

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ SALAH BOUBNIDER, CONSTANTINE 03
FACULTÉ DE GÉNIE DES PROCÉDÉS
DÉPARTEMENT DE GÉNIE DE L'ENVIRONNEMENT

N° d'ordre :... ..

Série :... ..

Mémoire

PRESENTÉ POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE MASTER
EN GÉNIE DES PROCÉDÉS
OPTION : GÉNIE DES PROCÉDÉS DE L'ENVIRONNEMENT

INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ACIER 41Cr4 EN MILIEU ACIDE

Présenté par :

Zenati Nessrin

Boussaa Aya

Boutina Fatima

Dirigé par :

Dr. Benlahreche Fatima zohra

MCA

Année universitaire

2022-2023

Session : juin

TABLE DES MATIERES

Introduction Générale	01
CHAPITRE I : CLASSIFICATION DES ACIERS	
I.1. DEFINITION DE L'ACIER	03
I.2. LES TYPES D'ACIERS	03
I.3. LES AVANTAGES DE L'ACIER	04
I.4. CLASSIFICATION DES ACIERS	04
I.4.1. Aciers de construction	04
<i>I.4.1.1. Aciers de construction d'usage général (aciers au carbone)</i>	05
<i>I.4.1.2. Aciers de construction ordinaire (aciers courants)</i>	05
<i>I.4.1.3. Aciers de construction de qualité</i>	06
I.4.2. Aciers de décolletage	06
I.4.3. Aciers d'amélioration	07
<i>I.4.3.1. Aciers alliés au chrome</i>	07
<i>I.4.3.2. Aciers alliés au chrome-manganèse</i>	07
<i>I.4.3.3. Aciers alliés au chrome-silicium-manganèse (chromansil)</i>	07
<i>I.4.3.4. Aciers alliés au chrome-nickel</i>	07
I.4.4. Aciers de cémentation	08
I.4.5. Aciers de nitruration	09
CHAPITRE II : CORROSION ET MODES DE PROTECTION	
II.1. INTRODUCTION	10
II.2. PHENOMENE DE CORROSION	10
II.2.1. Définition	10
II.2.2. Processus de corrosion	11
II.2.3. Différents formes de corrosion	13
<i>II.2.3.1. Corrosion uniforme</i>	13
<i>II.2.3.2. Corrosion galvanique</i>	13
<i>II.2.3.3. Corrosion par piqure</i>	14
<i>II.2.3.4. Corrosion caverneuse</i>	14
<i>II.2.3.5. Corrosion sélective</i>	15

<i>II.2.3.6. Corrosion sous contrainte</i>	15
II.2.4. Influence de divers facteurs de corrosion	16
<i>II.2.4.1. Effet De La Température</i>	16
<i>II.2.4.2. Effet De La Salinité</i>	17
<i>II.2.4.3. Effet De L'acidité</i>	17
<i>II.2.4.4. Influence Des Micro-Organismes</i>	17
II.2.5. Méthodes d'étude de la corrosion	17
<i>II.2.5.1. Méthode gravimétrique (ou mesure de perte de masse)</i>	17
<i>II.2.5.2. Mesure de perte d'épaisseur</i>	18
<i>II.2.5.3. Méthodes Electrochimiques</i>	18
II.3. PROTECTION DE LA CORROSION PAR INHIBITEUR	20
II.3.1. Introduction	20
II.3.2. Historique	20
II.3.3. Définition	21
II.3.4. Conditions d'utilisation	21
II.3.5. Fonctions et propriétés essentielles	22
II.3.6. Domaines d'utilisation	22
II.3.7. Classification des inhibiteurs	23
<i>II.3.7.1. Classification selon la réaction partielle</i>	23
<i>II.3.7.2. Classification selon le domaine d'application</i>	26
<i>II.3.7.3. Classification par mécanisme réactionnel</i>	28
II.3.7.4. Classification par composition chimique (nature de l'inhibiteur)	30
II.3.8. Etude de de certains inhibiteurs de corrosion	31
<i>II.3.8.1. Chlorure de zinc</i>	31
<i>II.3.8.2. Chromates</i>	32
<i>II.3.8.3. Phosphates</i>	32
<i>II.3.8.4. Mécanismes d'adsorption du complexe métal phosphates</i>	32
CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODE EXPERIMENTALES	
III.1. INTRODUCTION	35
III.2. MATERIAU ETUDIE	35
III.3. MILIEUX CORROSIFS	36

III.4. SOLUTIONS INHIBITRICES	37
III.5. TECHNIQUES D'ESSAIS	37
III.5.1. Méthode Gravimétrique	37
III.5.2. Microscopie optique	38
III.6. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE	39
III.6.1. Les isothermes d'adsorption	39
III.6.1.1. Isotherme de Langmuir	39
III.6.1.2. Isotherme de Temkin	39
III.6.1.3. Isotherme de Frumkin	40
III.6.1.4. Isotherme de Freundlich	40
III.6.2. Influence de la température sur l'inhibition de corrosion	40
III.6.3. Energie libre d'adsorption	41
III.6.4. L'enthalpie ΔH_a et l'entropie ΔS_a	41
III.7. EFFICACITE D'UN INHIBITEUR DE CORROSION	42
CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS	
IV.1. INTRODUCTION	44
IV.2. EFFET DE LA NATURE DE L'ACIDE SUR LA CORROSION DE L'ACIER	44
IV.3. EFFET DE LA CONCENTRATION DU MILIEU (H ₃ PO ₄)	45
IV.4. EFFET DU TEMPS D'IMMERSION	47
IV.5. EFFET DE LA TEMPERATURE	49
IV.6. EFFET DE LA CONCENTRATION DES INHIBITEURS TESTES SUR LA CORROSION DE L'ACIER 41Cr4 EN MILIEU H ₃ PO ₄ (1M)	50
IV.7. EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LA VITESSE DE CORROSION EN PRESENCE D'INHIBITEUR	51
IV.7.1. Détermination des énergies d'activation	53
IV.7.2. Isothermes d'adsorption	56
IV.7.3. Mécanisme d'adsorption	58
IV.7.4. Microscopie optique	60
Conclusion Générale	62
Références bibliographiques	64

LISTE DES FIGURES

FIGURE	N°
Figure I.1 : Aciers [5]	03
Figure II.1 : Principaux facteurs influençant la corrosion, liés au milieu, au matériau et à des conditions particulières	
Figure II.2 : Modèle simple décrivant la nature électrochimique de corrosion	11
Figure II.3 : Schéma de la corrosion uniforme	13
Figure II.4 : Schéma de la corrosion galvanique	14
Figure II.5 : Schéma de la corrosion par piqure	14
Figure II.6 : Schéma de la corrosion cavernueuse	15
Figure II.7 : Schéma de la corrosion sélective	15
Figure II.8 : Schéma de la corrosion sous contrainte	16
Figure II.9 : Effet de la température sur la corrosion	17
Figure II.10 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel [26]	19
Figure II.11 : Classement de l'inhibiteur de corrosion	24
Figure II.12 : Formation des couches barrières en milieu acide	25
Figure II.13 : (a) Contrôle cathodique de la corrosion, action d'un inhibiteur cathodique, (b) Contrôle anodique de la corrosion, action d'un inhibiteur anodique	26
Figure II.14 : Présence d'inhibiteur mixte	27
Figure II.16 : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique	28
Figure III.1 : Echantillon d'acier 41Cr4	36
Figure III.2 : Pied à coulisse	36
Figure III.3 : les échantillons immergés dans les milieux corrosifs	38
Figure IV.1 : Les échantillons d'acier immergés dans les solutions corrosives (HCl, H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄) 1 M pendant 24 heures	44
Figure IV.2 : La vitesse de corrosion dans les trois milieux agressifs (1 M)	45

Figure IV.3 : La vitesse de corrosion en fonction de concentration du milieu	46
Figure IV.4 : La variation de la vitesse de corrosion et la perte de masse de l'acier 41Cr4 en fonction de temps d'immersion dans une solution corrosive de H ₃ PO ₄ (1M)	48
Figure IV.5 : La variation de la vitesse de corrosion l'acier 41Cr4 en fonction de la température pour un temps d'immersion (3h) dans une solution corrosive de H ₃ PO ₄ (1M)	49
Figure IV.6 : Evolution des vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices de l'acier 41Cr4 en fonction des concentrations des différents inhibiteurs utilisés (ZnCl ₂ , Na ₂ HPO ₄ , mélange) dans la solution corrosive H ₃ PO ₄ (1M)	51
Figure IV.7 : Variation de la vitesse de corrosion dans H ₃ PO ₄ 1M sur la surface d'acier 41Cr4 sans et avec inhibiteur de la concentration optimale de mélange (ZnCl ₂ + Na ₂ HPO ₄) à différentes températures	53
Figure IV.8 : Courbe d'Arrhenius de la vitesse de corrosion de l'acier 41Cr4 dans acide H ₃ PO ₄ (1 M) en absence et en présence et d'inhibiteur mélange (ZnCl ₂ + Na ₂ HPO ₄) à la concentration optimale (600 ppm)	54
Figure IV.9 : Tracés d'Arrhenius de ln (V _{corr} /T) en fonction de (1/T) pour l'acier 41Cr4 dans acide H ₃ PO ₄ (1 M) en absence et en présence et d'inhibiteur mélange (ZnCl ₂ + Na ₂ HPO ₄) à la concentration optimale (600 ppm)	55
Figure IV.10 : Isotherme d'adsorption de de Langmuir, Frumkin, Temkin ou Freundlich de l'acier 41Cr4 dans H ₃ PO ₄ 1M en présence des trois inhibiteurs ZnCl ₂ , Na ₂ HPO ₄ et mélange (ZnCl ₂ + Na ₂ HPO ₄) à 25 °C	58
Figure. IV.11 : Surface de de l'acier 41Cr4 avant immersion dans H ₃ PO ₄ 1M sans inhibiteur	61
Figure. IV.12 : Surface de l'acier 41Cr4 après immersion dans H ₃ PO ₄ 1M sans inhibiteur	61
Figure IV.13 : Surface de l'acier 41Cr4 après immersion dans H ₃ PO ₄ 1M avec inhibiteur mixte (ZnCl ₂ +Na ₂ HPO ₄)	61

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	N°
Tableau I.1 : Les principales nuances des aciers d'amélioration et leurs caractéristiques	08
Tableau I.2 : Les principales nuances des aciers d'allies de cémentation et leurs applications	09
Tableau I.3 : Les principales nuances des aciers de nitruration et leurs applications	09
Tableau III.1 : Composition chimique de l'acier 41Cr4 (% massique)	36
Tableau IV.1 : Vitesse de corrosion de l'acier 41Cr4 calculée dans les trois milieux d'étude	45
Tableau IV.2 : La variation de la vitesse de corrosion en fonction de concentration de l'acide phosphorique H_3PO_4 et HCl	46
Tableau IV.3 : La variation de la vitesse de corrosion de l'acier 41Cr4 en fonction du temps d'immersion dans H_3PO_4 (1M)	47
Tableau IV.4 : Variation de la vitesse de corrosion de l'acier 41Cr4 en fonction de la température dans une solution corrosive de H_3PO_4 (1M) pendant 5 heures	49
Tableau IV.5 : Evolution des vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices en fonction des concentrations en inhibiteur	50
Tableau IV.6 : Paramètres de Corrosion pour l'acier 41Cr4 dans H_3PO_4 (1M) en absence et en présence de la concentration optimale d'inhibiteur à différentes températures	52
Tableau IV.7 : Les paramètres thermodynamique d'activation de l'acier 41Cr4 dans H_3PO_4 (1M) en absence et en présence l'inhibiteur ($ZnCl_2 + Na_2HPO_4$) à 600 ppm	55
Tableau IV.8 : Valeurs des coefficients de corrélation pour différents modèles d'isotherme d'adsorption obtenus pour les trois inhibiteurs testés $ZnCl_2$, Na_2HPO_4 et le mélange ($ZnCl_2 + Na_2HPO_4$) à 25 °C	58
Tableau IV.9 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption pour l'isotherme d'adsorption de Langmuir obtenus pour les trois inhibiteurs testés $ZnCl_2$, Na_2HPO_4 et le mélange ($ZnCl_2 + Na_2HPO_4$) à 25 °C	59

ABREVIATIONS ET SYMBOLES

pH	Potentiel Hydrogène
OX	oxydant
Red	Réduction
θ	Le taux de recouvrement
U_0	La mesure de corrosion en absence d'inhibiteur
U	La mesure de corrosion en présence d'inhibiteur
Y	Coefficient d'inhibition
Γ	le nombre de sites bloqués par l'espèce inhibitrice
γ_s	le nombre total de sites de surface disponibles (recouvrement à saturation)
Ni	représente le nombre des sites occupés par l'espèce adsorbée
N_0	le nombre total des sites par unité de surface % Pourcentage
C	Concentration (mol/l)
C_{inh}	Concentration d'inhibiteur
°C	Degrés Celsius
d	Densité
V_{ads}	Vitesse d'adsorption
K_{ads}	Constante d'adsorption
V_{des}	Vitesse de désorption
K	Constante de désorption
b	Coefficient d'adsorption
a	constante d'interaction entre particules adsorbées
m	Masse (g)
M	Masse molaire (g/mol)
Δm	Perte de masse (mg)
T	Température (C°)
R	Constante des gaz parfait (J/mol)
t	temps (h)
S	Surface (mm ²)
V_{corr}	Vitesse de corrosion
ΔG_{ads}^0	nergie libre d'adsorption
ΔS°	Enthalpie libre d'activation

ΔH°	Entropie d'activation
E%	Efficacité inhibitrice

Résumé

Ce travail est une étude de l'efficacité de trois inhibiteurs minéraux différents $ZnCl_2$, Na_2HPO_4 et $(ZnCl_2+Na_2HPO_4)$ avec différentes concentrations contre la corrosion de l'acier 41Cr4 en milieu H_3PO_4 1M, la technique de perte de masse et l'étude métallographique par microscopie optique ont été utilisées pour la caractérisation des échantillons.

L'influence de la concentration, du temps d'immersion et de la température a été examinée et le mode d'adsorption de ces inhibiteurs sur la surface du métal a été mis en évidence en lui assignant l'isotherme appropriée et en déterminant les grandeurs thermodynamiques correspondantes.

La combinaison des deux inhibiteurs $(ZnCl_2+Na_2HPO_4)$ s'est avérée plus efficace au niveau d'une concentration optimale de 600 ppm que les inhibiteurs $ZnCl_2$ et Na_2HPO_4 . Cette inhibition est due à la formation d'un film inhibiteur protégeant ainsi la surface de l'acier face aux agressions du milieu corrosif.

abstract

This work is a study of the effectiveness of three different mineral inhibitors $ZnCl_2$, Na_2HPO_4 and ($ZnCl_2+Na_2HPO_4$) with different concentrations against the corrosion of 41Cr4 steel in H_3PO_4 1M medium, the mass loss technique and the metallographic study by optical microscopy were used for the characterization of the samples.

The influence of the concentration, the immersion time and the temperature was examined and the mode of adsorption of these inhibitors on the surface of the metal was highlighted by assigning it the appropriate isotherm and determining the quantities corresponding thermodynamics.

The combination of the two inhibitors ($ZnCl_2+Na_2HPO_4$) was found to be more effective at an optimal concentration of 600 ppm than the $ZnCl_2$ and Na_2HPO_4 inhibitors. This inhibition is due to the formation of an inhibiting film, thus protecting the surface of the steel against attacks from the corrosive environment.

ملخص

هذا العمل عبارة عن دراسة لفعالية ثلاث مثبطات معدنية مختلفة $ZnCl_2$ و Na_2HPO_4 و ($ZnCl_2 + Na_2HPO_4$) بتركيزات مختلفة ضد تآكل الصلب Cr441 في وسط H_3PO_4 1 M، واستخدمت تقنية فقدان الكتلة ودراسة المعادن بواسطة المجهر الضوئي. توصيف العينات.

تم فحص تأثير التركيز ووقت الغمر ودرجة الحرارة وتم إبراز طريقة امتزاز هذه المثبطات على سطح المعدن من خلال تخصيص متساوي الحرارة المناسب وتحديد الكميات المقابلة للديناميكا الحرارية.

تم العثور على مزيج من المثبتين ($ZnCl_2 + Na_2HPO_4$) ليكون أكثر فعالية عند التركيز الأمثل من 600 جزء في المليون من مثبطات $ZnCl_2$ و Na_2HPO_4 . يرجع هذا التثبيط إلى تكوين طبقة مانعة ، وبالتالي حماية سطح الفولاذ من الهجمات من البيئة المسببة للتآكل.