



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية
الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة غرداية

Université de Ghardaïa

N° d'enregistrement

/...../...../.....

كلية العلوم والتكنولوجيا

Faculté des Sciences et de la Technologie

قسم هندسة الطرائق

Département de Génie des procédés

Mémoire de master en Génie chimique , conformément au décret
ministerial modifié 008 complétant la decision ministerielle 12/75
en vue de l'obtention du diplôme Mastre&start-up

Domaine : Sciences et Technologie

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie chimique

Thème

Étude électrochimique de quelques inhibiteurs organométalliques
synthétisés pour lutter contre la corrosion

Déposer le 11 / 06 / 2026

Réalisée Par :

DIFANI MARIA

KELLACI AYA NADA

Prénom et nom	Grade	Université	Président
MENSOURI KHALED	MCA	Université GHARDIA	Encadrant
OULAD SELIMANE ASMA	phD	Université GHARDIA	Co-encadrant
MOULAI KERROUMIA	MCB	Université GHARDIA	Examineur
AGGOUN MOUHAMED SALAH	MCB	Université GHARDIA	Examineur

Année universitaire : 2025/2026



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية
الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة غرداية

Université de Ghardaïa

N° d'enregistrement
/...../...../...../.....

كلية العلوم والتكنولوجيا

Faculté des Sciences et de la Technologie

قسم هندسة الطرائق

Département de Génie des procédés

Mémoire de fin d'étude, en vue de l'obtention du diplôme

Domaine : Sciences et Technologie

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie chimique

Thème

**Étude électrochimique de quelques inhibiteurs organométalliques
synthétisés pour lutter contre la corrosion**

Déposer le 11 / 06 / 2026

Réalisée Par :

DIFANI MARIA

KELLACI AYA NADA

Prénom et nom	Grade	Université	Président
MENSOURI KHALED	MCA	Université GHARDIA	Encadrant
OULAD SELIMANE ASMA	phD	Université GHARDIA	Co-encadrant
MOULAI KERROUMIA	MCB	Université GHARDIA	Examineur
AGGOUN MOUHAMED SALAH	MCB	Université GHARDIA	Examineur

Année universitaire : 2025/2026

Remerciement

Au terme de ce travail, nous remercions Allah, le Tout-Puissant, de nous avoir accordé la santé, la patience, le courage et la persévérance nécessaires à la réalisation de ce mémoire.

Nous exprimons notre profonde gratitude à notre encadrant, le Dr. Mansouri Khaled, pour la qualité de son suivi, sa disponibilité, la pertinence de ses conseils scientifiques et la confiance qu'il nous a accordée tout au long de ce travail.

Nous remercions vivement notre Co-encadrante, Mme Oulad Seliman Asma, pour son accompagnement bienveillant, ses orientations précieuses, sa disponibilité et son soutien constant, qui ont grandement contribué à l'aboutissement de cette étude.

Nos remerciements vont également à Dr. Tabchouche Ahmed (Université de Ouargla) pour son suivi scientifique rigoureux, ses remarques pertinentes et son apport académique tout au long du projet.

Nous adressons nos sincères remerciements aux ingénieurs de l'entreprise Alfapaïpe (Ghardaïa), en particulier M. Ouled Saïd Seliman et M. Mustapha Bahfid, pour leur accueil, leur disponibilité, leur professionnalisme et leur aide précieuse sur le terrain, qui ont enrichi ce travail.

Nous remercions l'Incubateur de start-up pour son accompagnement dans la concrétisation de notre projet d'inhibiteur de corrosion, et exprimons notre reconnaissance particulière au Dr. Taleb Ahmed et au Dr. Mesbah Saïd pour leur encadrement, leurs conseils éclairés et leur soutien scientifique déterminant.

Nous remercions également les membres du jury notamment M. Moulay Kroumia et M. Aggoun Mohammed El Saleh (Maîtres assistants à l'université de Ghardaïa) pour le temps consacré à l'évaluation de ce mémoire, l'intérêt porté à notre travail et leurs remarques constructives qui contribueront à son amélioration.

Nos remerciements s'adressent aussi à l'ensemble des enseignants du Département de Chimie, ainsi qu'au personnel administratif et technique, pour la qualité de leur enseignement, leur disponibilité et leur soutien à notre formation.

Enfin, nous exprimons notre plus profonde gratitude à nos familles pour leur amour, leur patience, leurs encouragements permanents, leurs sacrifices et leur soutien moral et matériel inconditionnel, sans lesquels l'aboutissement de ce travail n'aurait pas été possible.

Dédicace

Au nom d'Allah, le Tout Miséricordieux, le Très Miséricordieux. Louange à Allah, qui m'a donné la force et la persévérance nécessaires pour mener ce travail à son terme.

Je dédie ce modeste travail :

À mes chers parents, pour leur amour, leurs sacrifices et leurs prières ; que Dieu les protège et les comble de bienfaits.

À ma mère, symbole de tendresse et de dévouement, pour son soutien constant.

À mon père, exemple de courage et de persévérance, pour ses conseils et son appui.

À moi-même, pour la persévérance face aux difficultés et les nuits de travail consacrées à ce projet.

À mes frères et sœurs, en particulier Hakim, pour leur présence et leur réconfort.

Aux membres de ma famille, à mes amis et collègues — notamment l'ingénieur Walid — et à toutes les personnes qui m'ont soutenue ou encouragée durant ce parcours.

Louange à Allah, au commencement comme à la fin, pour Ses bienfaits innombrables.

DIFANI MARIA

Dédicace

À mes chers parents, qui ont toujours été ma plus grande source de force et d'inspiration. Merci pour votre amour infini, vos sacrifices silencieux, votre patience et vos encouragements constants. Que Dieu vous accorde santé, bonheur et longue vie. Ce succès est avant tout le vôtre.

À mes frères et sœurs, pour leur affection, leur soutien et leur présence réconfortante. Merci d'avoir toujours cru en moi.

À toute ma famille, qui m'a entourée d'amour et de bienveillance tout au long de mon parcours.

À mes amis(es), qui ont partagé avec moi les moments de doute comme les instants de joie. Merci pour votre soutien, votre écoute et les souvenirs inoubliables que nous avons construits ensemble.

À mon encadreur, pour sa disponibilité, ses précieux conseils et son accompagnement tout au long de la réalisation de ce mémoire.

Enfin, je dédie ce travail à moi-même, pour avoir persévéré malgré les difficultés, pour n'avoir jamais abandonné mes rêves et pour avoir eu le courage d'aller jusqu'au bout.

Que ce mémoire soit le reflet des efforts, de la détermination et de la confiance que chacun d'entre vous m'a transmis.

Avec toute ma reconnaissance et mon affection.

Résumé

La corrosion des aciers en milieu acide représente un défi important pour les industries pétrolières, gazières et chimiques. Ce mémoire a pour objectif d'étudier le comportement électrochimique du chlorure de benzyltriphénylphosphonium (BNTPCl) comme inhibiteur de corrosion des aciers X60 et X52 dans une solution d'acide chlorhydrique 1 M. Après une étude bibliographique consacrée aux mécanismes de corrosion, aux méthodes de protection et aux sels phosphonium, le composé synthétisé a été caractérisé par RMN¹H, FTIR, UV-Visible, HPLC-MS et MEB. Les performances inhibitrices ont été évaluées par les techniques de polarisation potentiodynamique et de spectroscopie électrochimique. Les résultats montrent que le BNTPCl réduit fortement la vitesse de corrosion grâce à son adsorption sur la surface métallique et à la formation d'un film protecteur. L'efficacité maximale est obtenue à 60 ppm avec un rendement d'environ 78 % pour l'acier X60 et 92,6 % pour l'acier X52. L'étude des isothermes d'adsorption indique que le modèle de Frumkin décrit le mieux le mécanisme d'adsorption, caractérisé par une adsorption spontanée de nature mixte. Ces résultats démontrent que le BNTPCl constitue un inhibiteur prometteur pour la protection des aciers en milieu acide.

Mots-clés : Corrosion, BNTPCl, acier X60, acier X52, inhibition, adsorption, polarisation, milieu acide.

ملخص

يُشكل تآكل الفولاذ في الأوساط الحمضية مشكلة رئيسية للصناعات البترولية والغازية والكيميائية بسبب خسائره الاقتصادية والتقنية. يهدف هذا العمل إلى دراسة السلوك الكهروكيميائي لمركب كلوريد البنزيل ثلاثي فينيل الفوسفونيوم (BNTPCI) كمثبت لتآكل الفولاذين X52 و X60 في محلول حمض الهيدروكلوريك 1 مول-ل-1. شمل الجانب النظري استعراض آليات التآكل وطرق الحماية، مع التركيز على أملاح الفوسفونيوم كمثبتات واعدة. أما الجانب التجريبي فضمّ تحضير BNTPCI وتوصيفه بواسطة RMN و FTIR و UV-Visible و HPLC-MS والمجهر الإلكتروني الماسح، ثم تقييم فعاليته التثبيطية عبر تقنيات الاستقطاب الكهروكيميائي.

أظهرت النتائج انخفاضاً واضحاً في معدل التآكل بعد إضافة BNTPCI، ناجماً عن امتزاز جزيئاته على سطح الفولاذ وتكون طبقة واقية تقلل من التفاعلات الكهروكيميائية. سُجّلت أعلى كفاءة تثبيط عند تركيز 60 ppm، حيث بلغت $\sim 92.6\%$ للفولاذ X60 و $\sim 78\%$ للفولاذ X52. وتحليل متساويات الامتزاز دلّ على أن نموذج فرومكين يوصف آلية الامتزاز بشكل أفضل، ما يشير إلى عملية تلافائية ذات طابع مختلط يجمع بين الامتزاز الفيزيائي والكيميائي.

تُبرز هذه الدراسة أن BNTPCI مثبت واعد وفعال لحماية الفولاذين X52 و X60 في الأوساط الحمضية. الكلمات المفتاحية: تآكل؛ BNTPCI؛ فولاذ X52؛ فولاذ X60؛ تثبيط؛ امتزاز؛ استقطاب كهروكيميائي.

Abstract

Corrosion of steels in acidic media remains a major challenge in the petroleum, gas, and chemical industries. This work aims to investigate the electrochemical behavior of benzyltriphenylphosphonium chloride (BNTPCl) as a corrosion inhibitor for X60 and X52 steels in 1 M hydrochloric acid solution. After a bibliographic study dealing with corrosion mechanisms, protection methods, and phosphonium salts, the synthesized compound was characterized using ^1H NMR, FTIR, UV-Visible, HPLC-MS, and SEM analyses. The inhibitory performance was evaluated through potentiodynamic polarization and electrochemical techniques. The results revealed that BNTPCl significantly decreases the corrosion rate by adsorbing onto the metal surface and forming a protective film. The highest inhibition efficiency was obtained at 60 ppm, reaching about 78% for X60 steel and 92.6% for X52 steel. Adsorption studies showed that the Frumkin isotherm provides the best fit, indicating a spontaneous mixed adsorption mechanism involving both physisorption and chemisorption. Overall, BNTPCl can be considered a promising organometallic inhibitor for the protection of steels in acidic environments.

Keywords: Corrosion, BNTPCl, X60 steel, X52 steel, inhibition, adsorption, polarization, acidic medium.

Matière	Page
Dédicace	I
Remerciement	II
Liste des figures	III
Liste des photos	IV
Liste des tableaux	V
Table des matières	VI
Introduction Générale	1
PARTIE THEORIQUE	
CHAPITRE I : Fondement De Corrosion	
Introduction	5
I.1 L'origine de corrosion	5
I.2 Notion de corrosion	6
I.3 Réaction de la corrosion	6
I.4 Classification de la corrosion	7
1.4.1. Corrosion Chimique	7
1.4.2. Corrosion Electrochimique	8
1.4.3. Corrosion Biochimie	9
I.5 Les Forme de Corrosion	10
I.5.1 Corrosion Uniforme	10
I.5.2 Corrosion Localisée	11
1.5.1. Corrosion Galvanique	11
b) Corrosion Caverneuse	12
c) Corrosion Par Piqure	13
d) Corrosion Intergranulaire	14
e) Corrosion érosion	15
f) Corrosion sous Contrainte	16
I.6 Importance économique de la corrosion	17
I.7 Les Facteurs de la corrosion	19
Conclusion	20
CHAPITRE II : Protection Et Lutte Contre La corrosion	
II-1-Introduction	24

II-2-Les Méthodes de protection contre la corrosion	24
II-2-1-Protection électrochimique	25
a-Protection cathodique	25
b-Protection anodique	26
II-2-2-Les revêtements métalliques	26
a-Les revêtements anodiques	26
b-Les revêtements cathodiques	26
II-2-3- Revêtements non métallique	26
a-revêtements organiques	26
b-revêtements inorganiques	27
II-2-4-Protection par un choix judicieux des matériaux	27
II-2-5-Protection par les bactéricide	28
II-2-6-Protection par inhibiteur	29
II-3-Les inhibiteurs	29
II-3-1-Domaine d'utilisation des inhibiteurs	30
II-4-Classification des inhibiteurs de corrosion	31
II-5-Les Caractéristiques des inhibiteurs :	31
II-6-fonctions essentielles de l'inhibiteur de corrosion	32
II-7-classement des inhibiteurs	32
II-7-1-selon la nature des molécules	32
A- les inhibiteurs organiques	32
B- les inhibiteurs inorganiques	33
C- les inhibiteurs organométalliques	33
II-7-2- Classification selon le domaine d'application	34
II-7-3- Classification selon le mécanisme d'action électrochimique	34
A- Les inhibiteurs anodiques	35
B- les inhibiteurs cathodique	35
C- les inhibiteurs mixtes	35
II-7-4- Classification selon le mécanisme Réactionnels	36
A- Inhibition en milieu acide	36
B- Les inhibiteurs agissant par adsorption	36
C- Les inhibiteurs agissant par passivation	36
D- Les inhibiteurs agissant par précipitation	37

E- Inhibiteurs de décapage	37
II-8- Classification selon le mode d'action des inhibiteurs de corrosion	37
II-8-1-type d'adsorption	38
A- Adsorption physique	38
B- chimisorption	38
II-9-Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur	39
A- LANGMUIR	39
B- FRUMKIN	39
C- TEMKIN	40
II-10-Caractéristique Principale	41
II-11-Structure Moléculaire Des Inhibiteurs	42
II-12-L'efficacité d'un inhibiteur de corrosion (Pert de masse)	42
II-13 L'efficacité d'un inhibiteur de corrosion (Vitesse De Corrosion)	43
Conclusion	44
Chapitre III : Généralité sur les Sels Phosphonium	
III Introduction	48
III-1- Phosphines	48
III-2-Phosphonium	48
III-3- Triphenylphosphine	49
III-3-1-Propriété De Triphenylphosphine	50
III-3-2-Principale Réactions Organique	50
A- Réaction De Witting	50
III-4-Propriété de Benzyle Triphenylphosphine Chloried	51
III-5-Mécanisme Réactionnaire De Benzyle Triphenylphosphine Chloried	52
Conclusion	53
PARTIE PRATIQUE	
Chapitre IV : Matériel et Méthode	
IV-Introduction	55
IV-1-Préparation De BNPTCl	55
IV-2-Préparation De la solution inhibitrice	57

IV-3-Préparation des échantillons	58
IV-4-Mode Opérateur	60
IV-5- Pert De masse	62
IV-6- Définition technique de caractérisation utilisé	64
A- Spectrométrie UV-visible	64
B- Spectrométrie Infrarouge (IR)	64
C- Microscopie électronique à Balayage (MEB)	65
D- Résonance Magnétique Nucléaire (RMN ¹ H)	66
E- Chromatographie Liquide couplée à la spectrométrie De masse (LC-MS)	67
IV-7-Equipement de la cellule électrochimique utilisés	68
IV-8-Dispositifs expérimentaux	69
IV-9-Les Méthodes Electrochimiques	71
A- Suivi de potentiel en circuit ouvert (OCP)	71
B- Courbe De Polarisation	71
C- Spectroscopie D'impédance électrochimique (SIE)	73
IV-10-1Protocole Opérateur	72
A- Essais Electrochimiques	74
B- Polarisation	74
C- Spectroscopie D'impédance électrochimique	75
Conclusions	76
Chapitre V : Résultats et Discussion	
V-Introduction	78
V-1-Charactérisation Structurale du BNTPL	78
A- Analyse RMN ¹ H	78

Table des matières

B- Analyse UV-VISIBLE	79
C- Analyse MEB	79
D- Analyse FTIR	81
E- Analyse HPLC-MS	82
V-2- Etude électrochimique de l'inhibition de la corrosion	82
A- Méthode électrochimie (potentiométrie)	82
V-3 les isothermes D'adsorption	99
Conclusion Générale	101
Références Bibliographiques	102
Annexes	-

Titre de figures	Page
CHAPITRE I :	
Figure I.1: Dégradation Des pièce Par corrosion	5
Figure I.2 : Corrosion à haute température	8
Figure I.3: corrosion humide	9
Figure I.4: corrosion biochimique	10
Figure I.5: Corrosion Uniform	11
Figure I.6: corrosion galvanique	12
Figure I.7: corrosion caverneuse	13
Figure I.8: corrosion par piqures	14
Figure I.9: Corrosion Intergranulaire	15
Figure I.10: corrosion– Erosion	16
Figure I.11: corrosion sous contrainte	17
CHAPITRE II :	
Figure II.1 : Prevention par les bactéricides	28
Figure II.2: Influence de la solution inhibitrice sur la corrosion de l'acier.	29
Figure II.3: Double couche à l'interface métal solution en présence d'anions chimisorption	42
CHAPITRE III :	
Figure III.1 : Formule Générale de phosphonium	49
Figure III.2: Formule Générale de triphénylephosphine	49
Figure III.3 : Réaction de la synthèse organique sel de phosphine	50
Figure III.4 : Réaction de Wittig	51
Figure III.5: Mécanisme réactionnel de la synthèse de benzyle triphénylphosphonium chloride BNTPCl	52
CHAPITRE IV :	
Figure IV.1: La bouteille commerciale de l'acide chlorhydrique	56
Figure IV.2 : La solution HCl de 1M	57
Figure IV.3: Figure de dimensions des échantillons utilisés	59
Figure IV.4: Mesure de pied canalisé des échelon X60, X52	62
Figure IV.5 : Appareil de polissage	62
Figure IV.6: L'échantillon avant et après le polissage	62
Figure IV-8 : Les essais de la perte de masse.	63

Liste de figures

Figure IV.8: Appareil UV-VISIBLE	64
Figure IV.9 : Appareil de IR	65
Figure IV.10 : Appareil microscopie électrochimique à palyage (MEB)	66
Figure IV.11: Appareil Résonance Magnétique Nucléaire (RMN'H)	67
Figure IV.12: Chromatographie liquide coupler à spectrométrie de masse	68
Figure IV.13: Potensta-galvanosta	69
Figure IV.14: Cellule électrochimique	69
Figure IV.15 : Trois électrode de la cellule	71
Figure IV.16: Identification des Paramètre électrochimique à partir des courbes de TAFEL	72
CHAPITRE V :	
Figure V.1 : Spectre de RMN'H	78
Figure V.2 : Spectre UV-VISIBLE	79
Figure V.3 : Morphologie de surface du composé de sel BNTPCI	80
Figure V-4: Spectre FTIR	81
Figure V.5 : Spectre de masse obtenue par HPLC-MS	82
Figure V.6: Courbe de polarisation de l'acier x60 son inhibiteur	83
Figure V.7: Droit de TAFEL de l'acier x60 obtenue son inhibiteur	84
Figure V.8 : Courbe de polarisation de l'acier x52 son inhibiteur	84
Figure V.9: Droit de TAFEL de l'acier x52 obtenue son inhibiteur	85
Figure V.10 : Superposer de droit de TAFAL de l'acier x60 avec et son l'addition d'inhibiteur	85
Figure V.11: Superposer de droit de TAFAL De acier x52 avec et son l'addition de Inhibiteur	86
Figure V.12: Variation de vitesse de corrosion en fonction de concentration inhibitrice de l'acier X60	87
Figure V.13: Efficacité de vitesse de corrosion en fonction de concentration inhibitrice d'acier X60	88
Figure V.14 : Variation de la densité de courent en fonction de concentration pour acier X60	89
Figure V.15 : Variation d'efficacité de courant en fonction de concentration inhibitrice d'acier x60	90
Figure V.16 : Variation de la Résistance de polarisation en fonction de concentration inhibitrice d'acier x60	91
Figure V.17 : Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de concentration inhibitrice X60	92
Figure V.18: Variation vitesse de corrosion en fonction de concentration inhibitrice d'acier X52	94
Figure V.12: Efficacité de vitesse de corrosion en fonction de concentration inhibitrice d'acier X52	95

Liste de figures

Figure V.13 : Variation de la densité de courant en fonction de concentration pour acier X52	96
Figure V.14 : Variation d'efficacité de courant en fonction de concentration inhibitrice d'acier x52	97
Figure V.15 : Variation de la Résistance de polarisation en fonction de concentration inhibitrice d'acier x52	98
Figure V.16 : Variation d'efficacité inhibitrice en fonction de concentration inhibitrice D'acier X52	98

Titre de schéma	Page
CHAPITRE II :	
Organigramme II-1 : les méthodes de prévention contre la corrosion	25
Organigramme II-2 : Classification des inhibiteurs de corrosion	31
CHAPITRE IV :	
Schéma IV.1 : Montage pour mesure de SIE	73

Titre de tableaux	Page
CHAPITRE I :	
Tableau I.1 : Facteur de corrosion	19
CHAPITRE II :	
Tableau II-1 : Actions spécifiques sur les éléments du système matériaux-surface-Milieu	24
CHAPITRE III :	
Tableau III.1 : Propriétés physiques et chimiques de Triphenylephosphine	50
Tableau III.2 : Propriétés physiques et chimiques de BNTPCl	51
CHAPITRE IV :	
Tableau IV.1 : Concentration de la solution inhibitrice	58
Tableau IV.2 : Composition chimique de l'acier x60	60
CHAPITRE V :	
Tableau V.1 : Les valeurs électrochimique de la solution 1M HCL de l'acier x60	86
Tableau V.2: Les valeurs électrochimique de la solution 1M HCL de l'acier x52	93
Tableau V.3 : Tableaux des calculs des isothermes d'adsorption	99

Introduction Générale :

Le phénomène de corrosion représente aujourd'hui un enjeu scientifique et industriel majeur en raison de l'utilisation intensive des matériaux métalliques et de l'omniprésence de l'eau dans l'environnement. La corrosion en milieu aqueux affecte un large éventail de secteurs, notamment le bâtiment, les infrastructures industrielles, les installations pétrolières et gazières ainsi que les équipements exposés aux environnements marins [1,2].

La corrosion est un processus électrochimique naturel résultant de l'interaction entre un métal et son environnement en présence d'un électrolyte. Elle conduit à la formation de composés thermodynamiquement plus stables tels que les oxydes et hydroxydes métalliques, provoquant ainsi une altération progressive des propriétés mécaniques pouvant aller jusqu'à la défaillance des structures [1,3]. Les conséquences économiques et environnementales de la corrosion sont considérables, avec un impact estimé à plusieurs pourcentages du produit intérieur brut mondial [2]. Ainsi, la compréhension des mécanismes fondamentaux de la corrosion et le développement de stratégies de protection efficaces constituent un domaine prioritaire de recherche en science des matériaux et en électrochimie [3].

Parmi les différentes méthodes de protection développées pour ralentir la dégradation des métaux, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion occupe une place prépondérante, notamment dans les procédés de décapage acide, la stimulation des puits pétroliers et les systèmes industriels fermés [4,5]. Un inhibiteur de corrosion est défini comme une substance chimique ajoutée en faible concentration dans un milieu agressif afin de réduire la vitesse de dissolution du métal [4]. Son mécanisme d'action repose principalement sur l'adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique, entraînant le blocage des sites actifs et la modification des réactions anodiques et/ou cathodiques responsables du processus corrosif [5,6].

Les inhibiteurs peuvent être classés en composés inorganiques (chromates, phosphates, silicates) et organiques. Les inhibiteurs organiques, riches en hétéroatomes tels que l'azote, l'oxygène, le soufre ou le phosphore, présentent une forte capacité d'interaction avec la surface métallique par formation de liaisons de coordination [6]. Toutefois, les préoccupations environnementales liées à la toxicité de certains inhibiteurs conventionnels ont orienté les recherches récentes vers le développement de composés plus efficaces et respectueux de l'environnement [7,8].

Introduction Générale

Dans ce contexte, les inhibiteurs organométalliques synthétisés suscitent un intérêt croissant. Ces composés associent un centre métallique à des ligands organiques capables de favoriser une adsorption stable et une interaction renforcée avec la surface du métal [8,9]. Des études

Récentes ont démontré leur efficacité notable pour la protection des aciers utilisés dans les pipelines, tels que X60, X70 et S355JR, en milieu acide, avec des rendements d'inhibition fortement dépendants de la structure moléculaire et de la concentration [9,10].

La problématique de ce travail s'articule autour de :

Comment peut-on développer un inhibiteur de Corrosion efficace et déterminer son mécanisme d'action grâce à des méthodes électrochimiques ?

L'objectif principal est d'étudier le comportement électrochimique d'inhibiteurs organométalliques synthétisés et d'évaluer leur performance vis-à-vis de la corrosion de l'acier en milieu acide. Cette étude repose sur des techniques électrochimiques telles que la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), qui permettent de déterminer les paramètres cinétiques, la résistance de transfert de charge et les mécanismes d'adsorption à l'interface métal/solution [3,10]. Par ailleurs, l'interprétation des interactions moléculaires peut être approfondie par des approches théoriques modernes telles que la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et les simulations de dynamique moléculaire [6,9].

Le mémoire est structuré en trois chapitres :

- **Chapitre I : Fondement De Corrosion**
- **Chapitre II : méthodes de prévention, en particulier l'inhibition**
- **Chapitre III : Généralité sur les sels phosphonium**
- **Chapitre IV : Méthodes et Procédure expérimentales**
- **Chapitre V : Résultats et Discussion**

Références

- [1] Verma, C., Ebenso, E.E., Quraishi, M.A., *Recent developments in corrosion inhibition of steel in acidic media*, Journal of Molecular Liquids, 2020.
- [2] Koch, G.H. et al., *Economic impact of corrosion – global update*, Materials Performance, 2021.
- [3] Orazem, M.E., Tribollet, B., *Electrochemical Impedance Spectroscopy in corrosion research*, Electrochimica Acta, 2020.
- [4] Finšgar, M., Jackson, J., *Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media*, Corrosion Science, 2020.
- [5] Lgaz, H. et al., *Mechanisms of corrosion inhibition of mild steel in acidic media*, Journal of Molecular Structure, 2021.
- [6] Obot, I.B., Kaya, S., *DFT modeling and molecular dynamics simulation of corrosion inhibitors*, Journal of Molecular Liquids, 2022.
- [7] Chauhan, D.S., Quraishi, M.A., *Green corrosion inhibitors: recent trends and perspectives*, Journal of Cleaner Production, 2022.
- [8] Ahmed, M.A. et al., *Advances in organometallic corrosion inhibitors*, RSC Advances, 2023.
- [9] Fouda, A.S. et al., *Phosphonium-based ionic liquids as corrosion inhibitors for carbon steel*, Journal of Molecular Liquids, 2024.
- [10] Chaouiki, A. et al., *Electrochemical and theoretical investigation of organometallic inhibitors on pipeline steels*, Electrochimica Acta, 2024.

CHAPITRE I :
Fondement De Corrosion

I- Introduction

La corrosion est un phénomène électrochimique naturel qui dégrade les matériaux métalliques par réaction avec leur environnement, entraînant une perte progressive de matière et une détérioration de leurs propriétés mécaniques.

Ce processus, souvent accéléré par l'humidité, l'oxygène, les acides ou les sels, représente un enjeu économique majeur dans les industries telles que la pétrochimie et les pipelines, avec des coûts mondiaux estimés à plusieurs pourcents du PIB. Comprendre ses mécanismes est essentiel pour développer des stratégies de prévention efficaces, comme l'utilisation des inhibiteurs organométalliques étudiés dans ce travail [1,2]



Figure I-1 : Dégradation des pièces métalliques par corrosion

I-1- L'origine de corrosion

La corrosion trouve son origine dans des causes variées et souvent complexes. Elle résulte principalement d'interactions chimiques et/ou physiques entre le matériau et le milieu environnant, lesquelles favorisent sa dégradation progressive [3,4].

Les paramètres responsables de la corrosion d'un matériau sont les suivants

- La composition chimique du métal.
- La microstructure du matériau.
- La composition chimique du milieu environnant.
- Les paramètres physiques (température, concentration des espèces chimiques, pression, etc.).

- Les sollicitations mécaniques (contraintes, chocs, frottements, vibrations, etc.).

En conséquence, la corrosion découle de l'interaction entre les caractéristiques intrinsèques du matériau et les paramètres physicochimiques du milieu qui l'entoure [3,4].

I-2- Notion de corrosion

La corrosion correspond à une réaction irréversible entre un matériau qu'il s'agisse d'un métal, d'une céramique ou d'un polymère et son environnement. Elle se traduit soit par une perte progressive de matière, soit par l'intégration d'éléments provenant du milieu extérieur au sein du matériau.

Ce phénomène est particulièrement néfaste, car il provoque l'altération des propriétés mécaniques, physiques et chimiques du matériau, pouvant ainsi compromettre sa durabilité et son aptitude à remplir la fonction pour laquelle il a été conçu [5,6].

I-3- Réaction de corrosion

La corrosion des métaux est essentiellement une réaction d'oxydoréduction irréversible entre le métal et un agent oxydant présent dans le milieu environnant (comme l'oxygène dissous, les ions H^+ ou l'eau).

Le processus d'oxydation du métal s'accompagne obligatoirement de la réduction simultanée de l'agent oxydant, conformément aux principes des réactions électrochimiques [7].

L'équation générale peut s'écrire



Toute réaction d'oxydoréduction comporte deux demi-réactions :

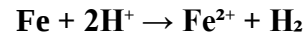
- **Réaction partielle anodique (oxydation)**



- **Réaction partielle cathodique (réduction)**



- **Réaction globale**



Ainsi, le fer s'oxyde en libérant des électrons, tandis que les ions hydrogène se réduisent en dihydrogène [8].

I-4- Classification de corrosion

Selon la nature du milieu environnant avec lequel le matériau interagit, la corrosion peut être classée en trois grandes catégories principales [9,10] :

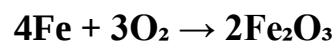
- & Corrosion chimique (ou sèche)
- & Corrosion électrochimique (ou humide)
- & Corrosion biochimique ou bio corrosion

I-4-1 Corrosion chimique (ou sèche)

Il s'agit d'une réaction directe entre un métal et un milieu gazeux ou liquide. Lorsqu'elle survient à température élevée, elle est plus précisément appelée corrosion sèche **ou** corrosion à haute température.

Dans ce mode de corrosion, l'oxydation du métal et la réduction de l'agent oxydant se déroulent de manière concomitante. En d'autres termes, les atomes du métal réagissent directement avec l'oxydant en formant des liaisons chimiques, tandis que ce dernier capte les électrons de valence du métal, entraînant ainsi son oxydation.

Par exemple, dans le cas de l'oxydation du fer à haute température en présence d'oxygène, il se forme une couche d'oxyde de fer selon la réaction générale :



Ainsi, la corrosion sèche est fortement influencée par plusieurs paramètres, notamment

- La température,
- La pression partielle de l'oxydant,
- La nature chimique du métal,

- La structure et la stabilité du film d'oxyde formé.

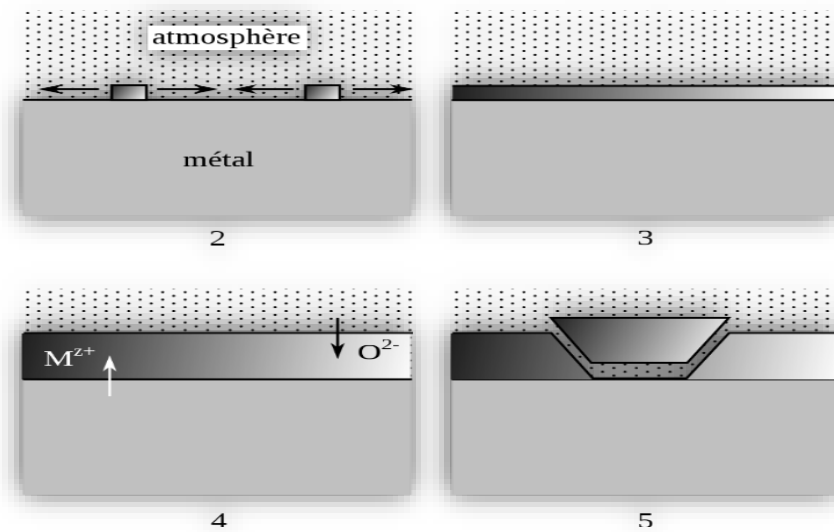


Figure I-2 : corrosion à haute température.

Ce type de corrosion est particulièrement rencontré dans les installations industrielles fonctionnant à haute température, telles que les chaudières, les turbines à gaz, les fours industriels et les équipements pétrochimiques [11].

I-4-2 Corrosion électrochimique « humide »

La corrosion électrochimique, dite également corrosion humide, constitue la forme de dégradation la plus répandue et la plus importante dans les milieux naturels et industriels. Elle se traduit essentiellement par la transformation du métal en ions métalliques ou en produits d'oxydation tels que des oxydes ou des hydroxydes. Ce phénomène associe une réaction chimique à un transfert de charges électriques, matérialisé par la circulation d'électrons au sein du métal et d'ions dans le milieu électrolytique. La présence d'un électrolyte (eau, solution saline, milieu acide, etc.) est Indispensable, car il assure la conduction ionique nécessaire à la fermeture du circuit électrochimique. De plus, l'existence d'une espèce susceptible d'être réduite (comme l'oxygène dissous ou les ions hydrogène) est essentielle ; en l'absence de réaction de réduction, l'oxydation du métal ne peut pas se maintenir [12,13].

La corrosion électrochimique repose ainsi sur une réaction d'oxydoréduction comportant deux demi-réactions couplées :

- **La réaction anodique**, correspondant à l'oxydation du métal, au cours de laquelle Celui-ci libère des électrons et se transforme en ions métalliques.
- **La réaction cathodique**, correspondant à la réduction de l'agent oxydant présent dans le milieu, qui capte les électrons libérés à l'anode.

Ces deux réactions sont indissociables et se produisent simultanément sur des zones distinctes de la surface métallique. Le flux d'électrons à travers le métal et le déplacement d'ions dans l'électrolyte assurent la continuité du processus, permettant ainsi la progression de la corrosion [13].

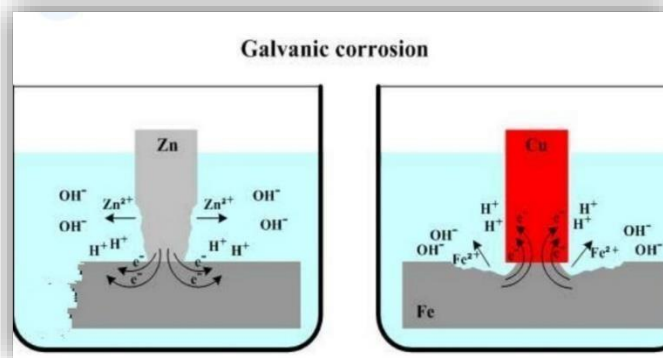


Figure I-3 : corrosion humide

I-4-3 Corrosion biochimique ou bio corrosion

La corrosion biochimique, également appelée bactérienne, regroupe l'ensemble des phénomènes de dégradation des matériaux métalliques dans lesquels des micro-organismes, notamment des bactéries, interviennent directement ou indirectement par l'intermédiaire de leur activité métabolique. Ces micro-organismes peuvent accélérer un processus de corrosion déjà existant ou créer des conditions physicochimiques favorables à son initiation. Par exemple, certaines bactéries sulfate-réductrices ou sulfate-oxydantes produisent des composés agressifs, tels que l'acide sulfurique (H₂SO₄), qui augmentent fortement l'agressivité du milieu et favorisent la dissolution du métal [14].

Elle est particulièrement rencontrée dans les canalisations, les installations pétrolières, les réseaux d'eau, les stations d'épuration et les environnements marins, où l'activité microbienne est importante [15].



Figure I-4 : corrosion biochimique

I-5- Les formes de corrosion

Les différentes manifestations de la corrosion se classent généralement en deux grandes catégories : la corrosion généralisée et la corrosion localisée [16].

I-5-1- Corrosion uniforme (ou généralisée)

La corrosion uniforme correspond à une attaque chimique ou électrochimique qui affecte de manière homogène toute la surface du métal exposé. La perte d'épaisseur se produit de façon régulière, sans concentration particulière de l'attaque en un point précis.

Ce type de corrosion est le plus simple à analyser, car il est relativement prévisible. Il est donc possible d'estimer la vitesse de corrosion et, par conséquent, la durée de vie approximative de l'équipement concerné [3].

Exemples

- Acier au carbone immergé dans une solution diluée d'acide sulfurique.
- Acier au carbone exposé à l'air humide.
- Acier au carbone en contact avec l'eau de mer.



Figure I-5 : corrosion uniforme

I-5-2- Corrosion localisée (ou zonale)

La corrosion localisée est plus insidieuse et souvent plus dangereuse, car elle n'affecte que des zones spécifiques de la surface métallique, tandis que le reste du matériau demeure apparemment intact. Elle peut provoquer des perforations rapides et des défaillances soudaines.

Elle se présente sous plusieurs formes :

1) Corrosion galvanique

La corrosion galvanique apparaît lorsque deux métaux de nature différente sont mis en contact électrique dans un milieu électrolytique (eau, eau de mer, solution saline, etc.). Une différence de potentiel électrochimique s'établit entre eux.

Le métal le moins noble (celui dont le potentiel est le plus négatif dans la série galvanique) devient l'anode et se dissout progressivement, tandis que le métal le plus noble se comporte comme cathode et est protégé [2]

Exemple : une hélice en bronze fixée sur une coque de navire en acier immergée dans l'eau de mer.



Figure I-6 : corrosion Galvanique

2) Corrosion caverneuse (ou corrosion par crevasse)

La corrosion caverneuse se développe dans des zones confinées ou mal ventilées, telles que les fissures, les interstices, les espaces situés sous les joints, les dépôts ou les assemblages mécaniques.

Elle résulte d'un phénomène d'aération différentielle, c'est-à-dire d'une différence de concentration en oxygène entre deux zones d'une même surface métallique. La zone pauvre en oxygène devient anodique et subit une dissolution accélérée, tandis que la zone mieux oxygénée joue le rôle de cathode [13]

Ce type de corrosion se manifeste principalement dans des espaces étroits où le liquide est stagnant et peu renouvelé.

Exemple : attaque localisée sous les écrous, les têtes de rivets ou les joints mal étanches, où l'apport en oxygène est limité, favorisant ainsi une dégradation concentrée du métal.



Figure I-7 : corrosion caverneuse

3) Corrosion par piqûres (Putting)

La corrosion par piqûres est une attaque fortement localisée caractérisée par l'apparition de cavités étroites et profondes à la surface du métal.

Elle représente un danger majeur car :

- Elle évolue principalement en profondeur,
- Elle reste difficilement détectable aux stades initiaux,
- Elle peut provoquer une perforation rapide sans diminution significative de la masse globale du matériau.

Ce phénomène touche particulièrement les aciers inoxydables et les alliages passivés lorsque leur film protecteur est localement détruit, notamment en présence d'ions chlorure (Cl^-).

Le mécanisme débute par une rupture ponctuelle du film passif, générant une zone anodique microscopique. À l'intérieur de la piqûre, l'acidification et la concentration d'ions agressifs favorisent une dissolution accélérée et autocatalytique du métal [17]

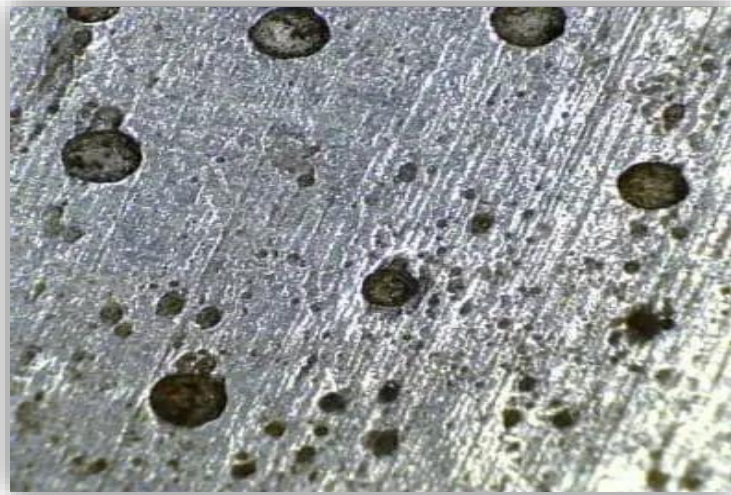


Figure I-8 : corrosion par piqures

4) Corrosion intergranulaire

La corrosion intergranulaire se développe préférentiellement le long des joints de grains du matériau, tout en épargnant relativement l'intérieur des grains.

Elle résulte généralement :

- D'une hétérogénéité locale de composition chimique,
- De la précipitation de composés aux joints de grains (comme les carbures de chrome dans les aciers inoxydables).

Dans les aciers inoxydables austénitiques, un maintien prolongé entre 450 et 850 °C peut provoquer une sensibilisation. Ce phénomène entraîne un appauvrissement en chrome à proximité des joints de grains, rendant ces zones anodiques et donc particulièrement vulnérables à la corrosion.

Cette forme d'attaque est insidieuse : elle altère fortement la cohésion mécanique du matériau sans modification apparente importante de la surface externe [18]

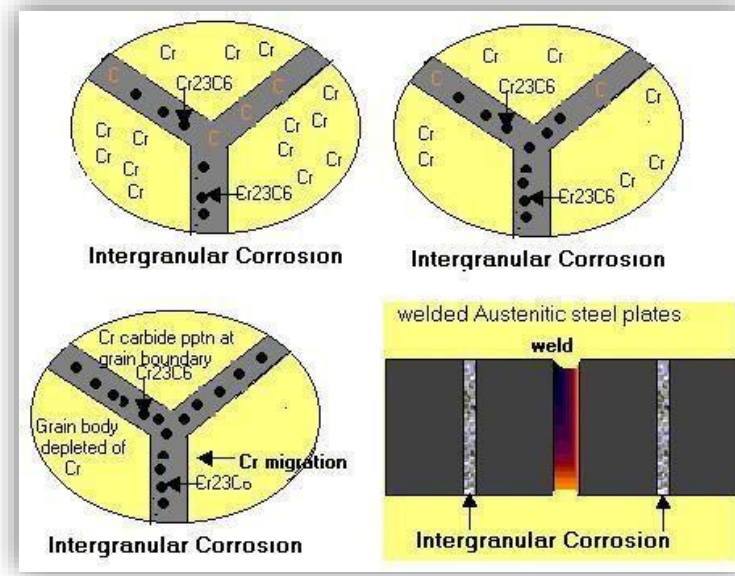


Figure I-9 : Corrosion intergranulaire

5) Corrosion-érosion

La corrosion-érosion correspond à la combinaison d'un processus électrochimique et d'une action mécanique due à l'écoulement d'un fluide, parfois chargé de particules solides. Le flux du fluide arrache continuellement les produits de corrosion ou le film protecteur, exposant ainsi une surface métallique fraîche à l'attaque chimique. Cette action conjointe accélère significativement la dégradation.

Elle est fréquemment observée dans :

- Les conduites industrielles,
- Les coudes de tuyauterie,
- Les pompes,
- Les échangeurs thermiques.

Elle se traduit généralement par un amincissement localisé et l'apparition de stries ou de sillons orientés selon la direction de l'écoulement [19]



Figure I-0-10 : Corrosion-érosion

6) Corrosion sous contrainte (CSC)

La corrosion sous contrainte (CSC) se caractérise par l'initiation et la propagation de fissures sous l'effet combiné d'un environnement corrosif spécifique et d'une contrainte mécanique (appliquée ou résiduelle).

Ni la contrainte seule ni le milieu corrosif isolé ne suffisent à provoquer la rupture ; c'est leur interaction qui engendre une fissuration progressive susceptible d'aboutir à une rupture brutale et inattendue.

Les fissures peuvent être :

- **Trans granulaires** (traversant les grains),
- **Intergranulaires** (suivant les joints de grains).

Cette forme de corrosion concerne notamment :

- Les aciers inoxydables en milieu chloruré,
- Les alliages d'aluminium,
- Les aciers à haute résistance sensibles à l'hydrogène.

Elle constitue un risque majeur pour les pipelines, les réservoirs sous pression et les installations pétrochimiques [20]



Figure I-11 : Corrosion sous contrainte (CSC)

En conclus que La corrosion localisée est nettement plus critique que la corrosion uniforme, car elle peut entraîner des défaillances soudaines, imprévisibles et souvent catastrophiques. Sa compréhension approfondie est indispensable dans les secteurs stratégiques tels que :

- L'industrie pétrolière et gazière,
- Les pipelines,
- Les structures marines,
- Les installations chimiques,
- Les équipements sous pression.

L'identification précoce de ces mécanismes et la mise en œuvre de stratégies de protection adaptées constituent donc un enjeu majeur pour la durabilité et la sécurité des infrastructures industrielles [16]

I-6 Importance économique de la corrosion

La corrosion constitue un problème transversal qui affecte l'ensemble des secteurs de l'économie, depuis les composants électroniques miniaturisés des circuits intégrés jusqu'aux grandes infrastructures telles que les ponts en béton armé, les pipelines ou les installations industrielles. Son impact ne se limite pas à la simple dégradation des matériaux, mais s'étend

Aux dimensions économiques, sociales et environnementales.

Les conséquences économiques et sociales de la corrosion peuvent être synthétisées comme suit :

► **Pertes directes :**

Elles correspondent aux dépenses engagées pour remplacer les matériaux et équipements endommagés par la corrosion. Cela inclut le changement de pièces métalliques, la rénovation d'installations, la reconstruction partielle d'ouvrages ainsi que la remise en état d'infrastructures détériorées.

► **Pertes indirectes :**

Souvent plus importantes que les pertes directes, elles englobent les coûts liés aux arrêts de production, aux interruptions de service, aux retards de livraison, ainsi qu'aux pertes d'exploitation. Elles peuvent également inclure les conséquences d'accidents industriels, les dommages environnementaux et les atteintes à l'image des entreprises.

► **Mesures de prévention :**

Ces coûts concernent les actions mises en œuvre pour limiter l'apparition de la corrosion, telles que les inspections périodiques, la maintenance préventive, le contrôle non destructif, la surveillance électrochimique et la planification d'entretien.

► **Mesures de protection :**

Elles regroupent les investissements réalisés pour protéger les structures contre la corrosion, notamment l'utilisation d'alliages plus résistants mais plus coûteux, l'application de revêtements protecteurs, la mise en place de systèmes de protection cathodique ou encore l'emploi d'inhibiteurs de corrosion.

En raison de la diversité des secteurs concernés et de la multiplicité des coûts (techniques, humains, environnementaux et financiers), l'évaluation précise du coût global de la corrosion demeure complexe et sujette à incertitudes. Néanmoins, il est unanimement reconnu que les montants en jeu sont considérables et représentent une part significative des dépenses

Industrielles à l'échelle mondiale [1,21]

I-7 Les facteurs de corrosion

La tenue à la corrosion d'un matériau est en fait conditionnée par le comportement du système métal environnement. Vu que la diversité des Facteurs de la corrosion on peut les résumer dans le tableau 1.1 : [4,6]

Tableau I-1 Les Facteurs de la corrosion

Facteur Liés au matériau	Facteur Liés à la surface	Facteur Liés au milieu
- Composition - Structure cristallographie - Taille du grain - Gradient thermique - Etat de déformation	- Composition de surface - Rugosité - Ségrégation intergranulaire - Orientation des Grains	- PH de milieu - Température - Cycle Thermique - Gradient Thermique - Agitation Et écoulement

Conclusion

Ce chapitre inaugural établit les fondements scientifiques indispensables à la compréhension de la corrosion, un processus naturel et inévitable découlant de l'interaction entre un métal et son environnement, menant à sa transformation progressive vers un état thermodynamiquement stable. Principalement électrochimique en milieu aqueux,

Ce phénomène repose sur le couplage simultané de réactions anodiques et cathodiques à la surface du matériau. L'étude de ses formes variées distingue l'attaque uniforme, relativement prévisible, des manifestations localisées plus insidieuses telles que piqûres, galvanique, intergranulaire ou sous contrainte qui, par leur caractère furtif, risquent de provoquer des défaillances soudaines des structures. Les facteurs influents, liés au matériau (composition, microstructure, état de surface) comme au milieu (pH, température, espèces agressives, contraintes mécaniques), soulignent la complexité du système métal/environnement.

Face à ses graves impacts techniques, économiques et sécuritaires, la corrosion s'impose comme un enjeu industriel majeur, rendant essentielle la maîtrise de ses mécanismes pour concevoir les stratégies de prévention et de protection abordées au chapitre suivant.

Références

- [1] NACE International. *Étude sur les mesures de prévention, d'application et les coûts de la corrosion (IMPACT Study)*. Houston : NACE ; 2020.
- [2] Revie RW, Uhlig HH. *Corrosion et contrôle de la corrosion : Introduction à la science et à l'ingénierie de la corrosion*. 4e éd. Hoboken : Wiley ; 2021.
- [3] Jones DA. *Principes et prévention de la corrosion*. 3e éd. Pearson ; 2020.
- [4] Ahmad Z. *Principes de l'ingénierie de la corrosion et du contrôle de la corrosion*. Elsevier ; 2021.
- [5] Fontana MG. *Ingénierie de la corrosion*. McGraw-Hill ; 2019.
- [6] Schweitzer PA. *Fondamentaux de la corrosion : mécanismes, causes et méthodes de prévention*. CRC Press ; 2020.
- [7] Bard AJ, Faulkner LR. *Méthodes électrochimiques : fondements et applications*. 2e éd. Wiley ; 2020.
- [8] McCafferty E. *Introduction à la science de la corrosion*. Springer ; 2023.
- [9] Davis JR. *La corrosion : comprendre les bases*. ASM International ; 2021.
- [10] Koch GH, Varney J, Thompson NG, Moghissi O, Gould M, Payer J. *Étude internationale sur la prévention et les coûts de la corrosion*. NACE International ; 2022.
- [11] Birks N, Meier GH, Pettit FS. *Introduction à l'oxydation des métaux à haute température*. Cambridge University Press ; 2021.
- [12] Mansfeld F. *Essais électrochimiques de corrosion*. Elsevier ; 2020.
- [13] Frankel GS. Techniques électrochimiques appliquées à l'étude de la corrosion. *Journal of The Electrochemical Society* ; 2019.
- [14] Little BJ, Lee JS. *Corrosion influencée par les micro-organismes*. Wiley ; 2020.

- [15] Enning D, Garrelfs J. Corrosion du fer par les bactéries sulfato-réductrices. *Applied Microbiology and Biotechnology* ; 2019.
- [16] ASM International. *ASM Handbook, Volume 13 : Corrosion*. ASM ; 2022.
- [17] Szklarska-Smialowska Z. *Corrosion par piqûres des métaux*. NACE ; 2020.
- [18] Sedriks AJ. *Corrosion des aciers inoxydables*. 2e éd. Wiley ; 2021.
- [19] Stack MM. *Érosion-corrosion des matériaux*. Woodhead Publishing ; 2020.
- [20] Parkins RN. *Corrosion sous contrainte*. Woodhead Publishing ; 2022.
- [21] World Corrosion Organization. *Rapport mondial sur la corrosion*. WCO ; 2021.

CHAPITRE II :
Protection Et Lutte Contre
La corrosion

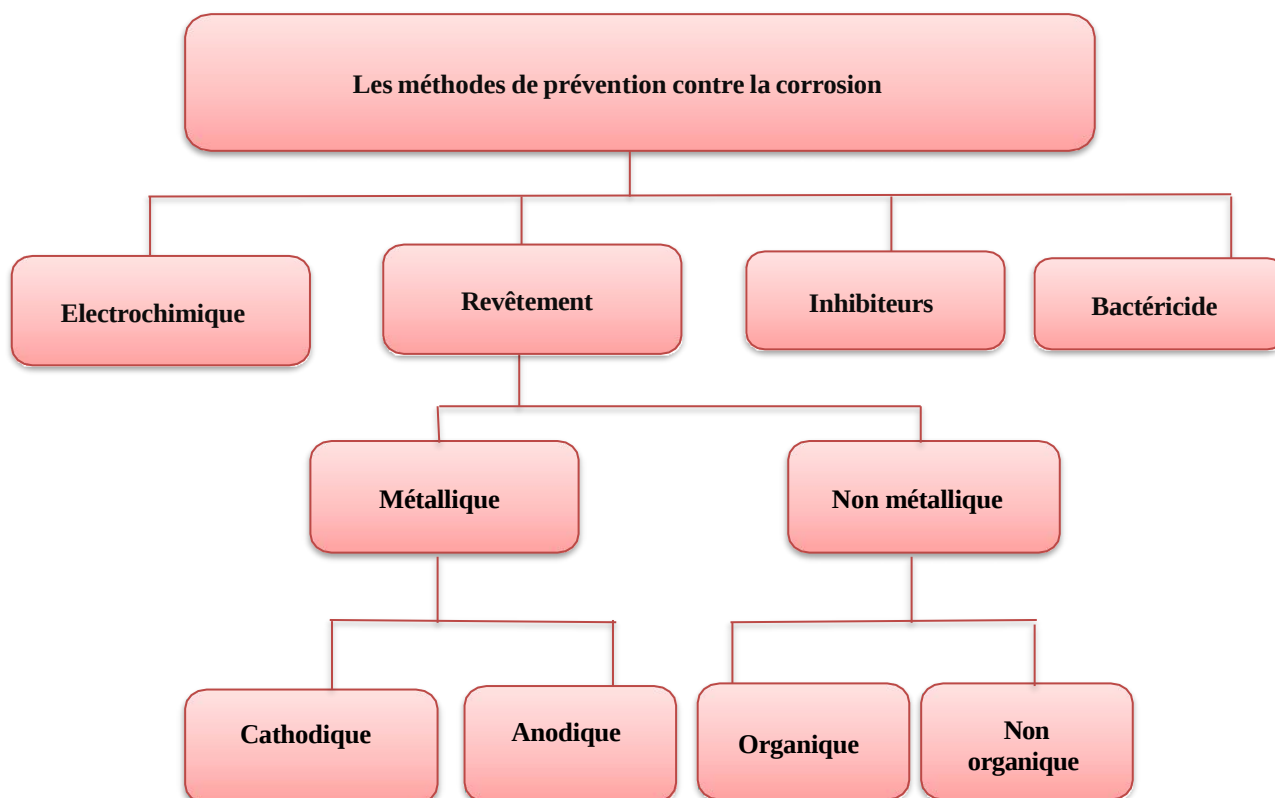
II-Introduction

La corrosion est une dégradation irréversible des métaux due à des réactions chimiques ou électrochimiques avec leur environnement. Elle peut être uniforme ou localisée et altère les propriétés des matériaux.

Sa prévention repose sur le choix approprié du matériau, la protection de sa surface ou l'utilisation d'inhibiteurs. Elle doit être prise en compte dès la conception afin d'assurer une durée de vie optimale, un coût réduit et le respect des exigences environnementales et de sécurité [1,2].

II-2- Les méthodes de prévention contre la corrosion

La résistance à la corrosion n'est pas une propriété propre au métal seul, mais dépend essentiellement de l'interface entre le métal et le milieu environnant. Il est donc indispensable d'analyser la composition chimique et la microstructure de cette interface, ainsi que son comportement électrochimique. Par ailleurs, les performances d'un matériau face à la corrosion varient en fonction des contraintes auxquelles il est soumis, qu'elles soient d'ordre physicochimique, thermique ou mécanique.



Organigramme II-1 : Les méthodes de prévention

Ainsi, tout moyen d'action de prévention ou de lutte contre la corrosion concernera l'un des trois éléments du système étudié voire son ensemble [3,4] (**Tableau II-1**)

Tableau II-1 Actions spécifiques sur les éléments du système matériaux-surface-milieu

<i>Elément</i>	<i>Action</i>
Matériau	Choix approprié, Traitement thermomécanique ou thermochimique, Elaboration
Surface	Traitement de surface, préparation, Nettoyage, Revêtement
Milieu	Inhibiteurs, Contrôle des paramètres physicochimique (Températures, PH, teneur en gaz dessous en impuretés...)
Ensemble du système	- Protection cathodique - Passivation anodique

II-2-1- Protection électrochimique :

Parmi les méthodes de lutte contre la corrosion, la protection électrochimique se distingue par son action contrôlée sur les réactions d'oxydation et de réduction impliquées dans le phénomène. Elle repose sur l'imposition au métal protégé d'un potentiel spécifique, rendant la vitesse de corrosion extrêmement faible, voire nulle [7,8].

On distingue deux méthodes principales de protection électrochimique :

1) La Protection cathodique

Elle vise à abaisser le potentiel électrique du métal pour réduire sa corrosion. Ce principe, découvert en 1824 par Sir H. Davy, repose sur l'observation que, dans un milieu corrosif, la connexion électrique de deux métaux différents entraîne la dégradation accélérée de l'un (anode) au profit de la protection de l'autre (cathode). Plus tard, H. Becquerel a proposé d'utiliser des plaques de zinc pour protéger les conduites en fonte [2].

2) La prévention anodique

Méthode plus récente, elle exploite la formation d'une couche protectrice (passivation) sur le métal dans son environnement, bloquant ainsi la corrosion.

Ces techniques protègent aujourd'hui efficacement les infrastructures métalliques comme les canalisations, réservoirs et structures maritimes [8].

Un revêtement doit résister à l'agression du milieu ambiant, adhérer parfaitement au métal support et offrir une bonne résistance mécanique.

II-2-2 Les revêtements métalliques

Ils protègent couramment l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique, mais aussi d'autres métaux comme le cuivre ou le laiton (ex. : chromage des robinets). On distingue généralement deux types de revêtements métalliques [9,16].

a) Les revêtements anodiques

Ils utilisent un métal protecteur moins noble que le métal à protéger, comme la galvanisation (couche de zinc sur acier). En cas de défaut, une pile locale se forme, corrodant préférentiellement le revêtement qui protège cathodiquement le substrat ($E_{corr} < E_{passiv}$). L'efficacité persiste tant que l'épaisseur reste suffisante (100-200 μm) [2].

b) Les revêtements cathodiques

Le métal protecteur est plus noble (ex. : nickel ou cuivre sur acier). À défaut, une pile accélère la corrosion du métal de base, surtout si la surface anodique est petite par rapport à la cathodique. L'intégrité parfaite du revêtement est alors cruciale [2].

II-2-3- Revêtements non métalliques

1) Revêtements organiques :

Ils créent une barrière imperméable entre le métal et le milieu corrosif, certaines peintures servant aussi de réservoir d'inhibiteurs. On les classe en trois familles :

- Revêtements bitumineux (pour structures enterrées).
- Revêtements polymériques (thermoplastes, caoutchoucs, thermodurcissables).
- Peintures et vernis (protection + fonction décorative).

➤ Les peintures et vernis dominant économiquement, protégeant la plupart des objets en acier et autres métaux [9].

2) **Revêtements inorganiques :**

On distingue deux types :

a) **Couches de conversion** : Formées par réaction du métal avec un milieu spécifique, elles intègrent des ions du substrat. Exemples :

- Anodisation.
- Oxydation chimique.
- Chromisations.

b) **Couches étrangères au substrat** : Déposées sans réaction du substrat, incluant :

- Revêtements plus nobles que le substrat.
- Émaux.
- Ciments.
- Ciments réfractaires [16].

II-2-4- **Protection par un choix judicieux des matériaux :**

La corrosion peut être combattue par une sélection appropriée des matériaux. Ce choix intègre les facteurs suivants :

- Domaine d'utilisation.
- Nature et intensité des sollicitations mécaniques et thermiques.
- Traitements appliqués.
- Prix et disponibilité des matériaux [4,6]

II-2-5- Protection par les bactéricide :

Un biocide est une substance chimique qui réduit ou élimine les micro-organismes (bactéries, microalgues, moisissures, levures, etc.) dans un milieu.

- **Bactériostatique** : inhibe le développement des micro-organismes sans les tuer.
- **Bactéricide** : tue directement les micro-organismes en contact.

Les trois catégories principales de biocides sont :

- Biocides oxydants (chlore, ions bromure...).
- Bactéricides (phénols chlorés, aldéhydes, amines...).
- Additifs multifonctions (amines filmâtes chimisorbées, actives avec oxygène dissous en eau à pH neutre).

Les biocides sélectionnés contre la bio corrosion doivent satisfaire trois critères essentiels :

- Non agressivité envers les matériaux protégés (éviter les dérivés halogénés ou le peroxyde d'hydrogène).
- Faible toxicité pour l'environnement, selon les doses employées.
- Efficacité contre la flore microbienne cible [14,15].



Figure II-2 : Prévention par les bactéricide

II-2-6- Protection par inhibiteur :

Les inhibiteurs de corrosion offrent une méthode innovante contre la dégradation des métaux et alliages. Leur originalité tient au fait que la protection n'agit pas directement sur le métal lui-même, mais via une modification ciblée des propriétés du milieu corrosif [4,12].

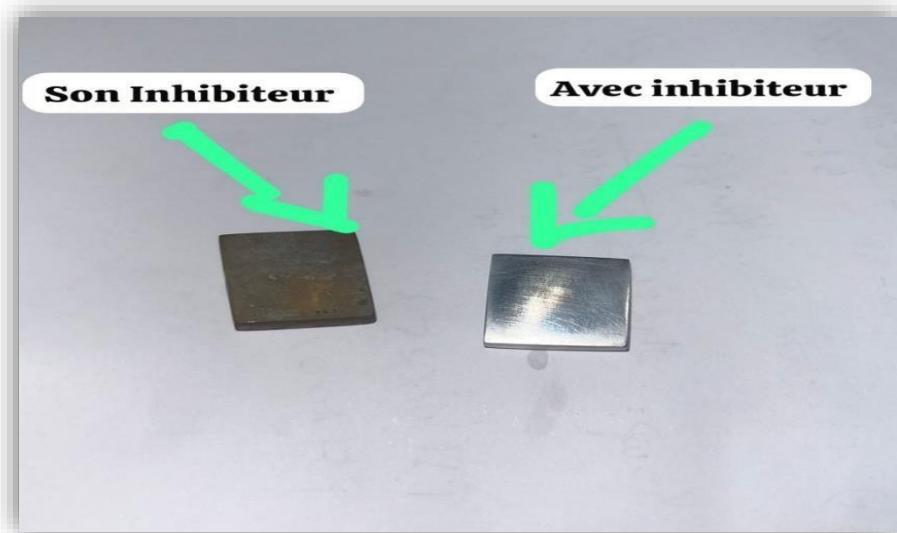


Figure II-2 : Influence de la solution inhibitrice sur la corrosion de l'acier.

II-3 Les inhibiteurs :

Les inhibiteurs de corrosion représentent un moyen original de combattre la corrosion des métaux. Leur originalité réside dans le fait que le traitement anticorrosion n'agit pas directement sur le métal lui-même, mais par l'intermédiaire du milieu corrosif.

L'inhibition ralentit les réactions électrochimiques aux électrodes, telles que le transfert de charges, le transport de masse et, en particulier, le processus de corrosion. Elle repose sur l'ajout de faibles quantités de substances chimiques appelées inhibiteurs, qui réduisent la vitesse de corrosion du métal en agissant soit sur le milieu, soit sur la surface métallique.

Généralement, un inhibiteur de corrosion doit satisfaire plusieurs critères : stabilité aux températures d'utilisation, compatibilité avec les autres constituants du milieu sans altérer la stabilité des espèces présentes, et efficacité même à faible concentration.

Les inhibiteurs de corrosion s'appliquent dans de nombreux domaines, tels que les ateliers de décapage, l'industrie mécanique et électronique (notamment via les inhibiteurs volatils), l'industrie pétrolière (dans les huiles et carburants), les systèmes de canalisation, et même

L'industrie alimentaire [4,12].

D'une manière générale, un inhibiteur doit répondre aux critères suivants :

- Réduire la vitesse de corrosion du métal sans altérer ses propriétés physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique (par exemple, éviter la fragilisation par l'hydrogène en milieu acide).
- Être stable en présence des autres constituants du milieu, notamment vis-à-vis des oxydants.
- Résister aux températures d'utilisation.
- Agir efficacement à faible concentration.
- Respecter les normes de non-toxicité.
- Être peu coûteux.

Selon la norme ISO 8044 (Organisation internationale de normalisation) :

Un inhibiteur est une substance chimique introduite dans un système corrosif à une concentration choisie pour son efficacité, qui réduit la vitesse de corrosion du métal sans modifier de façon notable la concentration des agents corrosifs présents dans le milieu agressif [22].

Selon NACE (National Association of Corrosion Engineers):

Un inhibiteur est une substance qui, ajoutée en faible concentration à un milieu corrosif, ralentit la vitesse de corrosion du métal [1].

II-3 -1 Domaine d'utilisation des inhibiteurs :

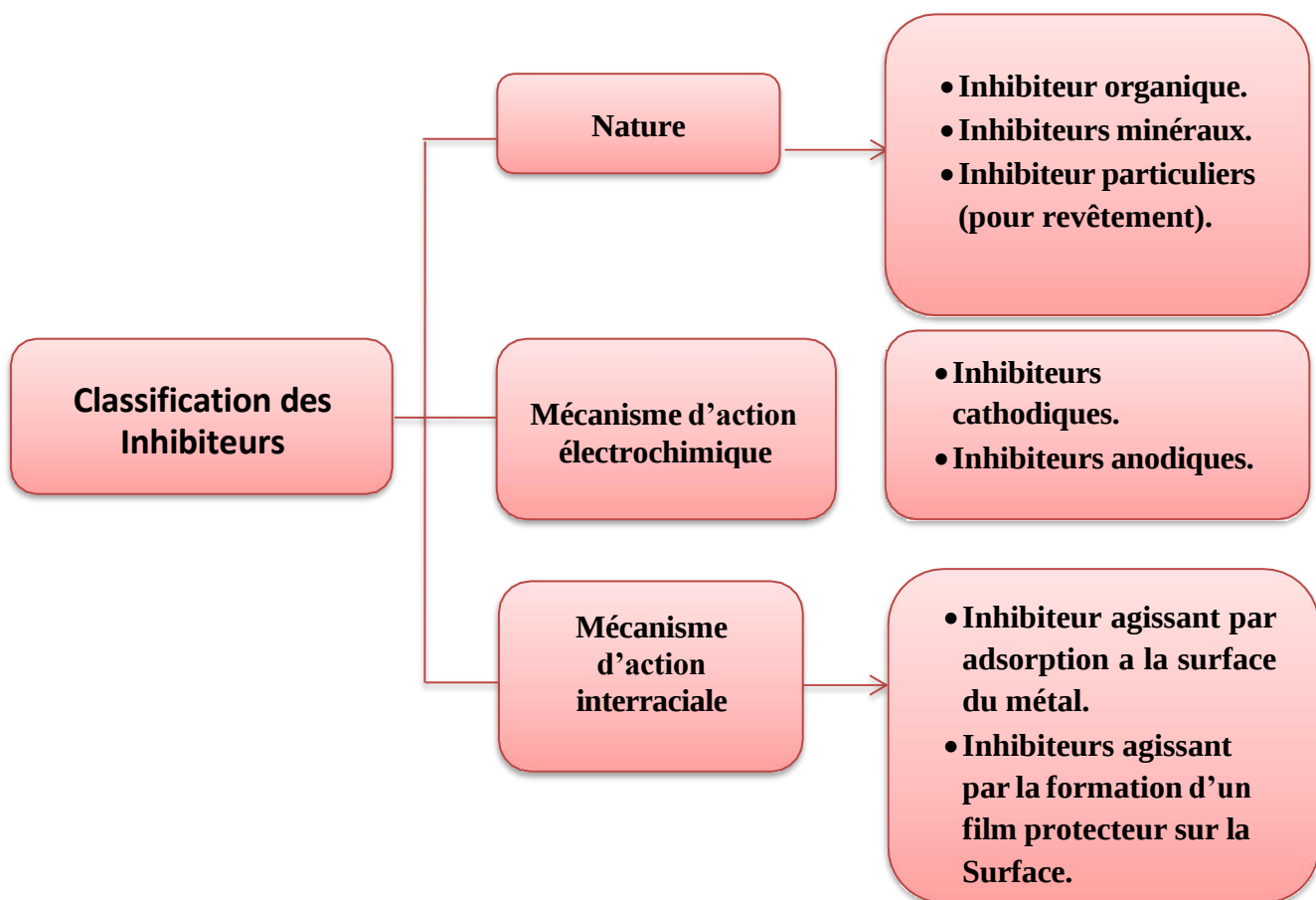
Les inhibiteurs de corrosion s'appliquent dans de nombreux domaines, notamment

- **Traitement des eaux** : eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.
- **Industrie pétrolière** : forage, extraction, raffinage, stockage et transport

- **Peintures** : en tant qu'additifs pour assurer une protection anticorrosion efficace des surfaces métalliques [12,21].

II-4 Classification des inhibiteurs de corrosion :

Les inhibiteurs de corrosion se classent selon plusieurs critères, distingués par diverses caractéristiques. Ces modes de classification sont regroupés dans le diagramme ci-dessous [4,12].



Organigramme II-2 : Classification des inhibiteurs

II-5 Les caractéristiques des inhibiteurs :

Un inhibiteur de corrosion doit réduire la vitesse de corrosion du métal sans altérer ses caractéristiques physico-chimiques. Il doit être stable en présence des autres constituants du milieu et ne pas affecter la stabilité des espèces contenues dans celui-ci

Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est :

- Stable à la température d'utilisation

- Efficace à faible concentration

Il s'emploie pour une protection permanente (surveillance prioritaire du dispositif) ou, plus couramment, temporaire :

- Durant les périodes de sensibilité accrue à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage...)
- Lors d'usinages sévères (perçage, taraudage, forage, filetage...), où des points d'attaque se forment [4,6]

II-6 Fonctions essentielles de l'inhibiteur de corrosion

D'une manière générale, un inhibiteur doit :

- Réduire la vitesse de corrosion du métal sans altérer ses caractéristiques physico-chimiques, notamment la résistance mécanique (ex. : éviter la fragilisation par hydrogène en milieu acide).
- Rester stable en présence des autres constituants du milieu, particulièrement vis-à-vis des oxydants.
- Être stable aux températures d'utilisation.
- Agir efficacement à faible concentration.
- Respecter les normes de non-toxicité
- Être économique. [4]

II-7 Classement des inhibiteurs

II-7-1 Selon la nature des molécules

II-7-1-1 Les inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques forment une classe majeure des inhibiteurs de corrosion. Leur efficacité dépend de leur structure moléculaire, de leur concentration et des propriétés de la couche adsorbée formée dans des conditions spécifiques principalement des hétéroatomes donateurs d'électrons (N, S, O), le soufre offrant une meilleure performance que l'azote. [12,23]

Caractéristiques principales :

- Haute efficacité même à faible concentration
- Effet inhibiteur croissant avec le poids moléculaire
- Faible écotoxicité favorisant leur utilisation préférentielle

II-7-1-2 Les inhibiteurs inorganiques (minéraux)

Les inhibiteurs minéraux s'utilisent principalement en milieux alcalins, rarement en milieux acides. En solution, ils se dissocient en anions et cations responsables de l'inhibition.

Principaux inhibiteurs minéraux :

- Chromates
- Molybdates
- Silicates
- Phosphates

Limitation actuelle : Leur usage est fortement réglementé en raison de leur impact environnemental défavorable. [9]

II-7-1-3 Les inhibiteurs organométalliques :

Un inhibiteur organométallique est un composé hybride constitué de deux parties principales : une partie organique, riche en atomes de carbone et contenant généralement des groupements fonctionnels actifs, et une partie métallique intégrée à la structure chimique. Cette combinaison permet d'obtenir des propriétés anticorrosion améliorées grâce à l'interaction entre les groupements organiques et l'élément métallique. Les inhibiteurs organométalliques sont largement utilisés pour protéger les métaux contre la corrosion dans différents milieux agressifs, notamment les solutions acides, salines et industrielles. Leur mécanisme d'action repose principalement sur leur adsorption à la surface du métal afin de former une couche protectrice compacte et stable. Cette couche agit comme une barrière qui empêche ou ralentit le contact entre le métal et les agents corrosifs, réduisant

Ainsi les réactions électrochimiques responsables de la corrosion [1].

Ces composés peuvent contenir différents métaux tels que le zinc, le cuivre, le fer ou le nickel associés à des molécules organiques. La présence des hétéroatomes et des électrons π dans la structure organique favorise une forte interaction avec la surface métallique, ce qui améliore l'efficacité inhibitrice [2]. En plus de leur excellente capacité d'adsorption, les inhibiteurs organométalliques présentent souvent une bonne stabilité chimique et thermique, leur permettant d'être utilisés dans diverses conditions de température et de pression [3].

Grâce à leurs propriétés, ces inhibiteurs sont devenus très importants dans plusieurs secteurs industriels tels que l'industrie pétrolière, gazière, chimique et les systèmes de transport des fluides. De nombreuses recherches récentes s'intéressent également au développement d'inhibiteurs organométalliques plus écologiques et moins toxiques afin de réduire l'impact environnemental des procédés industriels [4–6].

II-7-2 Selon le domaine d'application

Selon leur domaine d'application, les inhibiteurs de corrosion se répartissent en trois grandes catégories :

II-7-2-1 Milieux aqueux (choix selon pH) :

- **Milieu acide** : Protection contre l'attaque chimique de l'acier (décapage, détartrage)
- **Milieu neutre/alcalin** : Protection des conduites de circuits de refroidissement

II-7-2-2 Milieux organiques :

- Lubrifiants moteurs
- Essence
- Peintures [12]

II-7-3 Selon le mécanisme d'action électrochimique

Selon leur mécanisme électrochimique, les inhibiteurs se divisent en trois catégories :

- **Anodiques** : Bloquent les sites d'oxydation du métal (réaction anodique)

- **Cathodiques** : Bloquent la réduction (O_2 en milieu neutre aéré, H^+ en milieu acide)
- **Mixtes** : Agissent simultanément sur les sites anodiques et cathodiques

Principe commun : Formation d'une couche barrière à la surface métallique modifiant les réactions électrochimiques et réduisant la vitesse de corrosion.

Phase gazeuse :

- Protection des objets métalliques pendant transport/stockage
- Composés organiques à haute pression de vapeur

Cette classification oriente le choix de l'inhibiteur selon le milieu d'exposition du métal

1) Les inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques réduisent la densité de courant de dissolution métallique et déplacent le potentiel de corrosion vers des valeurs plus positives (passivation).

Précaution d'emploi : Ils doivent être dosés suffisamment pour couvrir toute la surface. À faible concentration, ils peuvent aggraver la corrosion localisée des zones non protégées (risque de piqûres). [7]

2) Les inhibiteurs cathodiques

Les inhibiteurs cathodiques réduisent la densité de courant de réduction du solvant et déplacent le potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives.

Avantage sécurité : Contrairement aux inhibiteurs anodiques, ils ne présentent pas de risque de corrosion localisée, rendant leur utilisation plus sûre. [7]

3) Les inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs mixtes réduisent simultanément la vitesse des réactions anodique et cathodique, tout en modifiant peu le potentiel de corrosion. Ils sont souvent considérés comme des inhibiteurs filmant, car ils augmentent la résistance ohmique de l'électrolyte par formation d'un film protecteur à la surface du métal

Lorsque ce film se forme préférentiellement sur les zones anodiques, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus positives. À l'inverse, lorsqu'il se dépose surtout sur les zones cathodiques, le potentiel se déplace vers des valeurs plus négatives. [12]

II-7-4 Selon les mécanismes réactionnels

En fonction de leur mode d'action, les inhibiteurs de corrosion peuvent être classés selon le mécanisme réactionnel mis en jeu. On distingue principalement : les inhibiteurs agissant par adsorption, par passivation ou par précipitation [9,23]

II-7-4-1 Inhibition en milieu acide

En milieu acide, les inhibiteurs les plus couramment utilisés sont des molécules organiques. Leur action débute par leur adsorption sur la surface métallique, avant même d'intervenir sur les réactions de corrosion afin d'en réduire la vitesse

Dans les solutions aqueuses, les molécules d'eau, de nature polaire, s'adsorbent spontanément sur le métal. Les inhibiteurs organiques doivent donc déplacer ces molécules d'eau déjà adsorbées pour occuper les sites actifs de la surface. Selon Bockris, l'adsorption d'une espèce organique sur le métal peut être décrite comme un processus de substitution des molécules d'eau par les molécules inhibitrices à l'interface métal [23]

II-7-4-2 Les inhibiteurs agissant par adsorption

Les inhibiteurs agissant par adsorption sont généralement des composés organiques. Ils protègent le métal en se fixant à sa surface et en le soustrayant à l'action du milieu agressif. Leur fixation se fait principalement via la fonction active de la molécule inhibitrice, mais les groupes polaires peuvent eux aussi participer à l'adsorption.

Les inhibiteurs qui se fixent par chimisorption sont en général plus efficaces que ceux adsorbés par physisorption, car le partage d'électrons renforce la liaison métal-inhibiteur. Dans ce cas, la molécule organique joue le rôle de donneur d'électrons, tandis que le métal se comporte comme **accepteur d'électrons**, ce qui consolide le film protecteur formé à la surface. [7,23]

II-7-4-3 Les inhibiteurs agissant par passivation

Les inhibiteurs agissant par passivation sont le plus souvent de nature minérale. Ils induisent une passivation spontanée du métal en renforçant la couche d'oxyde qui se forme naturellement

à sa surface. Ils se réduisent au niveau des pores de cette couche d'oxydes/hydroxydes plus ou moins protectrice, ce qui la densifie et améliore sa capacité de protection.

L'ion chromate est l'un des inhibiteurs passivants les plus efficaces, mais son utilisation est aujourd'hui fortement limitée en raison de son caractère cancérigène et de sa grande toxicité pour l'environnement et la santé. [9]

II-7-4-4 Les inhibiteurs agissant par précipitation

Les inhibiteurs agissant par précipitation favorisent la formation, à la surface du métal, d'un film superficiel constitué de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles, issus de la précipitation des produits des réactions cathodiques, tout en freinant la dissolution anodique. Ils sont le plus souvent dérivés de sels d'acide faible et de base forte, tels que les borates, silicates, phosphates, polyphosphates et les sels de zinc. [9]

II-7-4-5 Inhibiteurs de décapage

Les inhibiteurs de décapage et de nettoyage sont employés lorsque la préparation de la surface métallique nécessite l'élimination des couches de produits de corrosion, en particulier les oxydes, par dissolution en milieu acide concentré. Ils sont ajoutés au bain acide afin de limiter au maximum la dissolution du métal sain, tout en permettant la dissolution des oxydes et des couches altérées. [12]

II.8 Mode d'action des inhibiteurs de corrosion

L'adsorption des molécules organiques sur la surface métallique se produit lorsque l'énergie d'interaction métal-inhibiteur devient supérieure à celle entre le métal et les molécules d'eau. L'inhibition par les composés organiques résulte donc, dans la plupart des cas, de leur adsorption à l'interface métal/solution, où ils forment une barrière protectrice qui freine les réactions de corrosion. [7,12]

Ce phénomène d'adsorption peut être mis en évidence par :

- L'étude des isothermes d'adsorption, qui renseignent sur le type et la force d'interaction métal-inhibiteur ;
- L'examen de la surface par des techniques de caractérisation telles que la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie des Photoélectrons (XPS), permettant

D'observer le film formé et la modification de la surface métallique.

La connaissance des facteurs qui influencent le phénomène d'adsorption des inhibiteurs est essentielle pour mieux comprendre le mécanisme d'inhibition qu'ils mettent en jeu.

II.8.1 Type d'adsorption

L'adsorption des composés organiques sur le métal se fait principalement selon deux modes : adsorption physique et chimisorption. Ces deux types d'interactions dépendent de plusieurs paramètres, notamment la nature et la charge du métal, la structure chimique de l'inhibiteur organique ainsi que le type d'électrolyte présent en solution.

II.8.1-1 Adsorption physique

L'adsorption physique correspond à une interaction électrostatique entre les ions ou dipôles des molécules organiques et la surface métallique chargée. La charge de cette surface est déterminée par la position du potentiel de corrosion par rapport au potentiel de charge nulle E_0 du métal.

- Lorsque le potentiel de corrosion est inférieur à E_0 , la surface du métal est globalement chargée positivement, ce qui favorise l'adsorption des anions.
- Lorsque le potentiel de corrosion est supérieur à E_0 , la surface devient chargée négativement et l'adsorption des cations est alors privilégiée. [7]

II.8.1-2 Chimisorption

La chimisorption constitue le mode d'interaction le plus important entre l'inhibiteur et le métal. Dans ce cas, les espèces adsorbées sont en contact direct avec la surface métallique et forment des liaisons de type chimique, généralement covalentes, spécifiques de chaque métal et caractérisées par une énergie d'activation élevée et une forte dépendance à la température. Pour les inhibiteurs organiques, le transfert d'électrons s'effectue à partir des orbitales contenant des électrons faiblement liés, notamment les liaisons multiples et les noyaux aromatiques riches en électrons π . Ce transfert est renforcé par la présence d'hétéroatomes (N, O, S, etc.) possédant des paires libres d'électrons, qui participent à la formation de liaisons fortes avec la surface du métal. [7,23]

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

La variation de la quantité d'inhibiteur adsorbée en fonction de sa concentration en solution peut, dans de nombreux cas, être décrite par une isotherme d'adsorption classique.

a) Langmuir

Le modèle de Langmuir considère que la surface du métal possède un nombre limité de sites d'adsorption, chacun ne pouvant accueillir qu'une seule particule d'inhibiteur. En négligeant les interactions entre particules déjà adsorbées, l'énergie d'adsorption est supposée constante. Dans ce cadre, la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} et à la fraction de sites encore libres à la surface $(1-\theta)$,

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

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

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

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales :

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

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

K_{des} est la constante de désorption et θ_S la couverture surfacique

La fraction de sites occupés, ou taux de recouvrement de surface (θ), est donnée par la formule :

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

b est le coefficient d'adsorption.

B) Frumkin

L'isotherme de Frumkin est un modèle d'adsorption qui décrit la fixation des molécules d'un adsorbat (ou d'un inhibiteur de corrosion) sur une surface solide en tenant compte des interactions latérales entre les molécules adsorbées. Contrairement à l'isotherme de Langmuir,

elle suppose que les molécules adsorbées peuvent s'attirer ou se repousser mutuellement.

L'équation de Frumkin s'écrit généralement où :

Θ : taux de recouvrement de la surface

C : concentration de l'inhibiteur

Kads : constante d'adsorption

a : paramètre d'interaction entre les molécules adsorbées.

Interprétation du paramètre a :

$a > 0$: interactions attractives entre les molécules adsorbées ;

$a < 0$: interactions répulsives ;

$a = 0$: l'équation se réduit à l'isotherme de Langmuir.

Dans les études de corrosion, l'isotherme de Frumkin est souvent utilisée pour décrire l'adsorption des inhibiteurs organiques sur la surface métallique lorsque les interactions entre molécules adsorbées ne peuvent pas être négligées.

C) Temkin

L'isotherme de Temkin est un modèle d'adsorption qui tient compte des interactions entre espèces adsorbées. Elle postule que l'énergie libre (ou la chaleur) d'adsorption décroît de façon linéaire quand le taux de recouvrement de la surface augmente. Dans sa forme simplifiée, l'équation de Temkin relie le taux de recouvrement Θ à la concentration de l'inhibiteur C selon une relation logarithmique qui comprend :

- Θ : taux de recouvrement de la surface ;
- C : concentration de l'inhibiteur ;
- A : constante d'équilibre d'adsorption (pré-exponentielle) ;

- b : paramètre proportionnel à la variation de l'énergie d'adsorption (lié à la chaleur d'adsorption) ;
- R : constante des gaz parfaits ;
- T : température absolue.

Autrement dit, Temkin décrit une adsorption non idéale où l'énergie d'adsorption dépend du recouvrement, conduisant à une relation du type $\Theta \propto \ln(A \cdot C)$ modulée par le paramètre $b/(RT)$.

II.10 Caractéristiques principales :

Tient compte des interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées ; suppose une distribution uniforme des énergies de liaison sur la surface; est généralement applicable pour des taux de recouvrement intermédiaires ($0,2 < \theta < 0,8$).

Lorsqu'un métal est mis en contact avec un électrolyte, une séparation de charges se produit à leur interface. Cette distribution des charges dépend de facteurs tels que les propriétés électroniques du solide, l'adsorption de molécules d'eau ou de cations hydratés, et la chimisorption d'anions

La zone d'interface contenant cette séparation de charges est désignée sous le nom de double couche électrique, ou simplement double couche. Selon le potentiel appliqué, la charge du métal

Peut être positive ou négative par rapport à l'électrolyte ; sa composition varie avec le potentiel et la nature chimique des ions présents, tout en maintenant une neutralité électrique globale. La figure N°1 illustre ce schéma dans le cas où l'excès de charges négatives se trouve dans le métal, L'eau, en tant que molécule dipolaire, s'oriente lors de son adsorption en fonction des charges de surface. Les cations dissous, généralement hydratés, ne peuvent approcher la surface à une distance inférieure au rayon de leur sphère d'hydratation. À l'opposé, les anions, rarement hydratés, s'adsorbent par chimisorption même sur un métal chargé négativement, déplaçant ainsi les molécules d'eau adsorbées. [7,24]

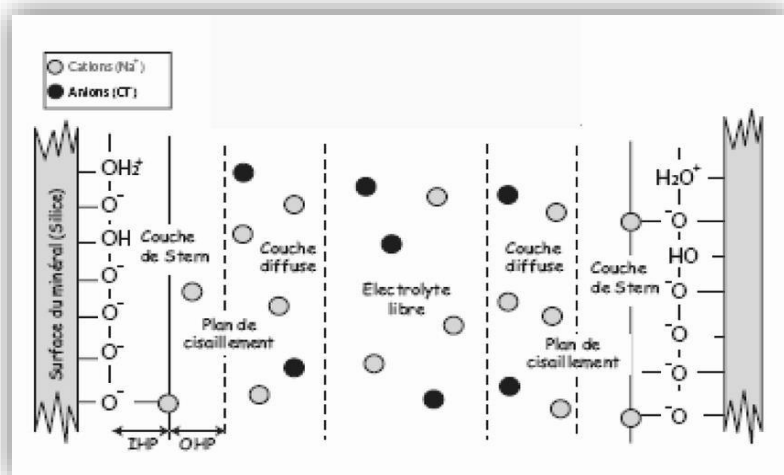


Figure II-3 : Double couche a l'interface métal-solution en présence d'anions chimisorption

II.10 Structure moléculaire des inhibiteurs

Parmi les inhibiteurs utilisés en milieux acides figurent de nombreuses substances organiques, telles que des molécules aromatiques et des macromolécules à chaînes linéaires ou ramifiées. Ces composés s'adsorbent sur les sites actifs de la surface métallique sans modifier le mécanisme des réactions électrochimiques partielles, bloquant ainsi ces sites et diminuant la vitesse de corrosion cathodique, anodique ou mixte selon le taux de recouvrement des sites par l'inhibiteur. Leur efficacité est principalement liée à leur structure moléculaire et à leur concentration. [12,23]

II.11 L'efficacité d'un inhibiteur de corrosion (Pert de masse)

L'efficacité d'un inhibiteur de corrosion peut s'exprimer de diverses façons, en fonction des formulations inhibitrices utilisées. Les expressions les plus répandues incluent le taux d'inhibition, le plus fréquemment employé :

$$P (\%) = (u_0 - u) / u_0 \times 100 \quad (II.9)$$

Où u_0 représente la mesure de corrosion (perte de masse, intensité de corrosion, etc.) en absence d'inhibiteur, et u la mesure en présence d'inhibiteur.

Le coefficient d'inhibition γ , qui permet de mieux distinguer les inhibiteurs lorsque le taux d'inhibition est très élevé, s'écrit :

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

Enfin, la concentration minimale efficace (c.m.e.) se rapporte à une vitesse de corrosion maximale admissible définie, sans référence au comportement du système sans inhibiteur [12]

II- 2Efficacité des inhibiteurs de corrosion (vitesse de corrosion)

Un inhibiteur de corrosion est une substance chimique qui, ajoutée en faible concentration dans un milieu corrosif, réduit significativement la vitesse de corrosion d'un matériau métallique. L'efficacité inhibitrice reflète l'amélioration apportée par cette substance et augmente généralement avec sa concentration.

Ces dernières années, de nombreuses méthodes expérimentales ont été développées pour évaluer les performances des inhibiteurs dans des conditions proches des environnements réels. Ces essais ont permis de concevoir des inhibiteurs plus performants grâce aux résultats obtenus en laboratoire. Toutefois, certains inhibiteurs très efficaces en conditions expérimentales n'offrent pas toujours les mêmes performances sur le terrain. La difficulté à reproduire en milieu industriel les résultats du laboratoire reste un défi majeur. Néanmoins, une meilleure compréhension des mécanismes de corrosion et de la chimie des inhibiteurs améliore la corrélation entre les essais de laboratoire et les applications pratiques, dès lors que les facteurs clés impliqués dans la chimie des inhibiteurs et la théorie de la corrosion sont pris en compte.

L'efficacité d'inhibition (EI%) est calculée à partir des vitesses de corrosion sans et avec inhibiteur :

$$\text{EI (\%)} = 100 \times (V_{\text{corr},s} - V_{\text{corr},a}) / V_{\text{corr},s}$$

Où $V_{\text{corr},s}$ est la vitesse de corrosion sans inhibiteur, $V_{\text{corr},a}$ la vitesse de corrosion avec inhibiteur, et EI% l'efficacité d'inhibition en pourcentage.

Conclusion

À la fin de ce chapitre, il est évident que la lutte contre la corrosion exige une approche intégrée, alliant une compréhension approfondie du système métal milieu à des stratégies ciblées de prévention et de protection. Les méthodes examinées protection électrochimique, revêtements, sélection de matériaux ou emploi de biocides s'avèrent efficaces pour contrer la dégradation des métaux.

Parmi elles, les inhibiteurs de corrosion se démarquent par leur flexibilité, leur haute performance et leur faible coût. Ils interviennent essentiellement en modifiant les réactions électrochimiques à l'interface métal/solution, via l'adsorption, la passivation ou la formation de films protecteurs.

Leur efficacité repose sur des facteurs clés : structure moléculaire, concentration, nature du milieu corrosif et conditions opératoires. Les classifications proposées (par nature, mécanisme ou domaine d'application) guident ainsi leur sélection adaptée aux contextes industriels.

Ce chapitre souligne ainsi le rôle stratégique des inhibiteurs dans la protection des matériaux, particulièrement dans des secteurs critiques tels que l'industrie pétrolière. Il pose les fondations pour la suite de ce travail, dédiée à l'étude et à l'évaluation d'un inhibiteur spécifique.

Référence

- [1] NACE International. *International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies (IMPACT Study)*. 2020.
- [2] Revie RW, Uhlig HH. *Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering*. 4th ed. Wiley; 2021.
- [3] Jones DA. *Principles and Prevention of Corrosion*. 3rd ed. Pearson; 2020.
- [4] Ahmad Z. *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control*. Elsevier; 2021.
- [5] Fontana MG. *Corrosion Engineering*. McGraw-Hill; 2019.
- [6] Schweitzer PA. *Fundamentals of Corrosion: Mechanisms, Causes, and Preventative Methods*. CRC Press; 2020.
- [7] Bard AJ, Faulkner LR. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2nd ed. Wiley; 2020.
- [8] McCafferty E. *Introduction to Corrosion Science*. Springer; 2022.
- [9] Davis JR. *Corrosion: Understanding the Basics*. ASM International; 2021.
- [10] Koch GH, Varney J, Thompson NG, Moghissi O, Gould M, Payer J. *International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study*. 2022.
- [11] Birks N, Meier GH, Pettit FS. *Introduction to the High-Temperature Oxidation of Metals*. Cambridge University Press; 2021.
- [12] Mansfeld F. *Electrochemical Corrosion Testing*. Elsevier; 2020.
- [13] Frankel GS. Electrochemical techniques in corrosion research. *Journal of The Electrochemical Society*. 2019.
- [14] Little BJ, Lee JS. *Microbiologically Influenced Corrosion*. Wiley; 2020.
- [15] Enning D, Garrelfs J. Corrosion of iron by sulfate-reducing bacteria. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2019.

- [16] ASM International. *ASM Handbook, Volume 13: Corrosion*. 2022.
- [17] Szklarska-Smialowska Z. *Pitting Corrosion of Metals*. 2020.
- [18] Sedriks AJ. *Corrosion of Stainless Steels*. 2021.
- [19] Stack MM. *Erosion-Corrosion of Materials*. 2020.
- [20] Parkins RN. *Stress Corrosion Cracking*. 2022.
- [21] World Corrosion Organization. *Global Corrosion Report*. 2021.
- [22] International Organization for Standardization. *ISO 8044: Corrosion of metals and alloys — Basic terms and definitions*. 2020.
- [23] Bentiss F, Traisnel M, Lagrenée M. The substituted imidazolines as corrosion inhibitors. *Corrosion Science*. 2020.
- [24] Langmuir I. The adsorption of gases on solid surfaces. *Journal of the American Chemical Society*. Updated applications in corrosion science; 2019

CHAPITRE III :
**Généralité sur les sels
phosphonium**

III. Introduction :

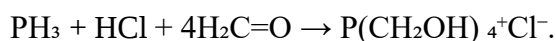
Les sels de phosphonium sont des composés organophosphorés caractérisés par un atome de phosphore chargé positivement lié à quatre substituants organiques. Grâce à leurs propriétés physicochimiques remarquables, ils trouvent de nombreuses applications dans les domaines de la chimie, des matériaux et de la protection contre la corrosion. En milieu corrosif, ces composés agissent principalement par adsorption sur la surface métallique, où ils forment un film protecteur limitant les réactions électrochimiques responsables de la dégradation du métal. De nombreuses études ont démontré leur excellente efficacité inhibitrice, notamment dans les milieux acides, où ils peuvent atteindre des taux de protection élevés. Leur performance dépend de plusieurs facteurs, tels que la structure moléculaire, la concentration et les conditions du milieu. Ainsi, les sels de phosphonium représentent une famille prometteuse d'inhibiteurs de corrosion, offrant des perspectives intéressantes pour le développement de matériaux de protection performants et durables. [1–4]

III-1- Phosphines

Les phosphines correspondent aux hydrures phosphorés et à leurs dérivés, où le phosphore est lié exclusivement à du carbone ou de l'hydrogène. La phosphine (PH_3), principal représentant de cette famille, est un gaz incolore à l'odeur âcre rappelant le poisson, spontanément inflammable à l'air, avec une température d'ébullition de $-87,7\text{ }^\circ\text{C}$ et de fusion de $-133,5\text{ }^\circ\text{C}$; elle est faiblement soluble dans l'eau et forme des complexes similaires à ceux de l'ammoniac avec les sels métalliques. Les phosphines alcoylées se préparent par substitution des hydrogènes par des groupes alkyles. [5–7]

III-2- Phosphonium

Le cation phosphonium (ou plus rarement phosphonium) est un ion polyatomique de formule PH_4^+ , incluant ses dérivés substitués PR_4^+ . Les sels du composé parent sont peu courants, mais cet ion sert d'intermédiaire clé dans la synthèse industrielle du chlorure de (hydroxy méthyl) phosphonium, un composé essentiel :



Les sels de phosphonium organiques, préparés par protonation des phosphines constituent des réactifs courants en laboratoire. Ceux avec une liaison P-H sont produits par protonation des

Phosphines : [8–10]

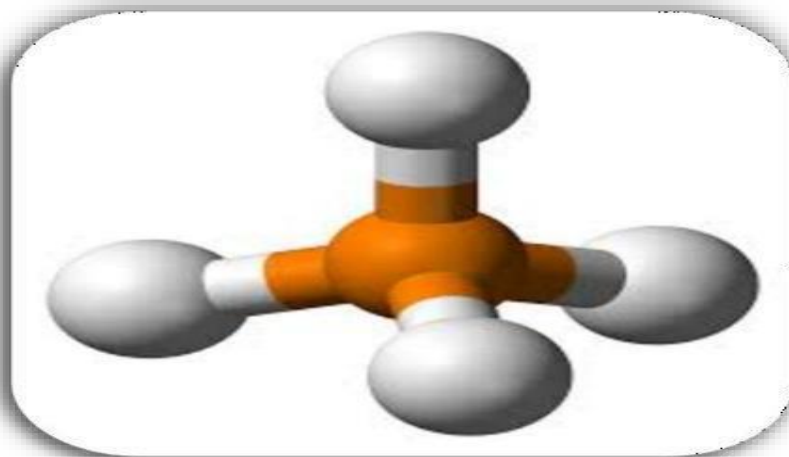
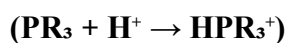


Figure III-1 : Formule générale de phosphonium

III-3- Triphenylphosphine

La Triphenylphosphine (nom IUPAC), de formule $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ et souvent notée PPh_3 ou Ph_3P , est un composé organophosphoré largement utilisé en synthèse organique et organométallique en raison de sa stabilité relative. À température ambiante, elle apparaît comme un solide cristallin soluble dans les solvants non polaires, tels que le benzène. [11–13]

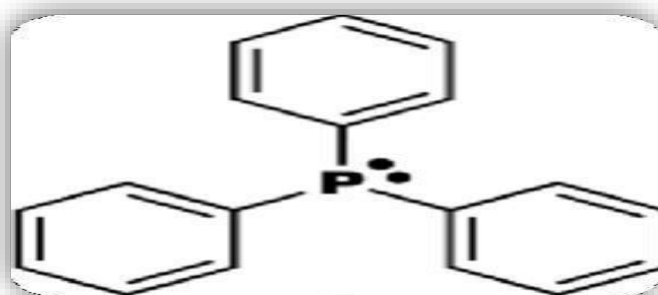


Figure III-2 : Formule générale de Triphenylphosphine

III-3-1 Propriétés de Triphenylphosphine

Tableau III.1 : Propriétés analytique et physique de Triphenylphosphine

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

III-3-2 Principales Réactions Organiques

La Triphenylphosphine est un réactif très utilisé en synthèse organique. Lorsqu'elle réagit avec des halogénoalcanes, elle forme des sels phosphoriques, également appelés sels de phosphonium. Ces composés constituent des intermédiaires importants dans de nombreuses transformations organiques, notamment dans la réaction de Wittig.



Figure III-4 : Réaction de la synthèse organique sels de phosphonium

Les sels de phosphonium réagissent avec des bases fortes, telles que les composés organométalliques (notamment les organolithiens), les ions amidure (NH_2^-) ou encore les ions hydruure (H^-), pour donner naissance à des ylures de phosphore, également appelés phosphorées. Dans certains cas, des bases moins puissantes peuvent également être employées pour réaliser cette transformation.

II-3-2-1 Réaction de Wittig

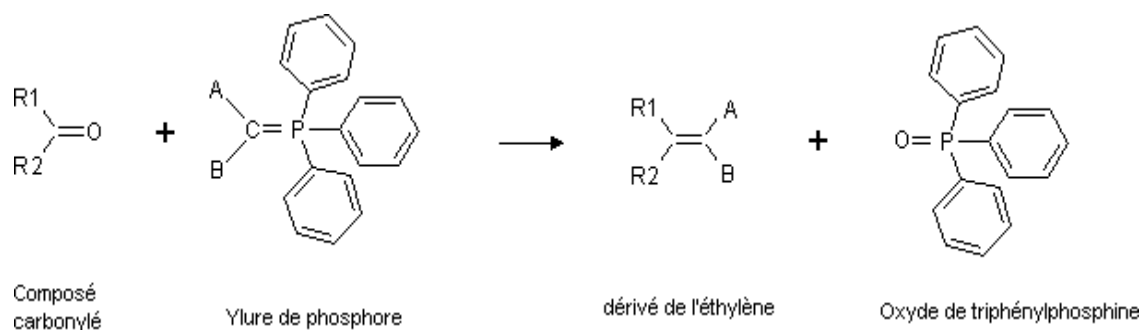


Figure III-6 : Réaction de Wittig.

Le mécanisme de la réaction de Wittig est relativement classique et peut être adapté à ses différentes variantes, telles que la réaction de Horner–Wadsworth–Emmons ou la réaction de Wittig–Horner. Dans un premier temps, un ylure de phosphore est formé, bien que certains ylures stabilisés puissent également être utilisés directement sous forme commerciale. L'ylure attaque ensuite le groupement carbonyle d'un aldéhyde ou d'une cétone, conduisant à la formation d'un intermédiaire cyclique appelé oxaphosphétane. La décomposition de cet intermédiaire entraîne la formation d'une oléfine (alcène) et d'un oxyde de phosphine. Selon la nature de l'ylure et les conditions réactionnelles employées, l'alcène obtenu peut présenter préférentiellement une stéréochimie Z ou E. [1].

Le chlorure de benzyltriphénylphosphonium (BTPCI) représente un exemple marquant, reconnu pour son efficacité en catalyse de transfert de phase et en protection anticorrosion des métaux.

III-4 Propriétés de BNTPCI

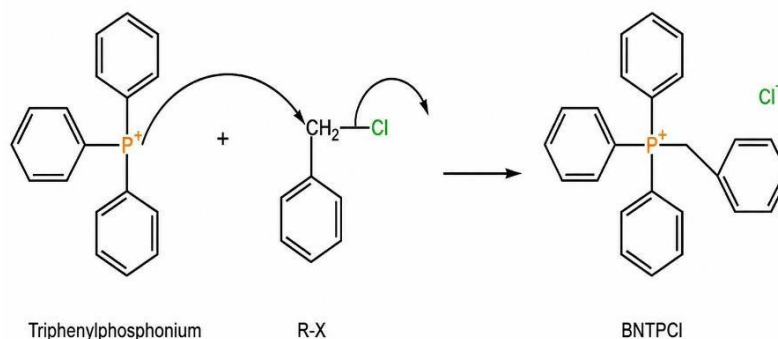
Tableau III.2 : Propriétés analytique et physique de BTPCI

Composé	Formule Moléculaire	Masse Moléculaire	Point de fusion (Décomposition)	Etat physique
BNTPCL	C ₂₅ H ₂₂ PCl	388,85 g/mol	277 °C	Cristaux blancs sans odeur

Le chlorure de benzyltriphénylphosphonium (BTPCI) représente un exemple marquant, reconnu pour son efficacité en catalyse de transfert de phase et en protection anticorrosion des métaux

Mécanisme réactionnaire de BNTPCI :

Les sels de phosphonium, dérivés des phosphines de formule générale PR_4^+ , sont largement Employés comme inhibiteurs de corrosion et comme catalyseurs en chimie. Le chlorure de benzyltriphénylphosphonium (BNTPCI) représente un exemple marquant, reconnu pour son efficacité en catalyse de transfert de phase et en protection anticorrosion des métaux

**Figure III-7 : Mécanisme réactionnaire de BNTPCI**

Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'étude des sels de phosphonium, avec un focus sur le chlorure de benzyltriphénylphosphonium (BNTPCl), choisi comme inhibiteur de corrosion dans ce travail. Les généralités exposées mettent en lumière les propriétés structurales, physicochimiques et réactives de cette famille de composés, reconnue pour son aptitude à interagir efficacement avec les surfaces métalliques. L'analyse du mécanisme de synthèse montre que le BNTPCl se forme par quaternisation de la Triphenylphosphine par un dérivé halogéné approprié, donnant un sel stable dont la distribution électronique et la présence de phosphore chargé positivement et d'anneaux aromatiques favorisent l'adsorption sur le métal. Ses propriétés physicochimiques indiquent une forte capacité à constituer une couche adsorbée protectrice à la surface métallique, limitant ainsi les échanges électrochimiques responsables de la corrosion, ce qui justifie son choix comme inhibiteur en milieu acide. Les notions développées constituent une base théorique essentielle pour la suite de l'étude et facilitent l'interprétation des résultats expérimentaux présentés dans le chapitre suivant, dédié aux matériaux, méthodes expérimentales et techniques de caractérisation.

CHAPITRE IV :
Matériels et Méthode
expérimentaux

IV. Introduction

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 a pour but d'étudier la corrosion d'acier X60, X52 dans un milieu 1M de HCl, et étude comparative des inhibiteurs testés avec d'autres inhibiteurs testés avant pour étudier l'efficacité inhibitrice.

IV.1 Synthèse de sel BNTPCI

Dans un ballon de 150 ml équipé d'un réfrigérant à reflux, 0,50 g de Triphenylphosphine (PPh₃) ont été dissous sous agitation dans 20 ml de toluène. Après dissolution complète, 2 ml de chlorure de benzyle ont été ajoutés lentement pour lancer la quaternisation menant au chlorure de benzyltriphénylphosphonium. Le mélange a été porté à reflux et maintenu sous agitation pendant 1,0–1,5 h. L'apparition d'une mousse blanche, caractéristique de la formation du sel de phosphonium, a été observée. Le suivi de la réaction par CCM a montré la diminution progressive des réactifs initiaux.

Après refroidissement à température ambiante, des cristaux blancs se sont déposés au fond du ballon. Le précipité a été récupéré par filtration sous vide, lavé avec une petite quantité de solvant froid pour éliminer les impuretés, puis séché. Une purification par recristallisation depuis le toluène a été réalisée pour améliorer la pureté. Le produit purifié a été obtenu sous forme de cristaux blancs (masse finale : 0,4485 g) et a été soumis aux techniques de caractérisation appropriées.

IV.2 Préparation de la solution inhibitrice

Une masse de 0,10 g de l'inhibiteur BNTPCI a été pesée avec précision puis introduite dans une fiole jaugée de 1000 ml. Le volume a ensuite été complété jusqu'au trait de jauge avec la solution d'HCl 1 M afin d'obtenir une solution mère de concentration 100 ppm.

À partir de cette solution mère, différentes solutions inhibitrices de concentrations 20, 40, 60, 80 et 100 ppm ont été préparées par dilution dans des flacons de 40 mL, en utilisant la relation de dilution basée sur la conservation de la quantité de matière :

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

Où :

- C_1 : concentration de la solution mère (100 ppm) ;
- V_1 : volume de la solution mère à prélever (mL) ;
- C_2 : concentration finale souhaitée (ppm) ;
- V_2 : volume final de la solution préparée (40 mL).

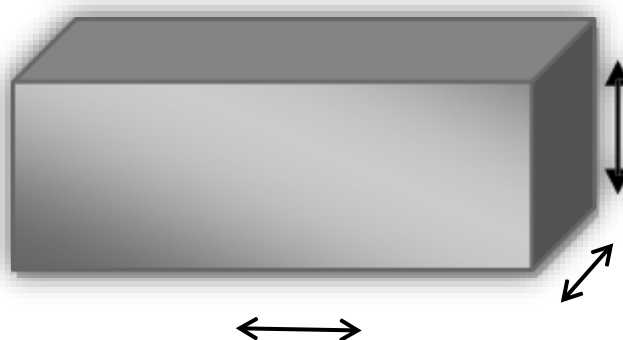
Les volumes nécessaires de la solution mère et de la solution d'HCl 1 M ont été calculés selon cette relation afin d'obtenir les concentrations désirées. Les solutions préparées ont ensuite été homogénéisées avant leur utilisation dans les essais de corrosion.

Tableau IV.1 : Préparation des solutions inhibitrices de BNTPCI dans HCl 1 M

Concentration finale (ppm)	Volume de solution mère (100 ppm) (mL)	Volume d'HCl 1 M (mL)	Volume total (mL)
0	0	40	40
20	8	32	40
40	16	24	40
60	24	16	40
80	32	8	40
100	40	0	40

IV.3 Préparation des échantillons

Le matériau utilisé dans cette étude est un acier au carbone de nuance X60/X52, largement employé dans la fabrication de conduites pour le transport des hydrocarbures, grâce à ses bonnes propriétés mécaniques et sa résistance élevée. Les échantillons destinés aux essais de corrosion ont été découpés à partir d'un tube en acier X60/X52, sous forme d'éprouvettes de dimensions variées ($L \times D \times H$), adaptées aux exigences des essais expérimentaux réalisés.



**Figure IV-3 : Schéma représentant les dimensions
Des échantillons utilisés**

Avant chaque essai gravimétrique, les échantillons ont subi une préparation de surface visant à éliminer les irrégularités et les produits résiduels générés lors du découpage. Cette étape est essentielle pour garantir la reproductibilité et la fiabilité des résultats.

Le polissage mécanique a été effectué avec des papiers abrasifs au carbure de silicium de granulométrie décroissante (400, 600, 800, 1000 et 1200), montés sur des disques rotatifs à vitesse élevée. Cette procédure permet d'obtenir une surface homogène, lisse et exempte d'imperfections.

Après polissage, les échantillons ont été :

1. Rincés à l'eau distillée pour éliminer les résidus abrasifs ;
2. Dégraissés à l'acétone pour enlever toute contamination organique ;

3. Séchés avant leur utilisation dans les essais de corrosion.

La composition chimique de ces aciers a été déterminée au laboratoire d'analyse d'**Alfa pipe (Ghardaïa, Algérie)**. Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux III.2, III.3 et

Tableau III.3 : Composition chimique de l'acier X60

Elément	C	P	S	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	Al	Nb	V	Ti	Mo	Fe
Valeur % (10^{-3})	127	8,6	3,5	231	1285	37	41	8	27,8	12,3	6,8	19,1	16	98,1

Tableau III.3 : Composition chimique de l'acier X52

Elément	C	P	S	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	Al	Nb	V	Ti	Mo	Fe
Valeur % (10^{-3})	127	8,6	3,5	231	1285	37	41	8	27,8	12,3	6,8	19,1	16	98,1

IV.4 Mode opératoire

Après le découpage des échantillons, leurs surfaces ont été soumises à une préparation minutieuse afin d'éliminer les impuretés et les produits de corrosion susceptibles d'influencer les résultats expérimentaux. Cette préparation a été réalisée en deux étapes principales.

La première étape consiste en un polissage mécanique des échantillons à l'aide de papiers abrasifs au carbure de silicium de granulométrie décroissante (300, 600, 800, 1000, 1200 et 2000). Cette opération a été effectuée sous un flux continu d'eau distillée afin d'éviter toute élévation excessive de la température due au frottement, susceptible de modifier la microstructure et les propriétés superficielles des échantillons.

La seconde étape consiste en un nettoyage chimique des échantillons par immersion dans de l'acétone afin d'éliminer les traces de graisse et les contaminants organiques présents à la surface. Les échantillons ont ensuite été rincés à l'eau distillée puis séchés avant leur utilisation dans les essais de corrosion.

Après la préparation des échantillons, les paramètres suivants ont été déterminés :

- **La masse initiale des échantillons**, mesurée à l'aide d'une balance analytique avant la réalisation des essais de corrosion ;
- **Les dimensions des échantillons (L, H et D)**, mesurées à l'aide d'un pied à coulisse afin de déterminer la surface totale exposée au milieu corrosif.

La surface des échantillons a été calculée à l'aide de la relation suivante :

$$S = 2(LD + LH + DH)$$

Où :

- (S) : surface totale de l'échantillon (cm²) ;
- (L) : longueur de l'échantillon (cm) ;
- (H) : hauteur de l'échantillon (cm) ;
- (D) : largeur (ou épaisseur) de l'échantillon (cm).

Les valeurs obtenues ont été utilisées pour le calcul des paramètres de corrosion, notamment la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice des composés étudiés.

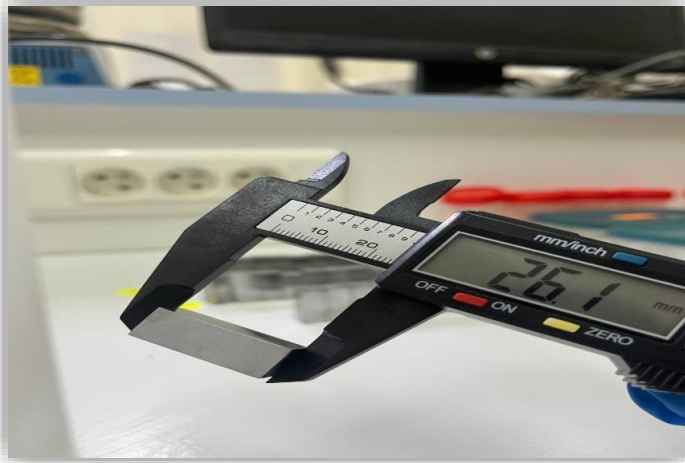


Figure IV-7 : Mesure de pied canalisé des échantillons



Figure IV-5 : Appareil de Polissage



Figure IV-6 : L'échantillon avant et après le polissage

IV.5 Pert de Masse

La méthode de la perte de masse est l'une des techniques les plus anciennes et les plus utilisées pour l'évaluation du comportement à la corrosion des matériaux métalliques. Cette méthode est simple, économique et permet d'obtenir des résultats fiables concernant la vitesse de corrosion. Elle consiste à immerger un échantillon métallique, préalablement préparé et pesé, dans un milieu corrosif pendant une durée déterminée. À la fin de l'essai, l'échantillon est retiré, nettoyé, séché puis pesé à nouveau afin de déterminer la perte de masse due à la corrosion [12].

L'objectif principal de cette méthode est de déterminer le taux de corrosion, défini comme la perte de masse par unité de surface exposée et par unité de temps. Ce paramètre est calculé à partir de la relation suivante :

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

$$\Delta m = m_1 - m_2$$

m₁ : masse de l'échantillon avant test en [g]

m₂ : 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]

L'efficacité inhibitrice d'un composé organique s'exprime par la formule suivante

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

Où m₁ et m₂ représentent respectivement les pertes de masse de l'échantillon après immersion dans la solution sans et avec inhibiteur.



Figure IV-8 : Les essais de la perte de masse.

IV.6 Techniques de caractérisation :

a) Spectrométrie UV-Visible

La spectrométrie UV-Visible est une technique analytique fondée sur l'interaction entre la matière et le rayonnement électromagnétique dans le domaine de longueur d'onde 180–800 nm. Elle est couramment utilisée pour identifier des composés chimiques et étudier leurs propriétés électroniques.

Principe : Cette technique repose sur l'absorption d'un rayonnement par les molécules, provoquant une transition électronique : un électron passe d'une orbitale moléculaire occupée (état fondamental) vers une orbitale vacante de plus haute énergie (état excité). L'absorption se produit lorsque l'énergie du photon incident correspond à la différence d'énergie entre ces deux états. Le spectre obtenu fournit des informations sur la structure électronique des molécules étudiées.



Figure IV-9 : Appareil de UV-Visible

A) Spectroscopie Infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge est une technique analytique employée pour identifier les groupes fonctionnels d'une molécule et étudier sa structure chimique. Elle constitue un outil essentiel pour la caractérisation des composés organiques.

Principe : Cette méthode repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge par les molécules, entraînant des vibrations de leurs liaisons chimiques. Chaque groupe fonctionnel absorbe à des fréquences caractéristiques qui lui sont propres. L'analyse du spectre IR permet ainsi d'identifier les différentes fonctions chimiques présentes dans le composé étudié.



Figure IV-10 : Appareil IR

1. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

La Microscopie Électronique à Balayage (MEB) est une technique d'analyse permettant d'observer la morphologie et la topographie de surface des matériaux avec une résolution élevée. Elle est particulièrement utilisée pour étudier l'état de surface avant et après les essais de corrosion.

Principe : Le MEB fonctionne en balayant la surface de l'échantillon avec un faisceau d'électrons focalisé. L'interaction entre les électrons incidents et la matière génère différents signaux (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, rayons X caractéristiques). Ces signaux sont détectés et convertis en images, fournissant des informations détaillées sur la morphologie, la composition chimique et l'état de surface de l'échantillon.



Figure IV-11 : Appareil Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

2. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une technique spectroscopique utilisée pour déterminer la structure des molécules en exploitant les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques, notamment l'hydrogène (^1H) et le carbone (^{13}C). Elle est largement employée pour l'identification et la caractérisation des composés chimiques.

Principe : La RMN repose sur l'interaction entre des noyaux possédant un spin nucléaire et un champ magnétique externe intense. Sous l'effet de ce champ, les noyaux absorbent une énergie de radiofréquence spécifique puis la réémettent lors de leur retour à l'état fondamental. Le signal obtenu est enregistré sous forme de spectre dont l'analyse permet de déterminer l'environnement chimique des noyaux et d'élucider la structure moléculaire du composé étudié.



Figure IV-12 : Appareil Résonance Magnétique Nucléaire

3. Chromatographie Liquide couplée à la Spectrométrie de Masse (LC-MS)

La Chromatographie Liquide couplée à la Spectrométrie de Masse (LC-MS) est une technique analytique combinant la chromatographie liquide (LC) et la spectrométrie de masse (MS). Elle permet la séparation, l'identification et la quantification des composés présents dans des mélanges complexes avec une grande sensibilité et une excellente précision.

Principe : La chromatographie liquide sépare d'abord les différents constituants d'un échantillon selon leurs propriétés physicochimiques. Les composés séparés sont ensuite transférés vers le spectromètre de masse où ils sont ionisés. Les ions produits sont triés selon leur rapport masse/charge (m/z) pour générer un spectre de masse caractéristique. L'analyse de ce spectre permet d'identifier les molécules présentes et de déterminer leur masse moléculaire avec une grande exactitude.



Figure IV.13 : Chromatographie Liquide couplée à la Spectrométrie de Masse

IV.7 Equipement de la cellule électrochimique utilisés

Ce travail a été réalisé à l'aide d'un dispositif expérimental (Figure IV.14) composé d'un potentiostat-galvanostat de marque TACUSSEL, modèle PGZ 301, permettant de réaliser les mesures électrochimiques. Le système est couplé à un micro-ordinateur équipé d'une interface adaptée et piloté par le logiciel « Volta Master 4 », qui assure le traitement des données. Ce dispositif permet d'établir les relations entre le potentiel et le courant, et de déterminer les différents paramètres électrochimiques.

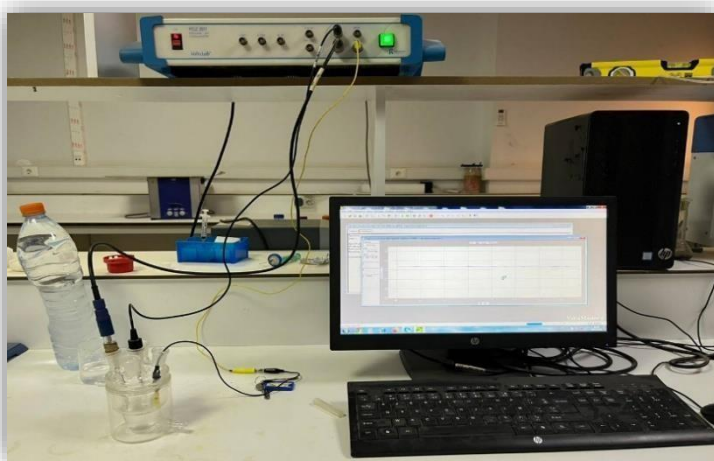


Figure IV-14 : Potentiostat-galvanostat

IV-9 Dispositifs expérimentaux :

a. **La cellule** : Les expériences électrochimiques sont réalisées dans une cellule de mesure en verre Pyrex de forme cylindrique, d'une capacité de 100 ml. Cette cellule est équipée de cinq rodages coniques permettant l'introduction des électrodes.



Figure IV-15 : Cellule électrochimique

b. Les électrodes

➤ **Électrode de travail (ET)** : L'électrode de travail utilisée est en acier X60 ou X52, découpée sous forme de petite plaque cylindrique avec une surface active de $0,07 \text{ cm}^2$. L'électrode est insérée dans un porte-échantillon. L'étanchéité est assurée par un joint en téflon qui délimite une surface active de 1 cm^2 . Le contact électrique est établi sur la surface arrière du cylindre.

➤ **Électrode de référence (ER)** : Il s'agit d'une électrode au calomel saturée en chlorure de potassium (KCl), constituée par le système $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$. Cette électrode de référence, notée ECS (électrode au calomel saturée), possède un potentiel rigoureusement constant situé à 241 mV par rapport à l'électrode normale d'hydrogène.

➤ **Électrode auxiliaire (ou contre-électrode) (CE) :** Elle est constituée d'une plaque de platine polie de 1 cm² de surface. Son rôle est d'assurer le passage du courant électrique dans la cellule électrochimique.

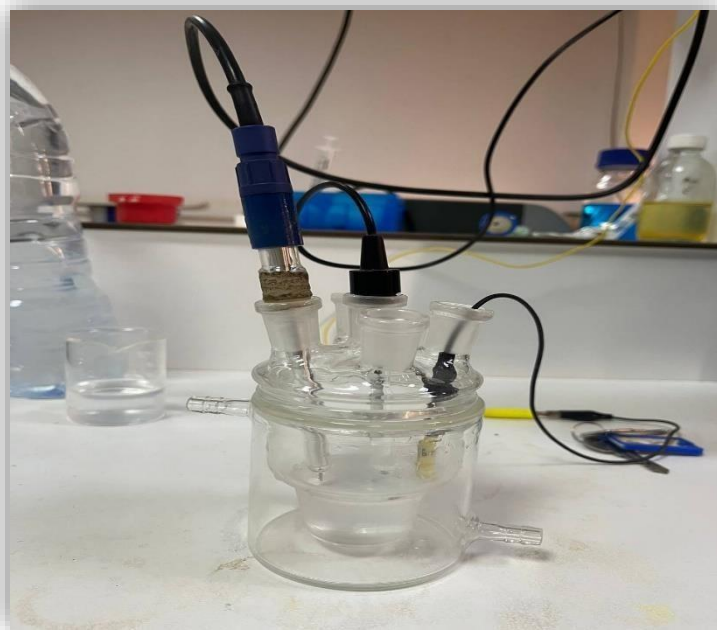


Figure IV-16 : Figure des trois électrodes utilisées

IV.10 Méthodes électrochimiques

a) **Suivi de potentiel en circuit ouvert (OCP)**

La mesure du potentiel à circuit ouvert (OCP) consiste à déterminer la différence de potentiel entre un métal immergé dans un milieu corrosif et une électrode de référence. Ce potentiel résulte de l'équilibre entre les réactions anodiques d'oxydation du métal et les réactions cathodiques de réduction. Son évolution permet d'évaluer le comportement électrochimique du matériau, sa stabilité et sa sensibilité à la corrosion. Cette technique est couramment utilisée pour l'étude et la caractérisation des phénomènes de corrosion des métaux.

b) Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation sont des outils électrochimiques essentiels pour l'étude de la corrosion. Réalisées à l'aide d'un potentiostat, elles permettent de caractériser les réactions à l'interface métal/solution et de déterminer des paramètres clés tels que :

- Le potentiel de corrosion (E_{corr}) ;
- La densité de courant de corrosion (I_{corr}) ;
- Les pentes de Tafel ;
- La résistance de polarisation (R_p)

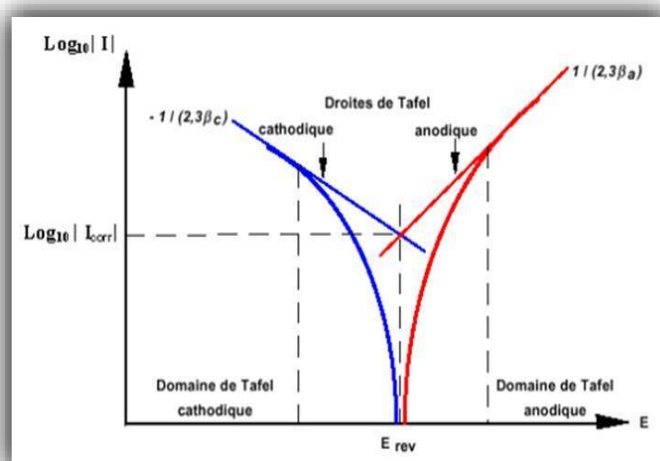


Figure IV.17 : Identification des paramètres électrochimiques à partir des courbes de Tafel

c) Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La corrosion résulte d'un ensemble de réactions chimiques et électrochimiques se produisant simultanément à l'interface métal/solution. Son étude nécessite des méthodes électrochimiques adaptées. Les techniques en régime stationnaire, comme les courbes courant-potentiel, permettent d'analyser la cinétique des réactions et d'identifier l'étape limitante contrôlant la vitesse de corrosion. Les méthodes transitoires, notamment la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), offrent une analyse plus détaillée en distinguant les différentes réactions élémentaires et en caractérisant les phénomènes de transfert de charge, de diffusion, ainsi que la formation de couches protectrices à l'interface métal/électrolyte.

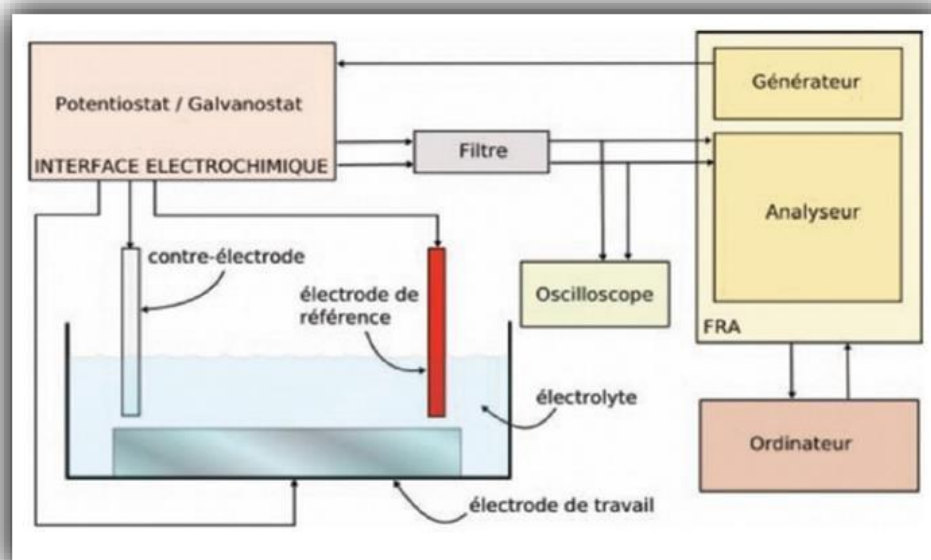


Schéma IV.1 : montage pour les mesures de SIE

IV.9.1 Protocole opératoire

2) Essais électrochimiques

L'acier est utilisé sous forme cylindrique avec une surface active de 0.07 cm^2 (Figure IV.3). Un prétraitement indispensable doit être effectué avant chaque expérience électrochimique sur la surface de l'électrode de travail.

Préparation de surface :

- Polissage avec papier abrasif au carbure de silicium de granulométrie décroissante : 400, 600, 800, 1000, 1200 et 4000 μm ;
- Jet d'eau continu pour évacuer la chaleur générée par le frottement et éviter d'endommager la surface de l'électrode ;
- Lavage à l'eau, puis rinçage à l'eau distillée ;
- Dégraissage à l'acétone ;
- Rinçage à nouveau à l'eau distillée ;

- Séchage à l'air.

b) La polarisation

➤ **Choix de la vitesse de balayage :**

Après plusieurs essais et selon des études antérieures, une vitesse de 30 mV/min a été sélectionnée. Cette vitesse permet d'obtenir des résultats bons et reproductibles sans masquer les phénomènes à étudier.

➤ **Mesure de potentiel libre :**

Les courbes de polarisation sont nécessaires pour connaître le potentiel libre. Après 30 minutes d'immersion de l'échantillon, le potentiel d'équilibre mesuré est de -482,9 mV/ECS. Ce temps est suffisant pour obtenir une stabilisation satisfaisante du potentiel libre.

➤ **Courbes de polarisation :**

Le tracé de ces courbes a été effectué dans un domaine de potentiel allant de -560 mV/ECS à -360 mV/ECS.

➤ **Manipulation des expériences :**

- Adaptation des conditions expérimentales sur le micro-ordinateur.
- Préparation de l'électrode de travail.
- Ajoutement de la solution dans la cellule électrochimique
- Démarrage de l'expérience : l'appareil trace la courbe $E = f(t)$, suivie de la courbe $i = f(E)$;
- À la fin, tracé de la droite de Tafel : $\log i = f(E)$.

➤ **Calcul de la vitesse de corrosion :**

La vitesse de corrosion a été calculée à partir de I_{corr} et de l'équivalent gramme du fer en appliquant l'équation suivante, via le logiciel Voltamaster 4 :

$$\text{Vitesse} = (0,01 \times [1 \text{ an (en secondes)} / 96497,8]) / 1$$

Où :

- 1 Faraday = 96497,8 Coulombs ;
- 3270 = facteur de conversion.

➤ **Température des réactions :**

Toutes les réactions ont été effectuées à une température de 25°C.

c) Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

➤ **Principe :**

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est un outil puissant bien établi pour l'étude de la corrosion, des propriétés de surface, de la cinétique de l'électrode et de l'information sur le mécanisme, obtenue à partir des diagrammes d'impédance.

➤ **2.2. Conditions expérimentales :**

- Les mesures d'impédance sont effectuées à 25°C après 30 minutes d'immersion dans le milieu acide ;
- Amplitude de l'attention sinusoïdale appliquée au potentiel d'abandon : -560 mV crête à crête
- Fréquences comprises entre 10 kHz et 50 mHz ;
- 5 points par décade.

Conclusion

Ce chapitre a présenté l'ensemble des méthodes expérimentales et des matériaux utilisés pour l'étude du comportement électrochimique et de la corrosion des matériaux métalliques. Les différentes techniques mises en œuvre, notamment les méthodes électrochimiques, ont permis de caractériser avec précision les propriétés des systèmes étudiés dans un milieu corrosif donné.

Le choix des matériaux, des conditions expérimentales ainsi que des protocoles suivis a été déterminant pour assurer la fiabilité et la reproductibilité des résultats. L'ensemble de ces approches constitue une base essentielle pour :

- L'analyse des phénomènes de corrosion ;
- L'évaluation de l'efficacité des inhibiteurs étudiés dans ce travail.

CHAPITRE V :
**Résultats expérimentaux et
discussion**

V. Introduction

Ce chapitre présente les résultats obtenus lors de la caractérisation du composé BNTPCl et de l'évaluation de son efficacité inhibitrice vis-à-vis de la corrosion de l'acier en milieu acide. Les résultats sont organisés en trois parties : par les méthodes physico-chimique RMN'H, UV-Visible, FTIR, HPLC-MS et MEB, l'étude du comportement d'adsorption du composé à la surface métallique, ainsi que l'analyse des performances électrochimiques par les techniques de polarisation et d'impédance électrochimique. Les résultats obtenus sont discutés afin de mieux comprendre le mécanisme d'action du BNTPCl.

V.1 Caractérisation structurale du BNTPCl

a) Analyse RMN'H

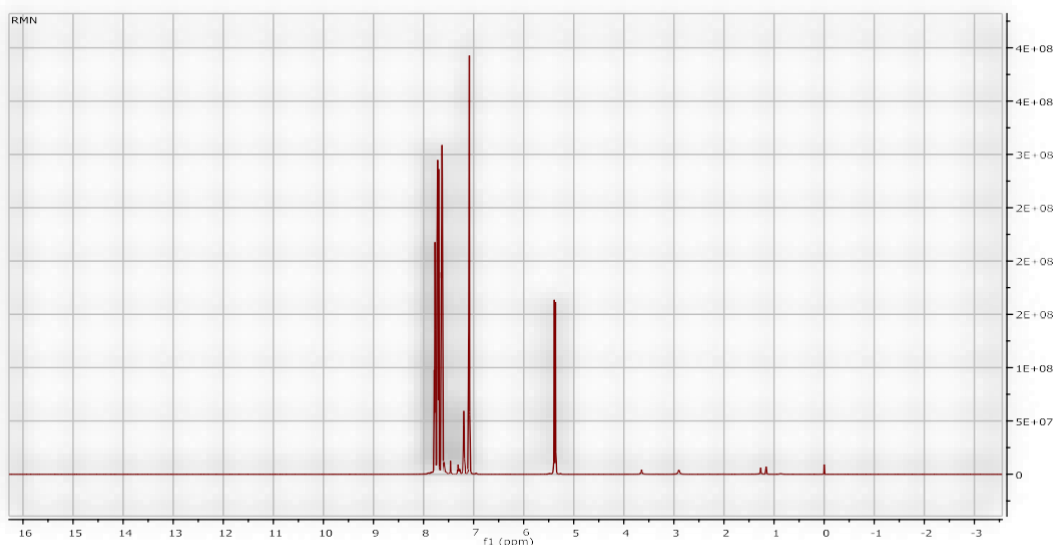


Figure V.1 : Spectre de RMN'H

Les signaux observés dans le spectre RMN'H confirment la structure proposée du composé BNTPCl. Les déplacements chimiques situés dans la région aromatique ($\delta = 6,5\text{--}8,5$ ppm) sont attribués aux protons du noyau aromatique. Les signaux observés à des déplacements plus faibles correspondent aux protons des groupements alkyles ou méthylènes liés aux hétéroatomes présents dans la molécule. L'ensemble des déplacements chimiques, des intégrations et des multiplicités est en accord avec la structure attendue, confirmant ainsi la synthèse réussie de l'inhibiteur BNTPCl.

3) Analyse UV-Visible

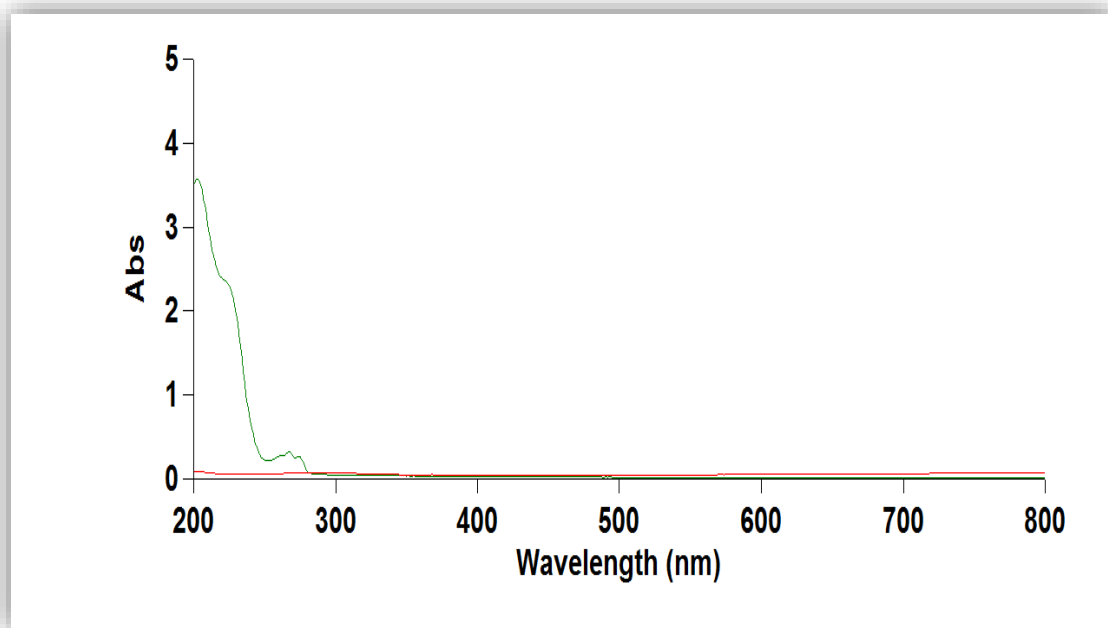


Figure V-2 : spectre UV-Visible

Le spectre UV-Visible du composé montre une forte bande d'absorption entre 200–250 nm (absorbance maximale $\approx 3,5$ unités), attribuée aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ des systèmes insaturés et cycles aromatiques. Une faible bande est observée autour de 260–280 nm, liée aux transitions $n \rightarrow \pi^*$ impliquant les doublets non liants des hétéroatomes (N, O, S), confirmant l'existence de groupes fonctionnels capables d'interagir avec la surface métallique. Aucune absorption significative n'est détectée au-delà de 300 nm, indiquant l'absence de transitions dans le domaine visible et suggérant que le composé est incolore ou faiblement coloré, sans système π fortement conjugué étendu.

C) Analyse MEB

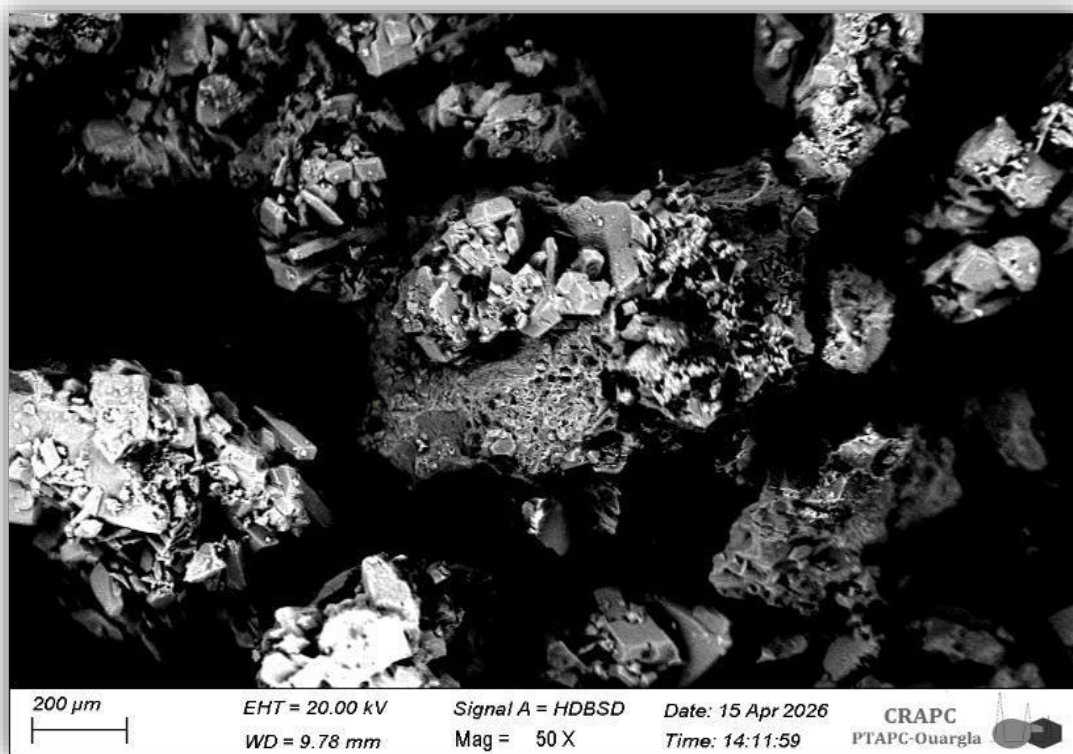
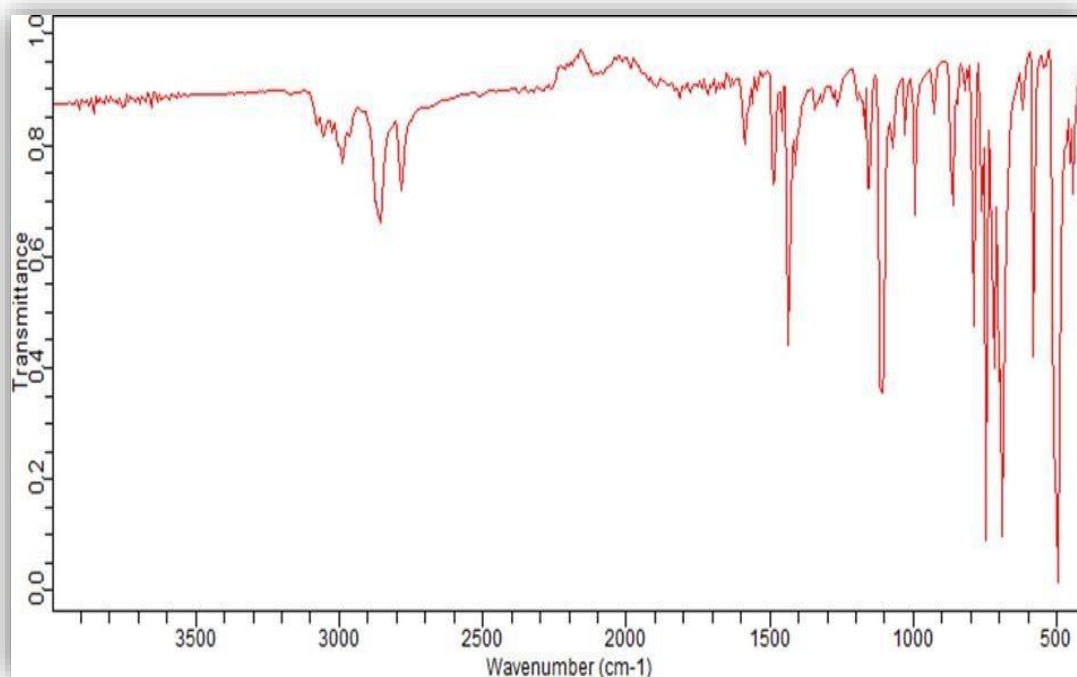


Figure V-3 : Morphologie de surface du composé de sel BNTPCI

L'image MEB (mode HDBSD, 50×) révèle une morphologie hétérogène avec des particules irrégulières et anguleuses de taille micrométrique ($\approx 200 \mu\text{m}$). Certaines forment des cristaux bien définis, d'autres s'agglomèrent en amas. Les zones claires correspondent à des éléments lourds, les zones sombres à des éléments légers. La surface rugueuse et poreuse observée favorise l'adsorption. Cette structure cristalline non homogène, typique des composés par précipitation, suggère que le composé peut adsorber efficacement sur la surface métallique, contribuant à son efficacité potentielle comme inhibiteur de corrosion.

**Figure V-4 : Spectre FTIR****D) Analyse FTIR**

Le spectre FTIR présenté révèle plusieurs bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier les principaux groupements fonctionnels du composé étudié :

- 3000–2850 cm^{-1} : vibrations d'élongation C–H aliphatiques des groupes méthyle ($-\text{CH}_3$) et méthylène ($-\text{CH}_2-$).
- 1500–1400 cm^{-1} : vibrations de déformation des liaisons C–H et vibrations du squelette carboné.
- 1250–1000 cm^{-1} : pics intenses caractéristiques des vibrations d'élongation des liaisons C–N, C–O ou P–C/P–O, suggérant la présence de fonctions organiques riches en hétéroatomes.
- 800–500 cm^{-1} : vibrations de déformation hors du plan de liaisons C–H aromatiques et/ou vibrations impliquant des atomes lourds (phosphore, halogènes).
- Absence de bande large entre 3200–3600 cm^{-1} : indique que le composé ne contient probablement pas de groupes hydroxyle ($-\text{OH}$) ou amine ($-\text{NH}$) en quantité importante.

4. Analyse HPLC-MS

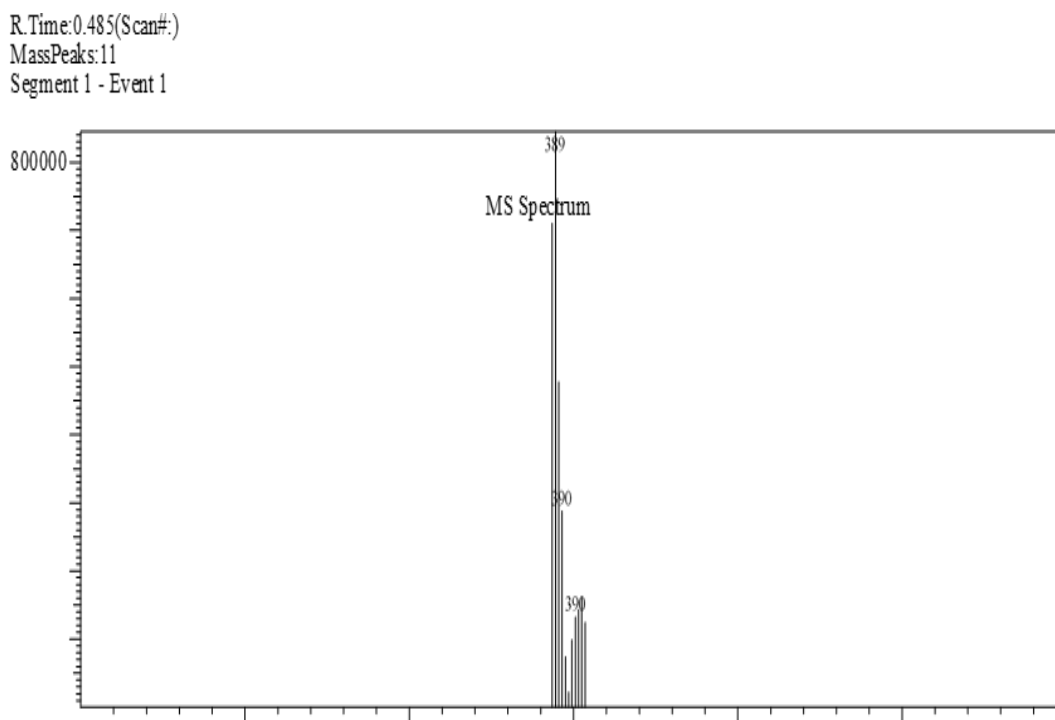


Figure V-5 : Spectre de masse obtenue par HPLC-MS

Le spectre de masse montre un pic principal intense à m/z 389, accompagné de quelques pics voisins à m/z 390–391, ce qui suggère la présence de l'ion moléculaire et de ses isotopes naturels. Cette distribution indique que le composé analysé possède une masse molaire voisine de $389 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et que le signal observé correspond probablement à la molécule intacte. La présence de pics de moindre intensité autour du pic principal peut être attribuée à des fragments ou à des isotopologues du composé.

En résumé, ce spectre confirme la présence d'une espèce moléculaire bien définie et fournit une information importante sur la masse moléculaire du composé étudié

V.2 Étude électrochimique de l'inhibition de la corrosion par le BNTPCI

a) Méthode électrochimique « potentiométrie »

Au début de l'étude électrochimique, il est nécessaire d'établir :

- La courbe de stabilisation de l'acier X52/X60 dans le milieu corrosif 1M HCL, afin de

Déterminer le temps de stabilité suffisant pour obtenir une stabilisation satisfaisante du potentiel libre ;

- La courbe de polarisation de l'acier X52/X60, afin de déterminer le domaine de potentiel approprié.

Selon des études précédentes, le potentiel se stabilise après 30 minutes. Par conséquent, le temps d'immersion fixé pour chaque expérience est de 30 min, et le domaine de potentiel retenu est de -560 mV/ECS à -360 mV/ECS, avec une vitesse de balayage de 30 mV/min.

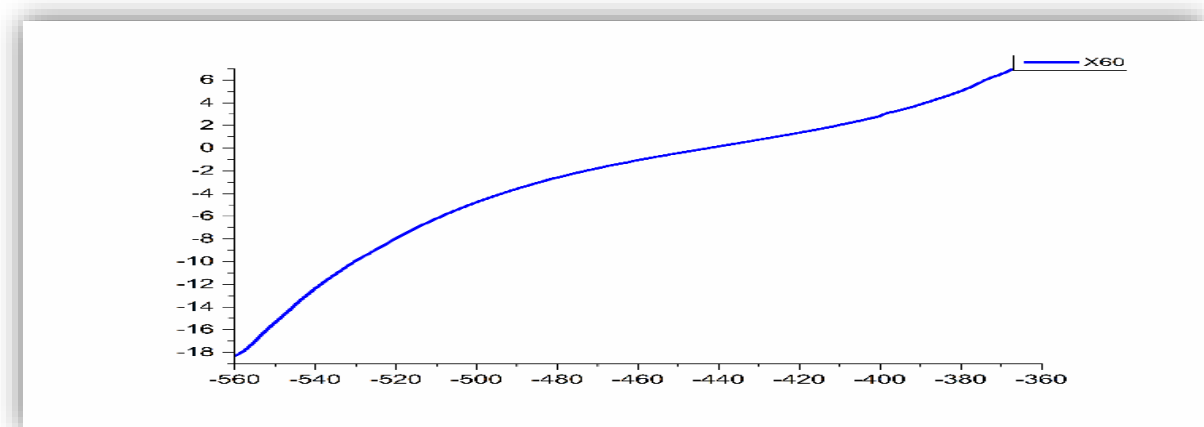


Figure V.1 : La courbe de polarisation de l'acier X60 dans une solution de 1M HCL sans inhibiteur

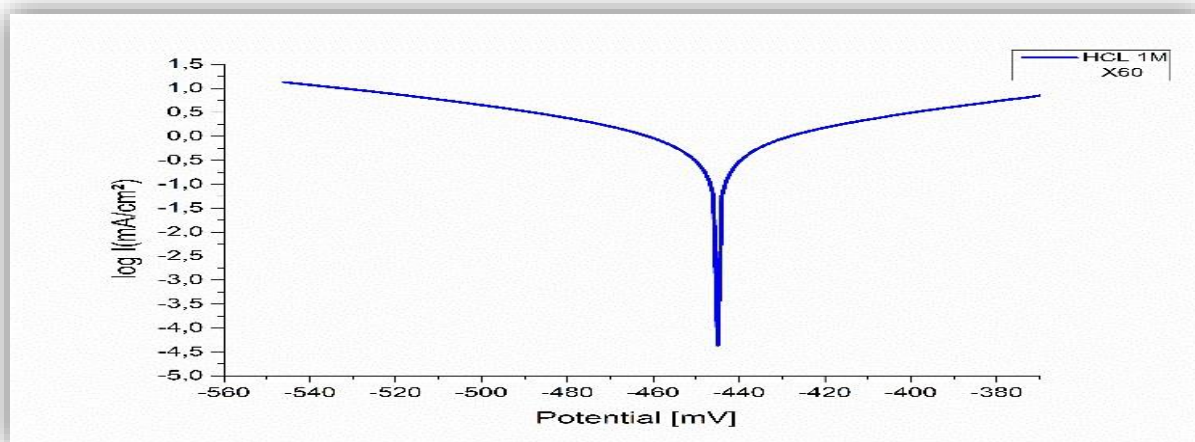


Figure V-2 : droites de Tafel obtenues sans inhibiteur d'acier X60

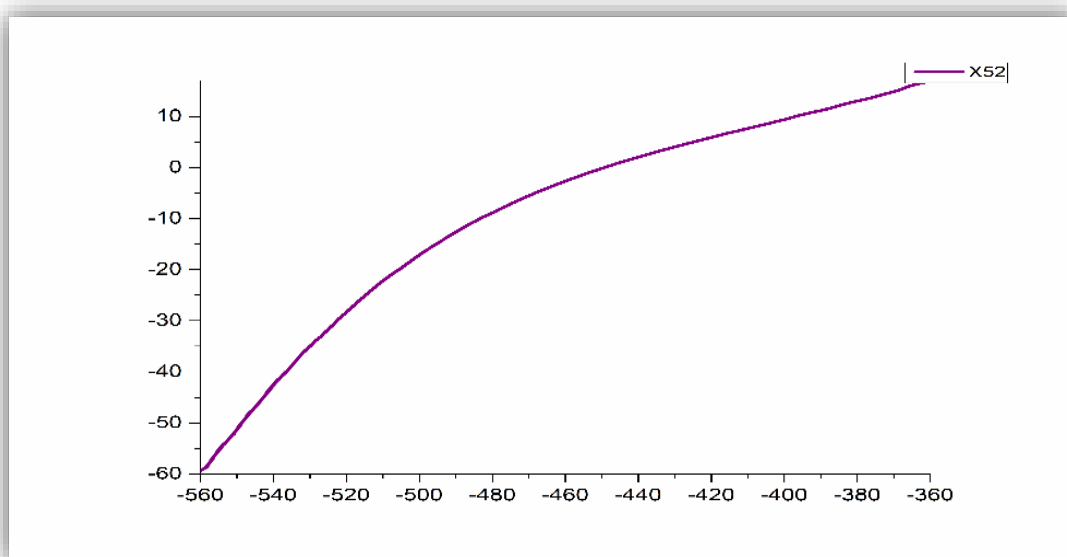


Figure V.3 : La courbe de polarisation de l'acier X52 dans une solution de 1M HCL sans inhibiteur

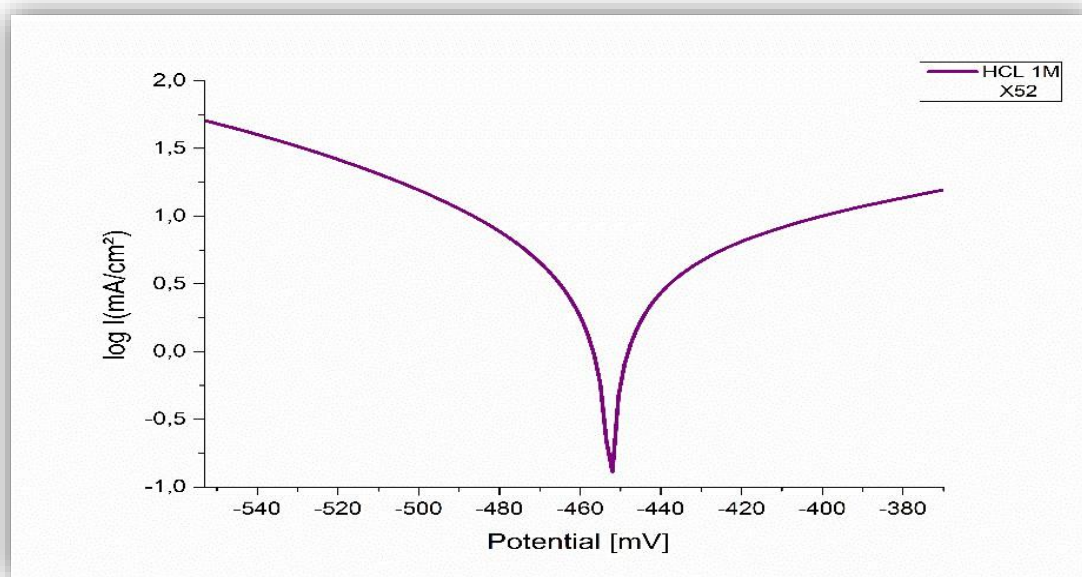


Figure V-2 : droites de Tafel obtenues sans inhibiteur d'acier x52

Les courbes de polarisation anodique et cathodique de l'acier X60/X52 dans HCl 1 M, sans inhibiteur et en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations, sont présentées sur la figure suivante :

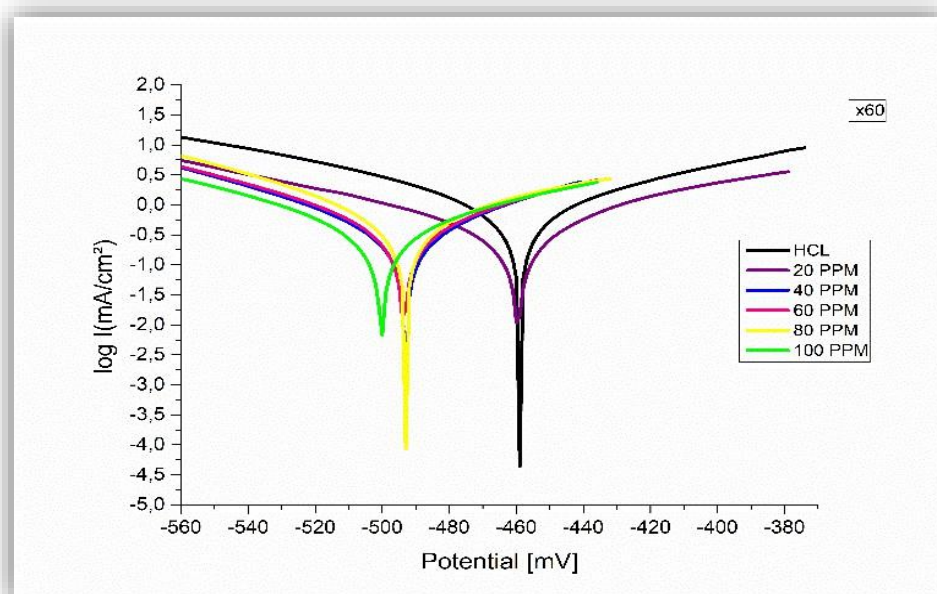


Figure V-3 : Superposition des courbes de $\log i = f(E)$ à différentes concentrations d'inhibiteur dans une solution de 1M HCL de l'acier x60

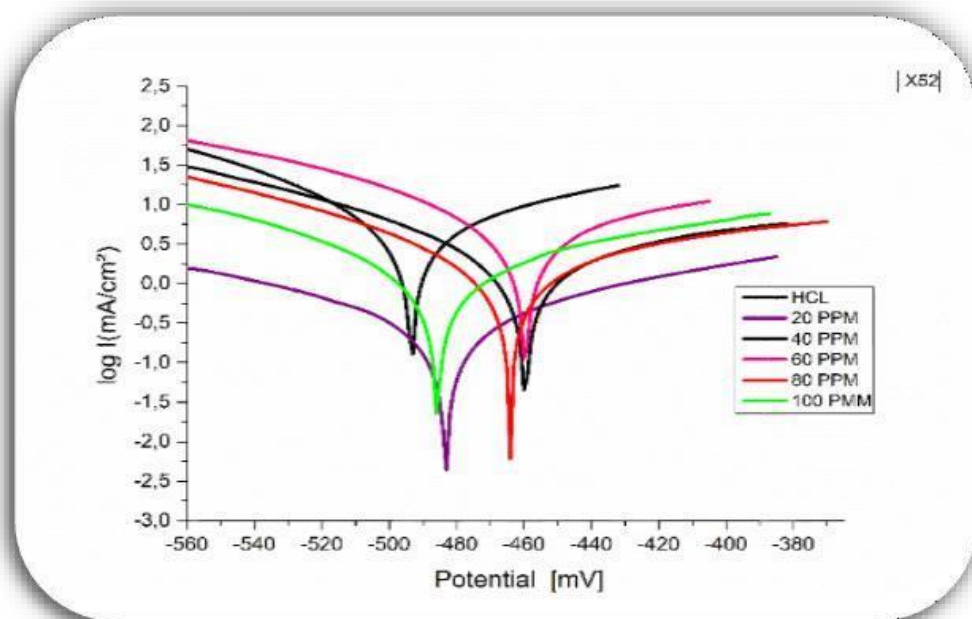


Figure V-4 : Superposition des courbes de $\log i = f(E)$ à différentes concentrations d'inhibiteur dans une solution de 1M HCL de l'acier x52

Le tableau suivant résume les valeurs électrochimiques les plus importantes extraites des courbes de Tafel :

Tableau (V.1) : Les valeurs électrochimiques les plus importantes dans la solution 1M HCL d'acier x60

X60	Ppm	Rp ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	IE% (Rp)	Ecorr (mV)	Icorr (mA/cm ²)	IE% (Icorr)	Vcorr (mm/an)	IE% (Vcorr)	β_a (mV)	β_c (mV)
0	16,87	—	-	445,0	1,4630	—	17,00	—	103,9	-104,8
20	53,82	68,66	-	483,2	0,3151	78,46	3,662	78,46	107,5	-106,0
40	52,80	68,05	-	438,6	0,3680	74,85	4,277	74,84	94,4	-94,5
60	46,86	64,00	-	466,9	0,4154	71,60	4,828	71,60	107,3	-96,1
80	36,44	53,70	-	452,0	0,6475	55,74	7,525	55,74	143,5	-99,6
100	54,73	69,18	-	470,0	0,4236	71,05	4,923	71,04	127,9	-110,4

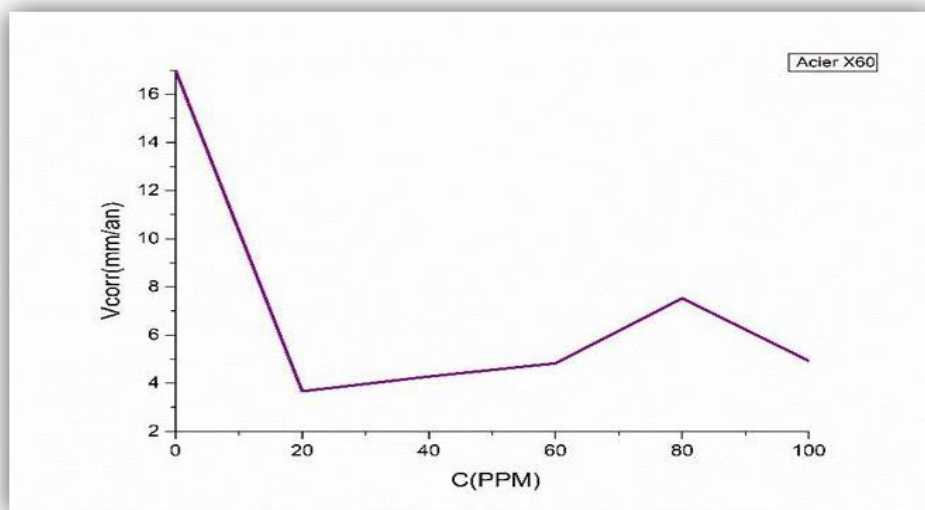


Figure V-5 : variation de vitesse de corrosion en fonction de concentration inhibitrice d'acier x60

La vitesse de corrosion de l'acier X60 dans HCl chute fortement dès l'ajout de 20 ppm de BNTPCl, passant d'environ 17 à 3,66 mm/an, ce qui traduit un effet inhibiteur marqué dû à l'adsorption des molécules sur la surface métallique. Entre 20 et 60 ppm, la vitesse reste faible avec de légères variations, ce qui montre que la protection est maintenue. À 80 ppm, une augmentation est observée, suggérant une instabilité partielle du film protecteur, tandis qu'à 100 ppm, la vitesse diminue de nouveau, indiquant une amélioration de l'inhibition. Dans l'ensemble, le BNTPCl assure une protection efficace de l'acier X60 en milieu acide.

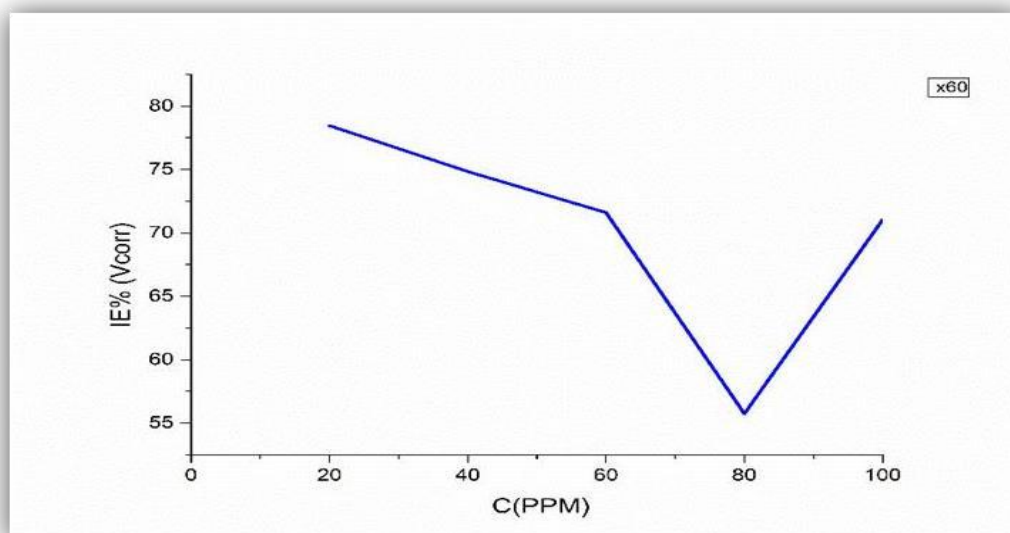


Figure V-6 : efficacité de vitesse de corrosion en fonction de concentration d'acier x60

L'efficacité inhibitrice $IE\%(V_{corr})$ du BNTPCl pour l'acier X60 en milieu HCl est élevée dès 20 ppm (environ 78%), ce qui montre une forte diminution de la corrosion grâce à l'adsorption des molécules sur la surface métallique. Entre 20 et 60 ppm, l'efficacité reste globalement stable et supérieure à 70%, indiquant un bon maintien de la protection. À 80 ppm, une légère baisse est observée, probablement due à une répartition moins homogène ou à une instabilité partielle du film adsorbé. À 100 ppm, l'efficacité remonte à environ 71%, traduisant une amélioration de l'adsorption. Dans l'ensemble, le BNTPCl assure une protection efficace et relativement stable de l'acier X60 en milieu acide.

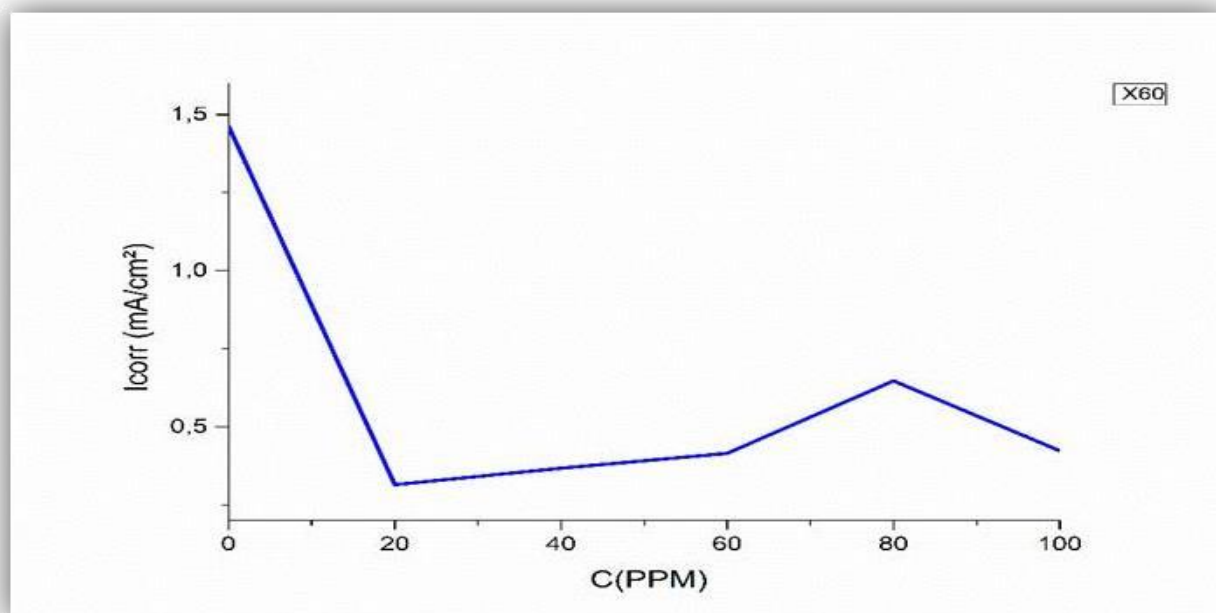


Figure V-6 : Variation de La densité de courant en fonction de concentration

La densité de courant de corrosion de l'acier X60 diminue nettement dès l'ajout de 20 ppm de BTPCl, passant d'environ 1,46 à 0,31 mA/cm², ce qui indique une forte réduction de l'activité corrosive due à l'adsorption des molécules inhibitrices. Entre 20 et 60 ppm, I_{corr} reste faible malgré de légères variations, montrant que l'effet protecteur est globalement maintenu. À 80 ppm, une augmentation est observée, ce qui peut traduire une instabilité partielle du film adsorbé. En revanche, à 100 ppm, I_{corr} rediminue à environ 0,42 mA/cm², révélant une amélioration de l'inhibition. Dans l'ensemble, le BTPCl assure une protection efficace de l'acier X60 en milieu acide.

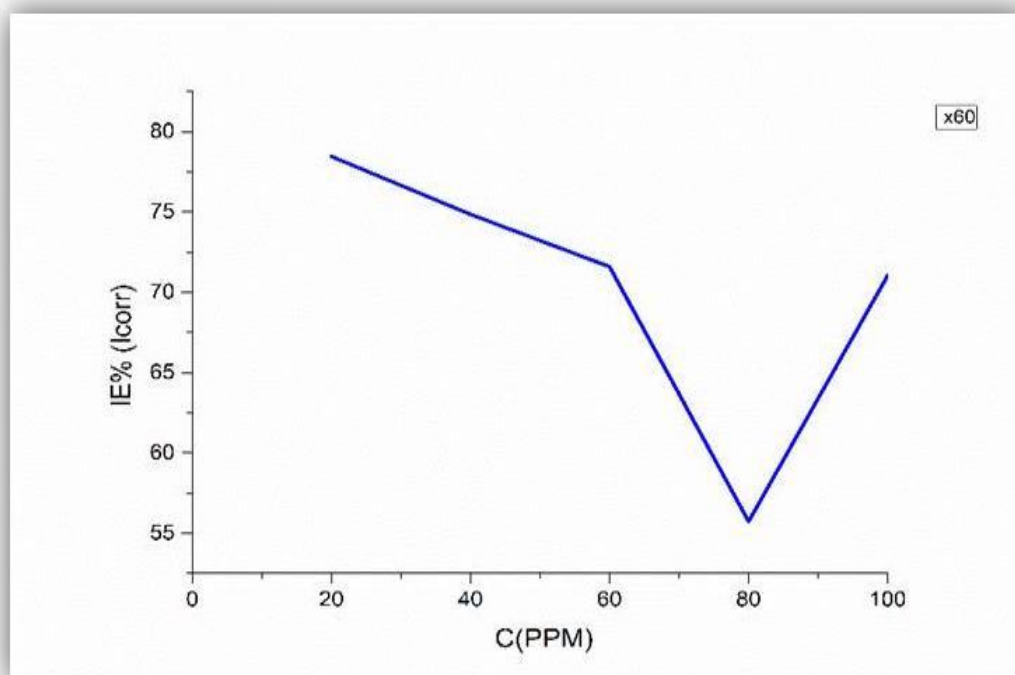


Figure V-7 : Variation de Efficacité de courant en fonction de concentration d'acier x60

L'efficacité inhibitrice $IE\%(I_{corr})$ du BTPCl pour l'acier X60 en milieu HCl est élevée dès 20 ppm (environ 78%), ce qui traduit une forte réduction de la corrosion par adsorption des molécules sur la surface métallique. Entre 20 et 60 ppm, l'efficacité reste globalement stable et supérieure à 70%, montrant un bon maintien de la protection. À 80 ppm, une baisse est observée, probablement due à une instabilité de la couche adsorbée, tandis qu'à 100 ppm, l'efficacité remonte à environ 71%, suggérant une meilleure adsorption. Dans l'ensemble, le BTPCl présente une bonne efficacité inhibitrice sur l'acier X60 dans tout l'intervalle étudié.

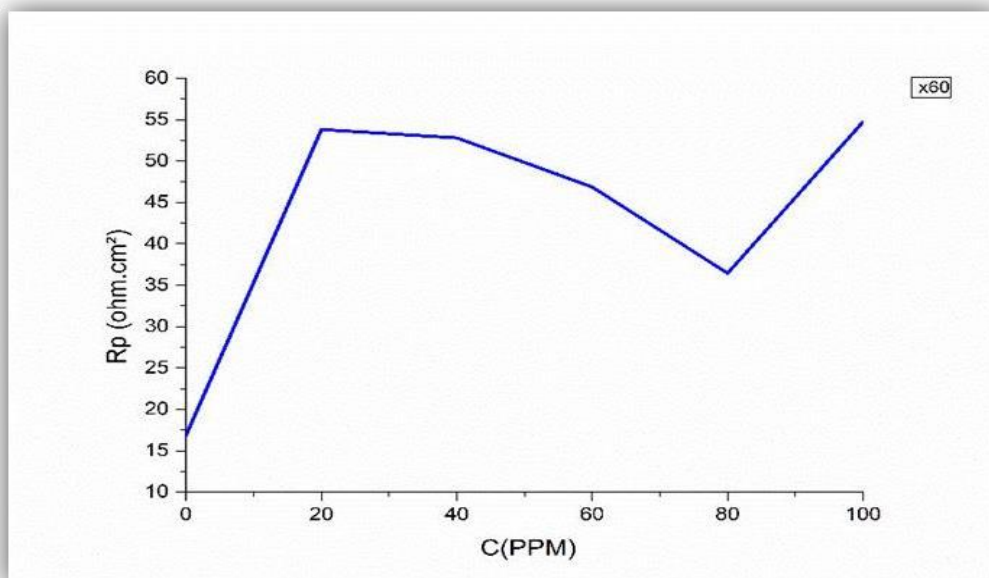


Figure V.9 : Variation de La résistance de polarisation (R_p) en fonction de concentration

La résistance de polarisation R_p de l'acier X60 augmente nettement dès l'ajout de 20 ppm de BTPCl, passant d'environ 16,9 à 53,8 $\Omega \cdot cm^2$, ce qui traduit une diminution des réactions de corrosion grâce à l'adsorption des molécules inhibitrices. Entre 20 et 60 ppm, R_p baisse légèrement tout en restant supérieur à celui du milieu sans inhibiteur, indiquant que l'effet protecteur demeure. À 80 ppm, une diminution plus marquée est observée, suggérant une instabilité partielle du film adsorbé, tandis qu'à 100 ppm, R_p remonte à environ 54,7 $\Omega \cdot cm^2$, ce qui montre une amélioration de l'inhibition. Dans l'ensemble, le BTPCl renforce de manière significative la résistance à la corrosion de l'acier X60 en milieu acide.

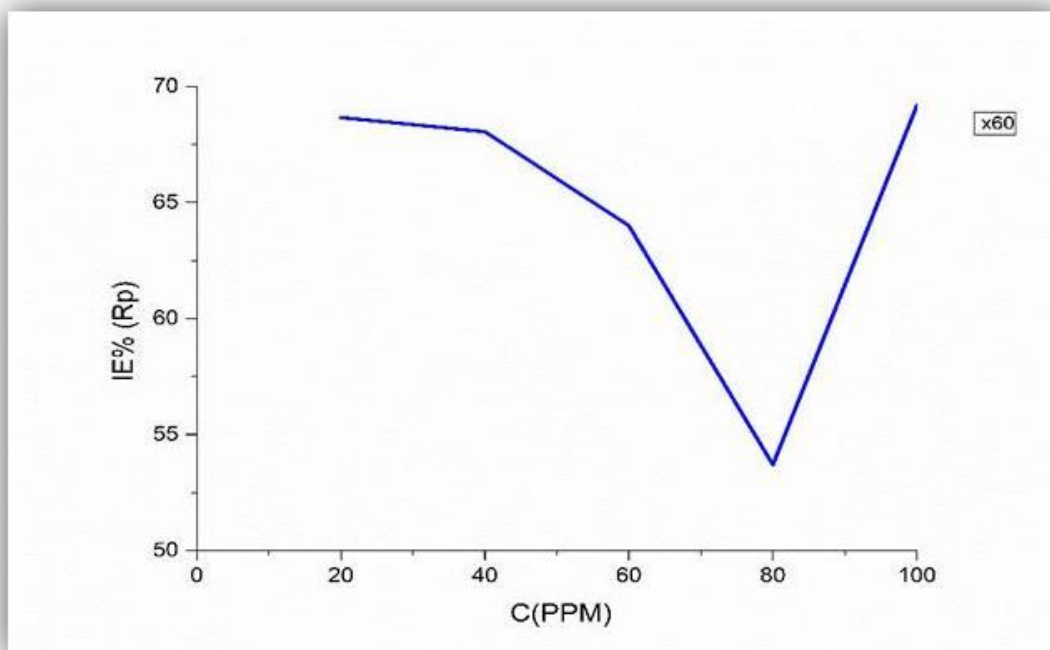


Figure V-10 : Variation de L'efficacité inhibitrice IE%(Rp) en fonction de concentration

L'efficacité inhibitrice IE%(Rp) du BTPCl pour l'acier X60 en milieu HCl est élevée dès 20 ppm (environ 69%), ce qui traduit une augmentation de la résistance de polarisation due à l'adsorption des molécules inhibitrices et à la diminution des réactions de corrosion. Entre 20 et 60 ppm, l'efficacité reste globalement élevée malgré de légères variations, montrant un bon maintien de la protection. À 80 ppm, une baisse est observée, probablement liée à une instabilité partielle de la couche adsorbée, tandis qu'à 100 ppm, l'efficacité augmente de nouveau jusqu'à un maximum, suggérant une meilleure adsorption et une protection renforcée. Dans l'ensemble, le BTPCl présente une bonne efficacité inhibitrice sur l'acier X60 sur toute la gamme de concentrations étudiée.

Les valeurs de R_p , E_{corr} , V_{corr} , b_a et c sont extraites à partir des courbes de Tafel.

- Les valeurs de $IE\%(R_p)$, $IE\%(i_{\text{corr}})$ et $R\%$ sont calculées à partir des équations suivantes :

$$R\% = [1 - (\frac{V_{\text{corr}}}{V_{\text{corr}}^0})] \times 100$$

$$IE\%(I_{\text{corr}}) = [1 - (\frac{I_{\text{corr}}}{I_{\text{corr}}^0})] \times 100$$

$$IE\%(R_p) = [1 - (\frac{R_p^0}{R_p})] \times 100$$

Tableau (V.2) : Les valeurs électrochimiques les plus importantes dans la solution 1M HCL d'acier x52

X52	Ppm	R_p (ohm.cm ²)	$IE\%$ (R_p)	E_{corr} (mV)	I_{corr} (mA/cm ²)	$IE\%$ (I_{corr})	V_{corr} (mm/an)	$IE\%$ (V_{corr})	Ba (mV)	Bc (mV)
0	4,33	—	—	- 452,1	4,9654	—	57,70	—	165,8	-93,5
20	5,70	24,04	—	- 451,9	4,9406	0,50	57,41	0,50	221,6	- 112,4
40	8,96	51,67	—	- 437,6	2,2335	55,02	25,95	55,02	186,1	-84,5
60	26,55	83,69	—	- 495,9	0,3649	92,65	4,267	92,60	52,4	-64,6
80	11,23	61,44	—	- 464,1	1,9145	61,44	22,24	61,44	177,3	-87,2
100	12,72	65,96	—	- 485,7	1,7894	63,96	20,79	63,96	155,3	-97,7

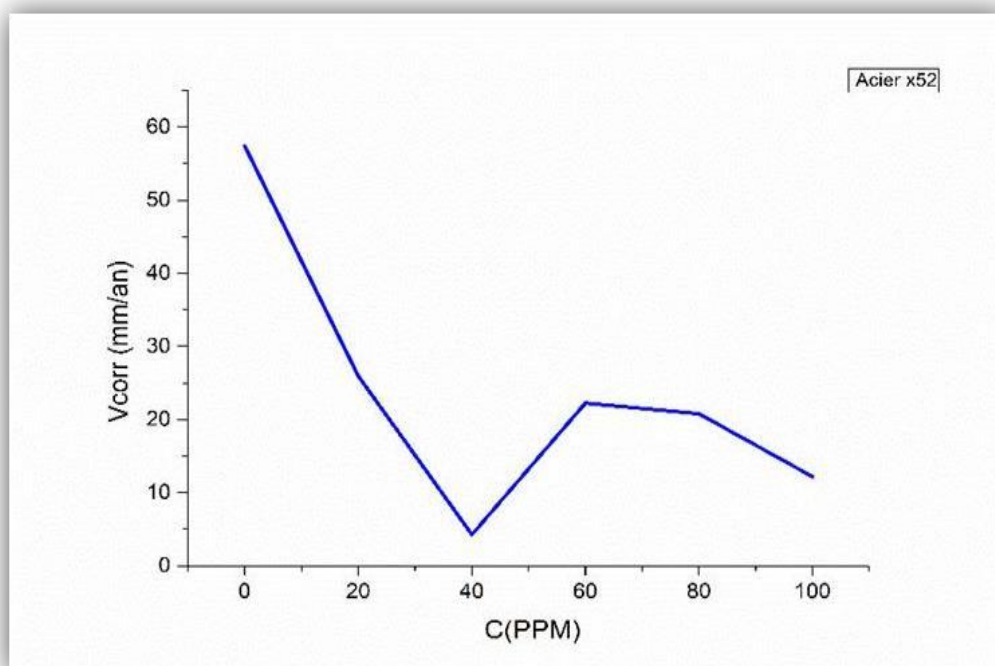


Figure V-11 : variation de vitesse de corrosion en fonction de Concentration inhibitrice d'acier x60

La vitesse de corrosion de l'acier X52 diminue fortement avec l'augmentation de la concentration en BTPCl, passant d'environ 57,7 mm/an en absence d'inhibiteur à un minimum proche de 4,27 mm/an à 60 ppm. Cette baisse traduit une adsorption efficace des molécules inhibitrices et la formation d'un film protecteur qui limite les réactions de corrosion. À 60 ppm, la protection est maximale et correspond à la concentration optimale. Au-delà de cette valeur, la vitesse de corrosion varie légèrement mais reste nettement inférieure à celle du milieu sans inhibiteur, ce qui confirme l'efficacité globale du BTPCl en milieu acide.

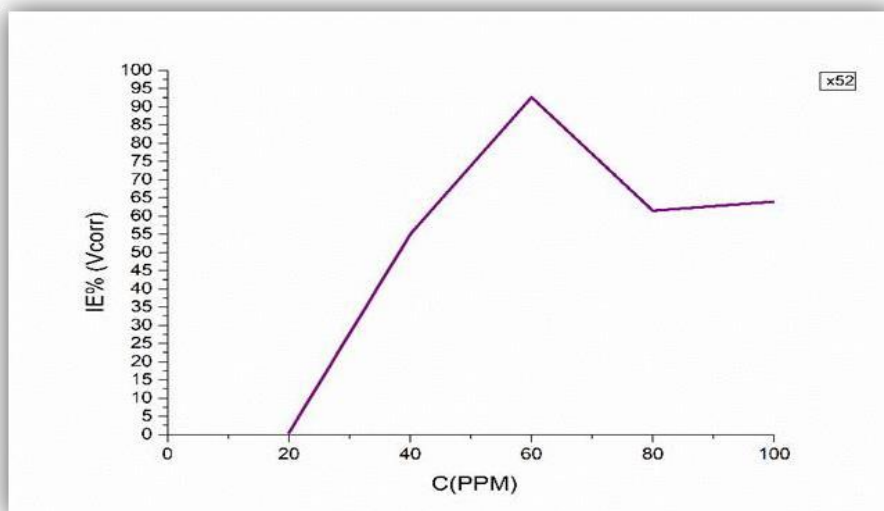


Figure V-12 : variation d'efficacité vitesse de corrosion en fonction de concentration inhibitrice d'acier x60

L'efficacité inhibitrice $IE\%(V_{corr})$ du BTPCI pour l'acier X52 en milieu HCl augmente nettement avec la concentration. Elle est quasi nulle à 20 ppm, puis atteint environ 55% à 40 ppm, ce qui traduit une meilleure adsorption des molécules inhibitrices et une diminution de la corrosion. L'efficacité maximale, d'environ 93%, est obtenue à 60 ppm, indiquant une protection optimale due à la formation d'une couche adsorbée stable et homogène. Au-delà de cette concentration, l'efficacité diminue légèrement à 80 ppm puis se stabilise autour de 64% à 100 ppm, probablement en raison d'une saturation ou d'une réorganisation du film protecteur. Dans l'ensemble, le BTPCI présente une forte efficacité inhibitrice pour l'acier X52, avec un optimum à 60 ppm.

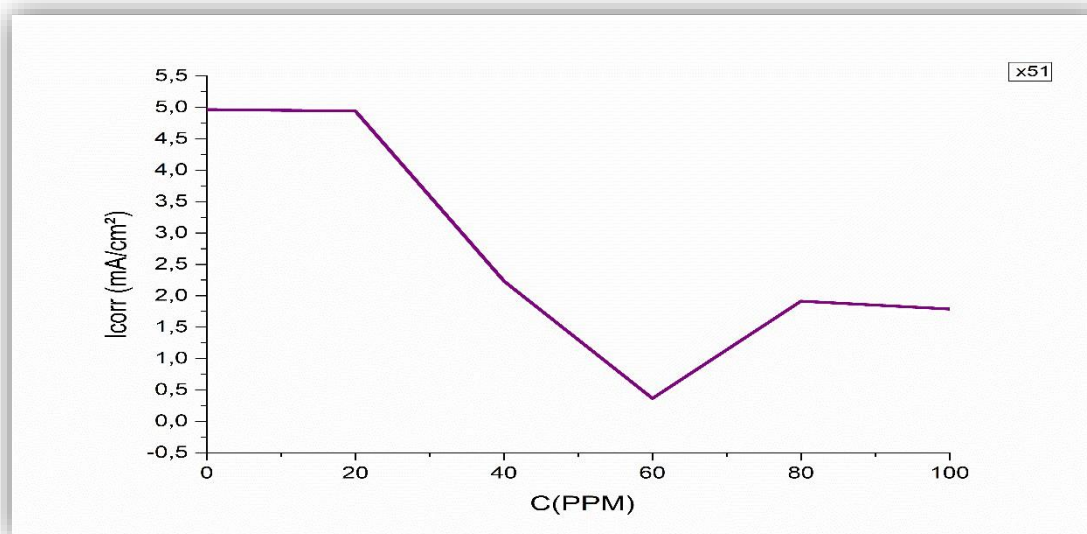


Figure V-13 : Variation de La densité de courant en fonction de

La densité de courant de corrosion I_{corr} de l'acier X52 reste presque constante entre 0 et 20 ppm de BTPCl, ce qui montre un effet inhibiteur faible à basse concentration. À partir de 40 ppm, I_{corr} diminue nettement, traduisant une inhibition efficace liée à l'adsorption des molécules sur la surface métallique. Le minimum est atteint à 60 ppm avec environ 0,36 mA/cm², correspondant à une protection optimale et à la formation d'un film adsorbé stable. Au-delà de cette valeur, I_{corr} augmente légèrement à 80 ppm, puis rediminue à 100 ppm, tout en restant globalement faible. Ces résultats confirment l'effet protecteur durable du BTPCl sur l'acier X52 en milieu acide.

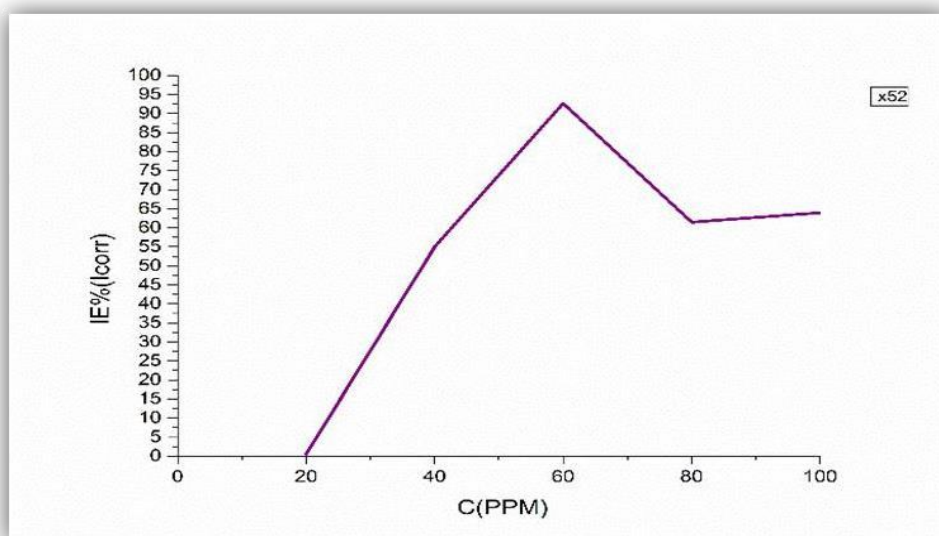


Figure V-14 : Variation de Efficacité de courant en fonction de

L'efficacité inhibitrice $IE\%(I_{corr})$ de l'acier X52 augmente avec la concentration en BTPCl jusqu'à 60 ppm. En absence d'inhibiteur, la densité de courant est élevée, ce qui traduit une corrosion intense. À 20 ppm, l'efficacité reste très faible, autour de 0,50%, puis elle augmente fortement à 40 ppm pour atteindre environ 55%, grâce à une adsorption progressive des molécules et à la formation d'un film protecteur. L'efficacité maximale est observée à 60 ppm avec environ 92,65%, correspondant à une protection optimale et à une densité de courant très faible. Au-delà de cette concentration, l'efficacité diminue légèrement, autour de 61–64%, probablement en raison d'une désorption partielle ou d'une instabilité du film adsorbé. Ainsi, 60 ppm représente la concentration optimale pour protéger l'acier X52.

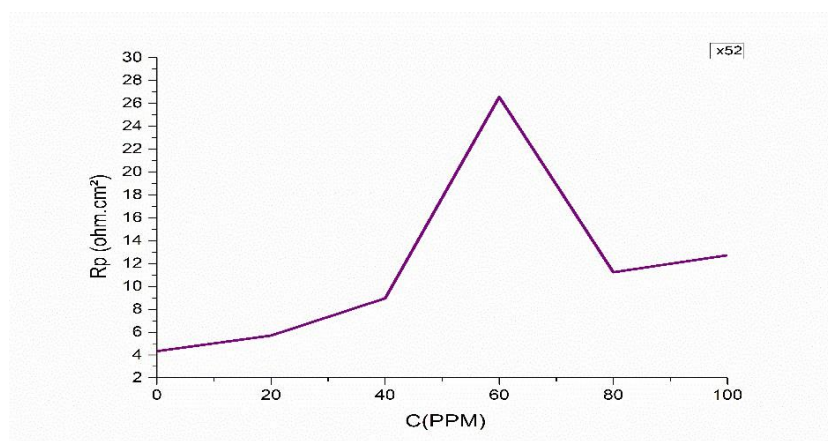


Figure V-15 : Variation de La résistance de polarisation (R_p) en fonction De concentration

La résistance de polarisation R_p de l'acier X52 augmente avec la concentration en BTPCl jusqu'à 60 ppm, où elle atteint un maximum d'environ $26,5 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Cette évolution traduit une meilleure protection contre la corrosion grâce à la formation d'un film inhibiteur à la surface du métal. Au-delà de 60 ppm, R_p diminue nettement puis remonte légèrement, sans retrouver la valeur maximale observée. Cela montre que 60 ppm correspond à la concentration optimale, tandis qu'à plus forte concentration, une saturation ou une instabilité de la surface peut réduire l'efficacité protectrice du BTPCl.

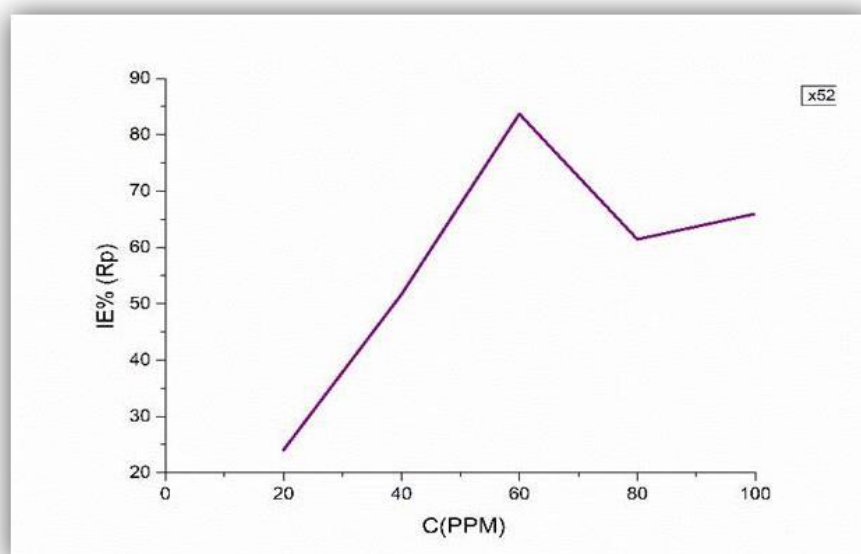


Figure V-16 : Variation de L'efficacité inhibitrice $IE\%(R_p)$ en fonction de concentration

L'efficacité inhibitrice $IE\%(R_p)$ de l'acier X52 augmente avec la concentration en BTPCl, jusqu'à atteindre son maximum à 60 ppm. En absence d'inhibiteur, la faible résistance de polarisation ($4,33 \Omega \cdot cm^2$) traduit une corrosion importante. L'efficacité croît ensuite à 20 ppm ($24,04\%$) puis à 40 ppm ($51,67\%$), en parallèle avec l'augmentation de R_p ($8,96 \Omega \cdot cm^2$), ce qui indique une adsorption progressive des molécules inhibitrices et la formation d'un film protecteur. Le maximum est observé à 60 ppm ($83,69\%$; $R_p = 26,55 \Omega \cdot cm^2$), correspondant à une protection optimale. Au-delà de cette concentration, l'efficacité diminue légèrement puis se stabilise, probablement à cause d'une désorption partielle ou d'une instabilité du film adsorbé. Ainsi, 60 ppm constitue la concentration optimale pour la protection de l'acier X52.

4) Les isothermes d'adsorption

Lorsqu'un inhibiteur de corrosion est introduit dans un milieu corrosif, son adsorption à l'interface métal-solution peut être décrite par différentes isothermes d'adsorption, notamment celles de **Langmuir**, **Temkin** et **Frumkin**, dont les expressions mathématiques sont données par les équations suivantes.

Tableau V-3 : Tableaux des calculs des isothermes d'adsorption pour acier X60

C(ppm)	Θ	C/ θ	Log (θ/C)	Log ($\theta/((1-\theta) C)$)
20	0.7846	25.491	-1.4064	-0.8445
40	0.7485	53.440	-1.7276	-1.2534
60	0.7160	83.799	-1.9231	-1.5234
80	0.5574	143.524	-2.1569	-1.8568
100	0.7105	140.746	-2.1484	-1.7587

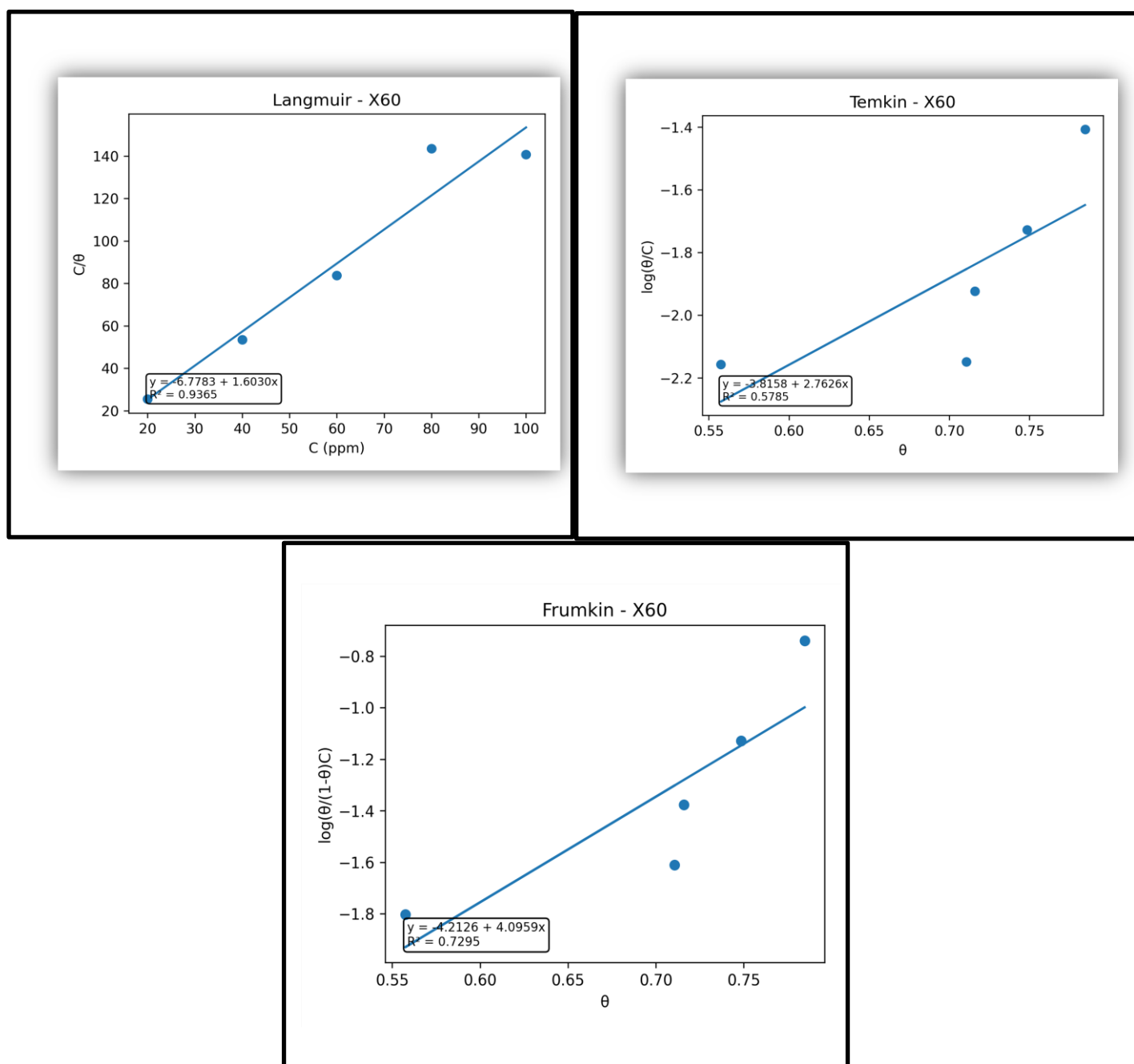


Figure V-17 : courbe des isothermes d'adsorption pour l'acier X60

Tableau V-4 : les isothermes absorptions de TPPI sur la surface de l'acier X 70 dans 1 M

Isotherme	Équation Linéaire	R²	K (M-1)	G ou a	ΔG_{ads} (kJ/mol)
Langmuir	(C/θ) = 1.603C + -6.778	0.937	0.148	1.603	-5.209
Temkin	Log(θ/C) = 2.763θ -3.816	0.578	6542.865	2.763	-31.719
Frumkin	Log(θ/(1-θ) C) = 4.096θ - 4.213	0.729	16315.737	4.096	-33.983

L'ajustement des données expérimentales est le meilleur avec l'isotherme de Langmuir ($R^2 = 0,937$), ce qui indique que l'inhibiteur s'adsorbe principalement en monocouche sur l'acier X60. Les valeurs négatives de ΔG°_{ads} obtenues pour les trois modèles confirment que l'adsorption est spontanée. Par ailleurs, les valeurs de ΔG°_{ads} issues des modèles de Temkin et de Frumkin suggèrent une adsorption relativement forte, impliquant des interactions de nature chimique entre l'inhibiteur et la surface métallique.

Tableau V-5 : Tableaux des calculs des isothermes d'adsorption pour acier X60

C(ppm)	θ	C/θ	Log (θ/C)	Log (θ/((1-θ) C))
20	0.0050	4000.000	-3.6021	-3.6043
40	0.5502	72.701	-1.8615	-1.5146
60	0.9265	64.760	-1.8113	-0.6776
80	0.6144	130.208	-2.1146	-1.8131
100	0.6396	156.348	-2.1941	-1.9467

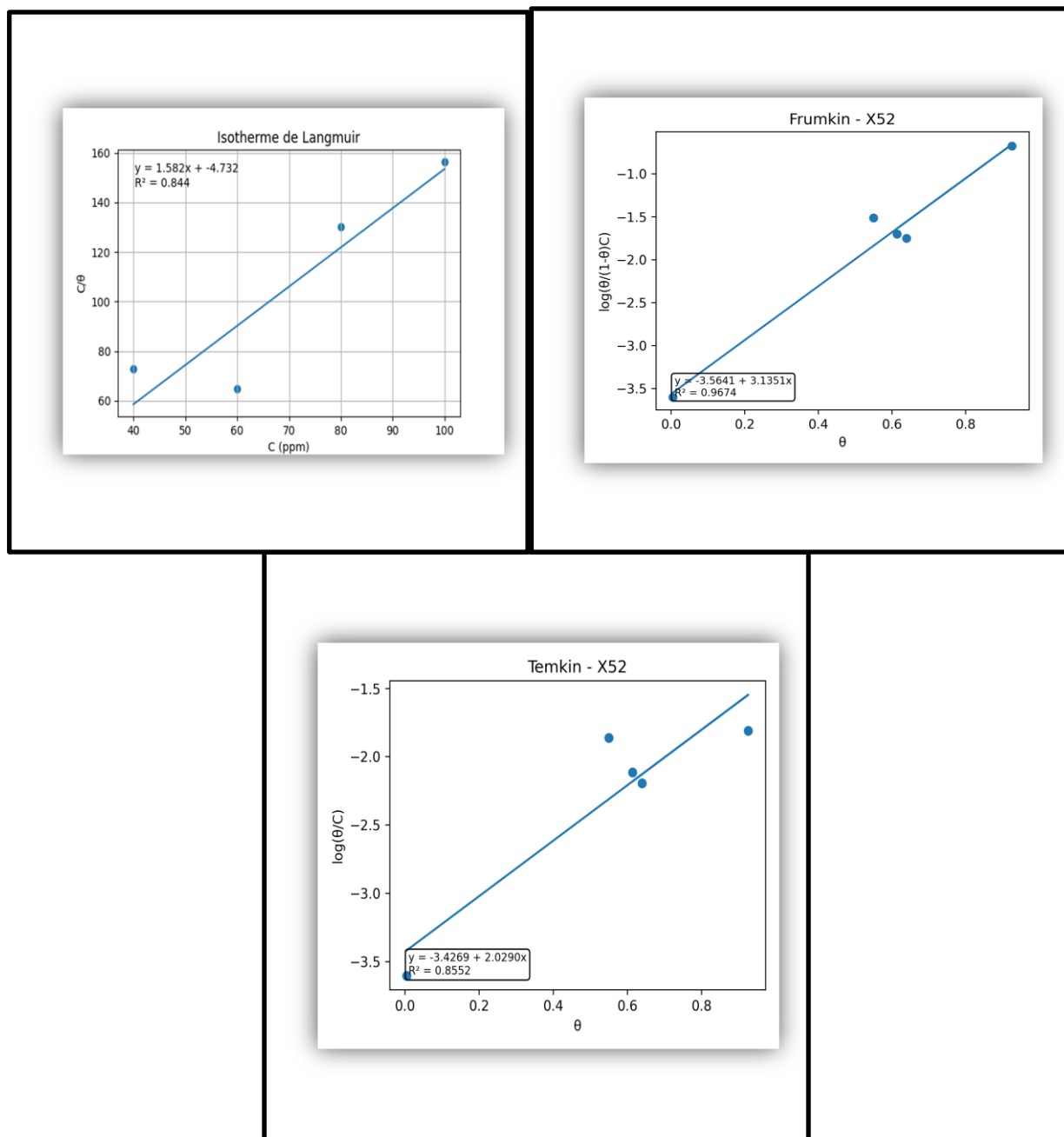


Figure V-18 : courbe des isothermes d'adsorption pour l'acier X60

Tableau V-6 : les isothermes absorptions de TPPI sur la surface de l'acier X dans 1 M

Isotherme	Equation Linéaire	R ²	K (M ⁻¹)	G ou a	ΔG _{ads} (KJ/mol)
Langmuir	$(C/\theta) = -38.149C + 3173.742$	0.48	0.0003	-38.149	10.025
Temkin	$\text{Log}(\theta/C) = 2.0290 - 3.427$	0.855	2672.164	2.029	-29.501
Frumkin	$\text{Log}(\theta/(1-\theta) C) = 3.1350 - 3.564$	0.967	3665.224	3.135	-30.283

Le modèle de Frumkin fournit le meilleur ajustement des données expérimentales ($R^2 = 0,967$), suivi du modèle de Temkin ($R^2 = 0,855$), tandis que l'isotherme de Langmuir apparaît moins représentative ($R^2 = 0,48$). Ces résultats montrent que l'adsorption de l'inhibiteur sur l'acier X60 ne correspond pas à une monocouche idéale et fait intervenir des interactions entre espèces adsorbées. Les valeurs de ΔG°_{ads} ($\approx -29,5$ à $-30,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) confirment le caractère spontané du processus et suggèrent une adsorption de nature mixte, avec une contribution significative de la chimisorption. Le modèle de Frumkin met en outre en évidence l'importance des interactions latérales au sein de la couche adsorbée.

Conclusion Générale

Le travail a porté sur l'étude du chlorure de benzyltriphénylphosphonium (BNTPCl) comme inhibiteur de corrosion des aciers X60 et X52 en 1 M HCl : après une revue bibliographique des mécanismes de corrosion et des propriétés des sels de phosphonium, le BNTPCl a été synthétisé et caractérisé par RMN ^1H , FTIR, UV-Visible, HPLC-MS et MEB; les mesures électrochimiques montrent que l'ajout de BNTPCl diminue nettement la vitesse de corrosion par adsorption moléculaire et formation d'un film protecteur, avec une efficacité croissante jusqu'à 60 ppm (rendements maximaux $\approx 78\%$ pour X60 et $92,6\%$ pour X52) et des variations de potentiel faibles indiquant un comportement d'inhibiteur mixte à prédominance cathodique; l'analyse des isothermes révèle que le modèle de Frumkin décrit le mieux le système, suggérant une adsorption spontanée de nature mixte (physisorption) avec interactions latérales favorisant une couche adsorbée stable, et, en conclusion, le BNTPCl apparaît comme un inhibiteur organophosphoré efficace, ouvrant des perspectives pour l'optimisation d'inhibiteurs plus performants et plus respectueux de l'environnement.

Référence :

Chapitre 1

- [1] NACE International. *Étude sur les mesures de prévention, d'application et les coûts de la corrosion (IMPACT Study)*. Houston : NACE ; 2020.
- [2] Revie RW, Uhlig HH. *Corrosion et contrôle de la corrosion : Introduction à la science et à l'ingénierie de la corrosion*. 4e éd. Hoboken : Wiley ; 2021.
- [3] Jones DA. *Principes et prévention de la corrosion*. 3e éd. Pearson ; 2020.
- [4] Ahmad Z. *Principes de l'ingénierie de la corrosion et du contrôle de la corrosion*. Elsevier ; 2021.
- [5] Fontana MG. *Ingénierie de la corrosion*. McGraw-Hill ; 2019.
- [6] Schweitzer PA. *Fondamentaux de la corrosion : mécanismes, causes et méthodes de prévention*. CRC Press ; 2020.
- [7] Bard AJ, Faulkner LR. *Méthodes électrochimiques : fondements et applications*. 2e éd. Wiley ; 2020.
- [8] McCafferty E. *Introduction à la science de la corrosion*. Springer ; 2023.
- [9] Davis JR. *La corrosion : comprendre les bases*. ASM International ; 2021.
- [10] Koch GH, Varney J, Thompson NG, Moghissi O, Gould M, Payer J. *Étude internationale sur la prévention et les coûts de la corrosion*. NACE International ; 2022.
- [11] Birks N, Meier GH, Pettit FS. *Introduction à l'oxydation des métaux à haute température*. Cambridge University Press ; 2021.
- [12] Mansfeld F. *Essais électrochimiques de corrosion*. Elsevier ; 2020.
- [13] Frankel GS. Techniques électrochimiques appliquées à l'étude de la corrosion. *Journal of The Electrochemical Society* ; 2019.
- [14] Little BJ, Lee JS. *Corrosion influencée par les micro-organismes*. Wiley ; 2020.

Références Bibliographiques

- [15] Enning D, Garrelfs J. Corrosion du fer par les bactéries sulfato-réductrices. *Applied Microbiology and Biotechnology* ; 2019.
- [16] ASM International. *ASM Handbook, Volume 13 : Corrosion*. ASM ; 2022.
- [17] Szklarska-Smialowska Z. *Corrosion par piqûres des métaux*. NACE ; 2020.
- [18] Sedriks AJ. *Corrosion des aciers inoxydables*. 2e éd. Wiley ; 2021.
- [19] Stack MM. *Érosion-corrosion des matériaux*. Woodhead Publishing ; 2020.
- [20] Parkins RN. *Corrosion sous contrainte*. Woodhead Publishing ; 2022.
- [21] World Corrosion Organization. *Rapport mondial sur la corrosion*. WCO ; 2021.

Chapitre 2

- [1] NACE International. *International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies (IMPACT Study)*. 2020.
- [2] Revie RW, Uhlig HH. *Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering*. 4th ed.
- [3] Wiley ; 2021.
- [4] Jones DA. *Principles and Prevention of Corrosion*. 3rd ed. Pearson ; 2020.
- [5] Ahmad Z. *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control*. Elsevier ; 2021.
- [6] Fontana MG. *Corrosion Engineering*. McGraw-Hill; 2019.
- [7] Schweitzer PA. *Fundamentals of Corrosion: Mechanisms, Causes, and Preventative Methods*. CRC Press; 2020.
- [8] Bard AJ, Faulkner LR. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2nd ed. Wiley ; 2020.
- [9] McCafferty E. *Introduction to Corrosion Science*. Springer ; 2022.
- [10] Davis JR. *Corrosion: Understanding the Basics*. ASM International; 2021.

- [11] Koch GH, Varney J, Thompson NG, Moghissi O, Gould M, Payer J. *International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study*. 2022.
- [12] Birks N, Meier GH, Pettit FS. *Introduction to the High-Temperature Oxidation of Metals*. Cambridge University Press; 2021.
- [13] Mansfeld F. *Electrochemical Corrosion Testing*. Elsevier; 2020.
- [14] Frankel GS. Electrochemical techniques in corrosion research. *Journal of The Electrochemical Society*. 2019.
- [15] Little BJ, Lee JS. *Microbiologically Influenced Corrosion*. Wiley; 2020.
- [16] Enning D, Garrelfs J. Corrosion of iron by sulfate-reducing bacteria. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2019.
- [17] ASM International. *ASM Handbook, Volume 13: Corrosion*. 2022.
- [18] Szklarska-Smialowska Z. *Pitting Corrosion of Metals*. 2020.
- [19] Sedriks AJ. *Corrosion of Stainless Steels*. 2021.
- [20] Stack MM. *Erosion-Corrosion of Materials*. 2020.
- [21] Parkins RN. *Stress Corrosion Cracking*. 2022.
- [22] World Corrosion Organization. *Global Corrosion Report*. 2021.
- [23] International Organization for Standardization. *ISO 8044: Corrosion of metals and alloys — Basic terms and definitions*. 2020.
- [24] Bentiss F, Traisnel M, Lagrenée M. The substituted imidazolines as corrosion inhibitors. *Corrosion Science*. 2020.
- [25] Langmuir I. The adsorption of gases on solid surfaces. *Journal of the American Chemical Society*. Updated applications in corrosion science ; 2019.



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة غرداية
حاضنة أعمال جامعة غرداية



رقم: 294/ ح.أ.ج.غ/ 2026

شهادة توظيف مشروع مبتكر وفق القرار 008 المعدل والمتمم للقرار 1275

إنا الممضي أسفله، السيد : د/ طالب أحمد نور الدين

مسير حاضنة الأعمال: جامعة غرداية

المقر الاجتماعي / العنوان: المنطقة العلمية، ص ب 455، غرداية، 47000، الجزائر

بتاريخ: 2025/04/10

رقم علامة الحاضنة: 1004253146

طبيعة المشروع: مؤسسة ناشئة

أشهد أن الطالب(ة)/الطلبة التالية

الاسم	اللقب	الطور الدراسي	التخصص	الكلية
آية ندى	كلاسي	M2	هندسة كيميائية	كلية العلوم والتكنولوجيا
ماريا	ضيغاني	M2	هندسة كيميائية	كلية العلوم والتكنولوجيا

الاسم	اللقب	الرتبة	التخصص	الكلية
خالد	منصوري	استاذ محاضر	هندسة كيميائية	كلية العلوم والتكنولوجيا
اسماء	اولاد سليمان	استاذ مؤقت	هندسة كيميائية	كلية العلوم والتكنولوجيا

تم توظيفه على مستوى حاضنة أعمال جامعة غرداية - بمشروع تحت اسم:

Etude électrochimique des inhibiteurs organométalliques synthétisés pour la protection des aciers en milieu acide

خلال السنة الجامعية 2026/2025.

سلمت هذه الشهادة بطلب من المعني للإدلاء بها في حدود ما يسمح به القانون.

حرر في غرداية بتاريخ:

2026/04/13



مدير الحاضنة

مسؤول حاضنة الأعمال *

* طالب أحمد نور الدين *

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Faculté des sciences et
Technologie
Département génie Des
procédés



كلية العلوم والتكنولوجيا

قسم هندسة الطرائق

Université de Ghardaïa

Autorisation d'impression finale d'un mémoire de master

	Nom et prénom	Signature
Examineur 1	Aggoune Med Salah	
Examineur 2	MOULAI Kerroumia	
Encadrant	Khaled Mansouri	
Co-encadrant	Ouled Sliman Asma	

Soussigné M. M. : MOULAI Kerroumia

Président de jury des étudiant (e): KELLACI AYA NADA ; DIFANI MARIA

Filière: Génie des procédés. Spécialité : Génie chimique

Thème : Étude électrochimique de quelques inhibiteurs organométalliques
synthétisés pour lutter contre la corrosion

Autorise le (s) étudiant (s) mentionné (s) ci-dessus à imprimer et déposer leur (s) manuscrit final
au niveau du département.

Ghardaia le: 18 /07/202

Le chef de département

