corrosion. Le deuxième chapitre consiste sur l'inhibition de la corrosion et les classes des inhibiteur, les natures des inhibiteurs, les natures des molécules de l'inhibiteur et les conditions d'utilisation, le rôle des inhibiteurs de corrosion, les techniques d'estimation de la qualité d'un inhibiteur et l'efficacité d'inhibiteur. Le troisième chapitre comprend des synthèses sur les sels phosphonium. La partie expérimentale (chapitre 4) a été consacrée à la présentation de l'étude expérimentale sur l'efficacité des sels phosphonium contre la corrosion d'acier (X70) dans milieu acide HCl 1M.

Références

- [1] K. MANSOURI, Mémoire de Magister "L'inhibition De La corrosion Par Des Ions Dithiolylium Synthétisés", université d'Ouargla, 2009.

Chapitre -I-
**Etude
bibliographique
Sur la corrosion**



I.1 Généralité sur l'acier

I.1.1 Introduction

L'acier est un alliage métallique utilisé dans les domaines de la construction métallique et de la construction mécanique. L'acier est constitué de deux éléments au moins, majoritairement le fer puis le carbone dans des proportions comprises entre 0,02 % et 1,67 % en masse. 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 ferronickels par exemple. Les aciers sont élaborés pour résister à des sollicitations mécaniques ou des agressions chimiques ou une combinaison des deux [1].

Dans ce chapitre nous présentons une étude bibliographique sur la corrosion, généralité sur l'acier : les propriétés et les caractéristiques des aciers, les classifications des aciers, etc. généralités sur la corrosion : définition de la corrosion, l'historique de corrosion et la réaction de la corrosion, différents formes de corrosion et les facteurs qui accélérée la corrosion.

I.1.2 Définition d'alliage

Un alliage est une combinaison d'un métal avec un ou plusieurs autres éléments chimique. Le fait d'ajouter d'autres éléments permet d'augmenter les caractéristiques mécaniques. Ces ajouts permettent également de modifier les caractéristiques chimiques des métaux en particulier leur comportement à la corrosion ou d'améliorer d'autres caractéristiques. Le métal principal, la plus importante partie du mélange, est appelé « métal de base » ou « Base » les éléments ajoutés volontairement sont appelés « éléments d'alliage » (ou d'addition) et les éléments non désirés sont appelés impuretés. Les éléments d'alliages sont le plus souvent des métaux, mais peuvent également être d'autres éléments chimiques : le carbone dans l'acier ou la fonte, le silicium dans l'aluminium [1, 2].

I.1.3 L'acier et ses alliages

L'acier est un alliage métallique constitué principalement de fer et de carbone, dans des proportions comprises entre 0,02 % et 2 % en masse [1]. 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 ferronickels par exemple.

I.1.4 Propriétés et caractéristiques des aciers

L'acier est un alliage essentiellement composé de fer, sa densité varie donc autour de celle du fer (7,32 à 7,86), suivant sa composition chimique et ses traitements thermiques.

La densité d'un acier inox austénitique est typiquement un peu supérieure à 8, en raison de la structure cristalline. Les autres propriétés varient énormément en fonction de leur composition, du traitement thermomécanique et des traitements de surface auxquels ils ont été soumis. Le traitement thermomécanique est l'association d'un traitement thermique, sous la forme d'un cycle chauffage-refroidissement et d'un traitement mécanique, une déformation provoquant de l'écroutissage (laminage, forgeage, tréfilage). Le traitement de surface consiste à modifier la composition chimique ou la structure d'une couche extérieure d'acier [3, 4].

Tableau N°1 : Propriétés et caractéristiques des aciers [3].

Métal de base	Éléments ajoutés	Nom de l'alliage
Fer	Carbone < 2%	Acier
	Carbone entre 2 et 6%	Fonte
	Chrome (11 à 25%) + nickel (9 à 15%) + carbone (~ 0,1%) et autres éléments (~ 2%)	Acier inoxydable (inox)
Cuivre	Étain	Bronze
	Zinc	Laiton
	Argent	Billon
Aluminium	Silicium, cuivre, manganèse, magnésium, zinc, en proportions variables mais très faibles	Aluminium

I.1.5 Métaux ferreux

I.1.5.1 Acier et fonte

Description

L'acier est un alliage de fer auquel on ajoute du carbone pour en augmenter la dureté. Il est magnétique et s'oxyde (rouille) facilement en milieu humide.

La fonte est un métal de même composition, avec un taux de carbone plus élevé. Elle est plus résistante à la corrosion, plus lourde et plus cassante que l'acier.

Utilisation

L'acier est à la base du développement industriel puisqu'il permet notamment de fabriquer les machines. Il est utilisé dans les secteurs suivants:

- Machines industrielles
- Construction (armatures de béton, poutrelles – 7500 tonnes pour la Tour Eiffel)
- Transports (trains, automobiles, bateaux).
- Armement

Rouillant facilement, l'acier «simple» n'est pas tellement utilisé dans les petits objets de la vie courante, qui sont plutôt fabriqués avec de l'acier inoxydable ou du fer-blanc. La fonte est surtout utilisée pour mouler de grosses pièces (radiateurs «pleins», baignoires, plaques d'égout, mobilier urbain, etc.).

I.1.5.2 Fer-blanc

Description

Le fer-blanc est une mince feuille ou bande d'acier doux, inférieure à 0,50 mm, recouverte d'étain pur sur ses deux faces (étamage). Il existe également du fer chromé, avec la même feuille ou bande d'acier, mais revêtue d'un film de chrome (épaisseur inférieure au micron). En 2005, quelque 15200 tonnes (environ 2 kg/personne) d'emballages en tôle d'acier (boîtes de conserve) a été utilisées en Suisse, dont la moitié par le secteur de l'alimentation pour animaux [5].

Utilisation

- Boîtes de conserve (utilisation principale)
- Ustensiles de cuisine et plats
- Fil de fer enrobé pour éviter la corrosion.

I.1.5.3 Acier inoxydable ou inox

L'acier inoxydable est un alliage de fer, de chrome (au moins 12%), de nickel, de carbone (au moins 2%) et d'autres éléments. Quand la surface du métal est en contact avec

l'air, le chrome s'oxyde et forme une très fine couche invisible empêchant la corrosion en profondeur.

L'industrie produit un grand nombre de types d'aciers inoxydables différant par leur composition, leurs caractéristiques physico-chimiques (dureté, résistance à la corrosion, etc.) et leur application.

Utilisation de l'acier inoxydable

- Ustensiles de cuisine et plans de travail
- Quincaillerie de finition et horlogerie
- Articles industriels
- Transports (avions, trains, voitures)

I. 1.6 Classification des aciers

I.1.6.1 Aciers de construction

Dans les groupes des aciers de construction, on trouve les aciers au carbone et les aciers alliés, destinés à la fabrication des éléments de machines, utilisés dans la construction des ouvrages d'art et des édifices. La teneur en carbone dans ce groupe d'aciers ne dépassent pas 0,5 à 0,6 %. Un acier de construction doit posséder en plus des bonnes propriétés mécaniques, de bonnes propriétés technologiques telles que se prêter bien au formage (laminage; forgeage, emboutissage, etc.), à l'usinage, au soudage, avoir une pénétration de trempe élevée et une faible aptitude aux déformations et aux tapures de trempe. Il existe des centaines de nuances d'aciers de construction.

Les aciers de construction sont élaborés dans des fours martin (acides et basiques), dans des fours électriques ouverts et dans des convertisseurs à soufflage supérieur.

I.1.6.2 Aciers de construction d'usage général (aciers au carbone)

Les aciers de construction au carbone forment deux classes, celles des aciers courants (ordinaires) et de qualité. D'après les conditions et le degré de désoxydation on distingue trois types de nuances.

I.1.6.3 Les aciers calmés

Les aciers calmés sont obtenus par désoxygénation complète du métal dans le four puis dans une poche de coulée. Ces aciers contiennent une quantité minimale de protoxyde de fer

en assurant ainsi une solidification « calme » du métal dans la lingotière, qui s'accompagne de diminution de volume. A la partie supérieure du lingot solidifié, se forme une retassure et une porosité dues au retrait éliminées par chauffage lors du laminage.

I.1.6.4 Les aciers effervescents

Les aciers effervescents sont des aciers insuffisamment désoxygénés et qui contiennent une quantité non négligeable de FeO. Le métal est dit effervescent à cause des bulles de gaz CO qui se dégagent suite à la réaction de FeO avec le carbone du métal. Le grand nombre de bulles de gaz, empêche la formation d'une retassure. Les aciers effervescents sont moins coûteux car les rebuts de leur fabrication sont réduits au minimum. Ils possèdent une plasticité élevée et se prêtent bien à l'emboutissage à froid.

I.1.6.5 Les aciers semi-calmés

Ce sont des aciers intermédiaires entre les aciers calmés et effervescents et trouvent aujourd'hui un emploi toujours plus large [5].

I.2 Généralité sur la corrosion

I.2.1 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 [6, 7].

I.2.2 L'origine de corrosion

Les causes de la corrosion sont multiples et complexes et elles résultent d'interactions chimiques et /ou physiques entre le matériau et son environnement.

Les différents paramètres qui due la corrosion d'un matériau sont :

- Composition chimique et microstructure du métal,
- Composition chimique de l'environnement,
- Paramètres physiques (température, convection, irradiation, etc.)
- Sollicitations mécaniques (contraintes, chocs, frottement, etc.) [7].

Donc on peut dire que les phénomènes de corrosion dépendent du matériau et du milieu environnant [8].

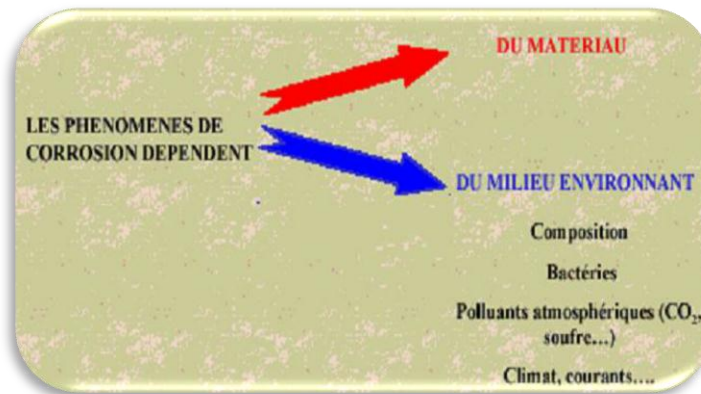


Figure N°1 : La nature des paramètres dues la corrosion.

I.2.3 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 alliage à leurs états naturels de minerais. En tous cas quelle que soit la définition adoptée [9,10], la corrosion est une dégradation du matériau par réaction chimique ou électrochimique avec l'environnement. Il subit en effet une perte de matière progressive aux points de contact avec le milieu environnant. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible : elle détruit le matériau et réduit ses propriétés, ce qui le rend inutilisable pour une application prévue.

L'étude de la corrosion et la protection des matériaux englobe donc aussi les phénomènes de dégradation dus aux sollicitations mécaniques et chimiques combinées. Parfois, selon l'utilisation, la corrosion est un phénomène souhaité. Elle réduit à leur état naturel un grand nombre de métaux et alliages abandonnés dans la nature. Certains procédés industriels font appel aussi à la corrosion. Par exemple l'anodisation de l'aluminium est une oxydation de la surface du métal pour former un film d'oxyde décoratif qui protège de la corrosion atmosphérique, le polissage chimique ou électrochimique des métaux permet par dissolution (corrosion) du métal d'obtenir une surface lisse et brillante, l'absorption de l'hydrogène par l'acier est aussi considérée comme une réaction de corrosion. C'est pourquoi, la corrosion est

définie généralement comme une réaction interraticale irréversible d'un matériau avec son environnement [7,11].

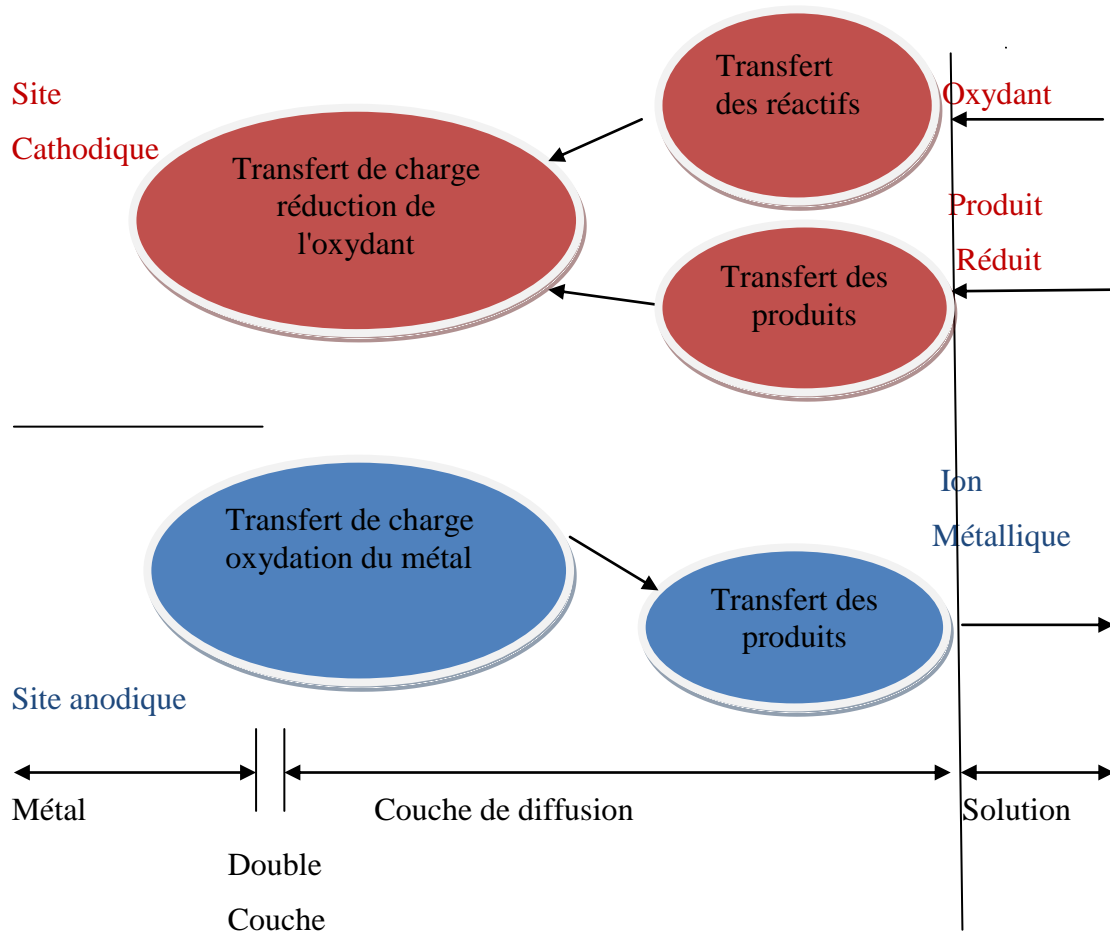


Figure N°2: Etapes réactionnelles lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide [12].

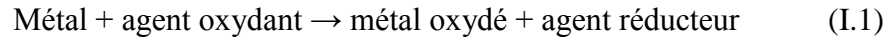
I.2.4 Aspect économique de la corrosion

Les effets directs ou indirects de la corrosion sont résumés ci-après :

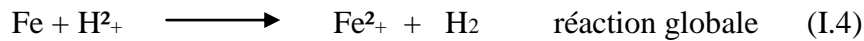
- coût des pièces à remplacer, des réparations à effectuer.
- coût de l'entretien et du contrôle (mise en peinture, protection cathodique).
- coût dû à l'utilisation de matériaux plus nobles.
- augmentation des coefficients de sécurité.
- contamination du produit par les produits de corrosion.
- arrêt de production [13].

I.2.5 Réaction de corrosion

La corrosion des métaux est due à une réaction d'oxydoréduction irréversible entre le métal et un agent oxydant contenu dans l'environnement. L'oxydation du métal implique la réduction de l'agent oxydant selon la réaction [14] :



Toute réaction d'oxydoréduction se compose de deux réactions partielles : la réaction partielle d'oxydation ou réaction partielle anodique, et la réaction partielle de réduction ou réaction partielle cathodique [15]:



I.2.6 Différentes Processus de la corrosion

Suivant la nature du milieu environnant et de la température, la corrosion est dite humide ou sèche. Dans le premier cas, le milieu est constitué par un liquide généralement électrolytique; la température est modérée. Dans le second cas, il est constitué par des vapeurs et des gaz au-dessus de leur point de rosée; la température est souvent élevée (> 200°C).

Signalons finalement l'existence d'une corrosion particulière appelée corrosion bactérienne au cours de laquelle interviennent des organismes vivants de différentes espèces. Ce processus concerne essentiellement l'attaque bactérienne des canalisations ou réservoirs enterrés ainsi que les structures métalliques immergés dans l'eau de mer [16-17].

I.2.6.1 Corrosion chimique (sèche)

À température élevée, par contre, sous conditions de corrosion sèche, les cations et les anions diffusent plus facilement à travers un film compact. Le film croît progressivement, avec une vitesse égale à la vitesse de corrosion. La figure ci-dessous schématise la réaction d'un métal avec l'oxygène, dans cette situation, le métal s'oxyde à l'interface métal-oxyde et les cations diffusent vers l'extérieur du film.

À la surface extérieure, l'oxygène se réduit en anions O_2^- qui diffusent vers l'interface métal-oxyde. Les électrons libérés à l'interface métal-oxyde doivent traverser le film d'oxyde avant de réagir à la surface extérieure. On peut considérer la surface extérieure du film

comme cathode, la surface intérieure comme anode. Contrairement aux piles électrochimiques classiques, l'oxyde est ici simultanément électrolyte et conducteur électronique [13].

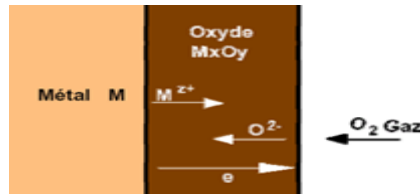


Figure N°3 : Corrosion sèche [13].

I.2.6.2 Corrosion électrochimique (humide)

La corrosion humide est la plus rencontrée dans l'industrie du gaz et du pétrole ainsi que dans l'industrie pétrochimique. Elle est responsable de la dégradation des structures métalliques en contact avec tout milieu susceptible de contenir de l'eau.

La corrosion humide fonctionne comme une pile électrochimique et doit donc réunir simultanément quatre facteurs pour pouvoir se déclencher:

- ✓ **Une anode** : c'est la partie du métal où se développe la réaction d'oxydation entraînant une dissolution de cette partie sous forme de cations positifs dans le milieu aqueux,
- ✓ **Une cathode** : c'est la partie du métal où se développe la réaction de réduction d'une espèce contenue dans l'électrolyte (dégagement d'hydrogène par réduction d'ions H⁺, formation d'eau par réduction de l'oxygène en milieu acide, formation d'ions OH⁻ par réduction de l'oxygène en milieu basique, dépôt d'un métal par réduction d'un de ses cations...),
- ✓ **Un conducteur électrique** : qui puisse véhiculer les électrons libérés de l'anode vers la cathode. Ce rôle est assuré par le métal lui-même,
- ✓ **Un conducteur ionique** : qui puisse permettre la migration des cations libérés de l'anode vers les anions libérés à la cathode pour assurer la neutralité électrique et fermer le circuit électrique. Ce rôle est joué par le milieu électrolytique lui-même [15,18].

matériau pour le transformer en ion métallique ou secrètent des produits chimiques qui sont agressifs vis à vis du métal [20].

- Deux types de bactéries sont particulièrement bien connus :

- **bactéries sulfato-réductrices** : Ces sont des bactéries anaérobies réductrices de sulfates, qui donnent des sulfures suivant la réaction :



(Production de sulfures et d'hydrogène sulfuré).

L'hydrogène est fourni par des plages cathodiques ou les composés organiques de l'environnement,

- **bactéries oxydant le soufre** : Ces bactéries aérobies sont capables d'oxyder le soufre des composés soufrés suivant la réaction :



On les retrouve dans les gisements de pétrole et dans les égouts où elles attaquent rapidement le ciment.

- Le développement de ce type de corrosion dépend :
 - du pH,
 - de la température,
 - de la teneur en oxygène dissous [13].

I.2.6.4 Corrosion avec érosion, avec frottement et par cavitation

Dans ce cas les produits de corrosion forment un dépôt adhérent et continu à la surface de métal. Ils ralentissent en général la vitesse de la corrosion. Cette couche peut être éliminée en certains points par abrasion du métal due au mouvement du liquide lui-même ou bien à celui des particules solides qu'il contient, il y a accélération de la corrosion. Il en est de même lorsque deux pièces se déplacent l'une par rapport à l'autre (frottement).

La corrosion par cavitation est due à la présence de bulles de vapeurs qui se forment dans une canalisation, ou au voisinage d'une pièce tournante lorsque par suite de l'augmentation locale de la vitesse du liquide où la pression statique devient inférieure à la tension de vapeur du liquide, il en résulte un violent martèlement de la surface métallique et une destruction locale du film de corrosion protecteur, la corrosion petite donc se développer à nouveau [21].

I.2.7 Formes de corrosion [6, 22-23]

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

la corrosion généralisée et la corrosion localisée (*Fig. N°5*).

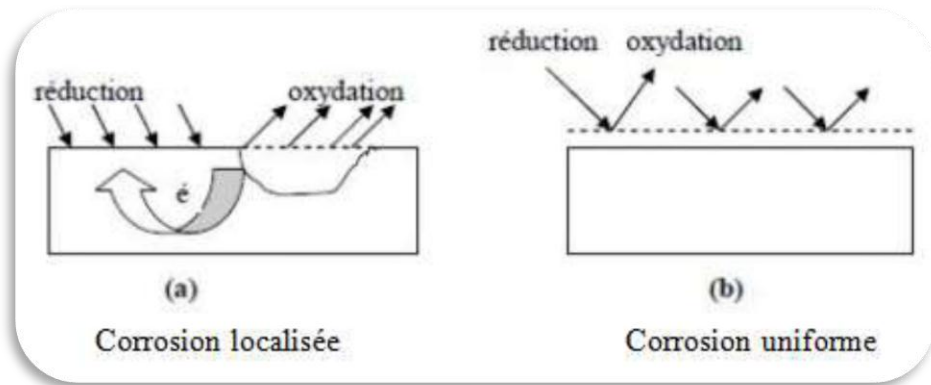


Figure N°5: Formes de corrosion.

I.2.7.1 Corrosion uniforme ou généralisée

On parle de la corrosion uniforme lorsque toute la surface du métal en contact avec la solution est attaquée de la même façon, elle se traduit par une dissolution uniforme de la surface métallique en contact avec l'agent agressif. Cette forme de corrosion du matériau se développe dans les milieux acides ou alcalins (*Fig. N°6*).



Figure N°6 : Corrosion uniforme [24].

I.2.7.2 Corrosion localisée

Ce phénomène survient au contraire lorsque le matériau est mis en présence d'un environnement présentant vis à vis de lui un comportement sélectif. Cette sélectivité peut avoir des origines multiples tant au niveau du matériau (alliage hétéro phase, présence d'inclusions, protection de surface localement défectueuse, matériau bimétallique...) qu'au niveau de l'environnement (variation locale de composition, de pH ou de température) (*Fig. N°7*).

Cette forme de corrosion s'effectue dans quelque point de surface d'un matériau, les chercheurs ont subdivisé ce type de corrosion sous plusieurs types :



Figure N°7: Corrosion localisée [25].

I.2.7.3 Corrosion galvanique (appelée aussi corrosion bimétallique)

C'est une des formes les plus courantes de corrosion en milieu aqueux, est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux matériaux dans laquelle une des électrodes (l'anode) se consomme au bénéfice de l'autre (la cathode) qui reste intacte (*Fig. N°8*).

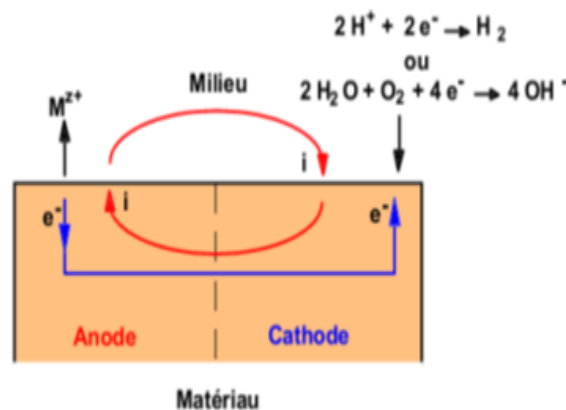


Figure N°8 : Représentation schématique d'une pile de corrosion.

I.2.7.4 Corrosion par piqûre

La corrosion par piqûres peut se produire en tout point de la surface d'un acier inoxydable exposée à un milieu chloruré. Elle se caractérise par une dissolution très localisée et très rapide de zones de petites dimensions dépassant rarement 1 à 2 mm. La piqûre peut se produire à température ambiante, mais les risques sont très nettement accrus par une augmentation de température. Ils sont aussi accrus par une augmentation de la teneur en ions Cl^- , par un

mauvais état de surface (rayure, amorce d'arc lors du soudage,...etc.). La présence d'oxygène accroît également les risques de piqûres. La *figure N°9* suivante représente un schéma expliquant la corrosion par piqûres [26].



Figure N°9 : Corrosion par piqûres [27].

I.2.7.5 Corrosion Caverneuse

Cette forme d'attaque est généralement associée à la présence de petits volumes de solution stagnante dans des interstices, sous des dépôts et des joints, ou dans des cavernes ou crevasses, par exemple sous les écrous et têtes de rivets.



Figure N°10: Corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint [28].

I.2.7.6 Corrosion inter granulaire

Cette forme de corrosion se manifeste par une attaque localisée aux joints de grains du matériau. L'hétérogénéité au niveau du joint de grain et l'existence d'un milieu corrosif jouant le rôle d'électrolyte représentent deux conditions pour développer cette forme de corrosion.

I.2.7.7 Corrosion érosion

La corrosion par érosion affecte de nombreux matériaux (aluminium, acier...), elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de la matière, elle est souvent favorisée par l'écoulement rapide d'un fluide (*Fig. N°11*).



Figure N°11: Corrosion érosion d'un tube en cuivre véhiculant de l'eau [29].

I.2.7.8 Corrosion sélective

Comme son nom l'indique, ce mode de corrosion se traduit par la dissolution sélective de l'un des éléments de l'alliage si celui-ci est homogène, ou de l'une des phases si l'alliage est Polyphasé (*Fig. N°12*).



Figure N°12 : Types de corrosion sélective [30].

I.2.7.9 Corrosion sous contrainte (CSC)

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 (*Fig. N°13*).



Figure N°13: Fissure de CSC [31].

I.2.7.10 La corrosion bactérienne

La corrosion bactérienne est due au développement des organismes vivants sur des surfaces métalliques modifiant ainsi localement les milieux et les rend très agressifs. La corrosion sous l'action de bactéries sulfato-réductrices qui transforme des sulfates généralement inoffensifs en sulfures agressifs est sans doute la plus connue de ces formes de corrosion. Elle est par exemple à l'origine de nombreux dégâts observés sur les palplanches des quais de plusieurs ports en mer du Nord. La corrosion bactérienne est également un problème très récurrent dans l'industrie du pétrole car les hydrocarbures sont des milieux très favorables aux développements bactériens [32].

I.2.7.11 Corrosion fatigue

La corrosion fatigue se distingue de la CSC par le fait que les contraintes appliquées ne sont plus statiques, mais cycliques (efforts périodiques alternés).

I.2.7.12 Fragilisation par l'hydrogène

La présence d'hydrogène dans un réseau métallique peut entraîner d'importantes détériorations du métal avec chute catastrophique de ses propriétés mécaniques.

I.2.8 Les Facteurs de corrosion

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux.

I.2.8.1 Facteurs définissant Le mode d'attaque

- Concentration du réactif.
- teneur en oxygène.
- pH du milieu.
- addition d'inhibiteurs.
- température.
- pression.

I.2.8.2 Facteurs métallurgiques

- Composition de l'alliage.
- procédé d'élaboration.
- impuretés.
- traitements thermiques.

- traitements mécaniques.
- addition protectrice.

I.2.8.3 Facteurs définissant les conditions d'emploi

- état de surface.
- forme des pièces.
- Sollicitations mécaniques.
- emploi d'inhibiteurs.
- Procédés d'assemblage.

I.2.8.4 Facteurs dépendant du temps

- vieillissement.
- tension mécanique.
- Température.
- modification des revêtements protecteurs [33].

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. Ils 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 CO₂ [34,35].

I.2.9 Facteurs accélérateur de corrosion

I.2.9.1 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 [36].

I.2.9.2 Effet de l'acidité

La susceptibilité du matériau à la corrosion est en fonction de pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution de pH du milieu [37].

I.2.9.3 Régime hydrodynamique

Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction 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 fixes les vitesses de réactions en contrôlant le transport de matière par 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 [38].

I.2.9.4 La salinité

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosion localisée, 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 une influence sur la conductivité du milieu [36].

I.2.10 Méthodes de protection contre la corrosion [39]

I.2.10.1 Moyens naturels

Il s'agit d'effectuer un choix de matériaux permettant d'éviter ou de limiter la corrosion. On peut choisir, lorsque le coût le permet, des matériaux ou des alliages passifs, patinables. Il y a aussi possibilité de limiter la corrosion en agissant sur la conception de l'installation.

I.2.10.2 Contrôle du milieu corrosif

On doit agir sur quelques paramètres physico-chimiques, tels que le pH, le dégazage, le pouvoir oxydant et l'emploi d'additifs chimiques à faible concentration, c'est le cas des inhibiteurs.

I.2.10.3 Protection par inhibiteurs de corrosion

Un inhibiteur de corrosion est une substance chimique qui, lorsqu'elle est ajoutée en petite quantité à un milieu, diminue efficacement la vitesse de corrosion du métal.

Ils peuvent agir sur le métal en modifiant son état de surface ou en intervenant sur les réactions anodiques ou cathodiques, ils forment une couche mono moléculaire sur le métal en créant une barrière avec le milieu extérieur.

I.2.10.4 Protection active

C'est une protection électrochimique, se basant sur la modification du comportement électrochimique du métal dans le milieu corrosif par l'intermédiaire d'un courant électrique.

Conclusion

La corrosion est un phénomène d'interface c'est le contact entre la surface d'un métal et l'environnement tout ce qui modifie les propriétés de l'interface.

La corrosion est un grand problème mondial affect l'industrie des métaux menant des pertes importantes, pour cela nécessite des solutions ou des moyens pour réduire le phénomène de corrosion, une de ces méthodes et la méthode de protection par un inhibiteur.

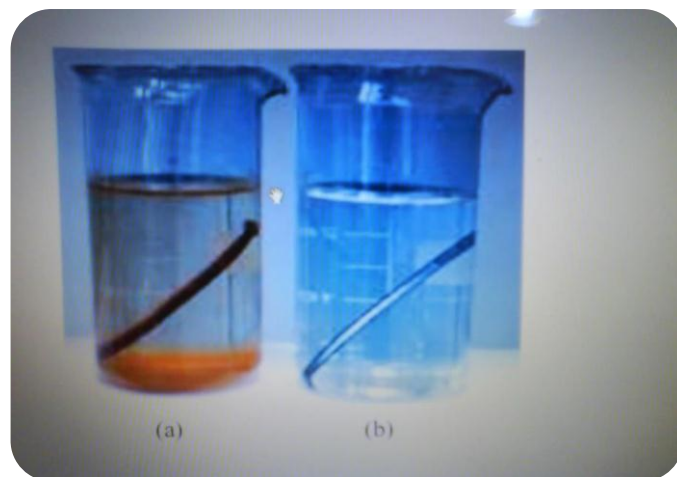
Références

- [1] Abderrahim BELLOUFI, comportement à la corrosion d'un acier doux, dans un milieu à différents PH, en présence de $ZnCl_2$, mémoire de magister. UV hadj lakhdar de batna – 08 décembre 2010.
- [2] Henri Godfroid, *Métallurgie pour mécaniciens : Propriétés générales des alliages, leur traitement thermique*, Paris, La Chapelle-Montligeon, Impr. de Montligeon, coll. « Société de publications mécaniques », 1950 (réimpr. 1959), In-8° (240 × 160), 378 p, Fi , pl. 2000 fr. [D. L. 4455] (Notice BnF no FRBNF32174558x) (notice BnF no FRBNF321745598)
- [3] J. Barralis et G. Maeder, *Précis de métallurgie*, Paris, Afnor, Nathan, 1991, 4^e éd. (ISBN 978-2-09-194017-5).
- [4] J.-L. Fanchon, *Guide des sciences et technologies industrielles*, Paris, Afnor, Nathan, 2010 (ISBN 978-2-09-178761-9 et 2-12-494112-7, OCLC 47854031, présentation en ligne), p. 161-166
- [5] KH.DOUIDI, Mémoire de Master « Etude de l'influence des paramètres opératoire sur L'efficacité inhibitrice de l'extrait brut *trigonella foenum-graecum* L vis-à-vis de la Corrosion de l'acier au carbone en milieu d'acide chlorhydrique 1N HCL », Université de Djelfa, 2014.
- [6] A Short introduction to corrosion and its control, corrosion in the metals and its prevention, National corrosion Service, NPL, 2003.
- [7] H. El bakouri. Mémoire pour du DESA « Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide ortho phosphorique par un antibiotique organique ». Université Mohammed1 – Oujda.
- [8] R. Mehibil. Magister 2008 « Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium ». Université de Skikda.
- [9] E. Bardal; corrosion and protection; Springer (2004) 5.
- [10] B. Normad, B. Balland ; « prévention et lutte contre la corrosion une approche Scientifique et technique » ; presses polytechnique. (2004). 2.
- [11] SAMIRA.GUETTOUCH, Mémoire de Magister "Récupération du Sulfarlem et Synthèse de leurs dérivés en vue d'application dans l'inhibition de la corrosion" (2003). Université d'Ouargla.
- [12] I. ICHCHOU, mémoire de Magister "Étude électrochimique de l'inhibition classique ou par des monocouches auto- assemblées d'un dérivé de la thio-urée, vis-à-vis de la

- corrosion en milieu acide de l'acier au carbone XC38", université de Tlemcen, 0200.page 4.
- [13] Corrosion des métaux, ENSPM formation industrie - IFP training, France, 2005.
- [14] Hicham E., Mémoire d'Etudes Supérieures Approfondies « Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide ortho phosphorique par un antibiotique organique », Université de Oujda (Maroc), 2000.
- [15] R. Francois, Master of Science in oil and gas production engineering, Corrosion and deposits course, France, 2005.
- [16] Coombs J., Fundamentals of corrosion mechanisms, Chevron corporation, New york 1999.
- [17] Corrosion et prevention, Institutue algerien du pétrole-corporate university, Algérie, 2006.
- [18] Einar B., Corrosion and protection, Norway, 2003.
- [19] Jacques L., Techniques de l'ingénieur Protection contre la corrosion, France, 1990.
- [20] Radhia Y., Mémoire de Magister, Université de Setif (Algérie), 2012. Synthèse de nouveaux composés de l'acide phosphonique et mise en évidence de leur acidité affinité de chélation et de leurs propriétés inhibitrices de corrosion, Université de Setif (Algérie), 2012.
- [21] T. LANEZ, "*Cours de corrosion*" université d'Ouargla, 2010, pages 51-52.
- [22] N. Le Bozec, Thèse de Doctorat « Réaction de Réduction de l'Oxygène sur les Aciers Inoxydables en Eau de Mer Naturelle », Université de Bretagne Occidentale, 2000.
- [23] C. Defontaine, " Mécanismes de corrosion, systèmes de protection et vieillissement accéléré", 2011.
- [24] Soumia MEKKI et Djamila MEDDAH, Mémoire de Master « Etude comparative entre (methoxy carbonyl) Triphenyl Phosphoniuim Bromide et (methoxy methyl) Triphenyl Phosphoniuim Chloride » Université de Ghardaïa, 2019.
- [25] Soumia MEKKI et Djamila MEDDAH, Mémoire de Master « Etude comparative entre (methoxy carbonyl) Triphenyl Phosphoniuim Bromide et (methoxy methyl) Triphenyl Phosphoniuim Chloride » Université de Ghardaïa, 2019.
- [26] B. LAZHAR, Mémoire de fin d'étude "Influence des inhibiteurs organiques et inorganique sur la corrosion électrochimique d'acier en milieu acide", universitaire d'Ouargla, 1998.
- [27] Soumia MEKKI et Djamila MEDDAH, Mémoire de Master « Etude comparative entre (methoxy carbonyl) Triphenyl Phosphoniuim Bromide et (methoxy methyl) Triphenyl

- Phosphonium Chloride » Université de Ghardaïa, 2019.
- [28] D. Brasher et al, "British corrosion journal"; 3, No.5, (1968).
- [29] K. MANSOURI, Mémoire de Magister "L'inhibition De La corrosion Par Des Ions Dithiolylium Synthétisés", université d'Ouargla, 2009, pages 12-13.
- [30] Soumia MEKKI et Djamila MEDDAH, Mémoire de Master « Etude comparative entre (methoxy carbonyl) Triphenyl Phosphonium Bromide et (methoxy methyl) Triphenyl Phosphonium Chloride » Université de Ghardaïa, 2019.
- [31] Soumia MEKKI et Djamila MEDDAH, Mémoire de Master « Etude comparative entre (methoxy carbonyl) Triphenyl Phosphonium Bromide et (methoxy methyl) Triphenyl Phosphonium Chloride » Université de Ghardaïa, 2019.
- [32] J. PHILIBERT, A. VIGNES, Y. BRÉCHET, P. COMBRADE, «MÉTALLURGIE. Du minerai au matériau », DUNOD, 2^e édition, Paris, 2002, p. 959.
- [33] René Cossé, Techniques d'exploitations pétrolières, Ed IFP, 1920, p 243-249.
- [34] L. N. Putilova, S. A. Balezin, V. P. Barranki «Metallic corrosion inhibitors», Pergamon Press, New-York, USA (1960) 196.
- [35] I. A. Ammar, F. M. El Khorafi, Werkst., Corrosion, 24 (1973) 702.
- [36] S. Payan, Thèse de doctorat « Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut-module », Université de Bordeaux, France (2001).
- [37] E. S. Ivanov, «Inhibitors for Metal Corrosion in Acid Media, Metallurgy», Mscow, (Russia), (1986).
- [38] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, « AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives » Corros. Sci. 45(2003)33.
- [39] M. Benarioua, [En ligne] Thèse de Magistère en mécanique Inhibition de la corrosion d'un acier ordinaire par les chromates et les molybdates. UNIVERSITÉ HADJ LAKHDAR BATNA. Disponible sur <<http://digitallibrary.univ.batna.dz:8080/js/pui/bitstream/123456789/426/1/Inhibition-de-la-corrosion-d-un-acier-ordinaire.pdf>>, 2013

Chapitre-II- **Inhibition de la corrosion**



II. Inhibiteurs de la corrosion

II.1 Introduction

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

- Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être utilisé comme unique moyen de protection, soit comme protection permanente pour que l'inhibiteur permette l'utilisation de matériaux métalliques (ferreux non alliés, par exemple) dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion ; pour cela, une surveillance de l'installation s'impose [1]. Soit comme protection temporaire pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage), dans ce cas, la prévision du comportement de l'inhibiteur dans le temps étant plus facile à faire, le contrôle du système sera, a priori, plus simple.
- Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection : protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, comme son addition à un revêtement de surface de peinture, graisse, ou huile, etc.

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 articles traitant de l'inhibition. Dans un article de 1948 [2], Waldrip se référait à un rapport datant de 1943 au sujet de sa discussion concernant la protection contre la corrosion des puits de pétrole. De nombreux articles concernant l'inhibition ont été rédigés durant la période couvrant 1945 à 1954 : ceux-ci traitaient entre autres de l'inhibition dans le domaine 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 [3].

II.3 Définition d'un inhibiteur de corrosion

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux. L'originalité vient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif [4].

L'inhibition retarde les réactions d'électrodes comme le transfert de charges ou le transport de masse et spécialement le processus de corrosion. Il consiste dans l'utilisation des substances chimiques dite inhibiteurs de corrosion, qui, en les ajoutant en petites quantités à l'environnement corrosif, réduisent la vitesse de corrosion du métal par action sur le milieu ou sur la surface du métal. D'une manière générale, un inhibiteur de corrosion doit être stable aux températures d'utilisation, et être stable en présence des autres constituants du milieu mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans Ce milieu, être efficace à faible concentration.

➤ **Selon la norme ISO 8044 (Organisation internationale de normalisation)**

Un inhibiteur est une substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif [5].

➤ **Selon NACE (National Association of Corrosion Engineers)**

Un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration [6].

II.4 Propriétés

Un inhibiteur de corrosion doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu. Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration.

Il peut être utilisé en vue d'une protection permanente (surveillance primordiale du dispositif) ou plus couramment en vue d'une protection temporaire : durant une période où la pièce est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage,...) ou

encore lorsque la pièce est soumise à des usinages très sévères comme le perçage, taraudage, forage, filetage [7].

II.5 Utilisations

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines d'application :

- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux des procédés industriels, eaux de chaudières, etc.
- L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport, dans cette industrie. L'utilisation des inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations ;
- Les peintures où les inhibiteurs de corrosion sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux [8].

II.6 Fonctions essentielles de l'inhibiteur de corrosion

D'une manière générale un inhibiteur doit :

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique (par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide).
- Etre stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants.
- Etre stable aux températures d'utilisation.
- Etre efficace à faible concentration.
- Etre compatible avec les normes de non-toxicité.
- Etre peu onéreux [9].

II.7 Classement des inhibiteurs

II.7.1 Selon la nature des molécules

II.7.1.1 Les inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques représentent un groupe très important d'inhibiteurs de corrosion. L'efficacité des inhibiteurs organiques est liée à la structure, à la concentration et aux propriétés chimiques de la couche formée sur les conditions précisées. L'action d'un inhibiteur organique est le résultat de son adsorption à la surface du matériau. Après cette adsorption à la surface, ils ont une double action ralentissant simultanément les processus anodique et cathodique. La plupart de 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, car 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 de l'inhibiteur. L'utilisation d'inhibiteurs organiques est préférée pour des raisons d'écotoxicité.

II.7.1.2 Les inhibiteurs inorganiques (minéraux)

Ces inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieux alcalins et presque jamais en milieux acides. 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 importants inhibiteurs minéraux. Maintenant, l'emploi de la plupart de ces produits est réglementé car ils créent des problèmes pour l'environnement [10].

II.7.2 Selon le domaine d'application

Dans la classification relative au domaine d'application, on peut distinguer les inhibiteurs de corrosion utilisés en milieu aqueux, organiques ou gazeux. Ceux utilisés en milieu aqueux sont choisis en fonction de pH du milieu : en milieu acide, ils sont utilisés afin d'éviter l'attaque chimique d'acier lors d'un décapage ou de détartrage et en milieu neutre/alcalin, ils sont souvent utilisés pour protéger les conduites des circuits de refroidissement. Les inhibiteurs utilisés en milieu organique sont incorporés dans les lubrifiants pour moteurs, dans l'essence ou dans les peintures. Les inhibiteurs en phase gazeuse sont employés pour protéger les objets métalliques pendant leur transport et stockage. Pour cela, des composés organiques ayant une pression de vapeur élevée sont souvent utilisés [11].

II.7.3 Selon la nature des inhibiteurs

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes. Les inhibiteurs de corrosion forment 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) [12].

II.7.3.1 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.

II.7.3.2 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.

II.7.3.3 Les inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion [11].

Les inhibiteurs de corrosion qui augmentent la résistance ohmique de l'électrolyte sont considérés, dans certains cas, comme inhibiteurs filmant (anodique et cathodique). La résistance de la solution augmente suite à la formation d'un film à la surface de corrosion du métal. Lorsque le film est déposé sélectivement sur la surface anodique, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs positives. Dans le cas où le film est déposé à la surface cathodique, le potentiel de corrosion balance vers des valeurs négatives [13].

II.7.4 Selon les mécanismes réactionnels

Dans la classification liée au mécanisme réactionnel mis en jeu en fonction de leur mode d'action, on peut distinguer différents types d'inhibiteurs : ceux agissant par adsorption, par passivation ou par précipitation [14].

II.7.4.1 Inhibition en milieu acide

Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse. 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. D'après Bockris, l'adsorption d'une substance organique à la surface du métal peut être décrite par la réaction suivante [15]:



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 [15].

II.7.4.2 Les inhibiteurs agissant par adsorption

Sont en général les inhibiteurs organiques. Ils empêchent l'action du milieu agressif en se fixant sur la surface du métal. Leur fixation se fait principalement par la fonction active de l'inhibiteur ; cependant, les parties polaires peuvent être également adsorbées. Ceux qui agissent par adsorption chimique s'avèrent souvent plus efficaces que ceux agissant par adsorption physique, car le partage des électrons renforce la liaison entre le métal et l'inhibiteur. Généralement, en présence d'une chimisorption, la molécule inhibitrice agit comme donneur d'électrons alors que le métal agit comme accepteur d'électrons.

II.7.4.3 Les inhibiteurs agissant par passivation

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

II.7.4.4 Les inhibiteurs agissant par précipitation

Provoquent la formation d'un film superficiel constitué de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles formé lors de la précipitation des produits de réaction cathodique tout en bloquant la dissolution anodique. Il s'agit généralement de sels d'acide faible et de base forte comme les borates, les silicates, les phosphates, les polyphosphates et les sels de zinc [14].

II.7.4.5 Inhibiteurs de décapage

Les inhibiteurs de décapage et de nettoyage sont utilisés à chaque fois que la préparation de la surface métallique passe par l'élimination de couches de produits de corrosion, en particulier d'oxydes, par dissolution en milieu acide concentré. L'utilisation d'inhibiteurs s'explique par le souci de réduire au maximum la perte en métal pendant la dissolution des oxydes [16].

II.8 Mode d'action des inhibiteurs de corrosion

L'adsorption de la molécule organique se produit parce que l'énergie d'interaction entre la surface du métal et celle-ci est plus grande que l'énergie d'interaction entre le métal et les molécules d'eau. L'inhibition de la corrosion au moyen des composés organiques résulte généralement de leur adsorption à la surface du métal. Le phénomène peut être mis en évidence par:

- l'étude des isothermes d'adsorption,
- l'examen de la surface au moyen de techniques spécifiques : la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie des photoélectrons.

La connaissance des facteurs qui influencent le phénomène d'adsorption des inhibiteurs est indispensable pour mieux comprendre le mécanisme d'inhibition de ces substances [15].

II.8.1 Type d'adsorption

L'adsorption des composés organiques peut être décrite par deux principaux types d'interaction à savoir l'adsorption physique et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte [15].

II.8.1.1 Adsorption physique

L'adsorption physique résulte d'une interaction électrostatique entre les ions ou les dipôles des molécules organiques et la surface du métal électriquement chargée. La charge du métal est définie par la position du potentiel de corrosion de ce métal par rapport à son potentiel de charge nulle (E_0) [15]. Lorsque le potentiel de corrosion de ce métal a une valeur inférieure à E_0 , l'adsorption des cations est favorisée. Les anions sont adsorbés aisément quand le potentiel de corrosion du métal se trouve dans la région de potentiel positif par rapport à E_0 .

II.8.1.2 Chimisorption

La chimisorption est le plus important type d'interaction entre l'inhibiteur et le métal. Dans ce cas, les espèces adsorbées entrent en contact direct avec la surface métallique.

La chimisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. C'est un processus lent, dépendant de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation. La liaison avec transfert d'électrons dépend clairement de la nature du métal à protéger. Dans le cas d'un inhibiteur organique, le transfert d'électrons se fait par l'intermédiaire des orbitales

ayant des électrons faiblement liés. Cette situation peut se produire avec des molécules ayant des liaisons multiples ou des noyaux aromatiques possédant des électrons. Le transfert est, par ailleurs, favorisé par la présence d'hétéroatomes avec des paires libres d'électrons [15].

II.9 Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par l'isotherme classique suivante:

*Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante [18]. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} et à la fraction de sites d'adsorption non occupée $(1-\theta)$,

$$V_{ads} = K_{ads} (1-\theta) C_{inh} \quad (II.2)$$

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés par le gaz adsorbé:

$$V_{des} = K_{des} \theta \quad (II.3)$$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales.

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

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} = \frac{K_{ads}}{K_{des}} = b C_{inh} \quad (II.5)$$

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

$$\theta = \frac{b C_{inh}}{1 + b C_{inh}} \quad (II.6)$$

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

Lorsqu'un métal est en contact avec un électrolyte, on observe également une séparation de charges. La distribution des charges à l'interface dépend alors de nombreux facteurs:

propriétés électroniques du solide, adsorption de molécules d'eau ou de cations hydratés et chimisorption d'anions.

On appelle **double couche électrique**, ou simplement double couche, la zone d'interface contenant une séparation de charges. Selon le potentiel appliqué, la charge du métal peut être positive ou négative par rapport à l'électrolyte. La composition de la double couche dépend donc du potentiel et de la nature chimique des ions présents, mais la neutralité électrique reste une condition toujours valable. La *figure (N°1)* montre le schéma d'une telle région, dans un cas où l'excès de charges négatives se trouve dans le métal [15]. L'eau est une molécule dipolaire. Lors de son adsorption, elle s'oriente en fonction des charges situées à la surface. Les cations dissous sont généralement hydratés. Ils ne peuvent, de ce fait, pas approcher la surface à une distance inférieure au rayon de la sphère d'hydratation. Les anions, par contre, sont rarement hydratés. Malgré leur charge négative, ils peuvent s'adsorber (chimisorption) même sur un métal chargé négativement et remplacent ainsi des molécules d'eau sur la surface.

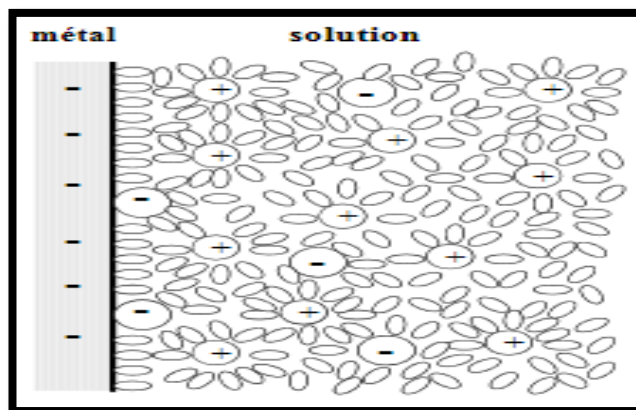


Figure N°1 : Double couche à l'interface métal-solution en présence d'anions chimisorption.

II.10 Structure moléculaire des inhibiteurs

Parmi les inhibiteurs pour solutions acides, on trouve un grand nombre de substances organiques différentes, notamment des molécules aromatiques et des macromolécules à chaînes linéaires ou branchées. Ils s'adsorbent sur les sites actifs de la surface métallique, sans altérer le mécanisme des réactions électrochimiques partielles. Ils bloquent les sites et réduisent la vitesse de la corrosion cathodique, anodique ou mixte en relation avec le pourcentage des sites actifs recouverts par l'inhibiteur. Leur efficacité dépend, entre autre, de leur structure moléculaire et de leur concentration [15].

II.11 Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion

Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion d'une manière générale, qu'elles soient électrochimiques ou non. Il faut distinguer entre essai à réaliser :

- a) Sur une surface métallique propre,
- b) Surface déjà recouverte par des produits de corrosion.

La plupart des essais électrochimiques de laboratoire sont en général très difficiles à reproduire, dans des milieux artificiels par suite de la formation d'une couche de produits identique à celle formée dans des milieux naturellement.

Les essais dans les conditions (b) peuvent cependant s'avérer indispensables quand il s'agit d'utiliser l'inhibiteur pour stopper un processus de corrosion déjà établi. Parmi ces méthodes, on peut citer les méthodes suivantes [19,20 ,21].

II.11.1 La méthode de la perte de masse

La perte de masse est la méthode quantitative la plus ancienne de mesure de la corrosion, et qui se base sur la construction réelle du système. C'est une méthode simple, elle donne des informations très utiles à des prix relativement bas et sans perturbation des systèmes. Son principe est l'immersion de l'échantillon à étudier dans le milieu corrosif considéré (après sa pesée) pendant une durée bien définie.

Le but de cette méthode est l'évaluation du taux de corrosion qui se définit comme une perte de poids par unité de surface et de temps et qui est exprimé en (g/cm²/an). La formule suivante exprime le taux de corrosion:

$$T = \Delta m / (S \times t) \quad (II.7)$$

$$\Delta m = m_1 - m_2$$

m_1 : masse de l'échantillon avant test en [g]

m_2 : masse de l'échantillon après test en [g]

S : surface de l'échantillon exposé au milieu corrosif en [cm²]

t : temps d'immersion en [min] [22].

L'efficacité inhibitrice d'un composé organique est donnée par la relation suivante :

$$P(\%) = (m_1 - m_2) / m_1 \times 100 \quad (II.8)$$

Où m_1 et m_2 sont les pertes de poids de l'échantillon après immersion dans la solution respectivement sans et avec inhibiteur [15].

II.12 L'efficacité d'un inhibiteur de corrosion

Il existe plusieurs façons d'exprimer l'efficacité d'un inhibiteur ou d'une formulation Inhibitrice. Les expressions les plus courantes sont :

Le taux d'inhibition, le plus souvent utilisé:

$$P(\%) = \frac{u-u_0}{u_0} \times 100 \quad (\text{II.9})$$

- u_0 : est la mesure de la corrosion (perte de masse, intensité de corrosion, etc.) en absence d'inhibiteurs.

- u : est la mesure de la corrosion en présence d'inhibiteurs.

Le coefficient d'inhibition γ qui différencie mieux des inhibiteurs entre eux lorsque le taux d'inhibition devient très élevés :

$$\gamma = \frac{u_0}{u} \quad (\text{II.10})$$

La concentration minimale efficace (c.m.e) qui ne fait pas référence au comportement de système en l'absence d'inhibiteurs mais suppose qu'un d'efficacité (vitesse de corrosion maximale admissible) ait été défini [23].

Conclusion

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de protection contre la corrosion, ils désignent comme seul moyen d'intervention sur le milieu corrosif.

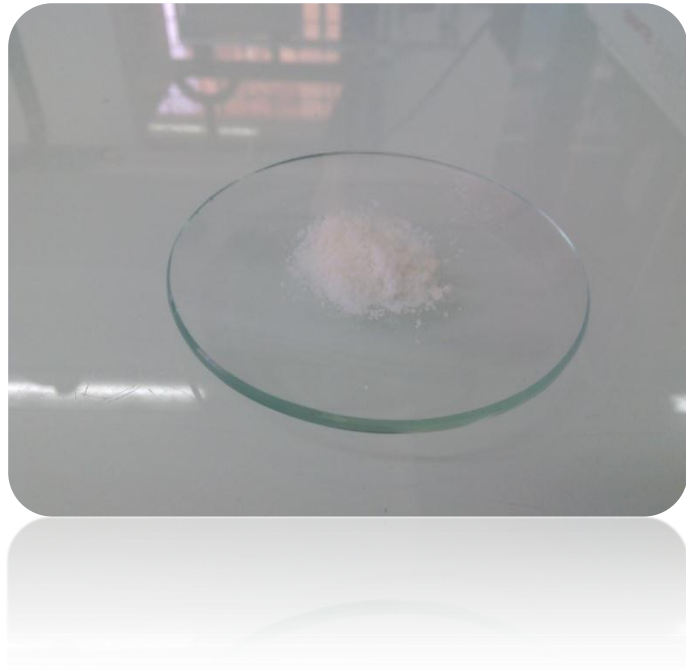
L'inhibiteur de corrosion utilise dans plusieurs domaines d'industrie pour **augmenter** la durée de vie d'une structure dans certaine condition. Il est nécessaire de connaitre les données de base de fonctionnement de ces inhibiteur, leur limites d'utilisation, leur toxicité pour pouvoir les utiliser avec une marge suffisante de sécurité.

Références

- [1] C. Fiaud, "Inhibiteurs de corrosion," Tech. L'ingénieur Méthodes prévention lutte contre la Corros., vol. 33, no. 0, pp. 0–14, 2012.
- [2] H.E.Waldrip, Corrosion 4 (1948) 61.
- [3] E. Hamner Norman, Scope and importance of inhibitor technology. In: Et By C.C. Nathan, Houston, NACE Corrosion Inhibitors. USA : Nations Association of Corrosion Engainer, (1973) 28.
- [4] S. Ouchenane, Influence des inhibiteurs sur la corrosion de l'acier a37 dans différents milieux et leurs effets biocides sur e. coli, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA. Disponible sur < <http://biblio.univ-annaba.dz/wp-content/uploads/2014/01/Influence-des-inhibiteurs-sur-la-corrosion.pdf>>, 2013.
- [5] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pebere, Inhibiteur de corrosion, In : G. Beranger, H. Mazille, Corrosion et anticorrosion (pratique industrielle), Mécanique et ingénierie des matériaux, Lavoisier, Paris, Hermès Science Publication, 2002.
- [6] NACE, Glossary of corrosion Terms, Materials Protection, 1965.
- [7] D. Nadir; R. Rabah. Introduction à la corrosion et aux inhibiteurs de corrosion. Edition: 1.03.4278. 2004. Pages (6-7).
- [8] Hack H P., Taylor. D, Metals Handbook, Corrosion, Vol .13, Ohio: Metals Park, P.2381990.
- [9] Abderrahim BELLOUFI, comportement à la corrosion d'un acier doux, dans un milieu à différents PH, en présence de $ZnCl_2$, mémoire de magister. UV hadj lakhdar de batna – 08 décembre 2010.
- [10] I. Florina Constantin, « Étude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement », Thèse de doctorat, Université de Pitești-Roumanie, Roumanie(2011).
- [11] F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenee. Corros. Sci. 47(2005)2915.
- [12] S. Bilgic, N. Cahskan, Appl. Surf Sci., 152(1999)107.
- [13] J. Flis, T.Zakroczymski .J. Electrochem.Soc.143(1999)2458.
- [14] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, « AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives » Corros. Sci. 45(2003) 33.
- [15] M.LEBRINI, Thèse de doctorat "Synthèses et études physicochimiques de nouveaux thiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide", UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE, Novembre 2005.

- [16] J. M. Kolotyrink, J. Electronchem. Soc. 108(1961)209.
- [17] S.BENDHINA, Mémoire de Master, ‘l’efficacité inhibitrice de la corrosion de l’acier X70 par des sels phosphonim dans un milieu H₂SO₄ (0.5M), université de Ghardaïa 2016.
- [18] D.Landolt, « Corrosion et chimie de surfaces des Métaux », Volt12, Presse Polytechniques et universitaire Ramandes, (1993).
- [19] CHRISTIAN FIAUD, « Protection des tuyauteries contre la corrosion » www.techniques-ingenieur.com-,CORR660(2006).
- [20] M.R. GREGG, “Review of corrosion inhibitor developments and testing for offshore oil and gas production systems”, Backer Petrolite corporation, newfound land, Corrosion, Paper n° 04422 (2004).
- [21] S. PAPA VINASAM, “Advances in the evaluation of corrosion inhibitors in the laboratory and in the prediction of field performance based on laboratory evaluation (TEG253X)” Journal of science and engineering, Corrosion, Vol 62, n°1, Nace. International, Houston, TX, January (2006).
- [22] A. Fouchet, croissance et caractérisations de films minces de zno et zno dopé cobalt préparés par ablation laser pulsé, thèse de doctorat, université de Caen, (2006).
- [23] René Cossé, Technique d’exploitations pétrolière, Ed IFP, 1920, p243-249.

Chapitre –III–
**Synthèses des sels
phosphonuim**



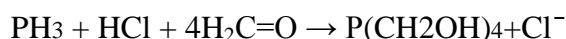
III.1 Phosphines

Les Phosphines sont les hydrides phosphorés ou les dérivés d'elles. Le principale hydride du phosphore est la phosphine (PH_3) (dans d'autre terme le phosphore est connecté toujours au carbone ou a l'hydrogène), un gaz incolore, T° d'ébullition : 87.7 C° , T° de fusion : $- 133.5\text{ C}^\circ$, 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 Phosphonium

Le cation phosphonium (plus rarement phosphinium) est un cation polyatomique de formule PH_4^+ , mais le terme désigne également ses dérivés substitués PR_4^+ [2]. Les sels du composé parent sont peu courants, mais cet ion est un intermédiaire dans la préparation industrielle du chlorure de tétrakis(hydroxyméthyl) phosphonium, un composé important:



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

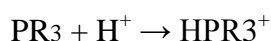


Figure N°1 : Formule générale de phosphonium.

III.3 Oxydes de Phosphine

Les oxydes de phosphine sont des composés phosphorés de formule OPX_3 . Lorsque X est un alkyle ou un aryle, on parle alors d'oxydes d'organophosphine, avec l'oxyde de triphénylphosphine comme exemple ; le trichlorure de phosphoryle (Cl_3PO) est un oxyde de Phosphine inorganique. Les oxydes de phosphine sont des composés thermostables, ne se décomposant qu'au-dessus de $450\text{ }^\circ\text{C}$ [2].

Le terme « phosphoryle » réfère au groupe fonctionnel avec une liaison double phosphore oxygène.

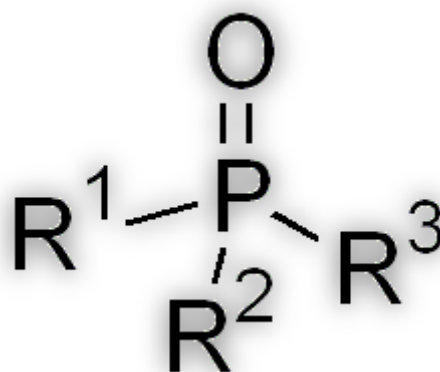


Figure N°2 : Formule générale des oxydes d'organophosphine.

III.3.1 L'oxyde de Triphénylphosphine

L'oxyde de triphénylphosphine (TPPO) est un composé chimique de formule $OP(C_6H_5)_3$, ce qu'on abrège souvent en écrivant Ph_3PO , « Ph » représentant un groupe phényle $-C_6H_5$. Il se présente sous la forme d'un solide cristallisé combustible incolore faiblement volatil à l'odeur désagréable et faiblement soluble dans l'eau. C'est un sous-produit fréquent dans les réactions impliquant la triphénylphosphine. Il est couramment utilisé pour induire la cristallisation de composés chimiques [3].

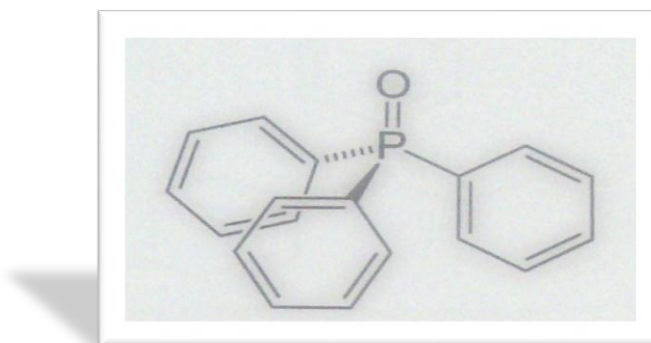


Figure N°3 : Formule générale de l'oxyde de triphénylphosphine

III.3.1.1 Propriétés de L'oxyde de Triphénylphosphine

Tableau N°1 : Propriétés analytique et physique de L'oxyde de Triphénylphosphine.

Composé	Formule Moléculaire	Masse Moléculaire	Point de fusion	Etat physique
l'oxyde de triphénylphosphine	C ₁₈ H ₁₅ OP	278,2849	155 à 158 °C	solide cristallisé blanc jaunâtre à l'odeur déplaisante

III.3.2 Triphénylphosphine

La triphénylphosphine ou triphénylphosphane (IUPAC), est un composé organophosphoré de formule P(C₆H₅)₃ - parfois abrégé en PPh₃ ou Ph₃P. Il est largement utilisé dans la synthèse de 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 [4].

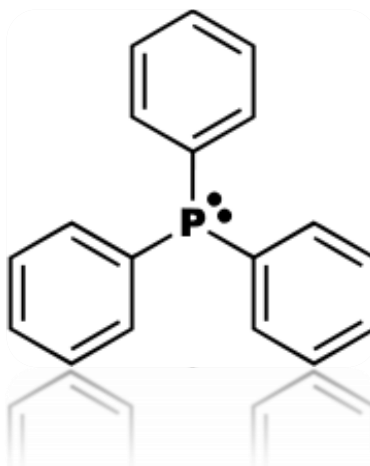


Figure N°4 : Formule générale de triphénylphosphine.

III.3.2.1 Propriétés de Triphénylphosphine

Tableau N°2 : Propriétés analytique et physique de triphénylphosphine.

Composé	Formule Moléculaire	Masse Moléculaire	Point de fusion	Etat physique
Triphénylphosphine	C ₁₈ H ₁₅ P	262,2855	80 °C	Cristaux blancs sans odeur

III.3.2.2 Préparation de Triphénylphosphine

Même si elle n'est pas chère, la triphénylphosphine peut être préparée en laboratoire par traitement du trichlorure de phosphore avec le bromure de phénylmagnésium ou le phényllithium. La synthèse industrielle met en jeu la réaction de Friedel-Crafts entre le trichlorure de phosphore et le benzène. La triphénylphosphine peut être recristallisée soit dans l'éthanol chaud soit dans l'isopropanol chaud. Cette purification est parfois conseillée pour enlever l'oxyde de triphénylphosphine, de formule OP(C₆H₅)₃, qui s'est formé par oxydation lente par l'air [4].

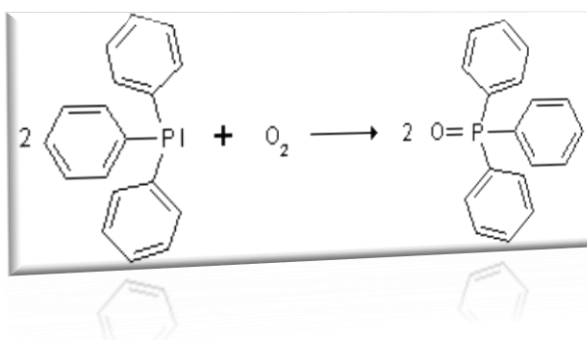


Figure N°5 : Schéma Préparation de Triphénylphosphine.

III.4 Principales Réactions Organiques

P(C₆H₅)₃ est largement utilisé en synthèse organique. La réaction du P(C₆H₅)₃ sur les halogénoalcane conduit à des sels phosphoriques appelés aussi sels de phosphonium.



Figure N°6 : Réaction de la synthèse organique sels de phosphonium.

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

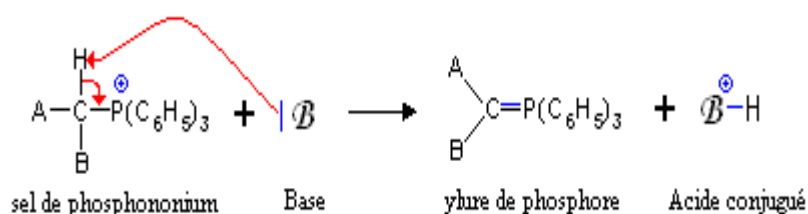


Figure N°7 : Réaction de synthèse organique de phosphoranes.

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 [4].

III.4.1 Réaction de Wittig

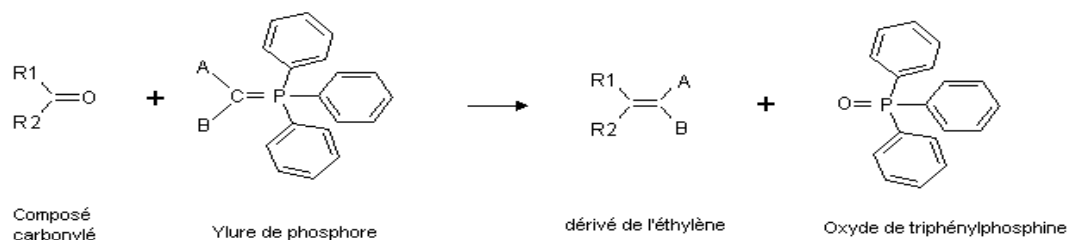


Figure N°8 : Réaction de Wittig.

Le mécanisme de la réaction de Wittig est assez classique, et il peut facilement s'adapter au 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.5 Réactions avec les composés inorganiques et les Organometalliques

La triphénylphosphine est souvent utilisée comme ligand d'un cation métallique pour former un complexe de coordination. Elle se lie à la plupart des métaux de transition, en particulier aux métaux du milieu et de la fin du bloc d comme le palladium, le platine, le ruthénium, le nickel et l'osmium. Exemple : le Tetrakis (triphénylphosphine) de palladium(0). Les triphénylamines correspondantes ont une faible affinité pour les métaux de transition. Cette différence s'explique par la plus petite taille de l'atome d'azote, ce qui entraîne un plus grand gêne stérique limitant l'approche du ligand vers le centre métallique. Les composés de type metal- $P(C_6H_5)_3$ sont caractérisés par spectroscopie RMN du ^{31}P . Le PPh_3 a un signal entre -5 et -6 ppm. La triphénylphosphine capte le soufre à partir de nombreux composés sulfurés, y compris du soufre élémentaire. Le produit phosphoré est $SP(C_6H_5)_3$. Cette réaction peut être utilisée pour analyser les taux de soufre [2].

III.6 Utilisation en chimie Organophosphorique

La triphénylphosphine est couramment employée comme précurseur pour d'autres organophosphines. Du lithium dans du THF et du sodium (Na) ou potassium (K) dans de l'ammoniaque NH_3 réagissent pour donner $(C_6H_5)_2PM$ ($M = Li, Na, K$). Un des défauts de ces réactions est de générer autant de phényllithium (ou sodium, ou potassium) C_6H_5M , mais ces espèces peuvent être sélectivement converties en benzène par utilisation attentive d'acide. Le traitement du diphénylphosphure de métal alcalin par un agent d'alkylation RX donne $PRC_6H_5)_2$. Cette méthode peut être utilisée pour préparer des ligands comme $PMe(C_6H_5)_2$ (méthyldiphénylphosphine). La réaction avec les dihalogénoalcane correspondante donne des bis(diphénylphosphino)alcane. Par exemple, le dibromure d'éthylène et Ph_2PM réagissent pour donner $(C_6H_5)_2PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2$, appelé 1,2-bis(diphénylphosphino)éthane ou dppe. L'addition d'acide, même faibles comme le chlorure d'ammonium, convertit $(C_6H_5)_2PM$ en $(C_6H_5)_2PH$, ou diphénylphosphine. La sulfonation de $P(C_6H_5)_3$ donne la tris(3-sulfophényl)phosphine, $P(C_6H_4-3-SO_3^-)_3$. Cette phosphine anionique est habituellement isolée comme sel de trisodium et est connu comme TPPTS. Contrairement à $P(C_6H_5)_3$, 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 [2]. Autres réactions impliquant des

triphénylphosphines:

III.6.1 Réaction d'appel

La réaction d'Appel est une réaction organique convertissant un alcool en chlorure d'alkyle en utilisant la triphénylphosphine et le tétrachlorure de carbone. L'utilisation de tétrabromure de carbone ou de dibrome comme source d'halogène produit des bromures d'alkyle, tandis que l'utilisation d'iodométhane ou de diiode donne des iodures d'alkyle. La découverte de cette réaction est créditée au chimiste allemand Rolf Appel (en) qui lui donne son nom, bien qu'elle fût découverte auparavant [2].

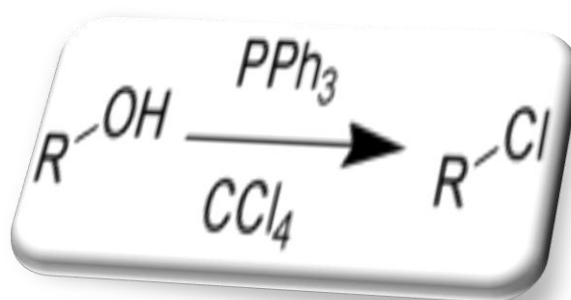
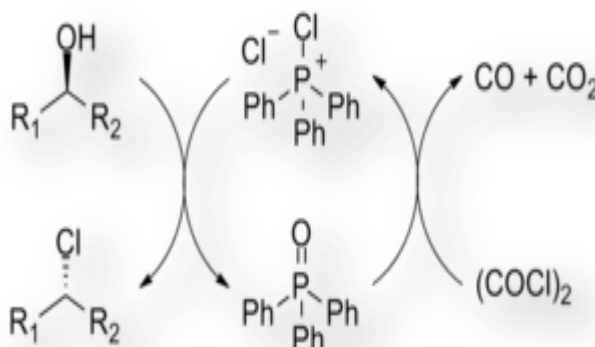


Figure N°9 : Réaction d'Appel.

Cette réaction est devenue de moins en moins utilisée du fait de la restriction de l'usage du tétrachlorure de carbone du fait du protocole de Montréal. De plus cette réaction produit des éléments halogénés toxiques et coproduit des composés organophosphorés qui doivent être séparés du produit voulu [2]. Le réactif phosphoré peut aussi être utilisé en quantité catalytique. Le bromure d'alkyle correspondant peut aussi être synthétisé par addition du bromure de lithium comme source d'ions bromures.



III.6.2 Réaction de Mitsunobu

La réaction de Mitsunobu est une condensation de composés à hydrogènes mobiles sur les alcools par le mécanisme SN_2 en présence de triphénylphosphine et de diisopropyl-ou

diéthylazodicarboxylate. La fin de la réaction se traduit par l'oxydation du Ph_3P en oxyde de triphénylphosphine ($\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$) et la réduction du DEAD en hydrazinodialkylcarboxylate [5].

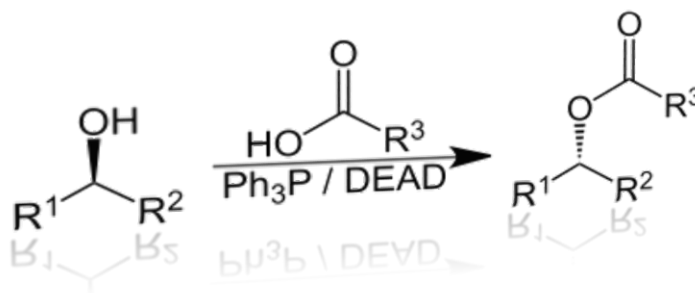


Figure N°10 : Réaction de Mitsunobu.

III.6.3 Réaction de Staudinger

La réaction de Staudinger, découverte par Hermann Staudinger en 1919, est une réaction chimique dans laquelle un azoture organique réagit avec un dérivé de phosphore(III), en général une phosphine, pour former un iminophosphorane. Le plus souvent, on ajoute de l'eau pour hydrolyser l'imino-phosphorane intermédiaire ce qui conduit à l'obtention d'une amine primaire [6].

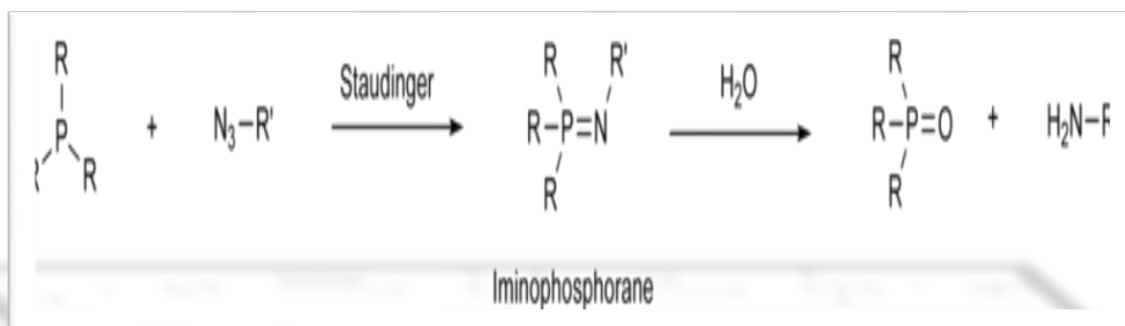


Figure N°11 : Réaction de Staudinger.

Références

- [1] ALI Mustapha BOUHOUN, Synthèse de nouveaux oxydes de phosphines tri Substituées utilisant des halogénures d'alkyles, chimie organique, chimie organique Industrielle, Université Ouargla, 2004.
- [2] Kh.BEN SAHA, la Synthèse des methoxy carbonyl methyl diphenyl phosphine.
- [3] L'oxyde de triphénylphosphine, https://fr.m.wikipedia.org/wiki/Oxyde_de_triph%C3%A9nylphosphine#Synth%C3%A8se_comme_sous-produit_de_r%C3%A9action.
- [4] triphénylphosphine, <https://fr.m.wikipedia.org/wiki/Triph%C3%A9nylphosphine>.
- [5] Mr Fouad Chafaa, Synthèse Et Utilisation D'une Betaine Triphenylphosphine - Cyclosulfamide Chirale Dans Le Processus De Mitsunobu, Chimie, Synthèse De Molecules Bioactives Et Matériaux Organiques, Université Badji Mokhtar- Annaba, 2011.
- [6] Leila Boubekour, Les Iminophosphoranes : Synthèse Et Propriétés En Coordination Et Application En Catalyse, Chimie, Ecole Polytechnique Palaiseau, 2006.

Chapitre -IV-

Méthodes et procédure expérimental



IV.1 Introduction

Lorsque le phénomène de corrosion d'un métal exposé à une solution électrolytique est plus complexe ou nécessite des méthodes expérimentales. Parmi ces méthodes « la perte de masse » qui s'expriment la première approche de l'étude de l'inhibiteur de la corrosion d'acier dans une solution électrolytique.

Ce chapitre nous avons présenté les matériaux, matériels utilisés, les solutions d'étude, les méthodes expérimentales, la discussion des résultats obtenus, ce dernier à pour but d'étudier la corrosion d'acier X70 dans un milieu 1M de HCl, et étude comparative des inhibiteurs testés avec d'autres inhibiteurs testés avant pour étudier l'efficacité inhibitrice.

IV.2 Procédure expérimentale

La partie pratique et les essais ont été réalisés au sein du laboratoire de l'université de Ghardaïa (laboratoire d'Hydraulique 1) dans des bonnes conditions et par matériel étalonné pour obtenir des bons résultats.

IV.2.1 Méthode de la Perte de Masse

Il existe plusieurs techniques d'étude de la corrosion, la plus simple s'est la méthode de la perte de masse. Le principe de cette méthode basée sur la mesure de la perte de masse Δm d'un échantillon pendant un temps défini à un milieu corrosif. Les mesures de la perte de masse donnant une évaluation de la vitesse de corrosion de l'acier étudié.

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important.

IV.2.1.1 Conditions expérimentales de la méthode de la perte de masse

IV.2.1.1.1 milieu corrosif

Le milieu corrosif est un acide chlorhydrique de concentration 1M, qui a été préparé à partir de l'acide d'une bouteille commerciale de la concentration suivante :

$$C = \frac{10 \times p \times d}{M} \quad (\text{IV. 1})$$

- ✓ C : la concentration de HCl (mol/l)
- ✓ P : pourcentage (%)
- ✓ d : la densité (g/mol)
- ✓ M : la masse molaire (g/mol)

Pour 1 litre de 1M HCl on aura $\frac{10 \times 37 \times 1.2}{36.46} = 12M$

Pour préparé un litre de milieu corrosif on applique la relation de la conservation de la masse :

$$C1 \times V1 = C2 \times V2 \quad (IV.2)$$

$C2 = 1 \text{ mol/l}$; $V2 = 1 \text{ L} = 1000 \text{ ml}$; $C1 = 12 \text{ mol/l}$; $V1 = ?$

Alors :

$$V1 = \frac{C2V2}{C1} = 83.3 \text{ ml} \quad (IV.3)$$

On prend 200ml de l'eau distillée dans une fiole et rajouter 83.3 ml de HCl de 37% et après on complète le volume jusqu'à 1000ml de l'eau distillée.



Figure N°1 : La bouteille commerciale de l'acide chlorhydrique.

IV.2.1.1.2 Solution inhibitrice

- **L'inhibiteur utilisé**

L'inhibiteur utilisée dans ce travail c'est un sel phosphonium (**1**) c'est *(Methoxycarbonylméthyl) triphenylphosphonium bromide* $C_{20}H_{18}BrO_2P$ à des caractéristique suivants :

Tableau N°1 : Caractéristiques technique de l'inhibiteur (MCTP Br).

Masse g/mol	Formule	Apparence	Etat physique	Solubilité	Stockage
401,233	C ₂₀ H ₁₈ BrO ₂ P	Poudre	Solide	Soluble dans l'eau et l'acide	Stoker à température ambiant

L'inhibiteur (2) utilisée est (*Methoxymethyl*) triphenylphosphonium chloride (*MMTP Cl*) (C₆H₅)₃P (Cl)CH₂OCH₂.

**Tableau N°2 : Les informations techniques de l'inhibiteur (MMTP Cl).**

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

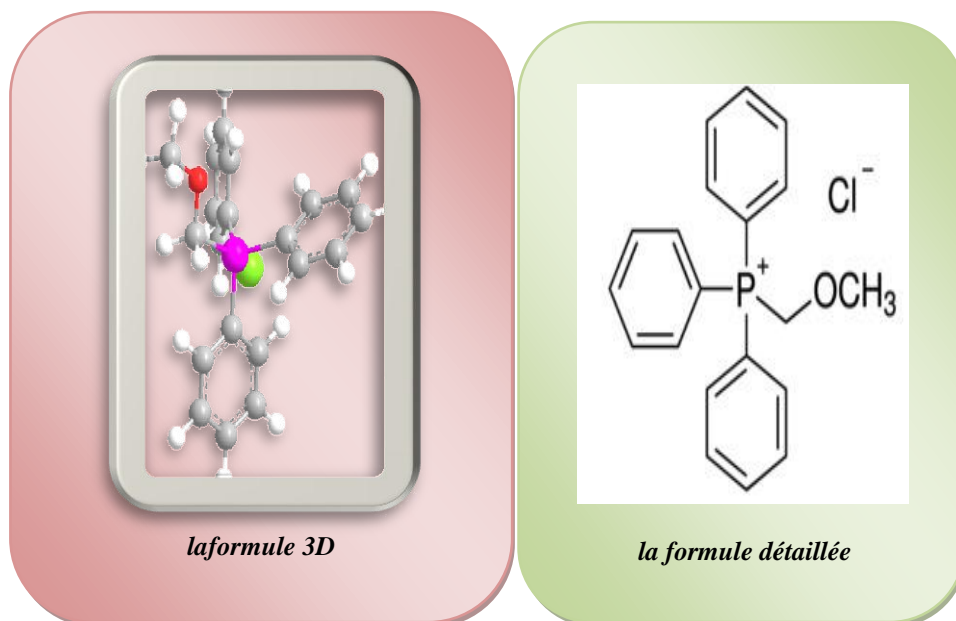


Figure N°2 : la formule détaillé et 3D de l'inhibiteur MMTP Cl.

Ces inhibiteurs à utilisée à des déférentes concentrations (0,5 ppm, 1ppm, 10ppm, 20ppm, 40ppm, 60ppm, 80ppm, 100ppm).

- **Préparation de solution inhibitrice**

On mesure 0.1g de l'inhibiteur utilisée (0.05 de *MCTP Br* avec 0.05de *MMTP Cl*). Ont été dissous dans 5mm de l'acétone jusqu'à la solubilité.

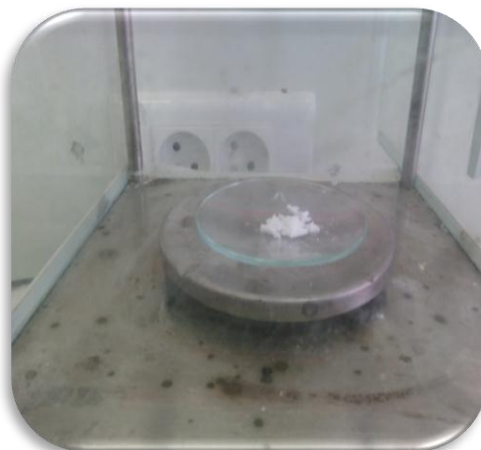


Figure N°3 : 0.1g de l'inhibiteur (*MCTP Br* + *MMTP Cl*).

Pour obtenir les concentrations souhaitées on préparer tout d'abord une quantité suffisante de la solution HCl + inhibiteur avec une concentration 100ppm, après on faits la dilution selon les étapes suivants :

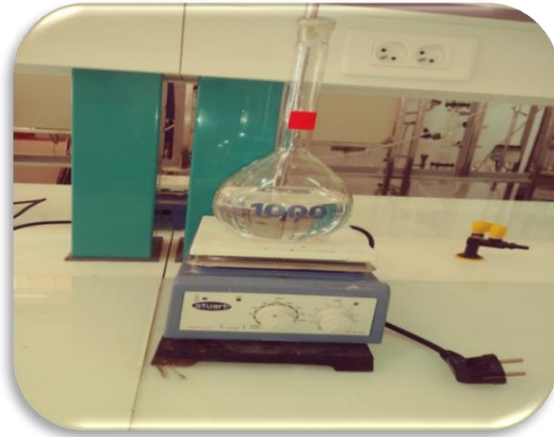


Figure N°4: Préparation de solution inhibitrice.

- ✓ Pour la solution 100ppm, On pèse 0.1g de l'inhibiteur dans une fiole et on remplit cette dernière par la solution corrosif jusqu'à atteindre le volume de 80 ml.
- ✓ Nous avons $C1 \times V1 = C2 \times V2$ Tel que :
 - $C1$ = concentration de 100ppm.
 - $V1$ =volume recherché.
 - $C2$ =concentration initiale (0.5ppm).
 - $V2$ = 80ml.

Application numérique :

$$V1 = \frac{C2 \times V2}{C1} = \frac{0.5 \times 80}{100} = 0.4ml \quad (IV.4)$$

- ✓ On prend 0.4ml de la fiole et on le met dans une bécher et compléter le volume de la solution HCl 0.5ppm jusqu' ou 80ml ;
- ✓ De même on prépare les autres concentrations et on obtient les résultats suivants :
- ✓ Pour la concentration 1ppm on aura 0.8ml de la solution à la concentration 100ppm et complète le volume de la solution HCl 0.5M jusqu' 80ml ;
- ✓ Pour la concentration 5ppm on aura 4ml de la solution à la concentration 100ppm et complète le volume de la solution HCl 0.5M jusqu'80ml ;
- ✓ Pour la concentration 10ppm on aura 8ml de la solution à la concentration 100ppm et complète le volume de la solution HCl 0.5M jusqu'80ml ;
- ✓ Pour la concentration 20ppm on aura 16ml de la solution à la concentration 100ppm et complète le volume de la solution HCl 0.5M jusqu'80ml ;
- ✓ Pour la concentration 40ppm on aura 32ml de la solution à la concentration 100ppm et complète le volume de la solution HCl 0.5M jusqu'80ml ;

- ✓ Pour la concentration 60ppm on aura 48ml de la solution à la concentration 100ppm et complète le volume de la solution HCl 0.5M jusqu'à 80ml ;
- ✓ Pour la concentration 80ppm on aura 64ml de la solution à la concentration 100ppm et complète le volume de la solution HCl 0.5M jusqu'à 80ml ;
- ✓ Pour la concentration 100ppm on aura 80ml de la solution à la concentration 100ppm et complète le volume de la solution HCl 0.5M jusqu'à 80ml ;

On laisse 30min (le temps d'immersion).

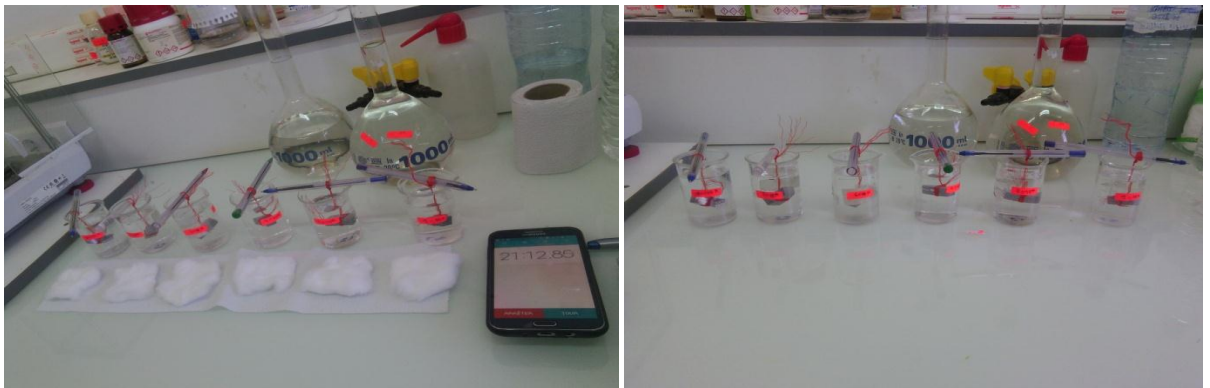


Figure N°5 : Les essais de la perte de masse à partir de ces concentrations.

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

❖ La valeur de la perte de masse : $Dm = m1 - m2$ (IV.5)

❖ Le pourcentage de la perte de masse : $P\% = \left[\frac{m1 - m2}{m1} \right] \times 100$ (IV.6)

❖ La vitesse de corrosion : $V = \left(\frac{\Delta m}{S.t} \right) = \frac{g}{cm^2.min}$ (IV.7)

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

❖ La vitesse de corrosion (unité (mm/an)) : $V(mm/an) = k. V(g/cm^2 .min)$ (IV.8)

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

d : La densité de L'acier.

K' : 1ans = 5256000min.

❖ Le Rendement d'inhibition: $R = [(V0 - V)/V0] \times 100$ (III.9)

D'où :

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

IV.2.1.2 Matériau

Le matériau examiné dans cette étude est l'acier au carbone (X70) utilisé à l'industrie pétrolière. Les compositions chimiques d'acier au carbone X70 est donnée dans le tableau suivant :

Tableau N°3: Le pourcentage des éléments constituant l'acier X70.

Désignation	C	Mn	Si	P	S	Nb	V	Ni	Cu	Cr	Mo	B
Maximum sur produit	0.120	1.70	0.450	0.025	0.015	0.06	0.10	0.3	0.250	0.3	0.10	0.005

Désignation	N	CE _{PCM}	Nb + V + Ti	Cu + Ni + Cr + Mo
Maximum sur produit	0.012	0.2	0.015	0.500

IV.2.1.3 Produits chimiques nécessaires

Tableau N°4 : les produits chimiques utilisés.

Les produits	La formule chimique	Degré de pureté	La masse molaire	La densité
Acide chlorhydrique	HCl	37%	36.46g/mol	1.2g/ml
Acétone	CH ₃ OCH ₃	Pure	46(g/mol)	/
L'eau distillée	H ₂ O	Sans sels	18(g/mol)	1g/mol

IV.2.1.4 Préparation des échantillons et polissage

Le matériau utilisée dans notre travaille est un acier ordinaire, de désignation X70 utilisé dans la fabrication des tubes. Les échantillons utilisés dans nos essais, ont été découpés à partir d'un tube, sous forme cubique de déférentes dimensions L×D×H.

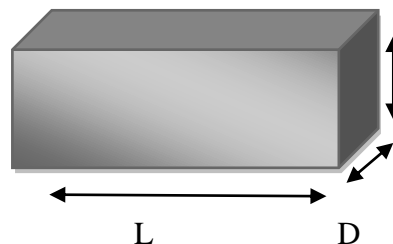


Figure N°6 : Schéma représente les dimensions d'échantillon utilisé (l'acier X70).

Le polissage est une technique plus importante, on procède avant tous essai gravimétrique pour éviter tous les précipitations qui résultent du découpage.

Cette technique à été effectuée avec des papiers abrasifs sont collés sur des disques mouvement de rotation rapide avec des différentes granulométrie décroissante : 400, 600, 800, 1000, 1200...etc., afin d'obtenir une surface lisses uniforme.

Ensuit, les échantillons puis rincée avec l'eau distillée et l'acétone puis sécher à l'aide d'un séchoir.

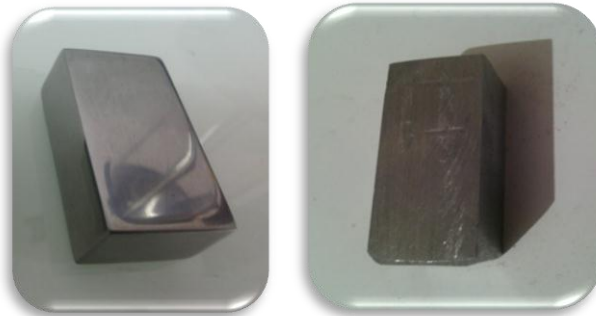


Figure N°7 : L'échantillon avant et après le polissage.

IV.2.1.5 Matériels utilises



Figure N°8 : L'acier au carbone utilisé.



Figure N°9: Pied à coulisse digitale.



Figure N°10: Une polisseuse mécanique.

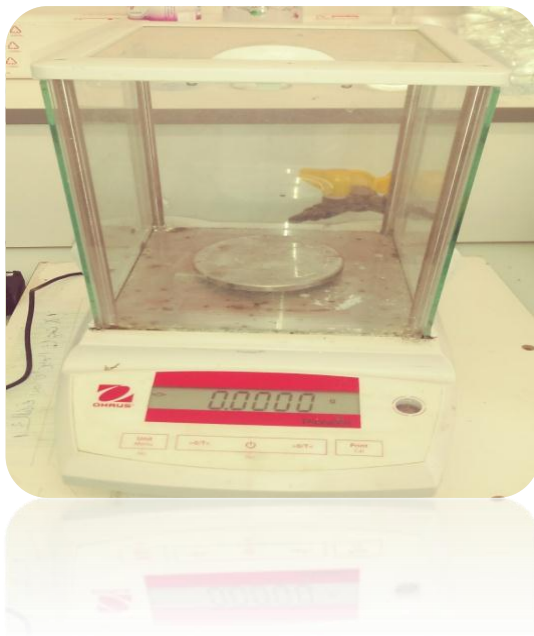


Figure N°11 : Balance électronique.



Figure N°12 : Agitateur mécanique.



Figure N°13 : des papiers abrasifs (Papiers vers).



Figure N°14: Fiole jaugée de 1000ml.

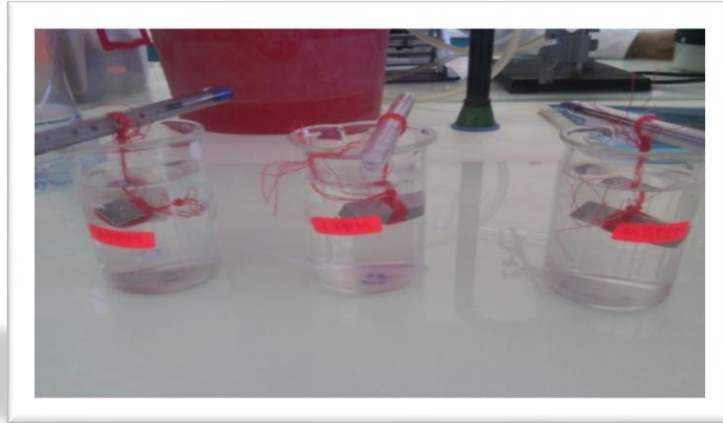


Figure N°15 : Des Bêcher avec des fils en plastique mince pour suspension des échantillons.



Figure N°16: Entonnoir en verre.

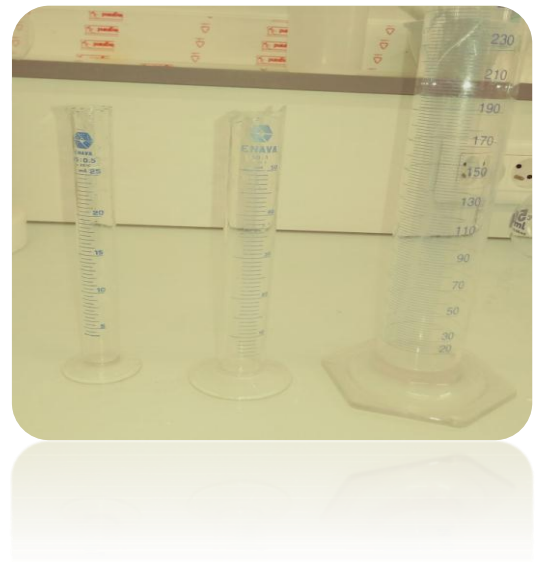


Figure N°17 : Eprouvette graduée.

IV.2.1.6 Mode opératoire

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

Après la préparation des échantillons on mesure les grandeurs suivantes :

- Mesure de La masse des échantillons qui à été préparer (avant le testé).
- Mesure des dimensions d'échantillons L, H, D, à qui rendre compte de la surface d'échantillon, la relation suivante :

$$S = 2(LD+LH+DH) \quad (IV.10)$$

Plonge l'échantillon en milieu corrosif qui a été fixée avec une filme en plastique pendant un temps d'immersion définie (30min). Et puis retire et lave délicatement avec de l'eau distillée. Puis sèche et enfin pèse le poids et enregistré après la corrosion m_2 .

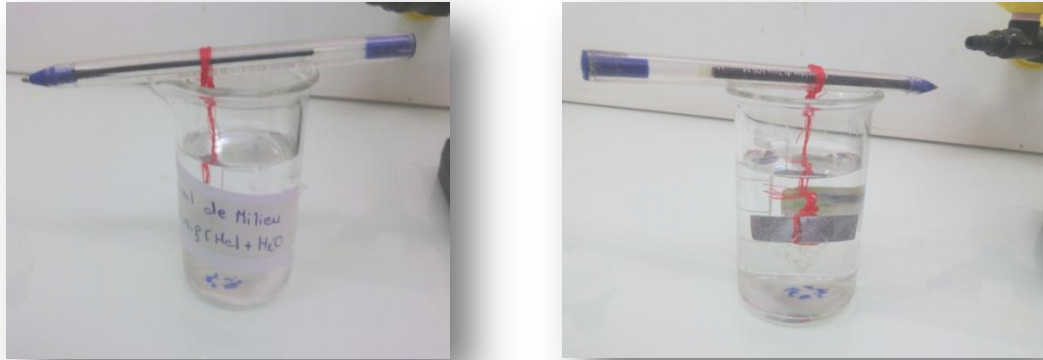


Figure N°18 : L'échantillon dans un milieu corrosif.

IV.3 Résultats et Discussion

IV.3.1 Détermination de temps d'immersion [1]

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

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

On prend 8 bécher et les remplit par l'acide H_2SO_4 0.5M, chaque bécher contiens un échantillon pesé avant (m_1) et après (m_2) l'imméré dans la solution corrosif de déférents temps d'ordre croissant ; 5mn, 10mn, 15mn, 20mn, 25mn, 30mn, 40mn, 60mn on obtient les résultats suivants :

Tableau N°5 : présentée la déférence de masse en fonction de temps.

	5mn	10mn	15mn	20mn	25mn	30m	40mn	60mn
m_1 (avant l'immersion(g))	65.4676	53.3885	56.7776	46.8117	56.2894	58.6475	62.2833	65.4562
m_2 (après l'immersion(g))	65.4161	53.3185	56.7244	46.7601	56.2349	58.5929	62.2283	65.3977
Δm (g)	0.0515	0.07	0.0532	0.0516	0.0545	0.0546	0.055	0.0585

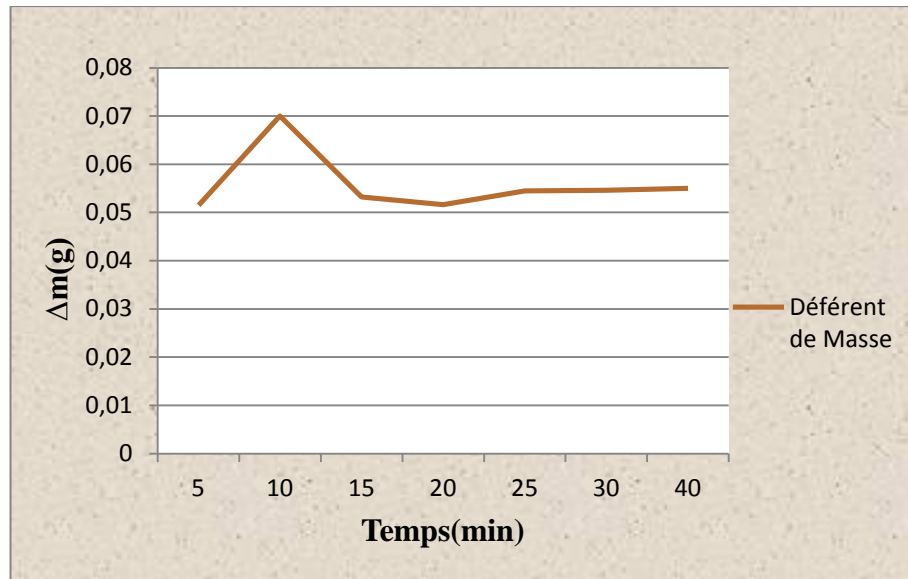


Figure N°19 : présenté la déférence de masse en fonction du temps.

Ce graphe présente la déférence de masse en fonction du temps.

On observe au début à 5 min une augmentation de la perte de masse au maximum a 10 min, après il y a une diminution a 20 min après on a une augmentation lente jusqu'a 60 min. On remarque que le temps d'immersion est à 30 min de $\Delta m = 0,0546$ g. [1]

IV.3.2 Etude de l'efficacité inhibitrice

Après 30min d'immersion des échantillons on enlève ce dernier, *fig. N°19* représente l'échantillon après l'immersion.



Figure N°20 : L'échantillon sans et avec l'inhibiteur (après 30min d'immersion).

❖ Interprétation :

Après 30min on enlève les échantillons, On observe que l'échantillon immergé à une concentration de 100-80ppm est corrodé de tous les faces, et de concentration de 60 ppm

est corrodé de 3 faces, de 20 corrodé à deux faces. Après ces résultats, nous concluons qu'il ya une relation entre la concentration de solution inhibitrice et la corrosion Tel que la concentration diminue, la corrosion diminue.

IV.3.2.1 Etude comparative

Dans cette partie, nous comparons les résultats obtenus dans le cadre de notre étude de l'efficacité de cet composé avec d'autres études de l'efficacité de chacun des composés suivantes :

1- (Methoxycarbonyl) triphenylphosphonium bromide (MCTP Br).

2- (Methoxymethyl) triphenylphosphonium chloride (MMTP Cl)

Qui sont utilisés comme inhibiteurs de corrosion des métaux dans un milieu acide à des différentes concentrations.

- Les résultats de l'inhibiteur 1- MCTP Br : [2]

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

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

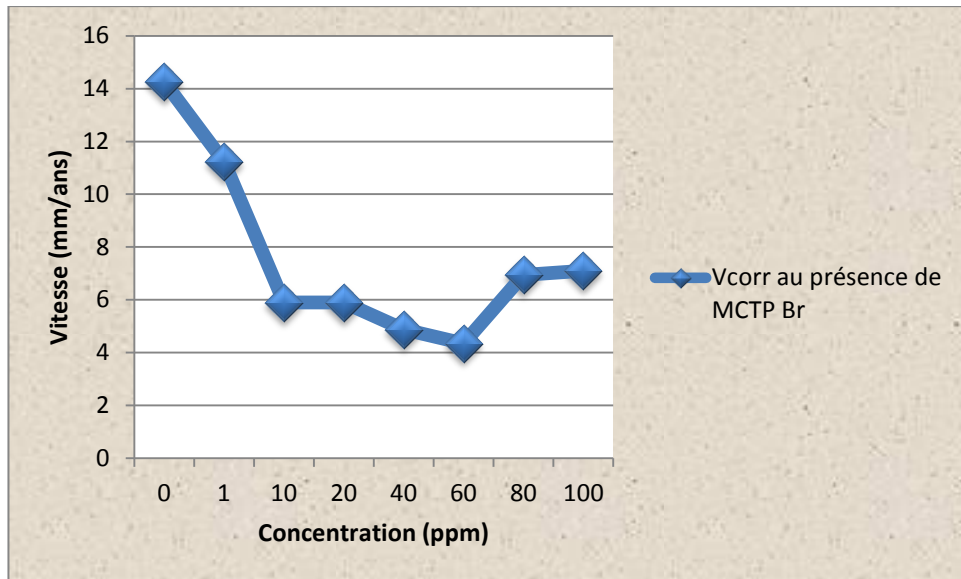


Figure N°21 : la Vitesse de corrosion de l'acier après 30minutes d'immersion en présence d'inhibiteurs (MCTP Br) 0.5mol/litre de H_2SO_4 avec différentes concentrations. [2]

➤ Interprétation

D'après la figure N°20 on peut constater que la vitesse de corrosion de l'échantillon testé dans le milieu corrosif en présence de l'inhibiteur (*Methoxycarbonyl*) *Triphenylphosphonium Bromide* présente une diminution de ce dernière jusqu'à atteindre la vitesse minimale à une concentration de 60ppm et après cette valeurs la vitesse augment.

Vous notez que la surface de les échantillons après l'immersion elle est corrodé et remarquez à la concentration de 60ppm formation d'un couche protectrice. D'après ces résultats on conclue que l'inhibiteur *MCTP Br* est un bon inhibiteur et efficace à une concentration de 60ppm de rendement 94.74%. [2]

- Les résultats de l'inhibiteur 2-MMTP Cl: [1]

Tableau N°7 : Vitesse de corrosion de l'acier après 30min d'immersion en présence d'inhibiteur (MMTP Cl) 0.5mol/litre de H_2SO_4 avec différentes de concentration.

C d'inhibiteurs (ppm)	m_1 (g)	m_2 (g)	Δm	S (cm^2)	V (mm/ans)	(P%)	(R%)
0	58,6475	58.5929	0,0546	24,1852	14.08	-	-
1	53,9844	53,9812	0,0032	21,76474	0,917347	0,005928	93,487413
10	56,1312	56,1213	0,0099	23,58897	2,618564	0,017637	81,409835
20	58,4067	58,3949	0,0118	24,59286	2,993711	0,020203	78,746526
40	62,0821	62,0708	0,0113	25,03728	2,815972	0,018202	80,008364
60	56,7467	56,728	0,0187	23,58373	4,947275	0,032953	64,877448
80	56,1836	56,1747	0,0089	23,71139	2,341909	0,015841	83,373914
100	46,7232	46,714	0,0092	20,35002	2,82072	0,01969	79,974654

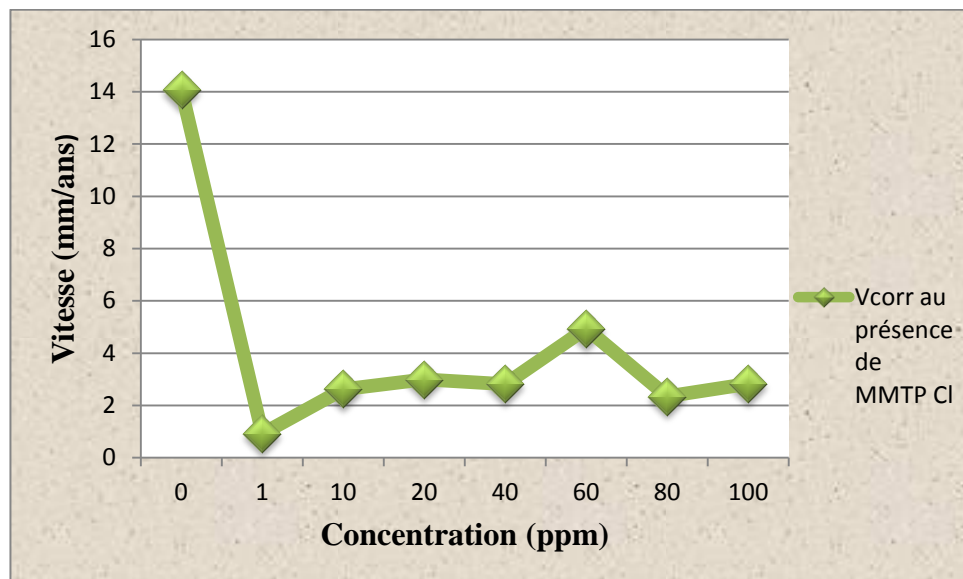


Figure N°22 : la vitesse de corrosion de l'acier après 30min d'immersion en présence d'inhibiteurs (MMTP Cl) à de milieu acide de 0.5M de H_2SO_4 . [1]

➤ **Interprétation**

D'après la *figure N°21* On peut constater que la vitesse de corrosion de l'échantillon testé dans le milieu corrosif en absence et présence de l'inhibiteur (*Methoxyméthyl*) *Triphenyl Phosphonum Chloride* présente une diminution de vitesse jusqu'à atteindre la vitesse minimale à une concentration de 1ppm après cette valeurs la vitesse augment.

Vous remarque que les échantillons après l'immersion elle est corrodé et la concentration de 60ppm formation d'un couche protectrice. D'après ces résultats on conclue que le *MMTP Cl* est un bon inhibiteur est efficace (93,48%) à faible concentration de 1ppm.

• **Les résultats de notre étude sur la synergie (*MMTP Cl* avec *MCTP Br*) :**

Tableau N°8 : Vitesse de corrosion de l'acier après 30minutes d'immersion en présence d'inhibiteurs HCl 1mol/litre avec différentes concentrations.

C d'inhibiteur (ppm)	m ₁ (g)	m ₂ (g)	Δm(g)	S (cm ²)	V (mm/an)	P(%)	R(%)
0	20,9537	20,9498	0,0039	12,18	7,12452	0,01861246	0
1	20,2216	20,2195	0,0021	12,40	3,76822	0,010384934	47,109139
10	20,2466	20,2453	0,0013	12,40	2,33271	0,006420831	67,258005
20	21,2342	21,2324	0,0018	12,40	3,2299	0,0088958298	54,665016
40	21,0930	21,0912	0,0018	12,20	3,28285	0,0085336367	53,921808
60	21,0945	21,0922	0,0023	11,685	4,37963	0,010903316	38,527367
80	20,8662	2,8636	0,0026	11,425	5,06356	0,012460342	28,927703
100	20,2509	20,2475	0,0034	11,165	6,7757	0,016789377	4,896049

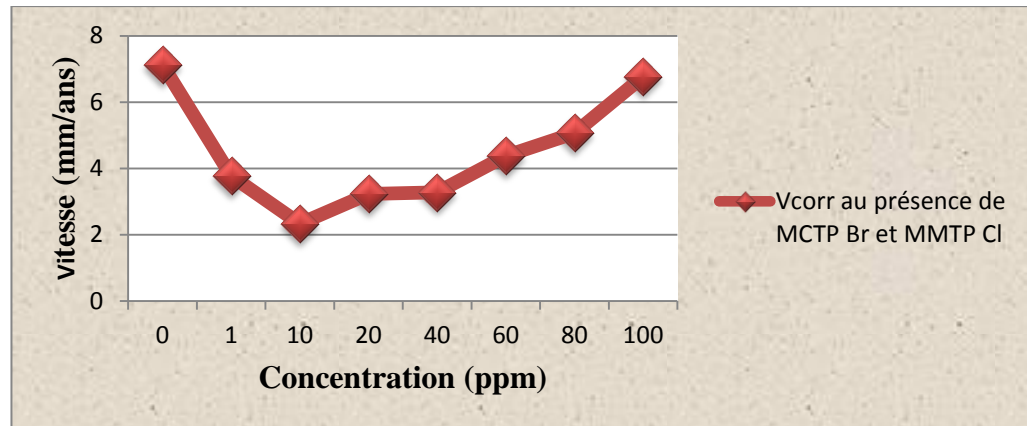


Figure N°23: la vitesse de corrosion de l'acier après 30min d'immersion en présence d'inhibiteurs à de milieu acide 1M de HCl.

➤ Interprétation

D'après la *figure N°22* présente la diminution de la vitesse de corrosion de les échantillons testé dans le milieu agressif en présence la synergie *MCTP Br* avec *MMTP Cl* jusqu'à atteindre la vitesse minimale à une concentration de 10ppm après cette valeurs la vitesse augment.

La surface des échantillons après l'immersion sont corrodent, on observe que la formation d'un couche protectrice à la concentration minimale 10ppm. D'après ces résultat on conclue que la synergie *MMTP Cl* et *MCTP Br* est un bon inhibiteur à faible concentration de 10ppm pour que ce rendement est 67,25%.

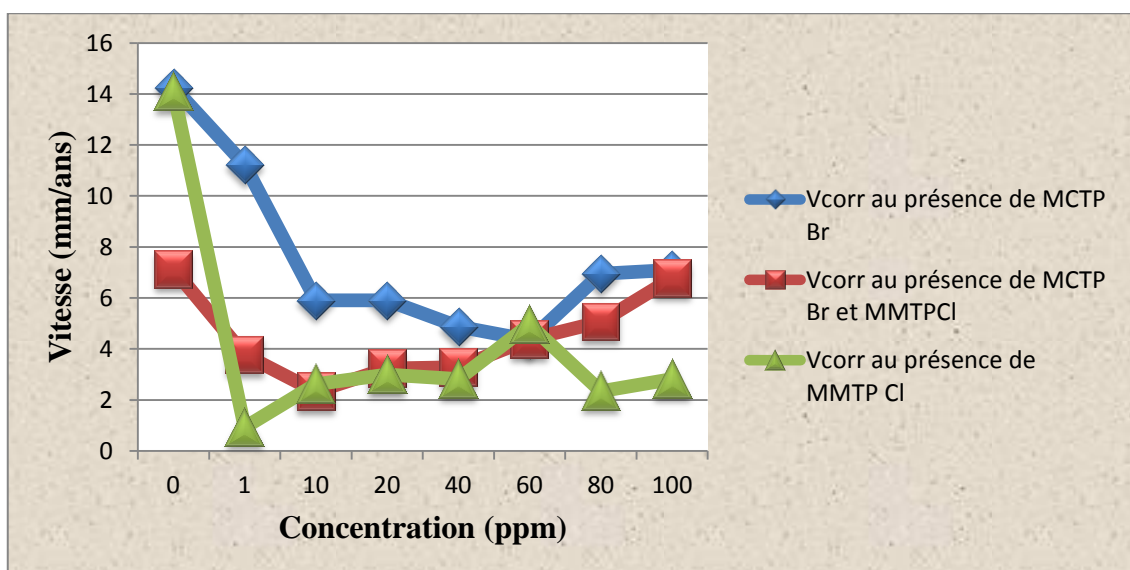


Figure N°24 : Graphe comparative de résultats des vitesses de corrosion des 3 inhibiteurs.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié l'efficacité inhibitrice des sels phosphonium, à partir de tout les essais et les résultats qui obtenue d'après l'étude comparative les résultats de l'inhibiteurs (1) *MCTP Br* est un bon inhibiteur à concentration de 60ppm de rendements 94.74% et les résultats de l'inhibiteurs (2) *MMTP Cl* est un bon inhibiteur à concentration de 1ppm de rendement 93,48% donc on peut conclure que la synergie (*Methoxycarbonyl*) *TriphenylPhosphonium Bromide* ($C_{20}H_{18}BrO_2P$) avec (*Methoxymethyl*) *Triphenyl Phosphonium Chloride* ($(C_6H_5)_3P (Cl)CH_2OCH_2$) peut jouer le rôle d'un inhibiteurs à minimum concentration de 10ppm pour un Rendement 67,25%.

Références

- [1] Y. Boukhari, Mémoire de Master « L'inhibition de la corrosion par (Methoxy méthyle) triphenyl phosphonium chlorid dans H_2SO_4 0,5M », université de Ghardaïa, 2018.
- [2] S. Bendhina, Mémoire de Master « l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier X70 par des sels phosphonim dans un milieu H_2SO_4 0,5M », Université de Ghardaïa, 2016.

Conclusion générale

Comme on dit que la corrosion est un problème majeur auquel l'industrie des métaux (des pipelines, des tubes...etc.), cette dernière entraîne de lourdes pertes de production, ce qui nous oblige à trouver des solutions ou des inhibiteurs de cette dernière étant peu coûteux et efficaces en petites concentrations, et à partir de là nous avons mené cette étude.

Au terme de ce mémoire dans lequel nous avons travaillé sur l'étude de l'action de l'inhibiteur de corrosion (*Methoxymethyl*) *TriphenylPhosphonium Chloride* avec (*Methoxycarbonyl*) *TriphenylPhosphonium Bromide* sur la corrosion de l'acier au carbone X70.

L'étude a été réalisée dans un milieu acide 1M HCl, les mesures ont été réalisées par la méthode dite « la perte de masse » dans le laboratoire de chimie à l'université de Ghardaïa dans des bonnes conditions avec monsieur l'encadreur Dr. Khaled MANSOURI.

A partir de cette étude de l'efficacité inhibitrice des sels *MCTP Br* et *MMTP Cl* confirme que ces sels sont de bons inhibiteurs dans le milieu acide 0.5 H₂SO₄, et d'après les résultats de notre travail montrent que la synergie *MCTP Br* et *MMTP Cl* est un bon inhibiteur et efficace pour un minimum de concentration économique de 10ppm et de rendement 67,25% dans le milieu acide 1M HCl et on conclue que la vitesse de corrosion en présence de cet inhibiteur est plus faible que la vitesse de corrosion en absence de l'inhibiteur.