

N° d'ordre : 37/2011-M/CH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI
BOUMEDIENE (U.S.T.H.B)
FACULTE DE CHIMIE**



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de Magister

En : CHIMIE

Spécialité : Chimie et Physique des Matériaux Inorganiques

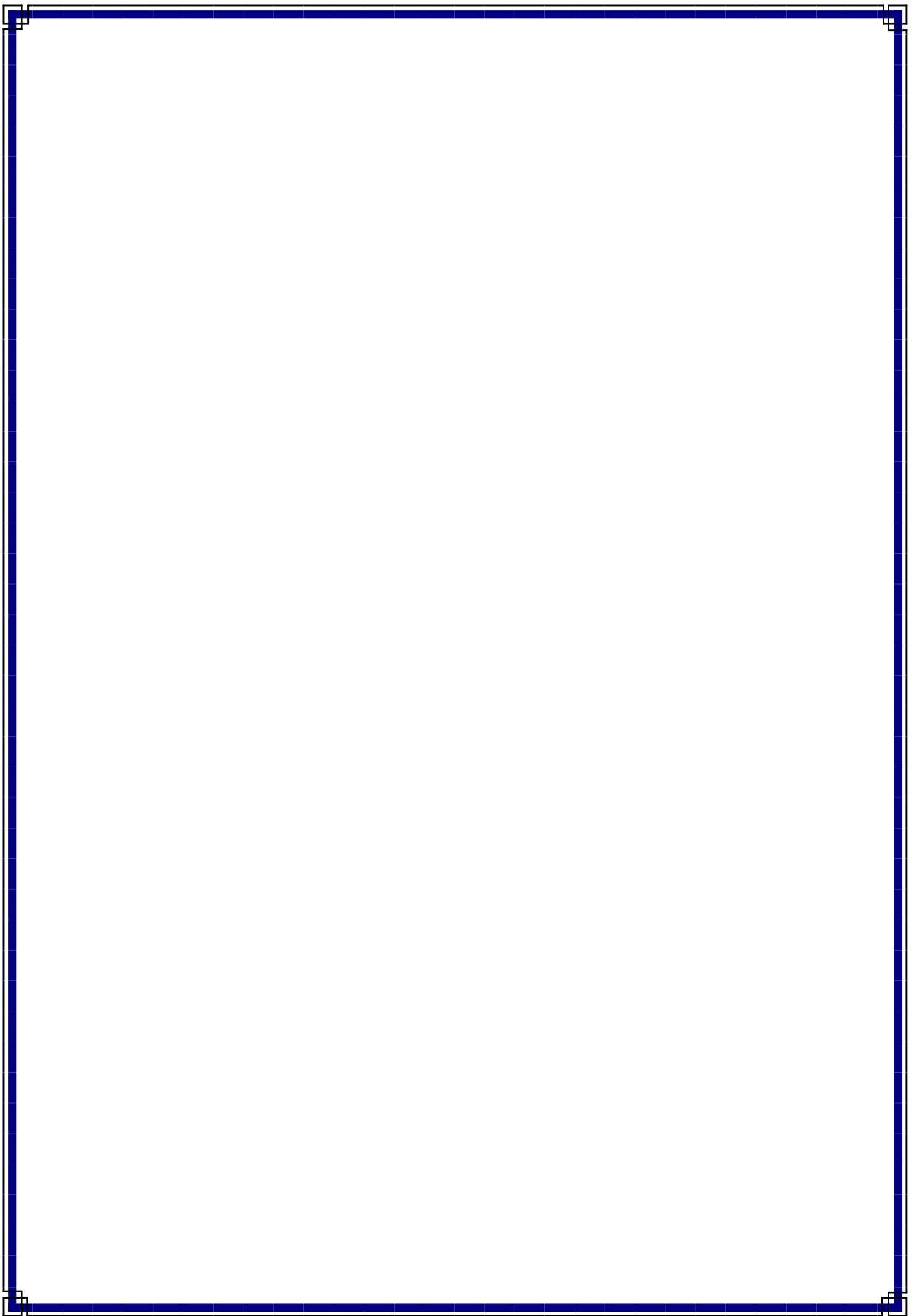
Par : M^r IDIR Brahim

Thème :

***Protection d'une fonte de synthèse
(Fe-Ti-C) contre la corrosion dans
divers milieux acides inorganiques***

Soutenu publiquement, le 14/07/2011, devant le jury composé de :

<i>M^{me}. K. ABDMEZIEM</i>	<i>Professeur/ USTHB</i>	<i>Présidente</i>
<i>M^{me}. F.KELLOU</i>	<i>MCA / USTHB</i>	<i>Directrice de mémoire</i>
<i>M^r. D. AKRETCHÉ</i>	<i>Professeur/ USTHB</i>	<i>Examineur</i>
<i>M^r. M.BOUNOUGHAZ</i>	<i>MCA/ U.M.B.B</i>	<i>Examineur</i>



Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Electrochimie-Corrosion, Métallurgie et de Chimie Minérale de la Faculté de Chimie / USTHB, dirigé par Mme le professeur Z. Kerkouche à qui j'adresse mes plus vifs remerciements.

Dans un premier temps, je tiens à remercier sincèrement Madame F.Kellou, maitre de conférences à l'U.S.T.H.B, Directrice de mes travaux de recherches, pour toutes les connaissances qu'elle m'a transmises dans le domaine de l'électrochimie- corrosion. Je tiens également à la remercier pour l'autonomie qu'elle m'a accordé, sa grande disponibilité, la confiance et la sympathie qu'elle m'a témoignées au cours de ce temps.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Madame K .Abdemeziem Professeur à l'U.S.T.H.B pour avoir accepté de présider mon jury de mémoire. J'en suis tout particulièrement honoré et je la remercie sincèrement.

J'adresse toute ma reconnaissance à Monsieur D. Akretche, Professeur à l'U.S.T.H.B, membre de ce jury, qui a accepté de juger ce mémoire.

Je tiens à témoigner ma profonde reconnaissance à Monsieur M. Bounoughaz, Maître de Conférences à l'Université de Boumerdes, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens à remercier profondément l'ensemble des membres de l'équipe métallurgie, pour leur grande amabilité et leur assistance pour la réalisation des micrographies optiques.

Mes plus vifs remerciements vont également à mes collègues de l'équipe de chimie minérale.

Enfin, je pense très fort à ceux qui ont partagé mon quotidien, tous les membres de l'équipe d'électrochimie-corrosion, qui m'ont toujours soutenu, encouragé et qui m'ont fait découvrir tellement de choses; merci pour tout ça.

Il y a encore de nombreuses personnes que je voudrais remercier spécialement, pour tous les bons moments que nous avons passé ensemble durant ces années à l'USTHB.

à la mémoire de mon père

à toute ma famille

Liste des illustrations

LISTE DES ILLUSTRATIONS

TABLEAUX

Chapitre III

Tableau 1. Paramètres électrochimiques déduits de la méthode de Tafel, pour l'alliage dans différentes solutions acides 0.01N à 20°C.

Tableau 2. Paramètres électrochimiques déduits de la méthode de résistance de polarisation linéaire, pour l'alliage dans différentes solutions acides 0.01N à 20°C.

Tableau 3. Paramètres électrochimiques déduits de la méthode de Tafel pour la fonte dans H₂SO₄, HNO₃, et H₃PO₄ 0.01N à différentes températures.

Tableau 4. Paramètres électrochimiques déduits de méthode de résistance de polarisation linéaire, pour l'alliage dans HNO₃, H₂SO₄ et H₃PO₄ à différentes températures

Tableau 5. Paramètres électrochimiques déduits de la méthode de Tafel, dans divers milieux acides en présence et en l'absence d'aniline à différentes concentrations à 20°C.

Tableau 6. Paramètres électrochimiques déduits de la méthode de polarisation linéaire pour Fe-2Ti-10C dans HNO₃, H₂SO₄ et H₃PO₄ 0.01N à 20°C, en l'absence et en présence des différentes concentrations en aniline.

Tableau 7. Effet de la température sur les paramètres électrochimiques de Tafel, dans divers milieux acides en présence d'aniline à sa concentration optimale.

Tableau 8. Les énergies d'activation de dissolution de l'alliage en différentes solution acide en absence et en présence d'aniline à 10⁻²M.

Tableau 9. Paramètres électrochimiques déduits de la méthode de polarisation linéaire pour Fe-2Ti-10C dans HNO₃, H₂SO₄ et H₃PO₄ 0.01N, la concentration optimale d'aniline à différentes températures.

Tableau 10. Effet des ions molybdates sur les paramètres électrochimiques déduits de la méthode de Tafel pour l'alliage Fe-2Ti-10C dans HNO₃ et H₂SO₄ 0.01N à 20°C.

Tableau 11. Effet de la concentration des molybdates sur les paramètres électrocinétiques déduits de la technique de résistance de polarisation linéaire, de Fe-2Ti-10C, dans HNO₃ et H₂SO₄ 0.01N à 20°C.

Tableau 12. Effet des ions molybdates sur les paramètres électrochimiques du Fe-2Ti-10C dans H₃PO₄ 0.01N à 20°C.

Tableau 13. Effet de la concentration des molybdates sur les paramètres électrochimiques déduits de la méthode de Stern et Geary, pour l'alliage immergé dans H₃PO₄ 0.01N, à 20°C.

Tableau 14. Paramètres électrochimiques déduits de la méthode de Tafel, dans divers milieux acides en présence des inhibiteurs à 20°C

FIGURES

Chapitre I

Figure 1. Diagramme binaire fer-carbone [14].

Figure 2. Diagramme potentiel-pH du fer dans H_2O ($T = 25^\circ C$) [23].

Chapitre II

Figure 1. Représentation du microscope optique.

Figure 2. Schéma du dispositif électrochimique utilisé.

Figure 3. Principe du montage à trois électrodes.

Figure 4. (a) cellule de mesure, (b) électrode de référence, (c) contre électrode en platine.

Figure 5. Micrographie optique de l'alliage Fe-2Ti-10C après attaque au Nital,
a) agrandissement de 100, b) agrandissement de 200.

Figure 6. Schéma de l'électrode de travail

Figure 7. Courbe de polarisation et droites de Tafel d'un système mixte métal/solution.

Figure 8. Exemple de courbe de polarisation d'une électrode métallique pour estimer la résistance de polarisation linéaire

Chapitre III

PARTIE A

Figure 1. a) Evolution du potentiel libre en fonction du temps b) Courbes de polarisation potentiodynamique de l'alliage Fe-2Ti-10C en milieu acide sulfurique, nitrique et phosphorique 0.01N à $20^\circ C$.

Figure 2. Courbes de résistance de polarisation linéaire de l'alliage Fe-2Ti-10C en milieux acides sulfurique, nitrique et phosphorique 0.01N à $20^\circ C$.

Figure 3. Micrographie de l'alliage Fe-2Ti-10C après polissage (X200)

Figure 4. Micrographies de l'alliage Fe-2Ti-10C après attaque (X 200), dans a) HNO_3
b) H_2SO_4 c) H_3PO_4

Figure 5. Effet de température sur les courbes de polarisation de l'alliage Fe-2Ti-10C dans les solutions 0.01N d'acides nitrique, sulfurique et phosphorique.

Figure 6. Courbes d'Arrhenius pour l'alliage Fe-2Ti-10C dans HNO_3 , H_2SO_4 et H_3PO_4 0.01N.

Figure 7. Effet de température sur les courbes de polarisation linéaire de Fe-2Ti-10C dans HNO_3 , H_2SO_4 et H_3PO_4 0.01N.

Figure 8. Effet de température sur les densités de courant de corrosion dans les trois milieux acides considérés par les deux méthodes.

PARTIE B

Figure 9. Structure moléculaire de l'aniline.

Figure 10. Courbes de polarisation potentiodynamique de l'alliage Fe-2Ti-10C dans HNO_3 , H_2SO_4 et H_3PO_4 0.01 N sans et avec addition d'aniline à différentes concentrations à 20°C.

Figure 11. Evolution de l'efficacité inhibitrice de l'aniline en fonction de la concentration.

Figure 12. Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'alliage Fe-2Ti-10C dans HNO_3 , H_2SO_4 et H_3PO_4 0.01N en présence d'aniline à 20 °C.

Figure 13. Effet de température sur les courbes de polarisations potentiodynamiques de Fe-2Ti-10C dans HNO_3 , H_2SO_4 et H_3PO_4 0.01N à la concentration optimale

Figure 14. Courbes d'Arrhenius pour l'alliage Fe-2Ti-10C dans a) HNO_3 b) H_2SO_4 c) H_3PO_4 0.01N, sans et avec l'aniline en utilisant i_{corr} obtenues par la méthode de Tafel.

Figure 15. Effet de température sur les courbes de polarisation linéaire à la concentration optimale d'aniline, dans divers milieux acides.

Figure 16. Evolution de i_{corr} en fonction de la température, de l'alliage Fe-2Ti-10C dans les trois milieux acides, en l'absence et en présence d'aniline.

Figure 17. Représentation schématique du mode d'adsorption de l'aniline en orientation parallèle.

Figure 18. Micrographies optiques de la surface de la fonte après sa polarisation dans les trois milieux acides en présence d'aniline.

Figure 19. Effet des ajouts de MoO_4^{2-} sur les courbes de polarisation globale du Fe-2Ti-10C dans HNO_3 et H_2SO_4 0.01N à 20°C

Figure 20. Effet des molybdates sur les courbes de polarisation linéaire de Fe-2Ti-10C, dans HNO_3 et H_2SO_4 0.01N à 20°C.

Figure 21. Microstructure de la fonte après sa polarisation en présence des molybdates à leur concentration optimale

Figure 22. Effet des ajouts de MoO_4^{2-} sur les courbes de polarisation globale du Fe-2Ti-10C dans H_3PO_4 0.01N à 20°C.

Figure 23. Isotherme d'adsorption de Langmuir de la fonte dans H_3PO_4 en présence des molybdates à 20°C.

Figure 24. Effet des molybdates sur les courbes de polarisation linéaire.

Figure 25. Micrographies optiques de Fe-2Ti-10C dans a) H_3PO_4 , b) $\text{H}_3\text{PO}_4 + 2.5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ des molybdates (X200).

PARTIE C

Figure 26. Courbes de polarisation potentiodynamique de l'alliage Fe-2Ti-10C dans HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 0.01 N sans et avec addition des inhibiteurs à 20°C.

Figure 27. Micrographies optiques de Fe-2Ti-10C en présence du mélange inhibiteur dans a) H_3PO_4 , b) HNO_3 c) H_2SO_4 (X200).

Sommaire

Sommaire

Introduction générale.....	1
Références.....	3
Chapitre I : Aspects bibliographiques.....	4
Introduction.....	4
I- Quelques notions de métallurgie.....	5
I-1 Diagramme d'équilibre des phases du système Fe-C.....	5
I-2 Phases en présence dans les aciers et les fontes.....	6
I-3 Les métaux d'addition.....	6
II- Généralités sur la corrosion électrochimique.....	7
II-1 Aspect électrochimique de la corrosion.....	8
II-2 Thermodynamique électrochimique : diagramme de Pourbaix du fer.....	8
II-3 Condition nécessaire pour qu'un métal se corrode.....	9
II-4 Forme de dissolution des métaux et alliages en milieu acide	10
II-5 Approche cinétique.....	11
II-5-1 Cinétique électrochimique d'un système mixte.....	11
II-5-2 Relation courant-tension.....	12
II-5-3 Droites de Tafel.....	13
II-5-4 Relation de Stern et Geary.....	14
II-5-5 Loi de faraday : étude quantitative de la cinétique de la corrosion.....	15
III-Protection contre la corrosion.....	15
III-1 Applications des revêtements.....	15
III-2 Action sur le matériau	16
III-3 Utilisation d'inhibiteurs de corrosion	16
III-3-1 Définition	16
III-3-2 Propriétés.....	16
III-3-3 Classement des inhibiteurs	16
III-3-4 Inhibition en milieu acide.....	18
III-3-4-1 Type d'adsorption.....	19
• Adsorption physique.....	19

•La chimisorption.....	20
•La liaison hydrogène.....	20
III-3-4-2 Structure moléculaire des inhibiteurs.....	20
III-3-4-3 Influence de la densité électronique.....	21
III-3-4-4 Efficacité inhibitrice.....	21
III-3-4-5 Effet de synergie des inhibiteurs.....	21
III-3-4-6 Isotherme d'adsorption.....	22
•Isotherme de Langmuir.....	22
•L'isotherme de Frumkin.....	23
•Isotherme de Temkin.....	23
III-3-4-7 Effet de température.....	24
III-3-4-8 Revue bibliographique sur les inhibiteurs de corrosion des matériaux ferreux en milieu acide.....	24
Références.....	29

Chapitre II : techniques expérimentales.....36

I-1 Observation de l'état de surface.....	36
I-1-1 Microscope optique.....	36
II-1 Chaînes électrochimiques de mesure.....	37
II-2 Montage à trois électrodes.....	37
II-3 Cellule de mesure.....	38
II-3-1 Electrode de référence.....	38
II-3-2 Electrode auxiliaire.....	38
II-3-3 Electrode de travail.....	39
II-3-3-1 Composition.....	39
II-3-3-2 Mise en forme de l'électrode de travail.....	40
II-3-3-3 Préparation de l'état de surface de l'échantillon.....	40
II-4 Les électrolytes.....	41
II-5 Protocole des mesures électrochimiques.....	41
II-5-1 Potentiel à circuit ouvert.....	41
II-5-2 Méthode des droites de Tafel.....	42

II-5-3 Résistance de polarisation linéaire (dite Stern et Geary).....	43
Références.....	44
Chapitre III : Résultats et interprétations.....	45

Partie A

I-A Comportement électrochimique d'une fonte de synthèse Fe-2Ti-10C en milieu acide nitrique, sulfurique et phosphorique à 0.01N et à 20°C.....	45
I-A-1 Suivi du potentiel libre et courbes de polarisation potentiodynamique.....	45
• Réactions mises en jeu lors des processus cathodique et anodique.....	47
• Paramètres électrochimiques déduits de la méthode de Tafel.....	49
I-A-2 Résistance de polarisation linéaire.....	49
I-A-3 Observation de la surface.....	51
II-A Effet de la température sur la tenue à la corrosion de l'alliage Fe-2Ti- 10C dans les différents milieux acides à la concentration de 0.01N.....	52
II-A-1 Courbes de polarisation potentiodynamique.....	53
• Energie d'activation.....	55
I-A-2 Résistance de polarisation linéaire.....	56

Partie B

I-B- Inhibition de la corrosion de l'alliage Fe-2Ti-10C par l'aniline dans les différents milieux acides.....	59
I-B-1 Influence de la concentration de l'aniline à 20°C.....	59
I-B-1-1 Courbes de polarisation potentiodynamique.....	59
• Isotherme d'adsorption	62
I-B-1-2 Resistance de polarisation linéaire.....	64
II-B- Influence de la température sur l'efficacité inhibitrice de l'aniline.....	66
II-B-1 Courbes de polarisation potentiodynamique.....	66
II-B-1-1 Energie d'activation (loi d'Arrhenius).....	68

II-B-2	Resistance de polarisation linéaire.....	70
II-B-3	Mécanisme d'inhibition de l'aniline.....	72
II-B-4	Examen de l'état de surface par microscopie optique.....	73
III-B-	Action des ions molybdates sur la corrosion de l'alliage Fe-2Ti-10C dans différents milieux acides.....	75
III-B-1	Effet de la concentration des ions MoO_4^{2-} à 20°C.....	75
III-B-1-1	Milieux acide nitrique et sulfurique.....	75
	• Courbes de polarisation potentiodynamique.....	75
	• Resistance de polarisation linéaire.....	76
III-B-1-2	Micrographies optiques de la surface de la fonte.....	77
III-B-1-3	Milieu acide phosphorique.....	78
III-B-1-3-1	courbes de polarisation potentiodynamique.....	78
	• Mécanisme d'inhibition des ions molybdates.....	80
	• Isotherme d'adsorption.....	81
III-B-1-3-2	Resistance de polarisation linéaire.....	82
III-B-1-4	Observation de la surface.....	83

Partie C

C-	Effet de synergie du couple d'inhibiteurs aniline et ion molybdate.....	84
C-1	Effet de synergie sur les courbes de polarisation potentiodynamique.....	84
C-2	Paramètre de synergie S_0	86
C-3	Observation de la surface.....	87
	Références.....	89
	Conclusion générale.....	93

Introduction générale

Introduction générale

L'utilisation des solutions acides est largement répandue dans le monde de l'industrie, les principaux domaines d'application étant le décapage ou le nettoyage à l'acide des matériaux métalliques [1], la stimulation des puits de pétrole, l'élimination des dépôts localisés (la rouille, dépôts bactériens ...)[2,3], d'autres-part les solutions acides trouvent un énorme usage dans de nombreux procédés industriels. Cependant, ces solutions constituent des milieux agressifs vis-à-vis des métaux et alliages. En outre la corrosion acide est considérée parmi les plus nocives, puisqu'elle ronge l'ensemble de la surface exposée à la même vitesse, de ce fait, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion s'avère indispensable pour limiter l'attaque des matériaux métalliques.

En matière de protection, les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière d'inhibition de la corrosion métallique. Ils présentent l'avantage d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, le contrôle de la corrosion est alors facile à mettre en œuvre et de plus il est peu onéreux [4,5]. L'emploi des inhibiteurs est une des méthodes les plus utilisées pour protéger les métaux contre la corrosion [6]. Le principe de cette méthode consiste en l'ajout en faibles quantités, au milieu corrosif, d'un composé chimique susceptible de freiner ou de réduire la vitesse de corrosion des matériaux.

Les acides inorganiques les plus commercialisés, soit pour des solutions de décapage, ou autres procédés spécifiques industriels, sont les acides chlorhydrique, sulfurique, nitrique et phosphorique, constituant ainsi l'outil indispensable à cette fin.

Etant donnée la quasi-absence d'études dans la littérature, relatives à la protection des fontes en solution acide, nous nous sommes proposés de considérer l'action des acides nitrique, sulfurique, et phosphorique sur une fonte de synthèse Fe-2Ti-10C (atome%) sans et avec ajout d'inhibiteurs de corrosion, en milieu naturellement aéré, à différentes températures.

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique, qui s'articule autour de deux grands points. Le premier recense les principes de base de la corrosion électrochimique, mettant en évidence l'aspect thermodynamique et l'approche

cinétique de la corrosion aqueuse. Le second décrit les principales méthodes de protection contre la corrosion soulignant ainsi l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion.

Le second chapitre présente les conditions expérimentales de la présente étude ainsi que les techniques électrochimiques mises en œuvre.

Les résultats expérimentaux sont regroupés dans le chapitre trois. Ce chapitre est scindé en trois parties. Dans la première partie (A) nous avons examiné le comportement en corrosion d'un alliage Fe-2Ti-10C, en solutions 0.01 normale des acides nitrique, sulfurique, phosphorique naturellement aérés, dans la gamme de températures [20°-60°C].

L'étude de l'action de deux inhibiteurs l'un organique et l'autre minéral (l'aniline et les molybdates de sodium) est abordée dans la partie B. Il s'agit alors, d'une part d'identifier le type et le mode d'action de l'aniline et des ions molybdates sur l'inhibition de la corrosion de l'alliage considéré dans les milieux acides nitrique, sulfurique et phosphorique, et d'autre part d'étudier l'influence de la température sur l'efficacité inhibitrice de l'aniline dans les trois milieux acides étudiés.

La dernière partie (C) de ce chapitre est consacrée à l'effet de synergie par couplage des deux inhibiteurs. L'association de deux modes d'action est supposée augmenter l'efficacité inhibitrice par rapport à celle obtenue avec les composés pris séparément. L'idée principale a été de coupler un inhibiteur organique (l'aniline) dont le mode d'action résulte principalement de son adsorption sur la surface du métal, formant ainsi une barrière protectrice entre l'agent agressif et la surface du substrat métallique [7-10], à un inhibiteur inorganique (l'ion molybdate), qui fait intervenir ses propriétés passivantes [11].

Les principaux résultats obtenus lors de cette étude, sont exposés dans la conclusion générale.

Références

- [1] L.L.Shreir, R.A.Jarman, G.T.Burstein, Corrosion vol 1, Metal/Environment Reactions, 3rd ed., Butterworth Heinemann, London, 2000, p. 3.101
- [2] Hui-Long Wang, Hong-Bo Fan, Jia-Shen Zheng, Materials Chemistry and Physics 77(2002) 655–661
- [3] S.A. Abd El-Maksoud, A.S. Fouda, Materials Chemistry and Physics 93 (2005) 84–90
- [4] C. C. Nathan, Corrosion Inhibitors, NACE, Houston, Texas, USA 1973, pp. 7– 22
- [5] S. Rengamani, S. Murlidharan, M.A. Kulamdainathan, and S.V. Iyer, J. Appl. Electrochem, 24(1994), pp. 355–360
- [6] N. Hackerman, Langmuir 3 (1987) 922
- [7] J. Cruz, R. Martínez, J. Genesca, E. García-Ochoa, Electroanalytical Chemistry 566 (2004) 111–121
- [8] M. Abdallah, E.A. Helal, A.S. Fouda, Corrosion Science 48 (2006) 1639–1654
- [9] S. Ghareba, S. Omanovic, Corrosion Science 52 (2010) 2104–2113
- [10] G.E. Badr, Corrosion Science 51 (2009) 2529–2536
- [11] W. Badawy, F. Al-Kharafi et A. El-Azab. Corrosion Science, 41(4), 709–727, 1999

Chapitre I
Aspects bibliographiques

Chapitre I

Aspects bibliographiques

Introduction

Les alliages base fer sont les matériaux qui sont les plus sollicités par le monde de l'industrie. En effet, l'utilisation des aciers et des fontes est très répandue, notamment pour la fabrication de pièces (divers outils, pièces moulées pour chaudières, cuves destinées à contenir des produits corrosifs etc.), du fait de leurs performances mécaniques et de leur bonne résistance à la corrosion.

Il faut savoir que les alliages industriels comportent des additions métalliques (Ti, Mn, Nb, V etc.), et ce dans le but d'en améliorer leurs diverses propriétés.

L'acier et la fonte sont des alliages fer-carbone : si leur teneur en carbone est inférieure à 1.7 % (atm%) ils sont alors classés dans la catégorie des aciers, en revanche ceux dont la composition excède cette valeur sont appelés fontes [1,2]. Le diagramme d'équilibre des phases, du système fer-carbone, peut servir de référence afin de connaître les différentes phases en présence dans un alliage donné [1].

Le titane est un élément qui possède une remarquable résistance à la corrosion dans les milieux les plus agressifs [3,4], cette caractéristique est inhérente à la formation spontanée d'un film d'oxyde très adhérent de TiO_2 [5-7]. Cela fait de lui un élément d'additions privilégiées, pour améliorer les performances d'un matériau métallique donné.

Les matériaux ferreux utilisés dans le monde de l'industrie, sont souvent soumis à un décapage chimique, au moyen d'acides inorganiques tels que l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique et l'acide sulfurique, afin de débarrasser leur surface des produits indésirables, formés lors de leur synthèse ou de leur exposition à la pollution industrielle [8,9].

Dans le but d'éviter ou de réduire l'altération de la surface active des aciers et des fontes exposés aux bains de décapage, on y ajoute des inhibiteurs de corrosion [10-13].

I- Quelques notions de métallurgie

Il est primordial d'exposer un bref aperçu de quelques notions de métallurgie, afin de faciliter l'assimilation des aspects microstructuraux, relatifs à l'état de surface de la fonte faisant l'objet de notre étude.

I-1 Diagramme d'équilibre des phases du système Fe-C

Les fontes sont classées selon leur mode d'élaboration et de ce fait selon leurs microstructures. En effet, on obtient des fontes dites « blanches » lorsque la vitesse de refroidissement est suffisamment grande, la température de coulée étant assez basse pour empêcher la décomposition de la cémentite (Fe_3C) en ses éléments constitutifs (figure 1). Par ailleurs, si la vitesse de refroidissement est lente avec une température de coulée élevée, la fonte présente alors du graphite elle est dite « grise » [1].

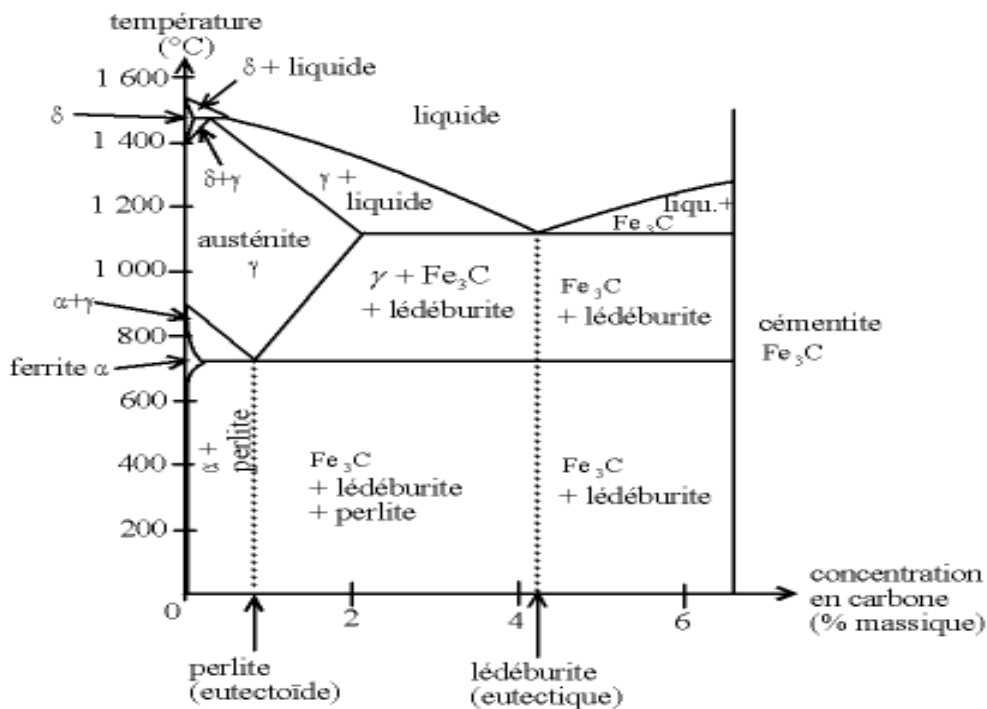


Figure 1 Diagramme binaire fer-carbone [14].

I-2 Phases en présence dans les aciers et les fontes

a) Ferrite α

C'est la variété α du fer dont la solubilité maximum en carbone est de 0.05 %. Elle est définie comme étant une solution solide d'insertion de quelques atomes de carbone dans le fer α (sous forme cubique centré).

b) Cémentite

Cette phase est en fait un carbure de fer qui résulte de la combinaison de fer et de carbone, dont la formule chimique est Fe_3C (contenant 6.67 % en poids de carbone).

c) Perlite

Elle est constituée de ferrite et de cémentite à 0.85 % en poids de carbone, elle peut se présenter sous deux formes : lamellaire ou globulaire (ou coalescée). Sous sa forme globulaire, elle se présente sous forme d'une matrice ferritique, dans laquelle sont enchâssées des particules de cémentite. Alors que sous sa forme lamellaire, elle apparaît comme un feuilletage de lamelles de ferrite α et de cémentite disposées alternativement.

L'espacement des lamelles influe aussi bien sur les caractéristiques mécaniques que sur la résistance à la corrosion de la phase perlitique [15].

I-3 Les métaux d'addition

L'ajout d'éléments métalliques améliore remarquablement les propriétés physico-chimiques des aciers et des fontes, à condition de choisir les bonnes proportions et les conditions adéquates.

Le titane, le vanadium, le molybdène, le niobium, le zirconium etc... constituent d'excellents éléments d'addition. En effet, ils présentent une grande aptitude à s'allier au carbone contenu dans les aciers et les fontes, conduisant ainsi à la formation de carbures de métaux très stables. Les propriétés inhérentes à ces phases, améliorent considérablement les qualités globales des matériaux, devant résister à de

sévères conditions d'utilisation (résistance à la corrosion, l'usure à chaud, déformations etc.).

Dans ce contexte, le titane constitue un élément d'alliage essentiel pour les aciers inoxydables du type 18-8 (18% Cr et 8% Ni), dès lors qu'il permet de fixer le carbone et d'éviter la précipitation des carbures de chrome, lesquels sont à l'origine de la corrosion intergranulaire. Les carbures de titane ainsi formés sont stables, fins et dispersés dans la matrice [16-18].

II- Généralités sur la corrosion électrochimique

La corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement, cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible, elle détruit le matériau ou réduit ses différentes propriétés. Elle correspond à une réaction interfaciale irréversible du matériau avec son milieu environnant [19].

Nous pouvons également définir la corrosion métallique, comme étant le phénomène suivant lequel les métaux et alliages ont tendance, sous l'action des réactifs chimiques ou d'agents atmosphériques, à retourner vers leur état originel d'oxydes, de sulfures, de carbonates, qui sont les plus stables dans le milieu naturel [20]. La corrosion d'un métal ou d'un alliage peut se développer selon différents processus qui caractérisent chacun un type de corrosion :

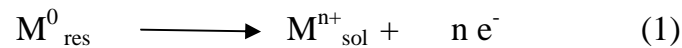
- corrosion chimique
- corrosion électrochimique
- corrosion bactérienne.

La corrosion des matériaux métalliques peut se présenter sous différentes formes : généralisée, localisée, intergranulaire, par fissuration etc.

Parfois la corrosion est un phénomène bienvenu, voire souhaité, elle élimine un grand nombre d'objets abandonnés dans la nature [21]. Certain procédés industriels font également appel à la corrosion, on peut citer à titre d'exemple, l'anodisation de l'aluminium qui est une oxydation du métal qui permet de former un film d'oxyde décoratif qui protège de la corrosion atmosphérique.

II-1 Aspect électrochimique de la corrosion

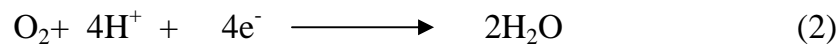
La corrosion des métaux dans les environnements aqueux est un processus, dont la réaction de base est une oxydation électrochimique, qui se produit à une interface métal/solution. Ce processus de dissolution du métal se traduit par la production de cations métalliques accompagnée de l'établissement d'un courant électrique. La réaction d'oxydation représente la transformation d'atomes métalliques en ses cations avec le départ d'un ou plusieurs électrons de la surface du métal:



Où : M_{res}^0 représente l'atome du métal dans le réseau cristallin

et M^{n+} le cation hydraté.

Il est important de signaler que cette réaction ne peut se produire, que si le milieu environnant contient un accepteur d'électrons. Ainsi, le phénomène de corrosion électrochimique implique toujours deux processus simultanés à la surface du métal à savoir, une réaction d'oxydation (anodique) et une réaction de réduction (cathodique) entre lesquelles il y a transfert d'électrons et conséquemment passage de courant électrique. En milieu acide et en présence d'oxygène dissous, la réaction de réduction qui correspond au gain d'électrons laissés par le métal lors de sa mise en solution et qui est la plus susceptible de se produire est la réduction du proton H^+ [22].



II-2 Thermodynamique électrochimique : diagramme de Pourbaix du fer

La corrosion obéit aux principes de la thermodynamique et de la cinétique électrochimique. Alors que la première citée prévoit la possibilité d'avoir ou non une réaction de corrosion, la seconde quant à elle, permet d'évaluer les vitesses des deux réactions élémentaires (oxydation-réduction) et par conséquent la vitesse globale de la corrosion (dans le cas de la corrosion uniforme).

Pourbaix [23] a montré à partir des données thermodynamiques, que le comportement d'un métal dans un système simplifié tel que l'eau à 25°C peut être

prévu à l'aide du tracé des diagrammes potentiel-pH. Dans le cas du fer, le diagramme E-pH fait apparaître trois domaines (figure 2).

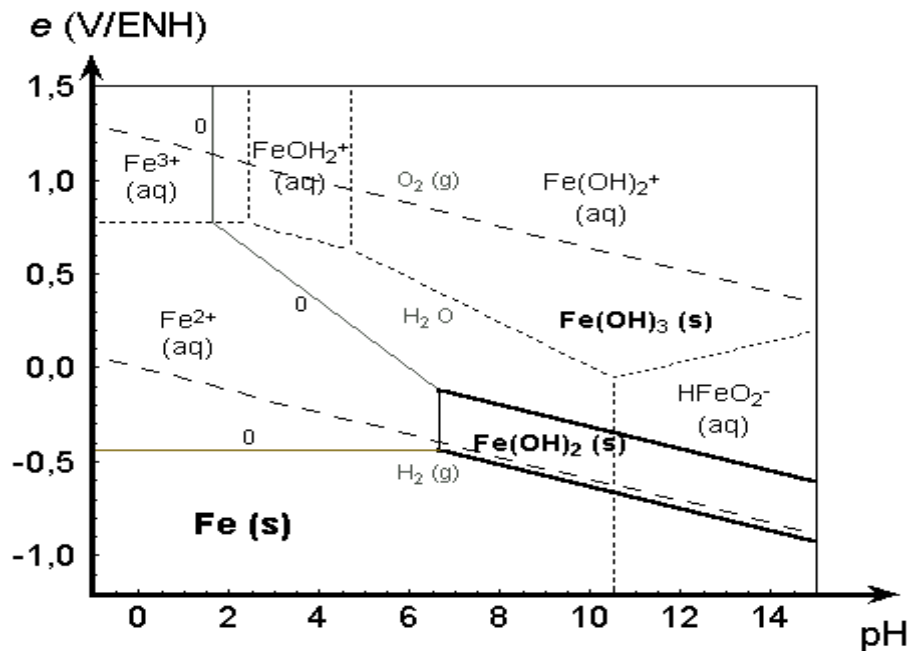


Figure 2 Diagramme potentiel-pH du fer dans H_2O ($T = 25^\circ C$) [23].

- domaine d'immunité : c'est la zone où le métal ne réagit pas c'est le domaine de stabilité thermodynamique du fer,
- corrosion du métal : la région où le métal se trouve sous forme ionique c'est l'oxydation du métal (corrosion) pour donner une espèce soluble.
- domaine de passivité : c'est le domaine où se trouvent les différentes phases condensées (en général des oxydes et des hydroxydes) qui recouvrent le métal et le protègent d'une attaque ultérieure. Le métal a donc été oxydé en surface, mais cette pellicule le protège d'une attaque en profondeur. On voit là tout l'intérêt d'une couche protectrice très stable, compacte et fortement liée au métal.

II-3 Condition nécessaire pour qu'un métal se corrode

Pour qu'un métal puisse se corroder il est nécessaire (en absence de courant extérieur) qu'il existe dans la solution un oxydant qui possède un potentiel d'équilibre

de réduction cathodique ($E_{eq,c}$) plus élevé que le potentiel d'équilibre de la réaction anodique du métal ($E_{eq,a}$), dans le cas contraire, il n'y aura pas de corrosion.

La condition de corrodabilité est donc :

$$E_{eq,c} > E_{eq,a}$$

Chacun des deux potentiels d'équilibre est donné par la relation de Nernst :

$$E_{eq} = E_0 + 2.3 (R T/nF) \log (a_{ox}/a_{red}) \quad (eq.1)$$

Dans laquelle:

- E_0 : le potentiel standard soit du métal ou de l'oxydant en solution
- R : la constante universelle des gaz parfaits
- T : la température
- $F = 96500C$: charge électrique d'une mole
- n : nombre des électrons échangés
- a_{ox} : activité de l'espèce oxydante
- a_{red} : activité de l'espèce réductrice

II-4 Forme de dissolution des métaux et alliages en milieu acide

La corrosion acide des métaux et alliages peut être considérée uniforme et généralisée, elle progresse approximativement sur l'ensemble de la surface du métal avec la même vitesse. Cette forme de corrosion peut se produire soit sans modification de la composition superficielle : c'est la caractéristique la plus courante dans le domaine actif, soit avec modification de la composition superficielle, c'est le cas de la dissolution sélective du constituant le plus réactif d'une solution solide.

La corrosion du fer dans l'acide sulfurique est uniforme [24], la corrosion généralisée observée dans le cas du système Fe/ H_2SO_4 se produit par la formation d'un complexe soluble à la surface de type $[Fe(H_2O) n]^{x+}$. Par contre en milieu acide contenant des ions halogénures [25], il se forme des complexes à la surface du métal de type $[FeX(H_2O) n]^{(x-1)+}$.

II-5 Approche cinétique

La thermodynamique n'explique pas à elle seule le processus de corrosion électrochimique. Une réaction électrochimique est presque toujours constituée d'une succession d'étapes élémentaires qui sont associées pour former une réaction en chaîne. Chaque étape élémentaire a sa propre vitesse. La régulation de la réaction en chaîne est assurée par l'étape élémentaire qui a la vitesse la plus faible (étape lente limitante).

II-5-1 Cinétique électrochimique d'un système mixte

La corrosion en milieu aqueux correspond à un processus de dégradation du matériau qui s'effectue avec une certaine vitesse. La cinétique électrochimique étudie la vitesse avec laquelle se produit cette dégradation. La vitesse d'une réaction est associée à la densité de courant électrique « i », défini comme étant la quantité d'électricité transférée par unité de temps et par unité de surface :

$$v = i / (n F A)$$

Avec : « A » : aire de l'électrode en cm^2 ,

« v » : vitesse de réaction en $\text{mol.s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$,

« n » : nombre d'électrons échangés,

« F » = 1Faraday = 96500 C

Et « i » densité de courant global circulant entre l'anode et la cathode.

« i » est la somme de deux densités de courant, l'une anodique « i_a » qui correspond à la dissolution métallique, l'autre cathodique « i_c » qui correspond à la réduction des protons.

$$i = i_a + i_c \quad (\text{éq.3})$$

$$\text{Avec } i_a = nFv_a \quad (\text{éq.4})$$

$$\text{et } i_c = -n F v_c \quad (\text{éq.5})$$

La densité de courant total s'exprime alors par la relation :

$$i = n F (v_a - v_c) \quad (\text{éq.6})$$

II-5-2 Relation courant-tension

Lorsqu'une électrode (de travail) est traversée par un courant extérieur, elle est le siège de phénomènes irréversibles. Le terme de polarisation (η), est alors utilisé pour désigner l'ensemble de ces processus aux électrodes. Cette polarisation est l'écart entre un potentiel à courant non nul et le potentiel à courant nul, lequel est appelé potentiel

mixte ou de corrosion, il s'en suit alors :

$$\eta = E(i) - E_{\text{corr}} \quad (\text{éq.7})$$

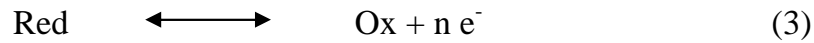
La polarisation peut être de deux types:

- Polarisation d'activation η_A ou de transfert de charge qui est liée à la cinétique de transfert des électrons à travers la double couche électrique. C'est d'elle dont résulte pour les ions (ou les atomes du métal) de franchir une certaine barrière d'énergie caractérisée par une énergie d'activation.
- Polarisation de diffusion η_D qui est liée à la cinétique de transport des particules en solution.
- Par ailleurs, lorsqu'un courant circule dans la cellule, une partie de la surtension est directement reliée au fait que cette cellule est résistante. Elle possède toujours une résistance dite interne (R_{int}) non nulle. Une différence de potentiel égale à $R_{\text{int}} \times i$ apparaît donc nécessairement, elle est appelée chute ohmique.

Ces trois polarisations peuvent alors contribuer à la surtension η globale.

$$\eta = \eta_A + \eta_D + R_{\text{int}} \times i \quad (\text{eq.8})$$

Pour notre compte nous nous intéressons tout particulièrement au régime pur d'activation. En effet, ce processus est dominant au cours de la dissolution d'un métal au contact d'une solution acide corrosive. Les phénomènes de corrosion étant généralement déterminés par des réactions de transfert de charges, la densité du courant global i est donnée par la relation de Bütler-Völmer appliquée avec une bonne approximation, à un couple mixte constitué par un métal et un oxydant contenu dans le milieu corrosif.



A l'équilibre, la vitesse globale est nulle : $v_{\text{ox}} = v_{\text{red}} = v_0$.

Avec v_{ox} : la vitesse de la réaction d'oxydation,

et v_{red} : la vitesse de la réaction de réduction.

Le courant électrique i traversant l'interface électrochimique dépend de la vitesse du processus et s'exprime ainsi :

$$v = i / nFA = K_{\text{ox}} \cdot C_{\text{red}} - K_{\text{red}} \cdot C_{\text{ox}} \quad (\text{éq.9})$$

Avec

$$K_{\text{ox}} = K \exp \frac{\alpha n F \eta}{R T} \quad (\text{éq.10})$$

Et
$$K_{\text{red}} = K \exp \frac{-\beta n F \eta}{R T} \quad (\text{éq.11})$$

K_{Ox} et K_{Red} : constantes de vitesse du processus d'oxydation et de réduction.

C_{Ox} et C_{Red} : concentrations de Ox et de Red à la surface de l'électrode.

Comme les phénomènes de corrosion sont généralement déterminés par des réactions de transfert de charges, la densité de courant global est donnée par l'équation de Bütler-Volmer, qui met en relation les courant i et i_{cor} (courant de corrosion).

$$i = i_{\text{cor}} \left(\exp \frac{\alpha_a n_a F \eta}{R T} - \exp \frac{-\beta_c n_c F \eta}{R T} \right) \quad (\text{eq.12})$$

α_a, β_c : coefficients de transfert de charges anodique et cathodique.

η : Polarisation.

n : nombres de moles d'électrons échangés.

i_{cor} : densité de courant de corrosion.

II-5-3 Droites de Tafel :

La surtension (polarisation) a été décrite précédemment comme suit :

$$\eta = E(i) - E_{\text{cor}}$$

En considérant que la polarisation η est suffisamment grande en valeur absolue pour que l'une des deux réactions élémentaires soit négligeable par rapport à l'autre :

Pour une surtension anodique η_a , on aura alors :

$$i_a = i = i_{\text{cor}} \exp\left(\alpha_a n_a F \eta_a / R T\right) \quad (\text{éq.13})$$

Pour une surtension cathodique η_c , on aura :

$$i_c = i = -i_{\text{cor}} \exp\left(-\beta_c n_c F \eta_c / R T\right) \quad (\text{éq.14})$$

Dans ces relations, on peut définir les pentes de Tafel anodique (b_a) et cathodique (b_c) par :

$$b_a = \frac{R T}{\alpha_a n F} \quad (\text{éq.15})$$

$$b_c = \frac{R T}{\beta_c n F} \quad (\text{éq.16})$$

On a dans ce cas :

$$\eta_a = b_a \ln (i_a/i_0) \quad (\text{éq.17})$$

$$\eta_c = -b_c \ln (i_c/i_0) \quad (\text{éq.18})$$

Pour la branche anodique : $\log (i_a) = \eta_a / (2,3 b_a) + \log (i_{\text{cor}})$ (éq.19)

Pour la branche cathodique : $\log (i_c) = -\eta_c / (2,3 b_c) + \log (i_{\text{cor}})$ (éq.20)

Ces relations sont les droites de Tafel anodique et cathodique qui décrivent les limites anodique et cathodique de l'équation générale de Butler-Volmer.

II-5-4 Relation de Stern et Geary

Le courant de corrosion est donné par la relation de Stern et Geary [26], obtenue aisément à partir des relations :

$$i_0 = i_{\text{cor}} = \frac{B}{R_p} \quad (\text{éq.21}) \quad \text{avec} \quad B = \frac{b_a |b_c|}{2.3(b_a + |b_c|)} \quad (\text{éq.22})$$

Les coefficients b_a et b_c sont appelés pentes de Tafel, dans un diagramme

$\log i = f(E)$ semi-logarithmique. Elles sont exprimées en V/décade.

R_p : est la résistance de polarisation.

Il nous est donc possible théoriquement, lorsque le processus de corrosion est gouverné par une polarisation d'activation, de déterminer graphiquement le courant de corrosion d'un métal dans un milieu donné.

II-5-5 Loi de Faraday : étude quantitative de la cinétique de la corrosion

La corrosion d'un métal se traduit par une perte de masse. Pour déterminer la durée de vie d'une structure soumise à une attaque électrochimique, il est nécessaire d'évaluer en fonction du temps la quantité de métal passé en solution.

La loi de Faraday permet la détermination de cette perte de masse m (g):

$$m = \frac{i \times t \times a}{n \times F} \quad (\text{éq.23})$$

Où « t » représente le temps (en s), « a » est la masse molaire du métal (en g.mol^{-1}),

« n » représente le nombre d'équivalents impliqués dans la réaction et « F » est la constante de Faraday ($96\,500 \text{ C.mol}^{-1}$) et « i » l'intensité de courant de corrosion (Ampère).

III-Protection contre la corrosion

La protection contre la corrosion des métaux et alliages peut être envisagée de plusieurs manières, les principales sont les suivantes :

III-1 Applications des revêtements

On isole le métal du milieu corrosif à l'aide de revêtements [27-29], pour empêcher les réactions cathodiques et anodiques de se produire, la procédure se fait soit par:

- revêtements métalliques qui peuvent être anodiques ou cathodiques,
- revêtements non métalliques (peintures, matière plastique...),
- des oxydes protecteurs.

III-2 Action sur le matériau

En agissant sur la composition chimique par l'introduction d'un certain nombre d'éléments chimiques [30-38], tels que le chrome, le manganèse, le vanadium, le niobium, le tungstène, et le titane. Ou en choisissant une forme adaptée d'un matériau, en minimisant les contraintes.

III-3 Utilisation d'inhibiteurs de corrosion

III-3-1 Définition

Un inhibiteur de corrosion est une substance chimique qui, ajoutée à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu [39], sans modifier la nature de ce dernier.

III-3-2 Propriétés

Un inhibiteur de corrosion doit abaisser la vitesse de corrosion d'un métal sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, il doit être stable en présence des autres constituants du milieu. Un inhibiteur est reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration, être compatible avec les normes de non toxicité et être peu onéreux [40]. Il peut être utilisé pour une protection permanente (surveillance d'un système ...), ou plus couramment en vue d'une protection temporaire (stockage, décapage...) [41].

III-3-3 Classement des inhibiteurs

Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs de corrosion. Généralement, ils sont classés en fonction de leur domaine d'application, de la formulation des produits (inhibiteur organique, inhibiteur inorganique), de la réaction électrochimique inhibée (inhibiteur cathodique, inhibiteur anodique ou mixte), ou du mécanisme réactionnel mis en jeu (adsorption et/ou formation d'un film) [19].

Néanmoins, cette classification n'est pas tout à fait adéquate, car un même inhibiteur peut présenter à la fois des caractéristiques propres à chaque groupe de classement.

Dans la classification relative à la formulation des produits, on peut distinguer :

a) Les inhibiteurs organiques : ils sont généralement utilisés en milieu acide [46]. Cependant, en raison de leur écotoxicité, ils sont de plus en plus utilisés en milieu neutre/alcalin [47]. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils comportent une partie non polaire, hydrophobe, constituée d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées et d'une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels [48-50] : *amine* (-NH₂), *hydroxyle* (-OH), *mercapto* (-SH), *phosphonate* (-PO₃H₂), *sulfonate* (-SO₃H), *carboxyle* (-COOH) et leurs dérivés.

b) Les inhibiteurs minéraux : ils sont utilisés en milieu neutre/alcalin mais rarement en milieu acide. Ce sont souvent leurs produits de dissociation (anion ou cation) qui sont efficaces en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Parmi les anions inhibiteurs, on trouve les chromates, les phosphates, les molybdates, les nitrates, les nitrites, les silicates, etc....[51] et parmi, les cations inhibiteurs on trouve essentiellement les ions Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ce^{4+} etc....[52].

Dans la classification relative au domaine d'application, on peut distinguer les inhibiteurs de corrosion utilisés en milieux aqueux, organiques ou gazeux. Ceux utilisés en milieux aqueux sont choisis en fonction du pH du milieu : en milieu acide, ils sont utilisés afin d'éviter l'attaque chimique du métal lors d'une opération de décapage ou de détartrage et en milieu neutre/alcalin, ils sont souvent utilisés pour protéger les conduites des circuits de refroidissement.

Les inhibiteurs utilisés en milieu organique sont incorporés dans les lubrifiants pour moteurs, dans l'essence ou dans les peintures. Les inhibiteurs en phase gazeuse sont employés pour protéger les objets métalliques pendant leur transport et stockage. Pour cela, des composés organiques ayant une pression de vapeur élevée sont souvent utilisés [19].

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes. Les inhibiteurs anodiques diminuent la densité de courant de dissolution du métal et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif. Ce type d'inhibiteurs doit être utilisé en quantité suffisante car dans le cas contraire, ils peuvent accentuer la corrosion des zones non protégées. Les inhibiteurs cathodiques en revanche, diminuent la densité de courant

cathodique, et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Quant aux inhibiteurs mixtes ils diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion [19].

Dans la classification liée au mécanisme réactionnel mis en jeu en fonction de leur mode d'action, on peut distinguer différents types d'inhibiteurs : ceux agissant par adsorption, par passivation ou par précipitation. Les inhibiteurs agissant par adsorption sont en général les inhibiteurs organiques. Ils empêchent l'action du milieu agressif en se fixant sur la surface du métal. Ceux qui agissent par adsorption chimique s'avèrent souvent plus efficaces que ceux agissant par adsorption physique, car le partage des électrons renforce la liaison entre le métal et l'inhibiteur. Généralement, en présence d'une chimisorption, la molécule inhibitrice agit comme donneur d'électrons alors que le métal agit comme accepteur d'électrons, les inhibiteurs agissant par passivation sont en général les inhibiteurs minéraux. Ils provoquent la passivation spontanée du métal en renforçant la couche d'oxyde formée naturellement sur la surface du métal. L'ion chromate est un des inhibiteurs passivant par excellence mais son caractère cancérigène et sa forte toxicité réduisent notablement son utilisation. Les inhibiteurs agissant par précipitation provoquent la formation d'un film superficiel constitué de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles formés lors de la précipitation des produits de réaction cathodique tout en bloquant la dissolution anodique. Il s'agit généralement de sels d'acide faible et de base forte comme les borates, les silicates, les phosphates, les polyphosphates et les sels de zinc [44].

III-3-4 Inhibition en milieu acide

Dans ce type de milieu, la surface de nombreux métaux peut être considérée comme exempte de toute couche protectrice (oxyde, hydroxyde), cependant il existe de l'hydrogène atomique adsorbé uniformément à la surface, et au cours du temps il se forme des couches de produits de corrosion insolubles, dans ces milieux acides, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique, dont le mode d'action résulte généralement de leur adsorption sur la surface du métal, formant ainsi une barrière protectrice entre l'agent agressif et la surface métallique [48]. Ces

molécules agissent d'abord par adsorption à la surface avant même d'intervenir dans le processus réactionnel de corrosion pour en diminuer la vitesse.

III-3-4-1 Type d'adsorption

La liaison entre l'espèce adsorbée et la surface métallique peut être essentiellement de deux types : électrostatique ou chimique. Il faut ajouter la possibilité de liaisons par l'intermédiaire d'électrons de la molécule d'inhibiteur, ainsi que la formation possible de complexes organométalliques de surface.

- **Adsorption physique**

L'adsorption physique résulte d'une interaction électrostatique entre les ions ou les dipôles des molécules organiques et la surface du métal électriquement chargée.

La charge du métal est définie par la position du potentiel de corrosion de ce métal par rapport à son potentiel de charge nulle (E_{PCN}). La connaissance du E_{PCN} doit donc permettre de prédire la nature des ions adsorbables. En effet, lorsque le potentiel de corrosion du métal a une valeur inférieure au E_{PCN} , l'adsorption des cations est favorisée, alors que c'est celle des anions qui a lieu lorsque le potentiel de corrosion du métal se trouve supérieur au E_{PCN} .

L'importance de la connaissance du potentiel de charge nulle, est mise en évidence par le phénomène de synergie [53] observé lors de l'inhibition de la corrosion du fer en milieu acide sulfurique, par les cations ammoniums quaternaires, en présence des ions chlorures. Dans ce cas, l'inhibition est plus importante en présence des anions et des cations adsorbés que dans le cas où seuls les cations seraient adsorbés. Au potentiel de corrosion du fer en milieu H_2SO_4 , la charge du métal est positive et seule une très faible quantité des cations d'inhibiteurs s'adsorbe. Si on ajoute des ions chlorures à la solution acide, ils s'adsorbent à la surface du fer et déplacent le E_{PCN} vers des valeurs plus positives. Ainsi, l'anion Cl^- facilite l'adsorption des cations d'inhibiteurs. Ce résultat explique la plus forte efficacité inhibitrice, de plusieurs cations organiques, de la corrosion du fer en milieu HCl comparée à celle obtenue en milieu H_2SO_4 [54].

- **La chimisorption**

La chimisorption est le plus important type d'interactions entre l'inhibiteur et le métal, dans ce cas les molécules inhibitrices adsorbées entrent en contact direct avec la surface métallique, ce processus d'adsorption met en jeu un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules d'inhibiteurs et les orbitales d vacantes de la surface du métal [55].

- **La liaison hydrogène**

Une liaison hydrogène peut contribuer à l'adsorption d'une molécule d'inhibiteur sur une surface métallique recouverte d'une couche d'oxyde. Ce mécanisme est donc à envisager en milieu pas trop acide.

III-3-4-2 Structure moléculaire des inhibiteurs

Parmi les inhibiteurs pour solutions acides, on trouve un grand nombre de substances organiques différentes, notamment des molécules aromatiques et des macromolécules à chaînes linéaires ou branchées [56]. Ils s'adsorbent sur les sites actifs de la surface métallique, sans altérer le mécanisme des réactions électrochimiques partielles. Ils bloquent les sites et réduisent la vitesse de la corrosion cathodique, anodique ou mixte. Leur efficacité dépend, entre autre, de leur structure moléculaire.

La molécule se lie à la surface par son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active, Notons que les chélates peuvent être formés à la surface du métal lorsque le composé organique contient plus d'un groupement fonctionnel, pouvant chacun former des liaisons avec les atomes du métal (chélation ou pontage).

Parmi les autres paramètres structuraux pouvant influencer l'efficacité des inhibiteurs, on peut citer:

- L'aire moléculaire de l'inhibiteur projetée sur la surface métallique. Cette projection dépend des différentes possibilités d'arrangement des ions organiques ou des molécules à l'interface métal / solution [57],
- L'influence exercée par le poids moléculaire [58],

- L'importance de la configuration moléculaire [59].

III-3-4-3 Influence de la densité électronique

L'inhibition en milieu acide implique généralement une chimisorption de l'inhibiteur. Plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces. Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que par leurs atomes fonctionnels, l'efficacité de l'inhibition varie inversement avec l'électronégativité de ces atomes fonctionnels [60, 61]. Elle augmente donc dans l'ordre suivant



Les composés organiques insaturés (à double ou triple liaison) sont porteurs d'électrons capables de créer des liaisons avec les atomes métalliques. Ces liaisons se feront préférentiellement avec une surface métallique chargée positivement. La présence d'une liaison insaturée peut donc être très favorable à l'efficacité inhibitrice d'une molécule organique en milieu acide.

III-3-4-4 Efficacité inhibitrice

Quel que soit le mécanisme avec lequel agit l'inhibiteur, le pouvoir protecteur de ce dernier caractérise le ralentissement de la corrosion, c'est-à-dire la diminution du courant de corrosion (ou la vitesse de corrosion).

Le pouvoir protecteur d'un inhibiteur (efficacité inhibitrice) s'exprime par l'équation suivante :

$$\text{Pouvoir protecteur \%} = \frac{i_{cor} - i_{cor}^{inh}}{i_{cor}} \quad (\text{éq.24})$$

i_{cor} et i_{cor}^{inh} représentent respectivement les densités de courant de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur.

III-3-4-5 Effet de synergie des inhibiteurs

Deux mécanismes d'adsorption ont été proposés [126], afin d'expliquer l'effet de synergie, observé lorsque deux inhibiteurs sont simultanément présents dans une solution. En effet, l'effet de synergie résulte soit d'une adsorption compétitive, soit

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

Le paramètre de synergie S_0 est déterminé par l'équation suivante :

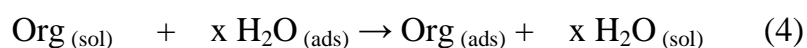
$$S_0 = \frac{1 - E_{1+2}}{1 - E'_{1+2}} \quad (\text{éq.25})$$

Avec $E_{1+2} = (E_1 + E_2) - (E_1 \times E_2)$

Où E_1 est le taux de recouvrement de l'inhibiteur 1, E_2 est le taux de recouvrement de l'inhibiteur 2, et E'_{1+2} est le taux de recouvrement des deux inhibiteurs.

III-3-4-6 Isotherme d'adsorption

L'adsorption des molécules d'inhibiteurs dans les solutions aqueuses peut être considérée comme un processus d'une quasi substitution entre le composé organique dans la phase aqueuse $\text{Org}_{(aq)}$ et les molécules d'eau adsorbées à la surface de l'électrode $\text{H}_2\text{O}_{(ads)}$.



Où : $\text{Org}_{(sol)}$ et $\text{Org}_{(ads)}$ sont respectivement les molécules organiques en solution acide et adsorbées sur la surface métallique;

$\text{H}_2\text{O}_{(ads)}$ est la molécule d'eau adsorbée sur la surface métallique;

x est le nombre de molécules d'eau, remplacées par une molécule organique adsorbée.

Les isothermes d'adsorption sont d'une importance capitale dans la détermination du mécanisme des réactions organo-électrochimiques [62]. Les isothermes les plus rencontrées dans l'inhibition acide par les composés organiques sont :

- **Isotherme de Langmuir** [63,64]

Elle est traduite par l'équation ci-dessous :

$$C_{inh} / \theta = 1 / K + C_{inh} \quad (\text{éq.26})$$

Où : θ est le degré de recouvrement de la surface ;
 K est la constante d'équilibre du processus d'adsorption;
 C_{inh} : la concentration de l'inhibiteur.

L'équation relative au modèle modifié de Langmuir est souvent plus indiquée, afin de modéliser au mieux l'adsorption des molécules à l'interface métal-solution

$$C_{inh} / \theta = n / K + n C_{inh} \quad (\text{éq.27})$$

Où :
 n : est égal au nombre de sites actifs

L'adsorption sur une surface hétérogène correspond souvent à une isotherme de type Langmuir. Cette isotherme est souvent utilisée pour expliquer le mode d'action des inhibiteurs de corrosion des aciers inoxydables, des aciers au carbone et du fer en milieu acide.

- **L'isotherme de Frumkin [65]**

L'isotherme de Frumkin est représentée par l'équation suivante

$$\frac{\theta}{n(1-\theta)} \exp(-2a\theta) = B C \quad (\text{éq.28})$$

Où : « n » est le nombre de molécules d'eau remplacées à la surface métallique au cours de l'adsorption ;

« B » est la constante d'équilibre du processus d'adsorption.

- **Isotherme de Temkin [66]**

Cette isotherme est définie par l'expression suivante :

$$\theta = \frac{1}{f} \ln KC \quad (\text{éq.29})$$

Où : « f » est un paramètre qui tient compte de l'hétérogénéité de la surface et des interactions intermoléculaires dans la couche adsorbée,

- « θ » est le degré de recouvrement de la surface;
- « K » est la constante d'équilibre du processus d'adsorption;
- « C » la concentration de l'inhibiteur.

Pour toutes les isothermes citées précédemment, la constante d'équilibre K (ou B) est reliée à l'énergie libre d'adsorption ($\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$) de la réaction :

$$K = \frac{1}{55,5} \exp \left(\frac{-\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}}{R T} \right) \quad (\text{éq.30})$$

Où: La valeur de 55.5 correspond à la concentration de l'eau en solution en mole par litre.

III-3-4-7 Effet de température

La température peut modifier les interactions entre l'état de surface de l'électrode de travail et le milieu acide. En général l'augmentation de la température, traduit inévitablement l'accélération des vitesses de corrosion [67].

La dépendance de la vitesse de corrosion avec la température peut être exprimée par l'équation d'Arrhenius [68] :

$$I_{\text{corr}} = k \exp (-E_a / RT) \quad (\text{éq.31})$$

Où : « E_a » est l'énergie d'activation du processus de corrosion

- « T » est la température absolue
- « K » est la constante préexponentielle d'Arrhenius
- « R » la constante universelle des gaz parfaits

III-3-4-8 Revue bibliographique sur les inhibiteurs de corrosion des matériaux ferreux en milieu acide

Plusieurs formulations de composés, susceptibles d'être utilisés comme inhibiteurs de corrosion en milieux acides, peuvent être proposées. Les molécules organiques principalement celles possédant des hétéro-atomes, sont utilisées pour inhiber la corrosion du fer dans ces milieux. Nous allons décrire dans ce qui suit, des

travaux traitant particulièrement, de l'inhibition de la corrosion du fer et de ses alliages dans divers milieux acides.

Il est rapporté dans la littérature, que les composés organiques contenant l'atome d'azote, tels que les azoles [69,70], les imidazolines [71,72], les amines alkyliques et les aryliques [73,74] sont performants en milieu acide. En général, l'efficacité inhibitrice d'un composé organique dépend principalement de son aptitude à s'adsorber sur la surface métallique. Le composé 4-acetyl pyridine [75] ainsi que les amines aliphatiques [76] inhibent la corrosion de l'acier en milieu acide par l'octroi du doublet libre de l'atome d'azote pour former un complexe à la surface métallique. L'effet d'inhibition de l'aniline [77], anilines P-substitués [78] et anilines N-substitués [78] est attribué à l'interaction des électrons π du cycle aromatique avec les orbitales «d » non saturées du fer.

En étudiant une série d'amines secondaires, et une série d'imines, Hackerman [79] a conclu que le pouvoir inhibiteur est lié à la structure de la molécule, et que les électrons π renforcent la charge, de l'hétéroatome. Son étude a montré que les imines sont meilleurs inhibiteurs que les amines secondaires en milieu H_2SO_4 dans le cas du fer.

A.Khedr et col [80], étudiant l'influence d'une série d'amines aliphatiques, sur le comportement électrochimique d'un alliage ferreux dans H_2SO_4 contenant des ions Cl^- , ont montré que ces amines inhibent la dissolution du métal ainsi que la piquuration dans les zones anodiques.

L'efficacité inhibitrice du tryptamine [81], a été étudié sur le fer dans H_2SO_4 désaéré, les techniques électrochimiques montrent que cette amine agit essentiellement par chimisorption sur la surface du fer, la tryptamine s'est révélée être un inhibiteur efficace notamment pour la corrosion de l'acier en milieu H_2SO_4 .

Abdallah et col [82] ont étudié le pouvoir inhibiteur de quelques dérivés d'aminopyrimidine sur la corrosion d'un acier en milieu acide nitrique, en utilisant la perte de masse et les techniques de polarisation, il a été constaté que l'efficacité inhibitrice de ces composés augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur, et diminue avec la température.

Donahue et col [83], se sont intéressés à l'influence de l'aniline sur le comportement électrochimique du fer dans H_2SO_4 . Il a été observé que l'aniline inhibe la corrosion du fer, tout en ralentissant les processus anodique et cathodique.

L'aniline, l'o-toluidine, l'o-chloroaniline et l'o-phenetidine ont été étudiés comme inhibiteurs de corrosion du cuivre en milieu acide nitrique [84]. L'effet de la concentration de ces composés sur la corrosion du cuivre dans les solutions d'acide nitrique (2-5N) a été examiné par les techniques électrochimiques et la perte de poids. Il a été montré que l'aniline et l'o-toluidine agissent comme inhibiteurs cathodiques et l'ochloroaniline et l'o-phenetidine sont des inhibiteurs de type mixte.

Desai et col [85] ont étudié l'effet de l'aniline et de ses dérivés sur la corrosion de l'alliage de cuivre – zinc (63-37 %) en milieu acide nitrique. La corrélation entre la structure moléculaire et l'efficacité inhibitrice a mis en évidence que l'efficacité de l'aniline substituée en position ortho dépend de la nature du groupement fonctionnel du substituant utilisé. Ainsi, l'o-nitroaniline s'est avéré être le meilleur inhibiteur.

Une corrélation entre l'effet des substituants et l'efficacité inhibitrice des molécules organiques, a été réalisée par de nombreux auteurs [86-88], Donahue et Nobe [88] proposent une relation quantitative reliant l'efficacité inhibitrice et la constante de Hammett qui est une mesure de l'aptitude d'un substituant à augmenter ou à diminuer la densité électronique sur un site donné dans une structure aromatique.

Actuellement la recherche s'intensifie autour des composés écologiques, une vaste gamme de produits comme les colorants, les surfactants, les protéines, les acides aminés et les vitamines ont fait l'objet de nombreux travaux récents. En effet, leur efficacité inhibitrice a été soulignée dans le cas de l'acier dans différents milieux acides.

Les acides aminés sont totalement solubles en milieu aqueux [89], cette propriété justifie leur utilisation comme inhibiteurs de corrosion.

L'influence de quelques acides aminés sur la corrosion du fer en milieu HCl 1M, a été étudiée par Mohammed et col [90], en utilisant des techniques

électrochimiques. Il a été montré que ces composés inhibent la corrosion du fer dans ce milieu, et l'efficacité inhibitrice dépend essentiellement de la concentration et de la structure moléculaire de l'inhibiteur.

Les tensioactifs, appelés aussi surfactants, ou agent émulsifiants sont largement utilisés dans divers procédés industriels, notamment comme inhibiteurs de corrosion du fer et des aciers [91-96]. Toutes ces études stipulent que les molécules tensioactives s'adsorbent à la surface du métal, favorisant ainsi l'inhibition de la corrosion métallique.

Luo et col [97] ont porté leur attention sur l'influence d'un tensioactif anionique, qui est le dodécyl benzène sulfonate de sodium (DBS) sur la corrosion d'un acier ordinaire en milieu acide. L'effet de ce même composé a été testé par Kellou et col [98] sur l'inhibition de la corrosion de deux alliages ferreux en milieu acide sulfurique 1N, à l'aide des techniques électrochimiques, dans un domaine de températures de 25 à 55 °C. Ces auteurs montrent que le tensioactif considéré réduit considérablement la vitesse de corrosion des matériaux étudiés. Ils attribuent ce phénomène à l'adsorption du DBS (composé anionique) sur la surface de l'acier chargée positivement, par le biais d'une interaction électrostatique.

Parmi les substances organiques nouvellement connues comme inhibiteurs efficaces de la corrosion des alliages ferreux dans différents milieux acides, on trouve en particulier les colorants [99-104]. En effet, l'influence de l'acide violet (6B) a retenu l'attention de Shuduan et col [105], dont l'étude a conduit à un taux optimal d'inhibition de (93%), pour l'acier immergé dans une solution d'acide chlorhydrique. Cette efficacité maximale est obtenue à la concentration de 20 µM en colorant, lequel agit comme inhibiteur mixte selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Les inhibiteurs inorganiques sont généralement peu onéreux, mais la plupart sont toxiques, c'est le cas notamment des chromates, des nitrites, des arsenates...etc. [106]. Du fait de sa faible toxicité, l'ion molybdate (MoO_4^{2-}) a été testé durant ces dernières années pour remplacer l'ion CrO_4^{2-} [107-109]. En effet, les ions molybdates sont susceptibles de posséder des propriétés inhibitrices similaires à celles des espèces

CrO_4^{2-} . Il est à signaler que les ions molybdates sont largement utilisés en milieu neutre en présence d'oxygène [110-115]. Par ailleurs, les ions molybdates ne sont utilisés que rarement en milieu acide fort [116], du fait de leur faible performance dans ces solutions. En revanche, dans les acides dilués ils fournissent des résultats remarquables en matière d'inhibition [117].

Abdel et Hermas [118] s'intéressant à l'effet des ions Cl^- , F^- sur le comportement anodique d'une fonte dans H_3PO_4 désaéré, ont relevé que les ions F^- inhibent la dissolution métallique, contrairement à l'ion chlorure qui l'accélère.

L'effet inhibiteur des cations métalliques (Ce^{4+} , Zn^{2+} et Mn^{2+} , a fait l'objet d'une étude par Sathiyarayanan et col [119]. Cette investigation effectuée sur le fer dans H_2SO_4 1N, a conduit au classement de l'efficacité inhibitrice dans le sens croissant suivant : $\text{Ce}^{4+} \gg \text{Mn}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$.

Le couplage des inhibiteurs, appelé synergie, a été étudié par plusieurs auteurs tels que Putilova [120], Hackerman [121], Conway [122], Schmidt [123] et Rajendran [124].

Rajendran et col [124] ont porté leur intérêt sur l'effet de synergie du polyacrylamide (PAA), phenyl phosphonate (PPA) et de Zn^{2+} sur la corrosion de l'acier doux dans un milieu neutre contenant 60 ppm de Cl^- . Ils ont démontré, via des techniques d'analyse de surface, que la combinaison de l'un des deux composés (PAA ou PPA) avec Zn^{2+} permet une amélioration du film formé (complexe Fe^{2+} -PAA ou Fe^{2+} -PPA) à la surface du métal.

L'effet du couplage des molybdates avec le benzotriazole a été étudié par Boisier [125], sur un alliage d'aluminium dans 0,05 M de NaCl et de 0,1 M de Na_2SO_4 , à l'aide des courbes de polarisation potentiodynamique et la méthode des impédances électrochimiques. Cette étude révèle que l'association du mécanisme d'action des deux composés est clairement observée par la présence d'un long palier de passivité et la limitation de la densité de courant anodique.

Références

- [1] I. Lakhtine, *Métallographie et traitements thermiques des métaux* 3^{ème} Edition MIR MOSCOU, (1978)
- [2] L.L. Shreir, R.A. Jarman, G.T. Burstein, *Corrosion vol.1 Metal/Environment Reactions*, 3rd ed., Butterworth Heinemann, London, 2000, p. 3.101
- [3] H.B. Bomberger, *Factors Which Influence Corrosion Properties of Titanium, Industrial Application of Ti and Zr*, Third Conference, vol. 143, ASTM, 1984, p 15
- [4] B.D. Craig, D.S. Anderson (Eds.), *Handbook of Corrosion Data*, ASM, Métal Park, 1995
- [5] M.K. Quillam, *Corrosion et Anticorrosion*, n°11 (1962) p 36
- [6] T.Koizumi, T.Nakayama, 3^{ème} Congrès International de la corrosion des métaux, Moscou, (1966) p 45
- [7] K.A. Souza, A. Robin, *Mater. Chem. Phys.* 103 (2007) 351
- [8] G. Shmitt, *Brit.Corr.J.*19 (1984) 165
- [9] G.P. Vercesi, J. Rolewicz and Ch. Comninelis, *Tkermockim. Acta*, 176(1991) 31
- [10] G.Moretti, F.Guidi, G.Grion, *Corrosion. Science*, 46 (2004) 387-403
- [11] C. Jeyprabha, S. Sathiyarayanan, G. Venkatachari, *Applied Surface Science* 246 (2005)108
- [12] C. Jeyaprabha, S. Sathiyarayanan, G. Venkatachari, *Applied Surface Science* 253 (2006) 432–438
- [13] M.M. Saleh, *Materials Chemistry and Physics* 98 (2006) 83–89
- [14] C.Arviu, L.Guillot, *Atlas de Métallographie UTC*, 1997
- [15] H.J.Cleary, N.D.Greene, *Corrosion Science* 9 (1969) 3-13
- [16] T.Tanaka, M.Kikuchi, R.Tanaka, *J.Jpn.Inst.Metals*, (1977) 1145-1153
- [17] P.Marschall, Elsevier Applied Science Plublishers, London and New York (1984).
- [18] T.Thorwaldsson, G.L.Dunlop, “*Strength of Metals and Alloys*”, ICSMA5, (1979) 755-760
- [19] D.Landolt, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux*, 1st Edition, Alden press, Oxford (1993)

- [20] J. Benard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, *Métallurgie générale*, Masson Editeurs (1969)
- [21] F. Bentiss, Thèse de Doctorat d'état, université des sciences et technologies Lille, (2006)
- [22] E. McCafferty, *Corrosion Science*, 47 (2005) 3202-3215
- [23] M. Pourbaix, *Corrosion Science*, 14 (1974) 25-82. Pergamon Press
- [24] Peter C. Okafor, Yugui Zheng, *Corrosion Science* 51 (2009) 850–859
- [25] D.R. MacFarlane, S.I. Smedley, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 2240–2244
- [26] M. Stern, A.L. Geary, *J. Electrochem. Soc.* 104 (1957) 56
- [27] C. Le Pen, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, 2000
- [28] M. Zheludkevich, R. Serra, M. Montemor, K. Yasakau, I. M. Salvado, M. Ferreira, *Corrosion protection performance. Electrochim. Acta*, 51(2), 208–217 (2005)
- [29] D.A. Lopez, S.N. Simison, S.R. de Sanchez, *Electrochim. Acta*, 48, 845 (2003).
- [30] L.Z. Zhou, J.T. Guo, G.J. Fan, *Mater. Sci. Eng. A* 249 (1998) 103–108.
- [31] M. Krasnowski, H. Matyja, *Mater. Sci. Forum* 343–346 (2000) 302–307.
- [32] D. Oleszak, H. Matyja, *Mater. Sci. Forum* 343–346 (2000) 320–325.
- [33] M. Krasnowski, H. Matyja, *Mater. Sci. Forum* 360–362 (2001) 433–438.
- [34] M. Krasnowski, A. Witek, T. Kulik, *Intermetallics* 10 (2002) 371–376.
- [35] M. Krasnowski, H. Matyja, *Journal of Alloys Compounds*. 319 (2001) 296–302.
- [36] M. Krasnowski, T. Kulik, *Journal of Alloys and Compounds* 448 (2008) 227–233
- [37] M.X. Yao, J.B.C. Wu, Y. Xie, *Mater. Sci. Eng. A* 407 (2005) 234–244.
- [38] J.-K. Kim, S.-J. Kim, *Wear* 237 (2000) 217–222.
- [39] NACE Glossary of corrosion Terms. *Materials Protection*, 4 (1965) 79.
- [40] C. C. Nathan, *Corrosion Inhibitors*, NACE, Houston, Texas, USA 1973, pp. 7–22
- [41] E. Heitz, *Proc. 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ann, Univ. Ferrara, Italy, N.S. Sez. V, Suppl. 6, 432 (1975)

- [42] D. Landolt. Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, **Vol. 12**, Lausanne, 1997
- [43] G. TrabANELLI, V. Carassiti, Corrosion Science and Technology, Plenum Press, New York, 1970.
- [44] S. Bradford, Corrosion and Protection, Van Nostrand Reinhold, New York, 1992.
- [45] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère, Corrosion et anticorrosion, chapitre 13. Lavoisier, Paris, 2002.
- [46] K. Aramaki, Corrosion. Science. 41 (1999) 1715.
- [47] N. Huynha, S.E. Bottle, T. Notoya, D.P. Schweinsberg, Corrosion Science 42 (2000) 259-274
- [48] Najoua Labjar, Mounim Lebrini, Fouad Bentiss, Materials Chemistry and Physics 119 (2010) 330–336
- [49] K.K. Al-Neani, A.K. Mohamed, I.M. Kenawy, A.S. Fouda, Monatsh Chemie 126 (1995) 369
- [50] Lin Wang, corrosion science 43(2001) 2281-2289
- [51] C.C. Nathan, Corrosion Inhibitors, NACE, Houston, (1973)
- [52] S. Locquet, M. Lagrenée, J. Bonnans, F. Bentiss, Patent Wo 10179 (2002).
- [53] I.L. Rozenfeld, Corrosion Inhibitors, McGraw-Hill, (1981)
- [54] T. Murakawa, N. Hackerman, Corrosion. Science. 4, 387 (1964)
- [55] M.J. Incorvia, S. Contarini, J. Electrochem. Soc., **136**, 2493 (1989)
- [56] A. Lgamri Thèse de doctorat, Faculté des Sciences de Rabat, N°d'ordre: 1877 (2000).
- [57] R. R. Annand, R.M. Hurd, N. Hacherman, J. Electrochem. Soc., 112, 138 (1965)
- [58] G. TrabANELLI, F. Zucchi, G. Gullini, V. Carassiti, Werkstoffe und Korrosion, 20, 407(1968).
- [59] F. Zucchi, G. TrabANELLI, G. Gullini, Elettrochimica Metallorum, 3, 407 (1968)
- [60] E. McCafferty, Corrosion Control by Coatings, H. Leidheiser editor, Science Press, Princeton, N.J., 279 (1979)

- [61] G. Trabanelli, Corrosion Mechanisms, F. Mansfeld editor, Marcel Dekker, New York, 119 (1987).
- [62] I.E. Uwah, P.C. Okafor, V.E. Ebiekpe, Arabian Journal of Chemistry (2010)
- [63] M.A. Hegazy, H.M. Ahmed, A.S. El-Tabei, Corrosion Science 53 (2011) 671–678
- [64] R.A. Prabhu, T.V. Venkatesha, Corrosion Science 50 (2008) 3356–3362
- [65] Lj.M. Vracar, D.M. Drazic, Corrosion Science 44 (2002) 1669–1680
- [66] M.Sahin, S.Bilgiç, Appl.Surf. Sci., 147 (1999) 27
- [67] V. Branzoi, F. Branzoi, M. Baibarac, Materials Chemistry and Physics 65 (2000) 288–297
- [68] G. Moretti, G. Quartarone, A. Tassan, A. Zingales, Electrochim. Acta 41 (1996) 1971
- [69] M. Elayyachy, M. Elkodadi, A. Aouniti, A. Ramdani, B. Hammouti, F. Malek, A. Elidrissi, Mater. Chem. Phys. 93(2-3) (2005) 281-285
- [70] P. Morales-Gil, G. Negron-Silva, M. Romero-Romo, C. Angeles-Chavez, M. Palomar-Pardave, Electrochim Acta 49 (2004) 4733-4741
- [71] C. Jeyaprabha, S. Sathiyarayanan, G. Venkatachari, Applied. Surface. Science. 246(1- 3) (2005) 108-116
- [72] V.A. Khanin, N.D. Sokhnenko, A.P. Mel'nik, Zashch. Met. 30(2) (1994) 169 (in Russian).
- [73] R. Bacskai, A.H. Shroeder, US Patent 4778654 (Cl. 422-7; C 23F11/00) (October 18, 1988); Appl. 926058 (October 31, 1986) 8.
- [74] W. Jerzykiewicz, M. Kozupa, Przem. Chem. 68(10) (1989) 443 (in Polish).
- [75] J. Vosta, N. Hackerman, Corrosion. Science. 30(8-9) (1990) 949.
- [76] G. Singh, L. Jha, R. Mohapatra, J. Electrochem. Soc. (India) 39(1) (1990) 44.
- [77] H. Luo, Y.C. Guan, K.N. Han, Corrosion 54 (1998) 721.
- [78] A.A. Abdel Fattah, R.M. Abdel Gulil, H.E. Megahed, S.M. Abdel Haleem, Bull. Electrochem. 7(1) (1991) 18.
- [79] K. Aramaki, J. Uehara, Zairyo to Kankyo. 41(9) (1992) 612 (in Japanese).
- [80] N.Hackerman, R.M.Hurd, first international congress on metallic corrosion, London 166-172(1962)
- [81] A.Khedr, A.A, corrosion prévention control, 38-2, 44-47(1991)

- [82] G. Moretti, F. Guidi, G. Grion, *Corrosion Science* 46. 387–403(2004)
- [83] M. Abdallah, E.A. Helal, A.S. Fouda. *Corrosion Science*, 48 (2006) 1639– 1654
- [84] Francis M. Donahue, Akitane Akiyama, Ken Nobe, *Theory of organic corrosion inhibitors*, Vol 114, No 10(1967) 1006-1011
- [85] M.N. Desai, S.S. Rana, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 20 (1973) 16
- [86] J .Vosta, J.Eliazek, *corrosion science*, 11,223(1971)
- [87] J.Vosta, J.Eliazek, P.Knizek, *corrosion*, 32,183(1976)
- [88] F.M.Donahue, K.Nobe, *J.Electrochem.Soc*, 112,886(1966)
- [89] M. N. Desai, Y.C. Shah, M.H. Gandhi, *Corrosion Science*, 9 (1969) 65
- [90] Mohammed A. Amin, K.F. Khaled, Q. Mohsen, H.A. Arida, *Corrosion Science* 52 (2010) 1684–1695
- [91] R. Zhang, P. Somasundaran, *Advances in Colloid and Interface Science* 123 (2006) 213
- [92] R. Fuchs-Godec, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 4974–4981
- [93] M. A. Deyab, *Corrosion Science* 49 (2007) 2315.
- [94] M.Z.A. Rafiquee, N. Saxena, S. Khan, M.A. Quraishi, *Materials Chemistry and Physics* 107 (2008) 528–533
- [95] X. Li, S. Deng, G. Mu, H. Fu, F. Yang, *Corrosion Science* 50 (2008) 420–430
- [96] L-G. Qiu, Y. Wu, Yi-M. Wang, X. Jiang, *Corrosion Science* 50 (2008) 576–582
- [97] H. Luo, Y. C. Guan, K. N. Han, *Corrosion Science* 54 (1998) 619
- [98] F.Kellou-Kerkouche, A.Benchettara, S.Amara, *Materials Chemistry and Physics*, 110 (2008) 26-33
- [99] L.B. Tang, G.N.Mu, G.H. Liu, *Corrosion. Science* 45 (2003) 2251–2262.
- [100] L.B. Tang, X.M. Li, N. Li, Q. Qu, G.N. Mu, G.H. Liu, *Mater. Chem. Phys.* 94 (2005) 353–359
- [101] E.E. Oguzie, C. Unaegbu, C.N. Ogukwea, B.N. Okolue, A.I. Onuchuku, *Mater. Chem. Phys.* 84 (2004) 363–368

- [102] E.E. Oguzie, Mater. Chem. Phys. 87(2004) 212–217
- [103] E.E. Oguzie, G.N. Onuoha, A.I. Onuchuku, Mater. Chem. Phys. 89 (2005) 305– 311
- [104] X.H. Li, S.D. Deng, H. Fu, Corrosion. Science. 52 (2010) 3413–3420
- [105] Shuduan Deng, Xianghong Li, Hui Fu, Corrosion Science 53 (2011) 760–768
- [106] B.R.W. Hinton, Métal Finishing 89 (1991) 55.
- [107] E.A. Lizlovs, Corrosion 32 (1976) 263.
- [108] D.R. Robitaille, Materials Performance 15 (1976) 40.
- [109] J. Jefferies, Materials Performance 31 (1992) 50.
- [110] A.K. Bairamov, S. Verdier, British Corrosion Journal 27 (1992) 128.
- [111] K. Ogura, T. Ohma, Corrosion 40 (1984) 47.
- [112] N. Cansever, A.F. Cakir, M. Urgan, Corrosion Science 41 (1999) 1289.
- [113] M. Sakashita, N. Sato, Corrosion Science 17 (1977) 473.
- [114] S. Virtanen, B. Surber, P. Nylund, Corrosion Science 43 (2001) 1165.
- [115] K. Sugimoto, Y. Sawada, Corrosion 32 (1976) 347.
- [116] R. Nishimura, Sundjono, Corrosion 56 (2000) 361.
- [117] Guannan. Mu, Corrosion Science 48 (2006) 445–459.
- [118] M.S. Abdel-Aal, A.A. Hermas, Journal of Applied Electrochemistry 30, (2000)339-345
- [119] S. Sathiyarayanan, C. Jeyaprabha, S. Muralidharan, G. Venkatachari, Applied Surface Science 252 (2006) 8107–8112
- [120] I.N. Putilova, S.A. Balezin, V.P. Barannick, Mettalic Corrosion Inhibitors. Pergamon Press, New York (1960).
- [121] N. Hackerman, T.Murakawa, Corrosion. Science, 4, 387 (1964).
- [122] B.E. Conway, Transactions of the symposium on Electrode Process. John Wiley, New York (1961)
- [123] M. Schmid, N. Hackerman, J. Electrochem. Soc., 109, 243 (1962).
- [124] S. Rajendran, B.V. Apparao, N. Palaniswamy, Electrochim. Acta, 44, 533

(1998)

[125] G. Boisier, thèse de doctorat, faculté des sciences et génie des matériaux,
Université de Toulouse (2008)

[126] K. Aramaki, M. Hackerman *Electrochem Soc*, 116(1969)568

Chapitre II
Techniques expérimentales

Chapitre II

Techniques expérimentales

Nous exposons dans ce chapitre les méthodes expérimentales utilisées dans cette étude (électrochimiques et d'observation de surface) ainsi que les conditions opératoires ayant permis la bonne reproductibilité des résultats.

I-1 Observation de l'état de surface

La microscopie optique est une technique de routine, permettant de réaliser une première observation de l'état de surface de l'échantillon avant et après les essais de corrosion ou d'inhibition de la corrosion.

I-1-1 Microscope optique

Les observations ont été réalisées à l'aide d'un microscope de marque ZEISS ICM 405 (figure1). Ce microscope est équipé d'une camera SONY DIGITAL HYPER qui permet une numérisation des photos. Les différentes micrographies obtenues sont ensuite traitées à l'aide du logiciel Scopeimage.



Figure 1 *Représentation du microscope optique*

I-2 Chaînes électrochimiques de mesure

Les tests électrochimiques effectués sur l'alliage, sont réalisés au moyen d'un ensemble Voltalab Radiometer Analytical (PGP201), constitué d'un potentiostat Galvanostat relié à un microordinateur (figure 2). Les résultats obtenus sont analysés à l'aide d'un logiciel Voltmaster 4.0.



Figure 2 Schéma du dispositif électrochimique utilisé.

I-3 Montage à trois électrodes

Il est constitué d'une électrode de travail, d'une électrode de référence et d'une électrode auxiliaire. Ces trois électrodes sont raccordées au reste du circuit électrique par deux boucles électriques :

- Une première boucle, constituée par l'électrode de travail, l'électrode de référence, la solution qui les sépare et un millivoltmètre de grande impédance d'entrée, permettant de mesurer le potentiel de l'électrode de travail par rapport à celui de l'électrode de référence. Une deuxième boucle, constituée de l'électrode de travail, la contre électrode, la solution qui les sépare et d'un milliampèremètre à faible résistance interne, permet de mesurer l'intensité du courant traversant l'électrode de travail.

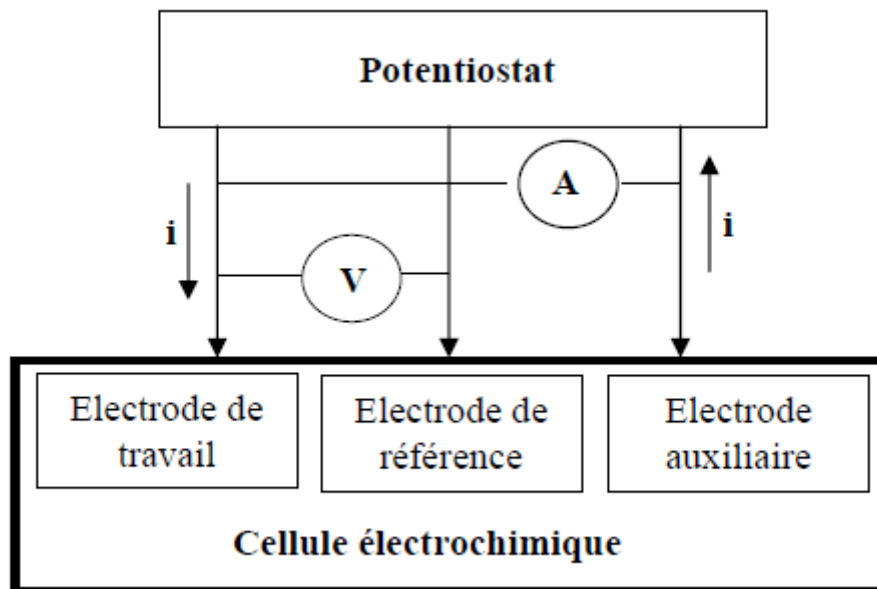


Figure 3 Principe du montage à trois électrodes

I-4 Cellule de mesure

Les essais électrochimiques ont été effectués dans une cellule thermostatée en verre Pyrex (figure 4-a), de forme cylindrique, d'une contenance de 125 ml; elle est surmontée d'un couvercle rodé, lui assurant une bonne étanchéité ; ce dernier est percé de cinq orifices rodés permettant le passage, en position fixe et reproductible, des électrodes de travail ET, de référence ER et auxiliaire ou contre électrode CE ; les deux autres orifices sont réservés au passage du thermomètre et de l'évent laissé libre pour aération de la solution, éventuellement. Cette cellule est reliée à un thermostat à circulation d'eau, permettant de réguler la température.

I-4-1 Electrode de référence

L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturée (ECS), $\text{Hg (l) / Hg}_2\text{Cl}_2\text{(s) / Cl}^- \text{(aq)}$ de type XR110, de marque Radiometer Analytical (figure 4-b).

I-4-2 Electrode auxiliaire

L'électrode auxiliaire ou la contre électrode utilisée est une plaque en platine de forme carrée de 8 mm de côté, type XM 120, de marque Radiometer Analytical (figure 4-c).



Figure 4 (a) cellule de mesure, (b) électrode de référence, (c) contre électrode en platine.

I-4-3 Electrode de travail

I-4-3-1 Composition

Le matériau étudié est une fonte Fe-2Ti-10C (atm%) élaborée au sein de notre laboratoire lors d'une étude précédente [1]. Sa microstructure y a également été analysée. Elle est composée de trois phases cristallines : de la ferrite α entourée de minces lamelles de perlite (alternance de ferrite et de cémentite), dans laquelle sont répartis, de façon non uniforme, des monocarbures de titane (TiC) facettés. Dans la figure 5-a est représentée la micrographie optique de l'état de surface de la fonte après polissage mécanique. On n'y voit pas les différentes phases constitutives. En revanche, elles apparaissent dans la figure 5-b, du fait que l'échantillon ait subi préalablement une attaque au nital (mélange d'acide nitrique et d'alcool dans un rapport de 3/100)

durant 30 secondes. La phase apparaissant en clair est de la ferrite alors que celle qui apparaît en sombre est la phase perlitique. Les carbures de titane ne sont pas visibles sur cette micrographie.

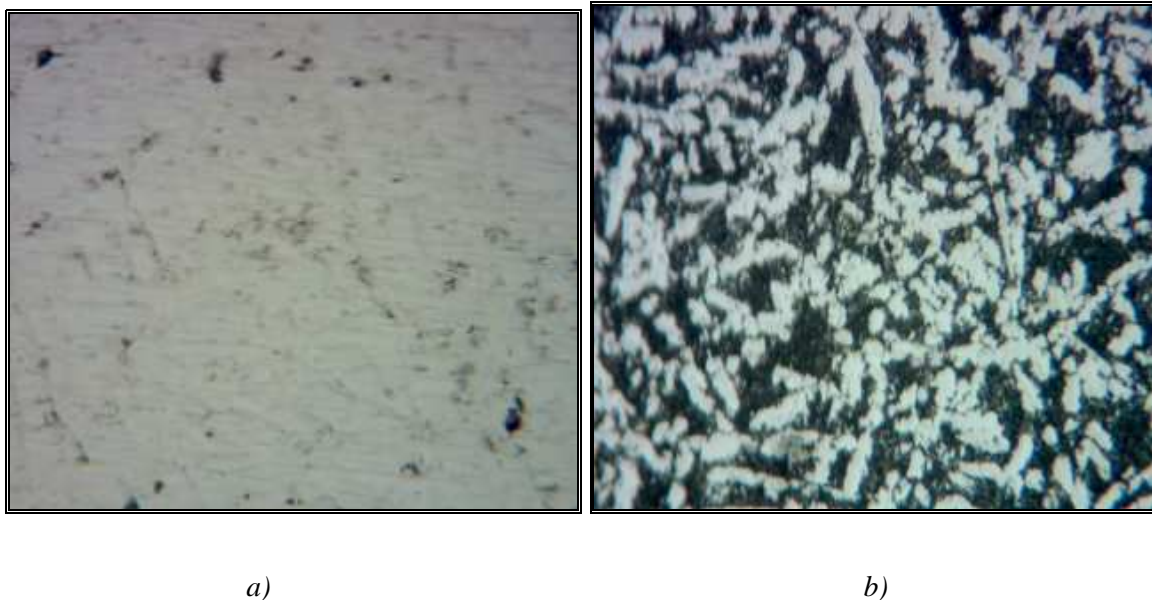


Figure 5 Micrographie optique de l'alliage Fe-2Ti-10C après attaque au Nital, a) agrandissement de 100, b) agrandissement de 200.

I-4-3-2 Mise en forme de l'électrode de travail

Le contact électrique entre la surface métallique et le potentiostat est assuré par le soudage à l'étain d'un fil de cuivre, recouvert d'une gaine isolante, à la face arrière de l'échantillon, ce dernier est ensuite enrobé dans une résine à froid, de manière à ne laisser exposer au milieu corrosif que la surface de la section droite de l'échantillon. La surface active de l'électrode de travail étant de 0.407 cm^2

I-4-3-3 Préparation de l'état de surface de l'échantillon

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'électrode de travail subit (figure 6), avant chaque essai électrochimique, un polissage mécanique de sa surface à l'aide d'une polisseuse de marque Presi de type Mecapol 2B, à l'aide de papiers abrasifs de granulométrie décroissante 240,800 et 1200. Après polissage, l'échantillon

est rincé à l'eau distillée et immédiatement introduit dans la cellule contenant la solution électrolytique.

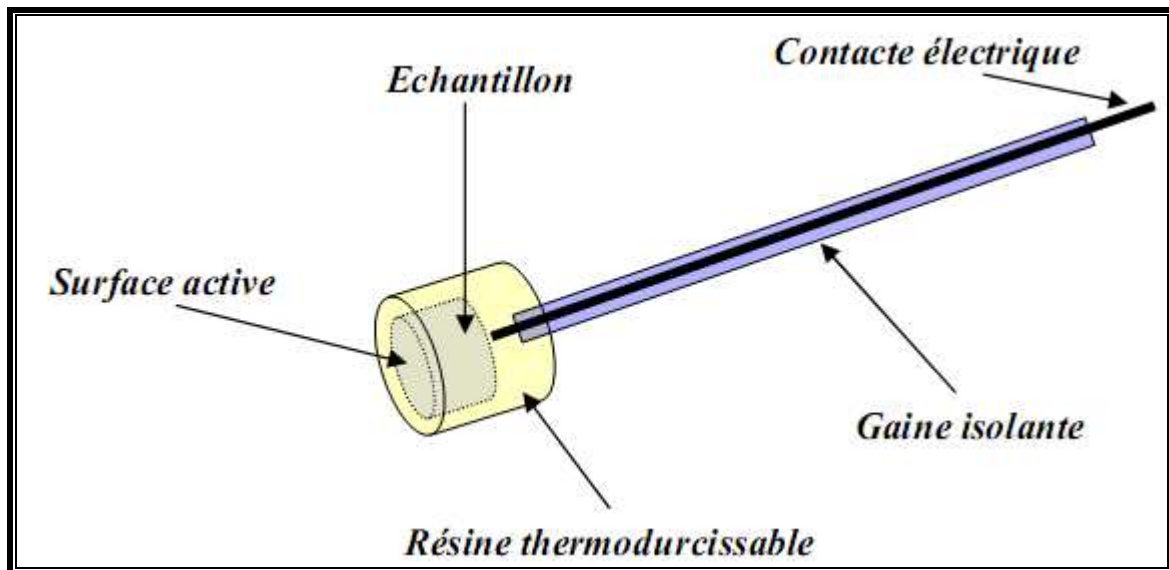


Figure 6 Schéma de l'électrode de travail.

I-5 Les électrolytes

Le comportement électrochimique du matériau considéré, a été étudié au contact de diverses solutions acides inorganiques HNO_3 (CHIMINOVA 60%), H_2SO_4 (FLUKA 98%) et H_3PO_4 (FLUKA 84%) de concentration 0.01N, préparées par dilution de l'acide de la solution mère avec de l'eau distillée. L'effet de température a été examiné aux températures de : 20, 30, 40, 50 et 60° C. Les solutions sont naturellement aérées ; elles sont agitées au moyen d'un barreau aimanté entraîné par un agitateur magnétique. Une agitation moyenne a été choisie pour homogénéiser la solution et contrôler le régime hydrodynamique.

Les inhibiteurs de corrosion utilisés sont l'aniline ($\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$) pur à 97 %, ainsi que le molybdate de sodium ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) de pureté 99%.

I-6 Protocole des mesures électrochimiques

I-6-1 Potentiel à circuit ouvert

Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus se produisant à l'interface métal/électrolyte. Au bout d'un temps

suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend, par rapport à la solution un potentiel, appelé potentiel de corrosion (E_{cor}).

Ce dernier est également nommé potentiel au repos, potentiel à circuit ouvert, potentiel stationnaire, potentiel d'abandon ou potentiel libre.

Le profil de la courbe $E = f(t)$, permet de prédire qualitativement le comportement en spontané du matériau abandonné à la solution électrolytique. Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion minimale nécessaire à l'établissement d'un état stationnaire indispensable pour le tracé des courbes de polarisation potentiodynamique. Pour notre part le temps de stabilisation du potentiel est de 30 mn.

I-6-2 Méthode des droites de Tafel

La méthode de polarisation potentiodynamique consiste à appliquer à une interface métal/solution se trouvant dans un état stationnaire une rampe de potentiel et d'enregistrer la caractéristique $\log(i)=f(E)$; représentée dans la figure 7. Cette dernière renseigne sur l'évolution du comportement électrochimique du matériau au contact du milieu corrosif.

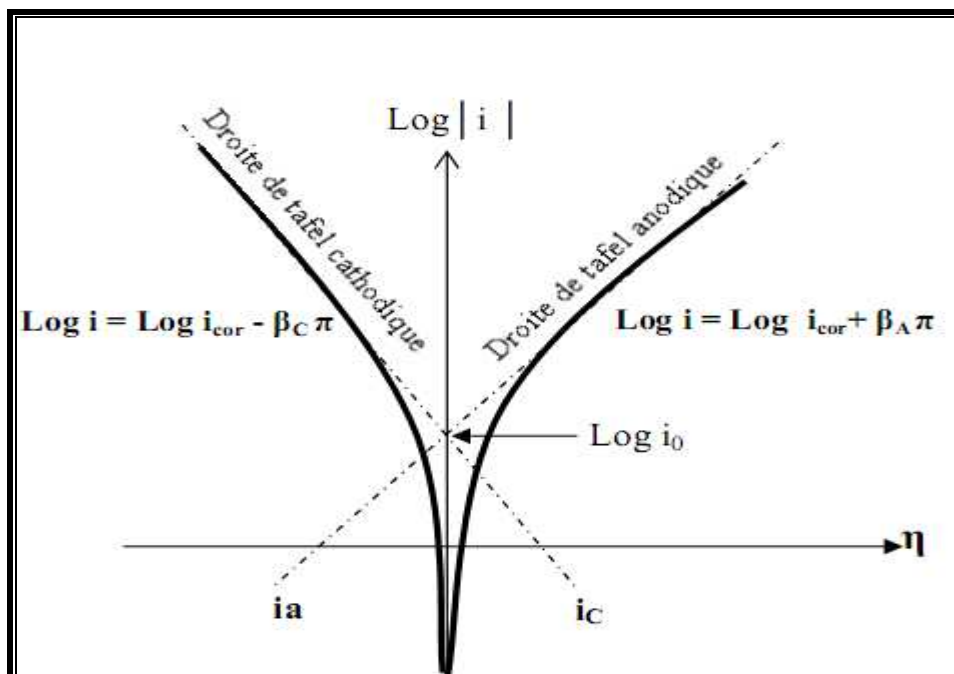


Figure 7 Courbe de polarisation et droites de Tafel d'un système mixte métal/solution.

La réaction électrochimique d'une interface métal /solution est régie par la polarisation η qui lui est appliquée. La densité de courant faradique générée à l'interface électrode/électrolyte est représentée par une courbe $i = f(\eta)$, ou $\log i = f(\eta)$, nous avons enregistré ces courbes à une vitesse de balayage de 1mV/s après un temps d'immersion de 30 mn.

Le tracé en coordonnées semi-logarithmiques laisse apparaître, loin de l'état d'équilibre, l'existence de deux branches linéaires, dites droites de Tafel (figure 7). Les pentes de ces deux droites, ou coefficients de Tafel b_a et b_c ainsi que la densité de courant de corrosion sont représentatives du mécanisme réactionnel et de la vitesse de dissolution du métal à l'état stationnaire [2].

I-6-3 Résistance de polarisation linéaire (dite de Stern et Geary) [3]

Elle consiste à mesurer la résistance de polarisation linéaire R_p , qui est la pente ($d\pi/di$) de la courbe stationnaire intensité-potentiel, au voisinage du potentiel d'abandon (figure8). La mesure expérimentale est rapide, car elle nécessite de faibles polarisations de part et d'autre du potentiel d'abandon.

La technique de résistance de polarisation linéaire a été réalisée dans un intervalle de potentiel de ± 20 mV centré au potentiel d'abandon avec une vitesse de balayage de 0,1mV/s.

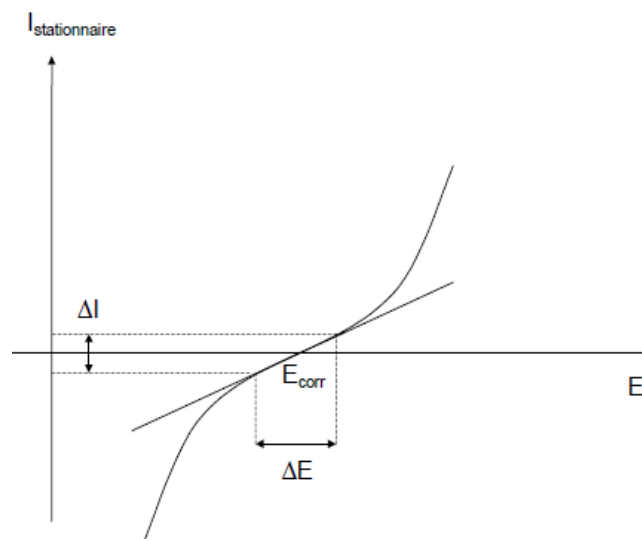


Figure 8 Exemple de courbe de polarisation d'une électrode métallique pour estimer la résistance de polarisation linéaire

Références

- [1] F. Kellou, thèse de doctorat d'état, faculté de chimie, USTHB (2008)
- [2] L. Antropov, Electrochimie Théorique, Edition Mir, Moscou. (1975)
- [3] M.Stern, A.L.Geary, J.Electrochem.Soc. 104 (1957) 56

Chapitre III
Résultats et interprétations

Chapitre III

Résultats et interprétations

Ce chapitre est subdivisé en trois parties. Dans la première partie nous présentons les résultats relatifs au comportement en corrosion d'un alliage de synthèse Fe-2Ti-10C (fonte hypoeutectique), au contact de trois solutions d'acides nitrique, sulfurique et phosphorique naturellement aérées et à la concentration $10^{-2}N$, dans la gamme de températures [20°-60°C]. L'étude de la protection de cette fonte par deux composés l'un organique (aniline) et l'autre minéral (molybdate de sodium) est exposée dans la seconde partie (B). La dernière partie C est consacrée à l'effet de synergie par couplage des deux inhibiteurs.

Partie A

I-A-1 Comportement électrochimique d'une fonte de synthèse Fe-2Ti-10C en milieu acide nitrique, sulfurique et phosphorique à 0.01N et à 20°C.

I-A-1-1 Suivi du potentiel libre et courbes de polarisation potentiodynamique

L'évolution du potentiel d'abandon, de la fonte immergée dans les trois milieux acides, est représentée dans la figure 1-a. On observe une stabilisation très rapide du potentiel particulièrement dans le cas de HNO_3 et H_3PO_4 . Quant à l'acide sulfurique la stabilisation du potentiel libre y est obtenue après un temps d'activation de l'électrode (400 s). Un temps d'immersion de 30 mn est estimé nécessaire et suffisant pour l'établissement de l'état stationnaire dans les trois électrolytes. Nous pouvons également noter, que c'est dans HNO_3 que la fonte acquiert le potentiel spontané le plus noble.

L'allure des courbes de polarisation potentiodynamique (figure 1-b), relatives à l'alliage ferreux, immergé tour à tour dans les trois acides, reste inchangée. Ce phénomène indique que les processus anodique et cathodique, ne sont pas influencés par la nature de l'acide. Par ailleurs, nous observons la translation de la courbe de polarisation globale, correspondant à l'acide phosphorique, vers les densités de courant les plus faibles, accompagnée d'un shift cathodique de son potentiel de corrosion.

Les branches cathodiques sont caractérisées par des droites, vérifiant la loi linéaire de Tafel indiquant ainsi que la réduction des protons est sous contrôle cinétique, et que la nature de l'acide ne modifie pas le mécanisme de décharge du proton.

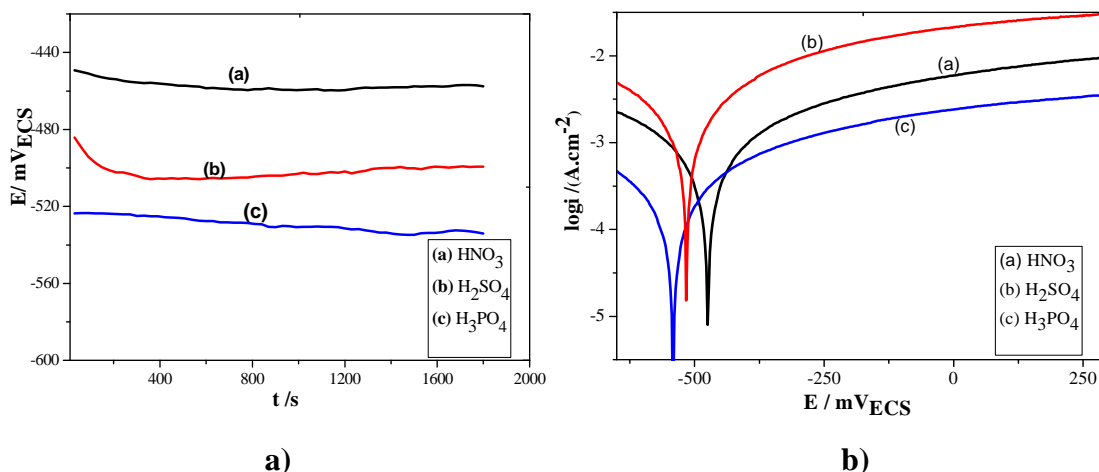


Figure 1 a) Evolution du potentiel libre en fonction du temps b) Courbes de polarisation potentiodynamique de l'alliage Fe-2Ti-10C en milieu acide sulfurique, nitrique et phosphorique 0.01N à 20°C.

Du côté anodique, nous notons un accroissement continu des densités de courant au fur et à mesure que le potentiel est augmenté, traduisant ainsi un passage continu des cations métalliques dans les solutions acides. Signalons toutefois que l'intensité de cette dissolution, est fonction de la nature de l'anion présent en solution. En effet, à pH égal c'est l'ion sulfate qui accélère le plus la dissolution de la fonte.

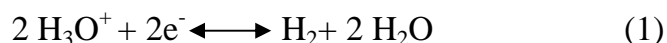
De nombreuses études publiées dans la littérature, concernant le comportement anodique du fer dans les milieux acides [1-4], proposent la formation de produits de corrosion insolubles, dont la réaction de formation implique l'existence d'espèces intermédiaires solubles de natures diverses. Le fer s'oxyde et se passive par un mécanisme de passivation par étapes. Il y a d'abord formation et dissolution successives de couches insolubles prépassivantes [5].

Dans les milieux acides tels que HNO_3 , H_2SO_4 et H_3PO_4 , de concentrations fortes ou moyennes, on observe la précipitation des composés tels que FeSO_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ et $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, lorsque la concentration en ions ferreux $[\text{Fe}^{2+}]$ est en quantité suffisante. En effet, la précipitation de ces composés est conditionnée

par la valeur de leur produits de solubilité respectifs (Ks). Plusieurs études stipulent que ces composés ne constituent pas un film passivant. Il faut savoir que la passivation du fer est réalisée grâce à la formation des oxydes $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et Fe_3O_4 [3,6]. Cependant, il est important de comprendre le rôle des anions et d'identifier quel rôle spécifique ils jouent en s'insérant dans la structure du film passif et de ce fait de vérifier s'ils en améliorent ou détériorent les propriétés protectrices.

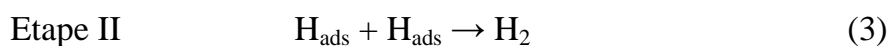
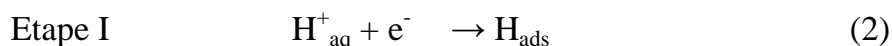
- **Réactions mises en jeu lors des processus cathodique et anodique**

Dans les solutions acides les ions hydroniums (H_3O^+) constituent la source d'hydrogène (H_{2g}). La décharge de ces ions au niveau des sites cathodiques conduit à la production du dihydrogène gazeux suivant l'équation bilan qui suit :



On admet généralement deux mécanismes pour expliquer la réaction d'évolution du dihydrogène :

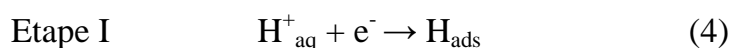
- Le premier mécanisme est celui de Volmer-Tafel, il se déroule en deux étapes [7] :



L'étape I met en jeu une réaction de transfert de charge, elle est nommée réaction de Volmer.

L'étape II est en fait une réaction chimique limitante, c'est-à-dire qu'elle traduit le cas où la décharge s'effectue lentement et l'élimination des atomes H_{ads} se fait par leur recombinaison. Elle est dite réaction de Tafel.

- Le second mécanisme est celui de Volmer –Heyrovsky [8], il se déroule également en deux étapes, la première étant similaire à celle du mécanisme de Volmer-Tafel, cependant elle représente l'étape limitante dans ce mécanisme :

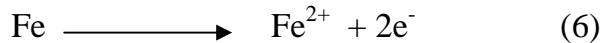


L'étape II est nommée réaction de Heyrovsky, elle met en jeu un transfert de charges. En effet, l'atome d'hydrogène adsorbé réagit avec un proton et un électron laissé par le cation métallique en quittant l'électrode.

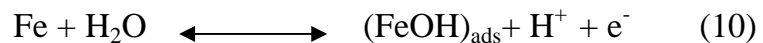
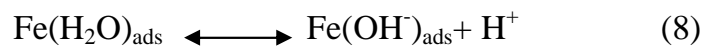
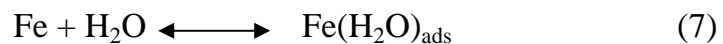
On admet pour le fer, le mécanisme de Volmer –Heyrovsky, qui prévoit une désorption électrochimique de l'atome d'hydrogène comme étape cinétiquement déterminante [9].

Il faut signaler par ailleurs, que le déroulement de l'un ou l'autre de ces deux mécanismes dépend de : la nature du métal, la nature de la solution, la présence d'anions adsorbés, de l'oxygène dissous et enfin du domaine des surtensions cathodiques exploré [10].

Compte tenu de la composition chimique de l'alliage, le courant anodique pourrait être attribué en grande partie à l'oxydation du fer, ce dernier étant l'élément de base de notre alliage, en cations ferreux suivant la réaction partielle d'oxydation :



Dans les solutions acides dépourvues d'oxydants, et de substances tensioactives, la dissolution anodique du fer est due en grande partie à l'adsorption des molécules d'eau. Cette dissolution se produit en plusieurs étapes selon le mécanisme suivant [11] :



Le mécanisme se poursuit selon :



• **Paramètres électrochimiques déduits de la méthode de Tafel**

Les paramètres électrochimiques, obtenus par extrapolation des droites de Tafel au potentiel de corrosion, sont regroupés dans le tableau 1.

L'examen des résultats expérimentaux recueillis, révèlent qu'à normalité égale, c'est l'acide phosphorique qui présente le potentiel de corrosion (E_{corr}) le moins noble, en revanche sa densité de courant de corrosion (i_{corr}) est la plus faible (0,12 mA/cm²).

Dans l'acide sulfurique nous obtenons la plus grande vitesse de corrosion (0,37 mA/cm²), bien que le potentiel de corrosion enregistré dans ce milieu, ne soit pas le plus cathodique. Ceci démontre que le potentiel de corrosion n'est pas un paramètre déterminant, pour l'évaluation de la résistance à la corrosion, d'un matériau donné dans un milieu donné. Finalement la fonte présente la meilleure tenue à la corrosion dans l'acide phosphorique. Ce résultat confirme les observations faites précédemment concernant les courbes de polarisation potentiodynamique.

Tableau 1 Paramètres électrochimiques déduits de la méthode de Tafel, pour l'alliage dans différentes solutions acides 0.0 1N à 20°C.

<i>Milieux</i>	<i>E_{corr}</i> (mV)	<i>b_a</i> (mV/dec)	<i>b_c</i> (mV/dec)	<i>i_{corr}</i> (mA/cm ²)
<i>HNO₃</i>	-457	136	-137	0.26
<i>H₂SO₄</i>	-505	151	-178	0.37
<i>H₃PO₄</i>	-540	159	-162	0.12

I-A-1-2 Résistance de polarisation linéaire

La figure 2 met en évidence une variation linéaire de la densité de courant en fonction du potentiel imposé de part et d'autre du potentiel de corrosion et ce quelque soit le milieu considéré. La résistance de polarisation (R_p) est obtenue par l'inverse de la pente de chacune des trois droites.

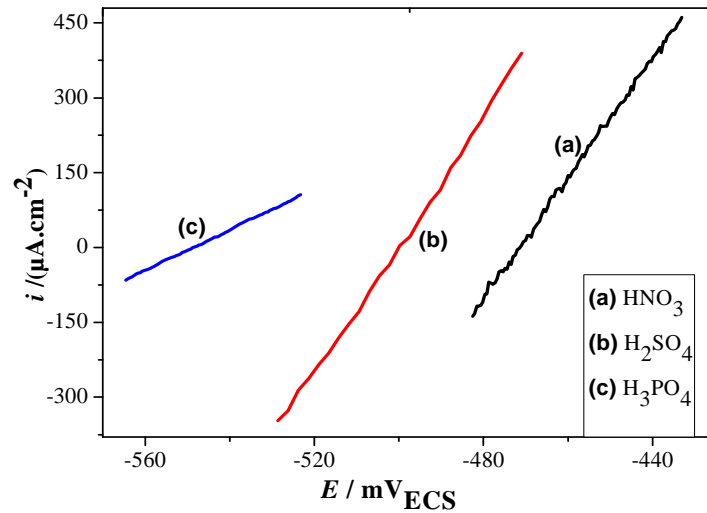


Figure 2 Courbes de résistance de polarisation linéaire de l’alliage Fe-2Ti-10C en milieux acides sulfurique, nitrique et phosphorique 0.01N à 20°C.

Les paramètres électrocinétiques, déduits de la méthode de Stern et Geary, sont consignés dans le tableau 2.

Tableau 2 Paramètres électrochimiques déduits de la méthode de résistance de polarisation linéaire, pour l’alliage dans différentes solutions acides 0.0 1N à 20°C.

Milieux	E_{corr} mV/ECS	R_p $\Omega.cm^2$	i_{corr} mA.cm ⁻²	B mV/dec
HNO ₃	-472	85	0.34	29
H ₂ SO ₄	-507	78	0.45	35
H ₃ PO ₄	-549	255	0.13	34

L’analyse des résultats du tableau 2 montre que c’est dans l’acide phosphorique que la plus grande résistance de polarisation est mesurée. Les densités de courant de corrosion ainsi que les potentiels de corrosion présentent la même tendance que celle observée avec la méthode de Tafel. De ce fait, les résultats recueillis par cette technique, confirment ceux obtenus par la méthode de Tafel à savoir que c’est l’acide sulfurique qui est la solution la plus corrosive vis-à-vis de notre échantillon métallique.

I-A-1-3 Observation de la surface

Dans la figure 3 est représentée la micrographie optique de l'état de surface de la fonte, après un polissage mécanique, et rinçage à l'eau distillée, puis séchage à l'aide de papier Joseph. Les différentes phases cristallines ne sont pas observées dans cette micrographie.

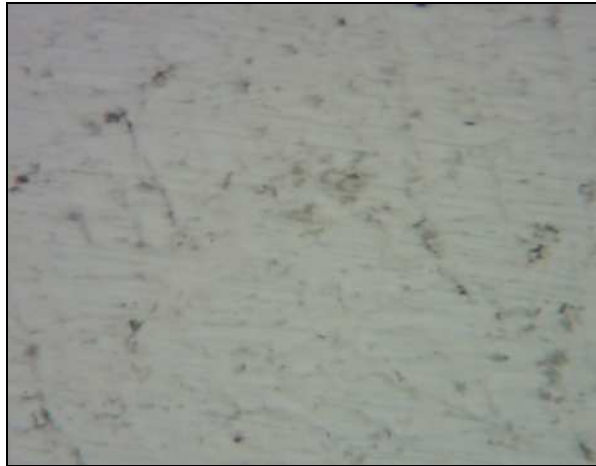


Figure 3 *Micrographie de l'alliage Fe-2Ti-10C après polissage (X200)*

En revanche, elles apparaissent après polarisation potentiodynamique de la fonte dans les trois milieux acides étudiés (figure 4).

La ferrite séparée (phase claire) ne semble pas avoir subi d'altération, alors que, la phase perlitique (phase sombre) constituée d'une alternance de ferrite et de cémentite est le siège de la corrosion. En effet, l'alternance des sites cathodiques (cémentite) et des sites anodiques (ferrite) accélère la dissolution de la fonte. L'examen des trois micrographies (figure 4) révèle que l'attaque est plus accentuée dans l'acide nitrique et sulfurique par rapport à celle observée avec l'acide phosphorique.

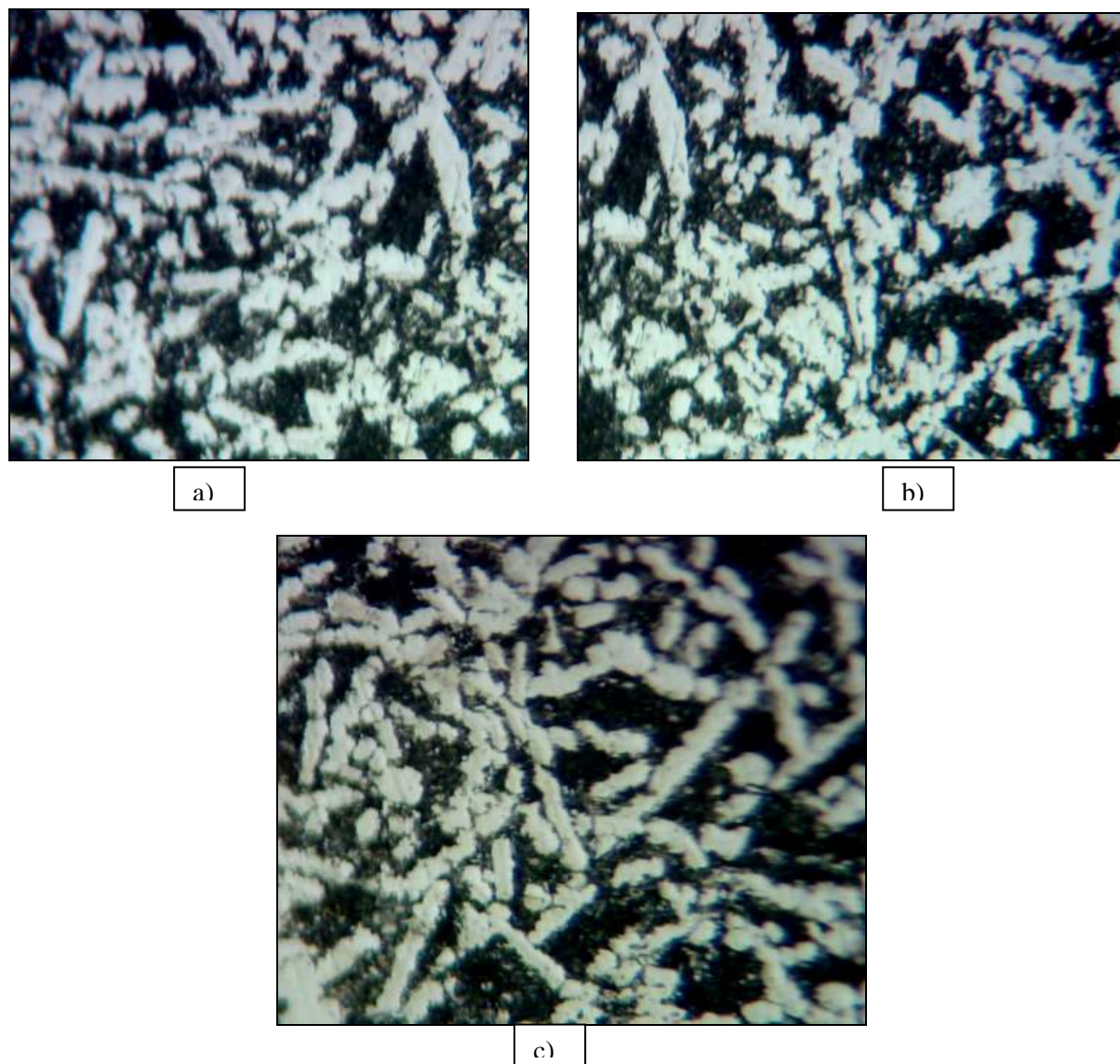


Figure 4 Micrographies de l'alliage Fe-2Ti-10C après attaque (X 200), dans a) HNO_3 b) H_2SO_4 c) H_3PO_4

II-A-2 Effet de la température sur la tenue à la corrosion de l'alliage Fe-2Ti-10C dans les différents milieux acides à la concentration de 0.01N.

L'étude de l'effet de la température sur la corrosion acide de divers métaux et alliages, a suscité l'intérêt d'un grand nombre de chercheurs [12-18]. Nous nous sommes donc proposés d'étudier cet effet sur le comportement électrochimique de l'alliage ternaire Fe-2Ti-10C dans les trois milieux acides naturellement aérés, dans la gamme de températures [20°C- 60°C].

L'effet de la température sur la tenue à la corrosion de la fonte, dans les solutions aqueuses de HNO_3 , H_2SO_4 et H_3PO_4 0.01N, a été examiné au moyen des deux techniques électrochimiques utilisées précédemment.

II-A-2-1 Courbes de polarisation potentiodynamique

L'accroissement en température n'a pas modifié l'allure générale des courbes de polarisation globale (figure 5), dans les trois milieux étudiés. Ceci indique que l'élévation de la température n'exerce aucun effet sur la nature des processus aux électrodes.

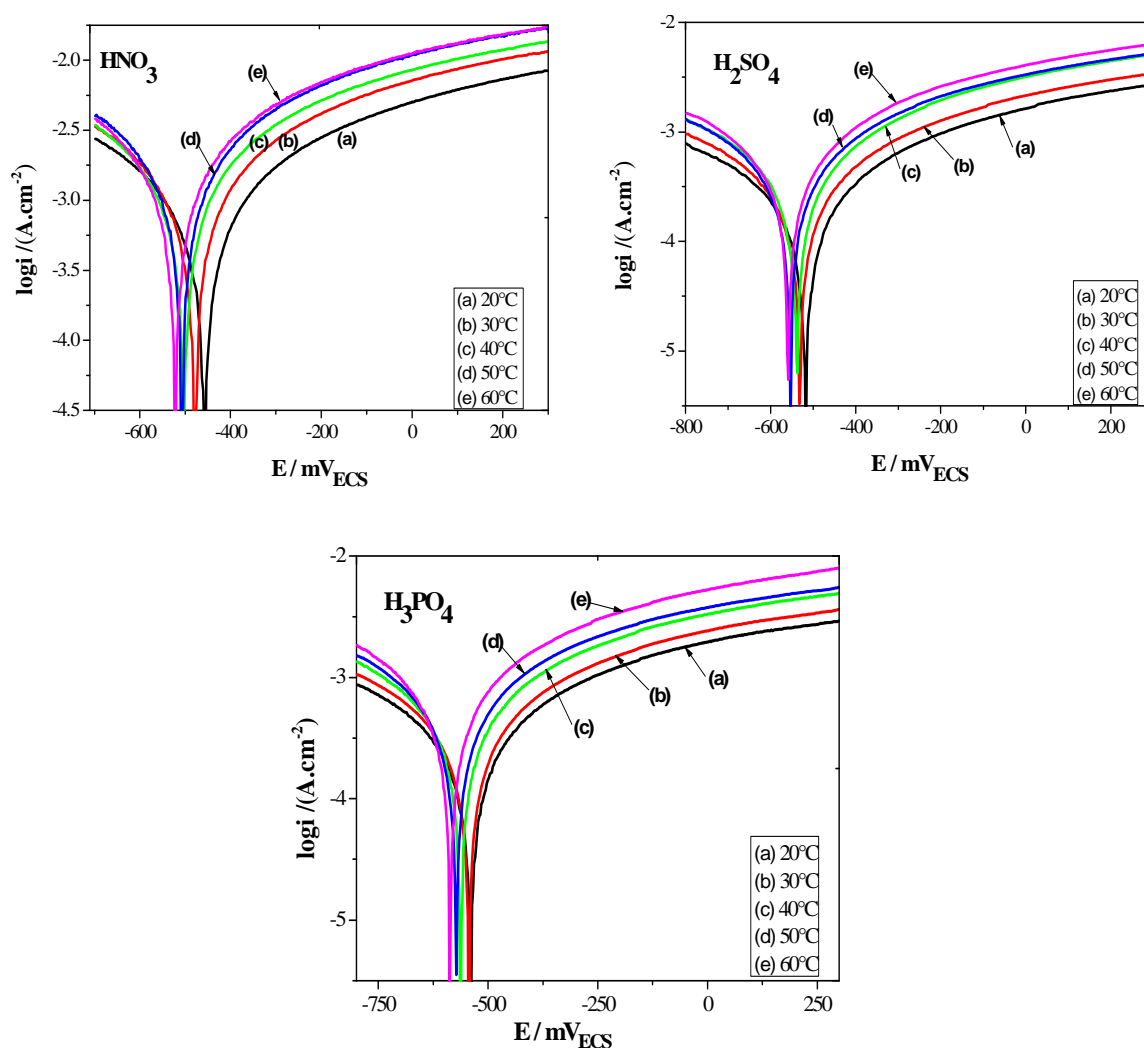


Figure 5 Effet de température sur les courbes de polarisation de l'alliage Fe-2Ti-10C dans les solutions 0.01N d'acides nitrique, sulfurique et phosphorique.

Par contre, une translation des courbes, vers les valeurs de densité de courant les plus hautes, est observée au fur et à mesure que la température augmente de 20°C à 60°C. Ce phénomène est attribué à une augmentation de la vitesse de la décharge du proton du côté cathodique et de la dissolution de la fonte du côté anodique.

Nous présentons dans le tableau 3 les paramètres électrochimiques, obtenus par la méthode des droites de Tafel. L'analyse de ces résultats, révèle que les potentiels de corrosion sont légèrement décalés vers les potentiels les plus cathodiques, dans les trois milieux acides, le plus grand shift étant observé dans l'acide nitrique (69 mV).

Tableau 3 Paramètres électrochimiques déduits de la méthode de Tafel pour la fonte dans H_2SO_4 , HNO_3 , et H_3PO_4 0.01N à différentes températures.

Milieux	T (°C)	E_{corr} (mV)	b_a (mV/dec)	b_c (mV/dec)	i_{corr} (mA/cm ²)
HNO_3	20	-457	136	-137	0.26
	30	-480	170	-171	0.41
	40	-503	191	-190	0.53
	50	-508	162	-165	0.55
	60	-526	191	-191	0.66
H_2SO_4	20	-505	151	-178	0.37
	30	-515	122	-136	0.44
	40	-523	169	-182	0.56
	50	-531	157	-164	0.63
	60	-538	172	-171	0.69
H_3PO_4	20	-540	159	-162	0.12
	30	-548	155	-155	0.14
	40	-554	171	-178	0.16
	50	-561	185	-187	0.19
	60	-569	191	-199	0.23

C'est également dans ce milieu, qu'est noté le plus grand effet de la température sur la densité de courant de corrosion (i_{corr}), sa valeur est pratiquement triplée lorsque l'on passe de 20°C à 60°C. En revanche, dans les deux autres milieux elle est juste doublée. L'effet nocif de l'élévation de la température est accentué dans l'acide nitrique. Par ailleurs les valeurs des pentes cathodique (b_c) et anodique (b_a) de Tafel varient peu sous l'action de la température, indiquant ainsi que le mécanisme de corrosion reste inchangé [19].

✓ **Energie d'activation**

L'énergie d'activation (E_a) relative au processus de corrosion est calculée à partir de l'équation d'Arrhenius (eq.1). Nous concernant, les densités de courant de corrosion i_{corr} utilisées sont celles obtenues par la méthode de Tafel :

$$i_{corr} = k \exp (-E_a / R T) \quad (\text{éq.1})$$

T : est la température absolue, k est la constante préexponentielle d'Arrhenius et R la constante universelle des gaz parfaits.

Le tracé du logarithme naturel de i_{corr} en fonction de $1000 / T$ (figure 6) permet de déterminer l'énergie d'activation (E_a). Les courbes ainsi tracées, sont linéaires, indiquant que le processus électrochimique est sous contrôle d'un régime pur d'activation.

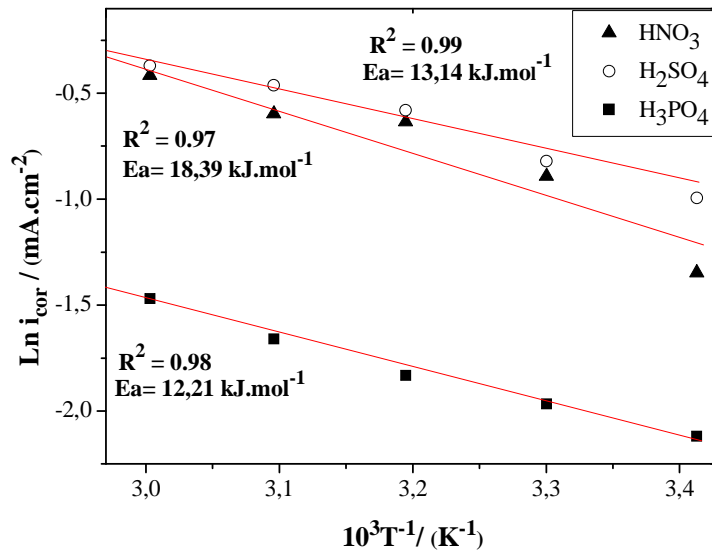


Figure 6 Courbes d'Arrhenius pour l'alliage Fe-2Ti-10C dans HNO₃, H₂SO₄ et H₃PO₄ 0.01N.

Les valeurs calculées de E_a sont 18.39, 13.14 et 12.21. kJ.mol⁻¹, correspondant respectivement aux solutions HNO₃, H₂SO₄ et H₃PO₄.

Les énergies d'activations ainsi calculées, sont du même ordre de grandeur, elles sont comparables à celles rencontrées dans la littérature [5,20-23].

Généralement, la concentration, la nature de l'acide affecte grandement l'énergie d'activation du processus de corrosion [24]. En effet la valeur de l'énergie d'activation de la dite fonte est égale à 35 kJ.mol⁻¹ dans H₂SO₄ normale [25]. Par

ailleurs, il est rapporté pour la dissolution du fer dans H_2SO_4 5M [26], la valeur de 20.2 kJ.mol^{-1} pour l'énergie d'activation du processus de corrosion. Loutfy et col déterminent pour le fer dans 1M HNO_3 [23], la valeur de $11,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

II-A-2-2 Résistance de polarisation linéaire

L'influence de la température sur les courbes de polarisation linéaire, relatives à l'alliage Fe-2Ti-10C, au contact de HNO_3 , H_2SO_4 et H_3PO_4 0.01N, est représentée dans la figure 7. La linéarité du tracé de E en fonction de i au voisinage du potentiel de corrosion, est conservée quelque soit la température du milieu étudié, vérifiant ainsi la relation de Stern et Geary [27].

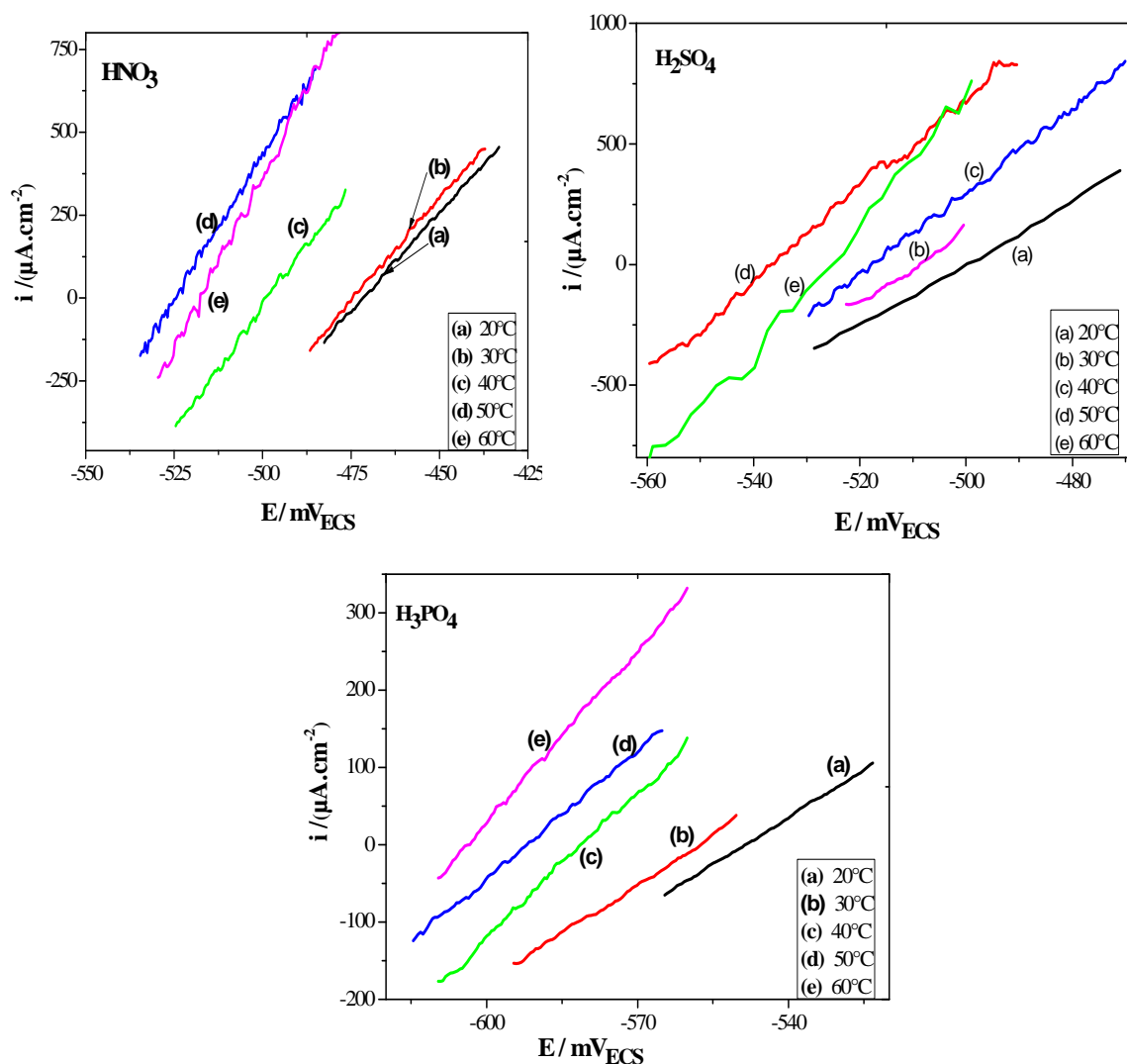


Figure 7 Effet de température sur les courbes de polarisation linéaire de Fe-2Ti-10C dans HNO_3 , H_2SO_4 et H_3PO_4 0.01N.

Les résultats déduits de la méthode de résistance de polarisation linéaire (tableau 4), montrent que quelque soit l'acide considéré, la résistance de polarisation R_p diminue avec l'accroissement en température, ce phénomène est attribué à l'accélération du processus de dissolution de la fonte. Par ailleurs, les constantes B bien qu'elles augmentent sous l'effet de la température, leur variation reste cependant faible; le mécanisme de corrosion de l'alliage demeure de ce fait inaltéré.

Tableau 4 Paramètres électrochimiques déduits de méthode de résistance de polarisation linéaire, pour l'alliage dans HNO_3 , H_2SO_4 et H_3PO_4 à différentes températures

<i>Milieux</i>	<i>T</i> (°C)	<i>E_{corr}</i> (mV)	<i>R_p</i> (Ω.cm ²)	<i>i_{corr}</i> (mA.cm ⁻²)	<i>B</i> (mV/dec)
<i>HNO₃</i>	20	-472	85	0.34	29.72
	30	-476	80	0.46	37.19
	40	-493	60	0.59	35.65
	50	-525	55	0.74	41.48
	60	-520	47	0.87	41.60
<i>H₂SO₄</i>	20	-507	78	0.45	35.70
	30	-515	65	0.43	28.12
	40	-523	63	0.60	38.19
	50	-537	51	0.68	34.98
	60	-533	41	0.91	37.43
<i>H₃PO₄</i>	20	-549	255	0.13	34.87
	30	-558	209	0.16	33.79
	40	-575	192	0.19	37.91
	50	-583	181	0.22	40.55
	60	-604	167	0.25	42.45

En se référant aux résultats fournis par les deux techniques électrochimiques, il apparaît clairement que l'accroissement de la température amoindrit la résistance à la corrosion de l'alliage étudié immergé dans les trois solutions acides. Les paramètres électrocinétiques obtenus au moyen des deux méthodes sont en bon accord.

Nous avons illustré dans la figure 8, l'évolution des densités de courant de corrosion, en fonction de la température, de la fonte Fe-2Ti-10C au contact des trois milieux acides considérés, en utilisant les résultats de la méthode de Tafel et de la résistance de polarisation linéaire. Nous constatons que i_{corr} augmente en moyenne, plus vite dans l'acide nitrique et sulfurique que dans l'acide phosphorique. L'évolution de i_{corr} est continue, cela signifie que le processus de corrosion s'accélère en

fonction de la température dans les trois milieux et que l'acide phosphorique est la solution la moins corrosive.

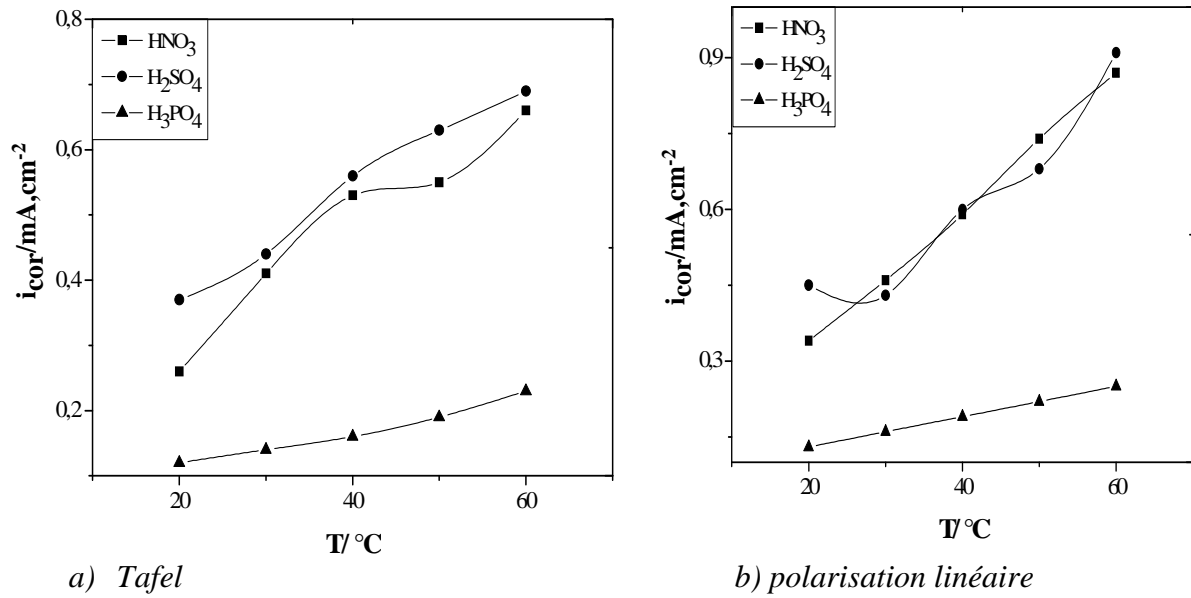


Figure 8 Effet de température sur les densités de courant de corrosion dans les trois milieux acides considérés par les deux méthodes.

Partie B

I-B Inhibition de la corrosion de l'alliage Fe-2Ti-10C par l'aniline dans les différents milieux acides

Cette partie est consacrée à l'étude de l'influence de l'aniline sur le comportement électrochimique de l'alliage Fe-2Ti-10C dans des solutions aqueuses d'acides nitrique, sulfurique et phosphorique 0.01N, naturellement aérées.

La formule brute de l'aniline est (C₆H₇N), quant à sa formule développée elle est représentée dans la figure 9.

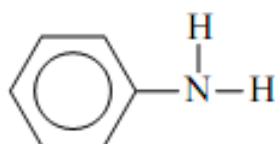


Figure 9 *Structure moléculaire de l'aniline*

I-B-1 Influence de la concentration de l'aniline à 20°C

I-B-1-1 Courbes de polarisation potentiodynamique

Les courbes de polarisation cathodique et anodique, relatives à l'alliage Fe-2Ti-10C immergé dans les solutions HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄ 0.01 N, avec et sans ajout d'aniline à différentes concentrations à 20°C, sont représentées dans la figure 10

Il apparaît que les courbes globales sont translatées vers des valeurs de densité de courant les plus faibles, au fur et à mesure que la concentration de l'aniline augmente de 10⁻⁴ M jusqu'à 10⁻² M, valeur au-delà de laquelle les courbes sont quasiment superposées. Nous notons parallèlement, que l'allure des branches cathodiques et anodiques n'est pas affectée par la présence d'aniline dans la solution acide. Ce phénomène indique que les processus de réduction du proton H⁺ et de la dissolution métallique ne sont pas modifiés. En revanche, ils sont ralentis indiquant ainsi que l'aniline s'est adsorbée aussi bien sur les sites cathodiques que sur les sites anodiques de l'alliage. Ces résultats suggèrent que l'aniline agit comme un inhibiteur

mixte, un comportement identique a été rapporté pour l'aniline au milieu acide [28,29]. Ainsi que pour des amines contenant un ou plusieurs cycles aromatiques [30-33].

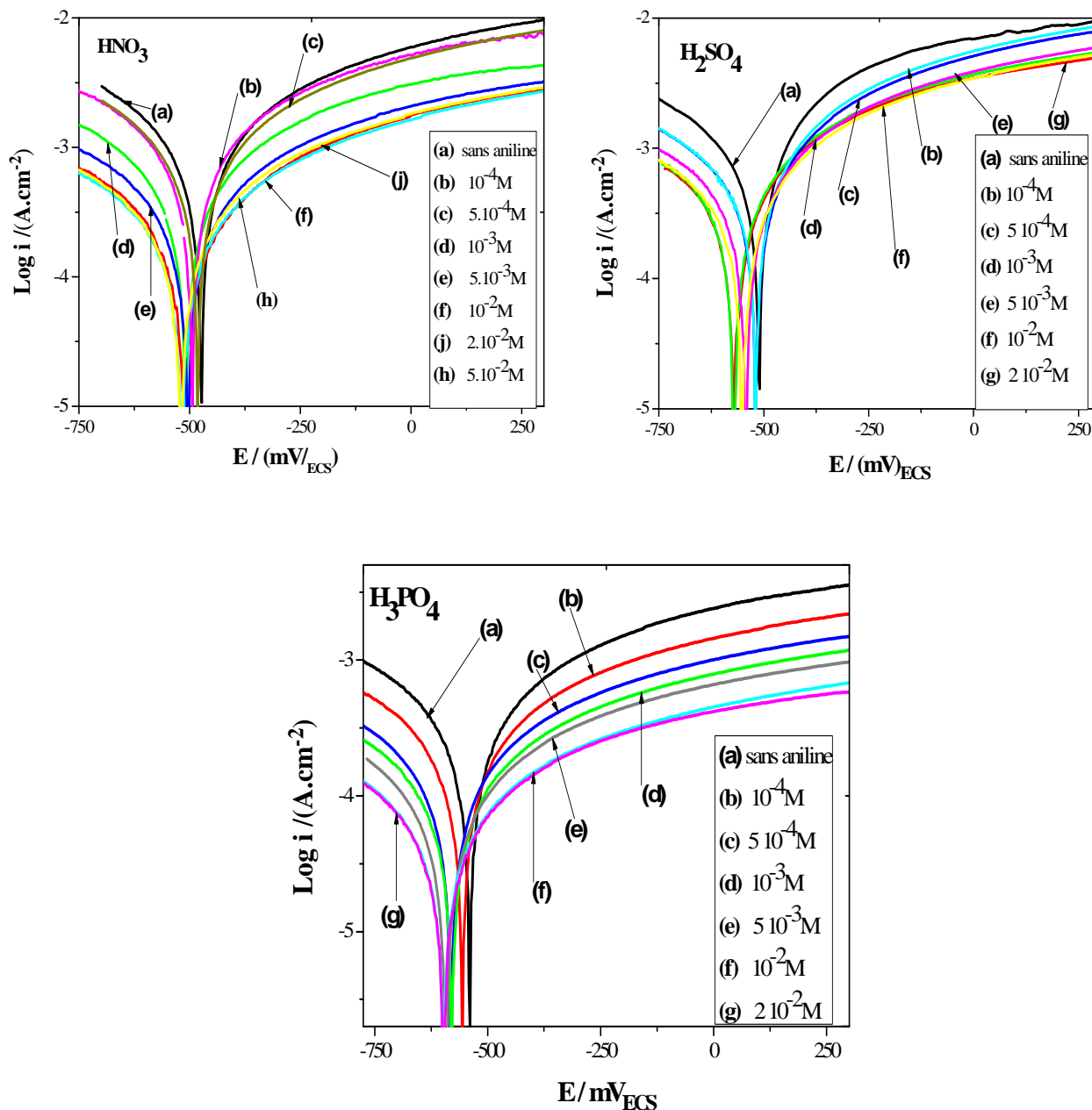


Figure 10 Courbes de polarisation potentiodynamique de l'alliage Fe-2Ti-10C dans HNO_3 , H_2SO_4 et H_3PO_4 0.01 N sans et avec addition d'aniline à différentes concentrations à 20°C .

Les paramètres électrochimiques déduits de l'exploitation des courbes de polarisation potentiodynamique sont présentés dans le tableau 5. Les résultats obtenus révèlent que l'addition de l'aniline entraîne un léger déplacement du potentiel de

corrosion vers des valeurs plus négatives, confirmant ainsi le caractère mixte de l'inhibiteur, la plus grande variation de E_{corr} étant de 64 mV pour l'alliage dans l'acide nitrique. En effet, en présence de substances organiques, une variation de potentiel est significative lorsque ΔE_{corr} est supérieure à 100 mV [34,35]. Par ailleurs, cette amine n'a pas causé de variation notable des pentes de Tafel anodiques (ba) et cathodiques (bc) indiquant que la molécule inhibitrice s'adsorbe sur les sites actifs de la surface métallique par un effet bloquant [36]. Les densités de courant de corrosion enregistrent une forte diminution en se stabilisant à partir de la concentration de 10^{-2} M en inhibiteur. Un taux maximal d'inhibition (88%) a été obtenu à cette concentration dans l'acide phosphorique, un taux de 82% est calculé dans l'acide nitrique, et un taux optimal de 75% d'inhibition a été enregistré dans l'acide sulfurique.

Tableau 5 : Paramètres électrochimiques déduits de la méthode de Tafel, dans divers milieux acides en présence et en l'absence d'aniline à différentes concentrations à 20°C.

<i>Milieux</i>	<i>[aniline]</i> <i>mol/L</i>	E_{corr} <i>mV/ECS</i>	<i>ba</i> <i>mV/dec</i>	<i>-bc</i> <i>mV/dec</i>	i_{corr} $\mu A.cm^{-2}$	<i>% E</i>
<i>HNO₃</i>	0	-457	136	137	258	/
	1.10^{-4}	-500	154	149	194	24
	5.10^{-4}	-505	158	152	145	43
	1.10^{-3}	-513	142	141	92	64
	5.10^{-3}	-518	130	131	77	70
	1.10^{-2}	-521	111	110	47	82
	2.10^{-2}	-514.	109	108	48	81
<i>H₂SO₄</i>	0	-505	151	178	370	/
	10^{-4}	-519	154	174	251	32
	5.10^{-4}	-520	154	197	216	41
	1.10^{-3}	-542	154	187	162	56
	5.10^{-3}	-551	153	180	138	62
	1.10^{-2}	-563	098	102	90	75
	2.10^{-2}	-560	103	117	98	73
<i>H₃PO₄</i>	0	-540	159	-162	127	/
	1.10^{-4}	-555	198	194	84	33
	5.10^{-4}	-581	191	191	56	55
	1.10^{-3}	-585	188	196	41	66
	5.10^{-3}	-590	119	119	27	78
	1.10^{-2}	-594	122	122	14	88
	2.10^{-2}	-592	120	-119	14	88

La variation de l'efficacité inhibitrice $E\%$ de l'aniline en fonction de sa concentration dans les trois milieux acides étudiés, est représentée sur la figure 11. Celle-ci montre que l'efficacité inhibitrice augmente en fonction des différents ajouts d'aniline.

Lorsqu'on examine les taux d'inhibition de plus près, on constate que l'ajout de l'aniline aux solutions acides, entraîne une inhibition immédiate qui avoisine les 30% dès le premier ajout, l'inhibition atteint 60% après le troisième ajout ($10^{-3}M$), à $10^{-2}M$ on obtient le taux optimal, au delà l'inhibition reste quasiment constante.

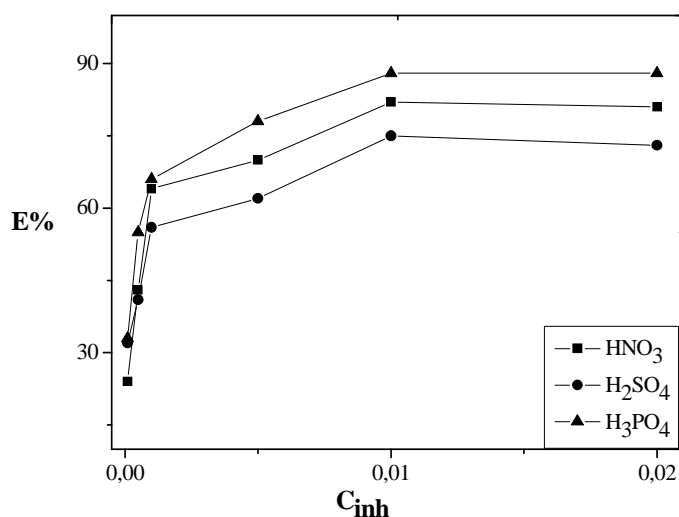


Figure 11 Evolution de l'efficacité inhibitrice de l'aniline en fonction de la concentration.

✓ Isotherme d'adsorption

L'aptitude de l'aniline à s'adsorber sur la surface de l'alliage dépend de son interaction avec la surface métallique, qui peut se produire selon deux modes. En effet, dès lors que l'aniline se protone en solution acide, sa forme cationique peut interagir avec la surface du métal supposée chargée positivement, par le biais d'une adsorption préalable des anions de la solution qui rendent ainsi la surface métallique négative [37]. L'adsorption de l'aniline peut également se produire directement par l'intermédiaire de liaisons type « donneur-accepteur » entre les électrons- π du cycle aromatique, le doublet libre de l'azote (aniline moléculaire) et les orbitales « d » non saturées du métal de base qui est le fer [38,39].

Afin de déterminer le type d'isotherme correspondant à l'adsorption de l'aniline, les valeurs du taux de recouvrement de surface (θ) ont été déterminées par le rapport E (%) /100 [40], sachant que les valeurs d'efficacité inhibitrice utilisées, sont celles déduites de la méthode de Tafel. Plusieurs isothermes d'adsorption ont été testées et l'isotherme d'adsorption de Langmuir s'est avérée le meilleur modèle à même de décrire l'adsorption de la molécule utilisée [41].

En analysant l'équation des droites obtenues (figure 12), nous remarquons que les pentes sont légèrement supérieures à l'unité, ce phénomène a été rapporté par plusieurs auteurs [42-43], il a été attribué à l'adsorption des molécules à groupements polaires, sur les sites anodiques et cathodiques de la surface métallique. Les espèces adsorbées peuvent ainsi interagir entre elles par des forces répulsives ou attractives.

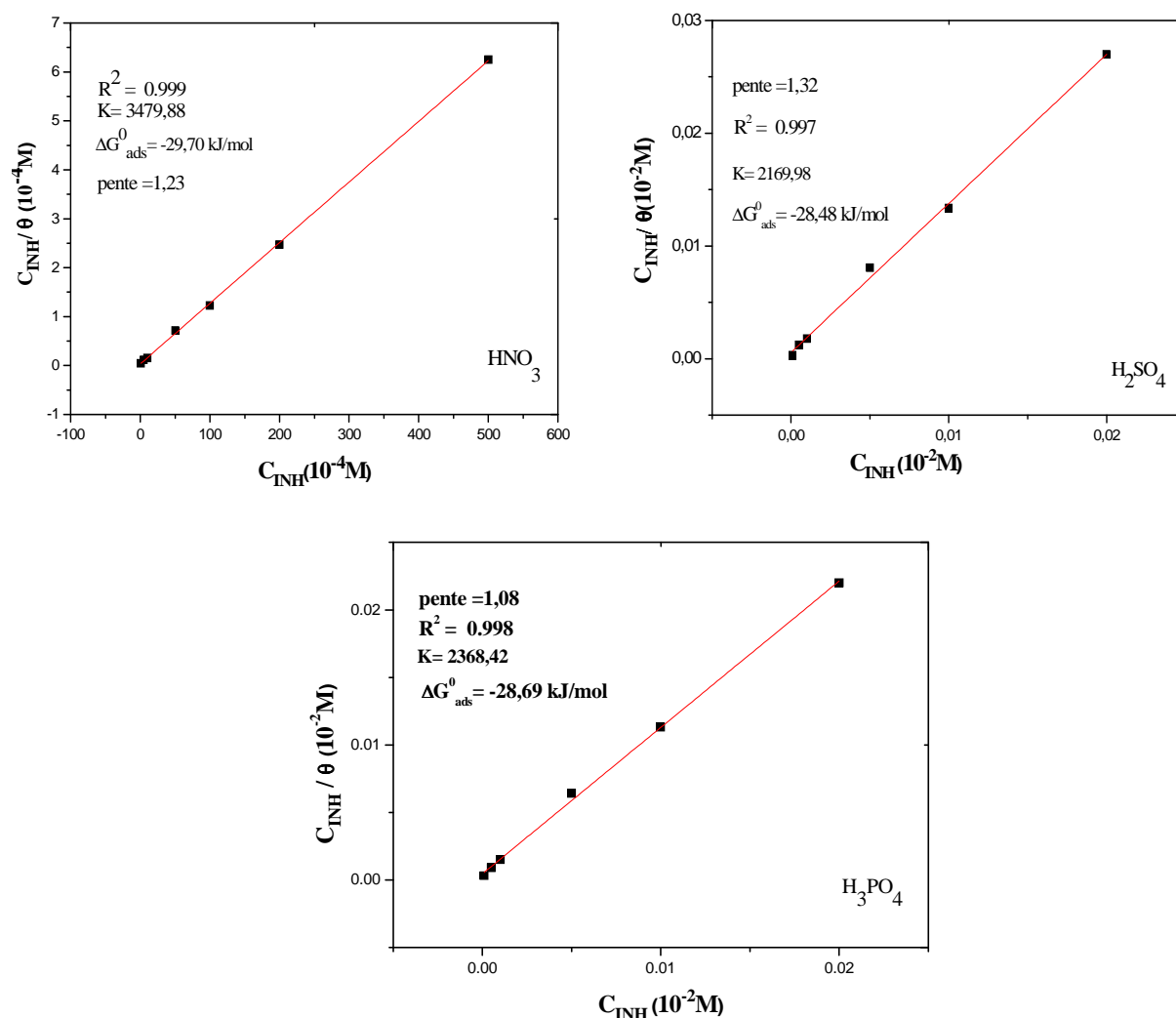


Figure 12 Isothermes d'absorption de Langmuir de l'alliage Fe-2Ti-10C dans HNO₃, H₂SO₄ et H₃PO₄ 0.01N en présence d'aniline a 20 °C.

Les valeurs négatives des $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ calculées, indiquent que l'aniline est spontanément adsorbée à la surface de l'alliage Fe-2Ti-10C. Généralement, les valeurs de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ atteignant -20 kJ.mol^{-1} sont significatives d'interactions électrostatiques entre les molécules chargées et la charge du métal (adsorption physique) [44-45]. Des valeurs plus négatives que -40 kJ.mol^{-1} , impliquent un transfert de charges des molécules organiques vers la surface métallique, formant ainsi des liaisons de coordinance (chimisorption) [46-47]. Les valeurs calculées respectivement pour l'acide nitrique, sulfurique et phosphorique ($-29.7 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $-28.48 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $-28.69 \text{ kJ.mol}^{-1}$) sont comprises dans l'intervalle de l'adsorption physique et de la chimisorption, ceci est significatif d'adsorption simultanée, c'est à dire que l'aniline s'adsorbe sur la surface métallique par le biais de liaisons électrostatiques et de coordinance [48]. La structure chimique de l'aniline suggère que son adsorption sur la surface de l'alliage est réalisée à l'aide d'interactions donneur-accepteur entre les électrons π du cycle aromatique et/ou via des liaisons datives entre le doublet libre de l'azote et les orbitales « d » vacantes du fer, ou/et par des liaisons électrostatiques par l'intermédiaire de la forme protonée de l'aniline avec la surface chargée de l'alliage. En effet, ce phénomène est souvent rencontré pour les molécules organiques azotées possédant un ou plusieurs cycles aromatiques [49-52].

I-B-1-2 Résistance de polarisation linéaire

Les paramètres électrochimiques, tels que le potentiel de corrosion (E_{cor}), la résistance de polarisation (R_p), la densité de courant de corrosion (i_{cor}) et l'efficacité inhibitrice (% E), obtenus par la méthode de polarisation linéaire, sont regroupés dans le tableau 6.

Il apparaît clairement, que les valeurs de résistance de polarisation (R_p) augmentent au fur et à mesure que la concentration de l'inhibiteur augmente, par conséquent les densités de courant diminuent. Il est important de noter qu'une évolution de E_{corr} vers des potentiels négatifs est observée, comme c'est le cas avec la méthode de Tafel, mais ce schift est considéré minime, puisque la plus grande variation est de 50 mV.

Les constantes B, bien qu'elles varient avec les ajouts d'aniline, sont cependant du même ordre de grandeur, signifiant ainsi que les processus cathodique et anodique ne sont pas affectés par la présence d'aniline en solution.

Les meilleurs taux d'inhibitions, sont enregistrés à la concentration de 10^{-2} M en aniline, corroborant ainsi les taux d'efficacité obtenus par la méthode de Tafel. En effet, un taux optimal de 81% a été obtenu dans HNO_3 et H_2SO_4 alors que dans H_3PO_4 il est de 86%.

Tableau 6 Paramètres électrochimiques déduits de la méthode de polarisation linéaire pour Fe-2Ti-10C dans HNO_3 , H_2SO_4 et H_3PO_4 0.01N à 20°C, en l'absence et en présence des différentes concentrations en aniline.

<i>Milieux</i>	<i>[aniline] mol/L</i>	<i>E_{corr} mV/ESS</i>	<i>R_p Ω.cm²</i>	<i>B mV/dec</i>	<i>i_{corr} μA.cm⁻²</i>	<i>% E</i>
<i>HNO₃</i>	0	-472	85	29.72	346	/
	1.10-4	-509	143	33.01	230	33
	5.10-4	-513	174	33.82	193	44
	1.10-3	-519	249	30.76	123	64
	5.10-3	-522	280	28.46	101	70
	1.10-2	-526	366	24.02	65	81
	2.10-2	-518	370	23.67	63	81
<i>H₂SO₄</i>	0	-507	78	35.70	450	/
	10 ⁻⁴	-523	115	35.51	308	31
	5.10 ⁻⁴	-532	131	37.57	286	36
	10 ⁻³	-539	169	36.83	217	51
	5.10 ⁻³	-548	198	35.94	181	59
	10 ⁻²	-556	248	21.73	84	81
	2.10 ⁻²	-564	226	23.81	101	77
<i>H₃PO₄</i>	0	-549	255	34.87	136	/
	10 ⁻⁴	-561	383	42.53	111	18
	5.10 ⁻⁴	-578	585	41.60	71	47
	10 ⁻³	-583	727	41.77	57	57
	5.10 ⁻³	-592	935	25.86	27	80
	10 ⁻²	-613	1350	26.61	19	86
	2.10 ⁻²	-619	1390	26.19	18	86

II-B Influence de la température sur l'efficacité inhibitrice de l'aniline

II-B-1 Courbes de polarisation potentiodynamique

L'étude de l'influence de la température sur l'efficacité des inhibiteurs organiques, revêt un intérêt certain pour élucider le mécanisme d'adsorption de ces composés [53-57]. A cet effet nous avons examiné l'effet de la température variant de 20°C à 60°C, sur l'efficacité inhibitrice de l'aniline à sa concentration optimale dans les trois milieux acides.

Les courbes de polarisation potentiodynamique, relatives à l'alliage immergé tour a tour dans HNO_3 , H_2SO_4 et H_3PO_4 0.01N à différentes températures, en présence d'aniline à la concentration 10^{-2} M, sont mises en évidence dans la figure 13.

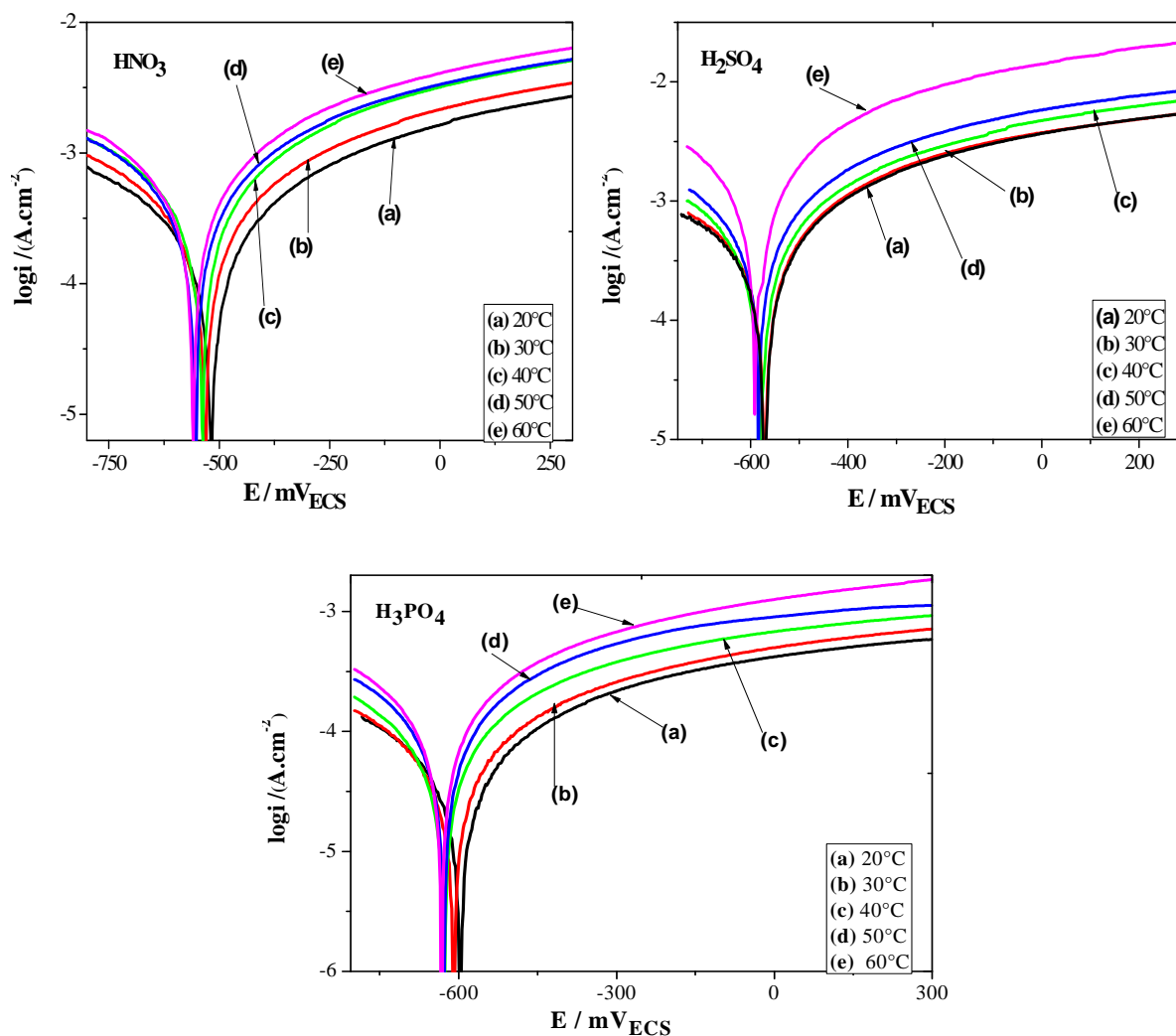


Figure 13 Effet de température sur les courbes de polarisations potentiodynamiques de Fe-2Ti-10C dans HNO_3 , H_2SO_4 et H_3PO_4 0.01N à la concentration optimale.

En se référant à la figure ci-dessus, il apparaît clairement que l'allure générale des courbes de polarisation, n'a pas été affectée par l'accroissement en température, signifiant ainsi que la nature des processus aux électrodes n'a pas été modifiée. En revanche, nous observons une translation des courbes de polarisation globale vers les valeurs de densité de courant les plus élevées. Ce phénomène est significatif de l'accélération des processus de réduction et d'oxydation.

L'exploitation des courbes de polarisation potentiodynamique (figure13), au moyen de la loi de Tafel a conduit à la détermination des paramètres électrochimiques, consignés dans le tableau 7.

Tableau 7 *Effet de la température sur les paramètres électrochimiques de Tafel, dans divers milieux acides en présence d'aniline à sa concentration optimale.*

<i>Milieux</i>	<i>T</i> (°C)	<i>E_{corr}</i> <i>mV / ECS</i>	<i>b_a</i> <i>mV/dec</i>	<i>-b_c</i> <i>mV/dec</i>	<i>i_{corr}</i> <i>μA.cm⁻²</i>	<i>% E</i>
<i>HNO₃</i>	20	-521	111	110	47	82
	30	-531	112	107	64	84
	40	-538	101	103	85	83
	50	-553	135	139	120	78
	60	-550	151	152	164	76
<i>H₂SO₄</i>	20	-563	98	102	90	75
	30	-570	127	140	131	71
	40	-577	140	150	168	68
	50	-585	183	199	279	55
	60	-582	170	182	354	50
<i>H₃PO₄</i>	20	-594	122	122	14	88
	30	-616	119	125	15	88
	40	-628	124	125	23	85
	50	-631	115	118	26	86
	60	-638	101	102	33	85

L'analyse des résultats relatifs à l'effet de température (tableau 7), révèle qu'aussi bien les pentes cathodiques (*b_c*) que les pentes anodiques (*b_a*) ne subissent pas de variation notable en élevant la température de 20°C à 60°C, indiquant ainsi que le mécanisme de corrosion de l'alliage, dans les trois solutions, reste inchangé [58]. Il est important de signaler que la température n'a pas altéré de façon très significative les

performances inhibitrices de l'aniline. En effet son taux d'efficacité enregistre une légère baisse de 88% à 85% dans l'acide phosphorique et de 82% à 76 % dans l'acide nitrique.

Ce phénomène plaide encore une fois en faveur d'une adsorption mixte de l'aniline sur la surface métallique, ces résultats sont en accord avec ceux de certains auteurs [60-61]. Signalons que l'efficacité inhibitrice est réduite dans l'acide sulfurique quand on atteint (50°C et 60°C), ceci est certainement dû à une probable désorption de l'aniline à ces deux températures.

✓ **Energie d'activation (loi d'Arrhenius)**

La figure 14 représente le tracé du logarithme naturel de la densité de courant de corrosion (i_{corr}) en fonction de $1000 / T$, dans HNO_3 H_2SO_4 H_3PO_4 0.01N, en l'absence et en présence d'aniline à $10^{-2}M$.

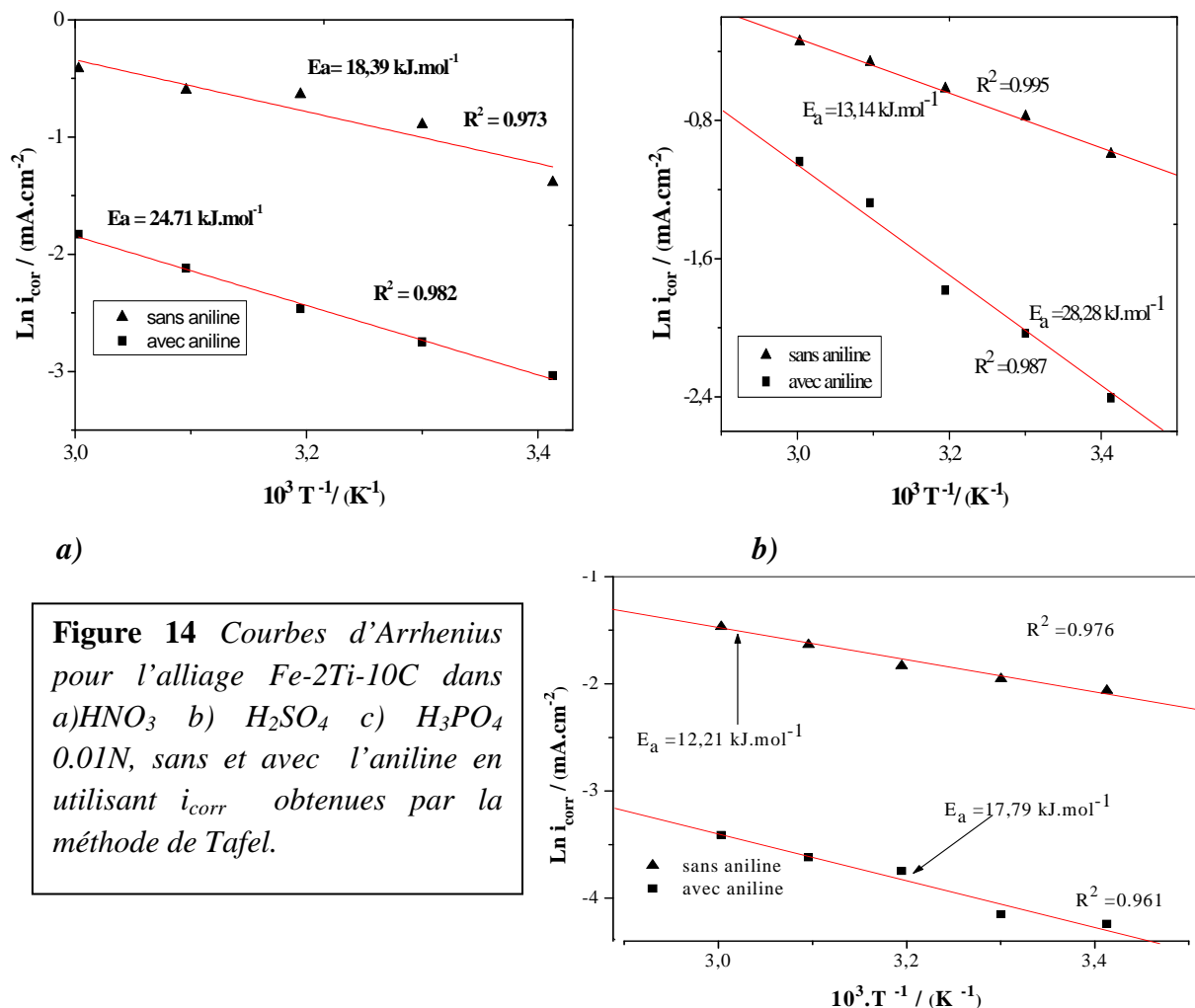


Figure 14 Courbes d'Arrhenius pour l'alliage Fe-2Ti-10C dans a) HNO₃ b) H₂SO₄ c) H₃PO₄ 0.01N, sans et avec l'aniline en utilisant i_{corr} obtenues par la méthode de Tafel.

c)

Nous enregistrons une légère augmentation des énergies d'activation en présence d'aniline par rapport au blanc (HNO_3 , H_2SO_4 et H_3PO_4 0.01N). Un classement des inhibiteurs reposant sur la comparaison des énergies d'activation obtenues en l'absence (E_a) et en présence de l'inhibiteur (E_a') a été suggéré par Radovici [59]. En effet il propose ce qui suit:

- ✓ *Les inhibiteurs pour lesquels $E_a' > E_a$, s'adsorbent sur la surface métallique par des liaisons de nature électrostatique (liaisons faibles). Ce type de liaisons sensibles à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente.*
- ✓ *Les inhibiteurs pour lesquels $E_a' < E_a$, présentent, quant à eux, une augmentation du pouvoir protecteur avec la température. Les molécules organiques de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface métallique par des liaisons fortes (chimisorption).*
- ✓ *Les inhibiteurs pour lesquels $E_a' = E_a$, sont des composés dont l'évolution du pouvoir protecteur n'est pas affectée par la température.*

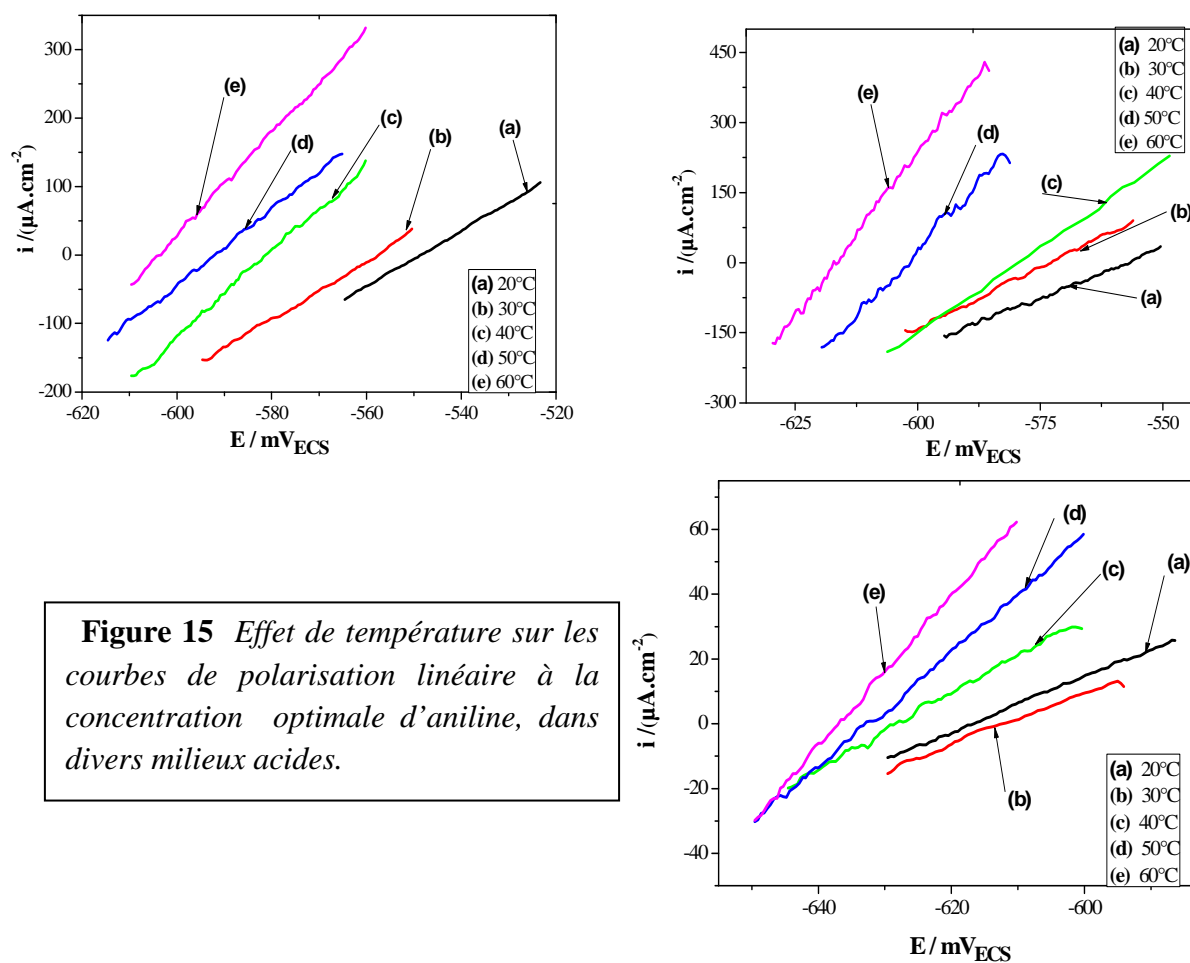
Dans notre cas (tableau 8) les valeurs des énergies d'activation obtenues en présence de l'inhibiteur sont légèrement supérieures à celles déterminées dans la solution exempte d'aniline. Ce résultat suggère que l'adsorption de l'aniline est mixte (électrostatique et chimique) [61-63], il confirme de ce fait les valeurs d'enthalpie libre d'adsorption calculées précédemment. Notons cependant, que dans H_2SO_4 , la variation des énergies d'activation est supérieure à 15 kJ.Mol^{-1} . Nous pouvons conclure de ce fait, que l'adsorption électrostatique prédomine dans ce milieu. Ce type d'adsorption est régi par des liaisons faibles et fragiles à haute température, on en veut pour preuve la diminution de l'efficacité de l'aniline lorsque l'on atteint la température de 50°C .

Tableau 8 Les énergies d'activation de dissolution de l'alliage en différentes solution acide en absence et en présence d'aniline à $10^{-2}M$.

Milieux	[aniline] Mol. l ⁻¹	R ²	E _a kJ.Mol ⁻¹
HNO ₃	0	0.973	18.39
	10 ⁻²	0.982	24.71
H ₂ SO ₄	0	0.995	13.14
	10 ⁻²	0.987	28.28
H ₃ PO ₄	0	0.976	12.21
	10 ⁻²	0.961	17.79

II-B-2 Résistance de polarisation linéaire

L'effet de température sur les courbes de polarisation linéaire, dans les trois milieux acides considérés à la concentration optimale d'aniline, est mis en évidence dans la figure 15.



L'influence de la température sur les paramètres électrochimiques, tels que le potentiel de corrosion (E_{corr}), la résistance de polarisation (R_p), la densité de courant de corrosion (i_{corr}) et l'efficacité inhibitrice (% E), obtenus par la méthode de polarisation linéaire, sont regroupés dans le tableau 9.

L'analyse des données récoltées, fait apparaître une diminution de la résistance de polarisation (R_p), dans la gamme de températures étudiée. L'effet inverse est observé pour les densités de courant de corrosion (I_{corr}), il s'en suit alors une réduction du taux d'inhibition (% E). Cette diminution est minime, dans les deux milieux acides nitrique et phosphorique, contrairement à l'acide sulfurique pour lequel l'efficacité est en-dessous de la moyenne, aux températures dépassant les 40°C. Ces résultats sont en concordance avec ceux obtenus par la technique de Tafel.

Tableau 9 : Paramètres électrochimiques déduits de la méthode de polarisation linéaire pour Fe-2Ti-10C dans HNO_3 , H_2SO_4 et H_3PO_4 0.01N, la concentration optimale d'aniline à différentes températures.

<i>Milieux</i>	<i>T</i> <i>°C</i>	<i>E_{corr}</i> <i>(mV)</i>	<i>R_p</i> <i>(Ω.cm²)</i>	<i>i_{corr}</i> <i>(mA.cm⁻²)</i>	<i>B</i> <i>(mV/dec)</i>	<i>% E</i>
<i>HNO₃</i>	20	-525	357	67	24.02	81
	30	-535	278	82	23.79	82
	40	-541	198	111	22.17	81
	50	-549	179	166	29.77	77
	60	-560	143	230	32.87	73
<i>H₂SO₄</i>	20	-556	248	84	21.73	81
	30	-565	191	151	28.97	67
	40	-573	138	228	31.48	57
	50	-595	109	380	41.44	39
	60	-612	92	415	38.21	41
<i>H₃PO₄</i>	20	-613	1350	19	26.61	85
	30	-612	1650	16	26.64	89
	40	-629	824	32	27.13	83
	50	-633	632	40	25.42	82
	60	-636	534	41	22.15	83

La figure 16 représente l'effet de la température sur les densités de courant de corrosion calculées par la méthode de Tafel, en l'absence et en présence d'aniline à sa concentration optimale, en effet cette figure nous permet une multiple lecture sur l'évolution de la cinétique de la corrosion et d'inhibition. On observe que la

température accélère la vitesse de corrosion, et cela quelle que soit la nature de l'acide, en outre la bonne tenue à la corrosion est clairement mise en évidence dans l'acide phosphorique, comparativement aux acides nitrique et sulfurique, élucidant ainsi l'effet bénéfique apporté par l'ion phosphate.

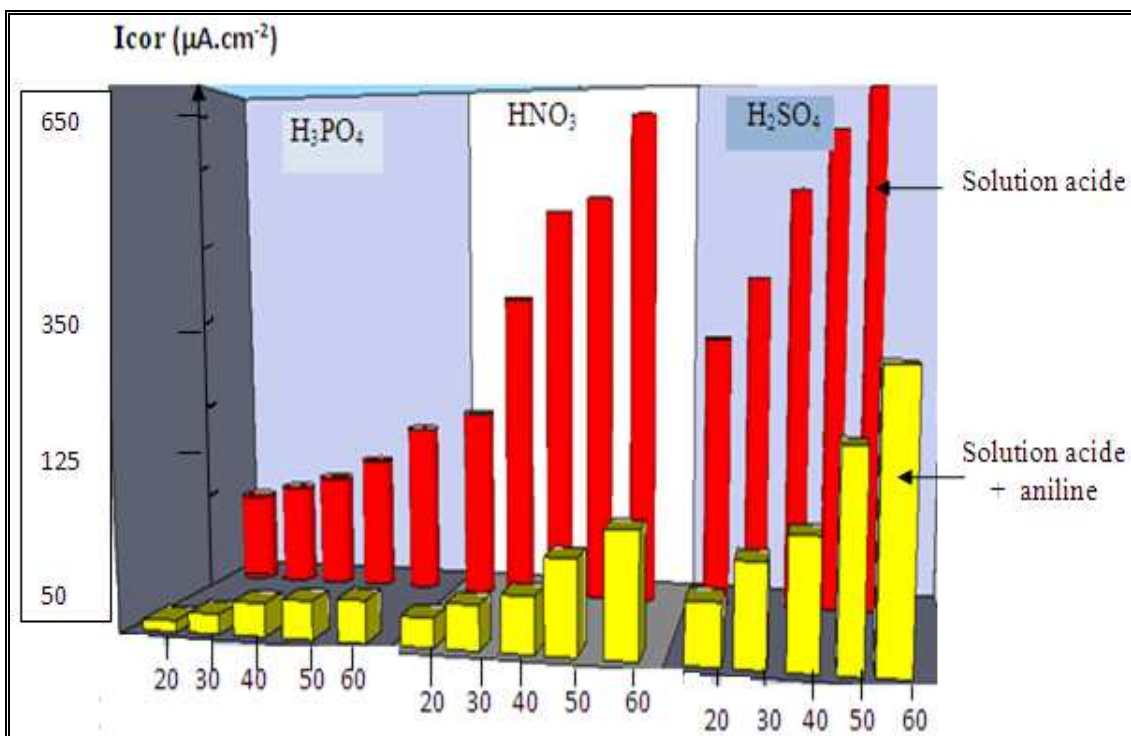


Figure 16 Evolution de i_{corr} en fonction de la température, de l'alliage Fe-2Ti-10C dans les trois milieux acides, en l'absence et en présence d'aniline

II-B-3 Mécanisme d'inhibition de l'aniline

L'adsorption des composés organiques est régie par plusieurs paramètres, comme la structure moléculaire des inhibiteurs, la charge de la surface du métal, la nature du milieu électrolytique etc... [64].

Vu la nature complexe de l'adsorption des inhibiteurs organiques, il est difficile de trancher pour une mono-adsorption sur la surface du métal [37].

Dans le présent travail, en se basant sur la structure chimique de l'aniline, nous pouvons suggérer plusieurs types d'interactions, car l'aniline possède plusieurs sites actifs pour un processus d'adsorption :

- (i) Il est généralement admis qu'en milieu acide la surface des métaux et alliages, acquiert une charge positive. Par conséquent, les anions issus de l'acide

peuvent s'y adsorber, chacun avec un certain pouvoir, la surface métallique devenant alors chargée négativement. Nous pouvons alors suggérer qu'en premier lieu la molécule d'aniline protonée s'adsorbe physiquement sur les sites cathodiques, ceci explique le léger décalage de E_{corr} vers les potentiels les moins nobles au fur et à mesure que la concentration d'aniline augmente. Ensuite vient la chimisorption de la molécule (non protonée) sur les sites anodiques grâce à l'hétéro-atome et les électrons π du cycle aromatique, ce mécanisme est rapporté par Quraishi et col [28], pour la protection de l'acier en milieu acide par l'aniline et certaines amines aromatiques.



(ii) en solution acide, l'aniline existe également sous forme non protonée (neutre), donc:

l'adsorption dans ce cas peut se traduire par des interactions donneur – accepteur entre les électrons π et les orbitales « d » vacantes de l'alliage. Le doublet libre de l'azote peut aussi interagir avec le métal (liaison de coordinance). Ce mode d'adsorption est possible si la molécule d'aniline est orientée parallèlement à la surface métallique, le squelette de cette amine (figure 17) met en évidence ce mode d'adsorption de l'aniline [37- 39].

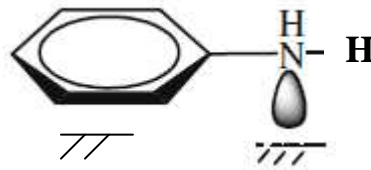


Figure 17 Représentation schématique du mode d'adsorption de l'aniline en orientation parallèle

II-B-4 Examen de l'état de surface par microscopie optique

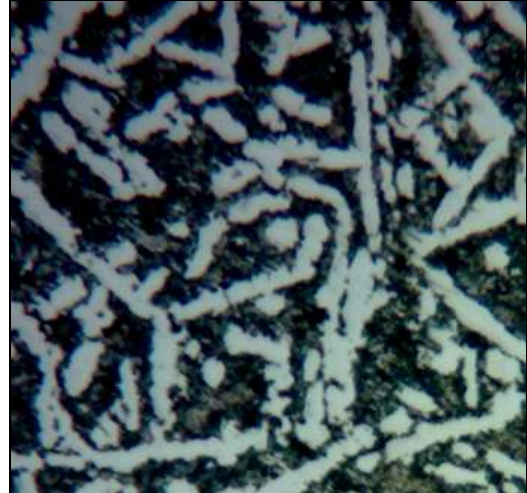
L'effet de l'aniline sur l'état de surface de la fonte immergée dans les trois milieux acides est représenté dans la figure 18.

L'examen de ces trois micrographies révèle que l'aniline n'a pas agi sur les dendrites de ferrite, en revanche elle semble s'être adsorbée sur la zone perlitique. Ce résultat est

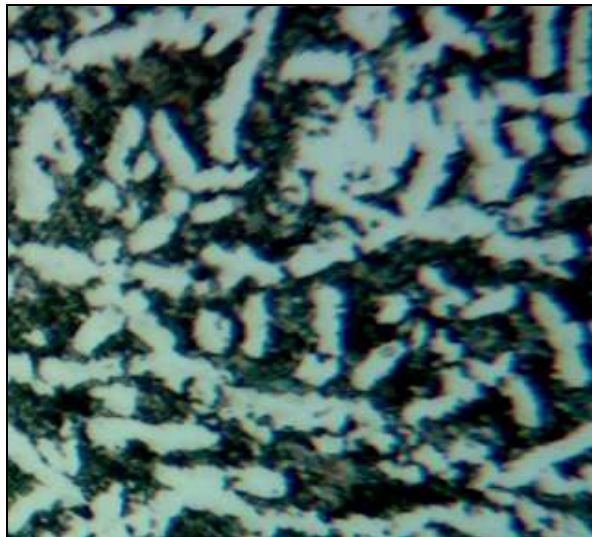
en corrélation avec ceux obtenus par voie électrochimique (absence de palier de passivation quelque soit le milieu acide).



HNO₃



H₂SO₄



H₃PO₄

Figure 18 *Micrographies optiques de la surface de la fonte après sa polarisation dans les trois milieux acides en présence d'aniline*

III-B Action des ions molybdates sur la corrosion de l'alliage Fe-2Ti-10C dans différents milieux acides

III-B-1 Effet de la concentration des ions MoO_4^{2-} à 20°C

III-B-1-1 Milieux acides nitrique et sulfurique

Courbes de polarisation potentiodynamique

L'addition des ions molybdates à la solution d'acide sulfurique provoque un abaissement des densités de courant, particulièrement aux basses surtensions anodiques (figure 19).

Dans l'acide nitrique, l'ajout des ions molybdates abaisse faiblement les branches cathodiques. En revanche, du côté anodique leur effet est nettement plus prononcé. En effet, on observe l'apparition d'un palier de pseudo-passivation à environ 500 mV à partir de la concentration de 10^{-4} M (figure 19).

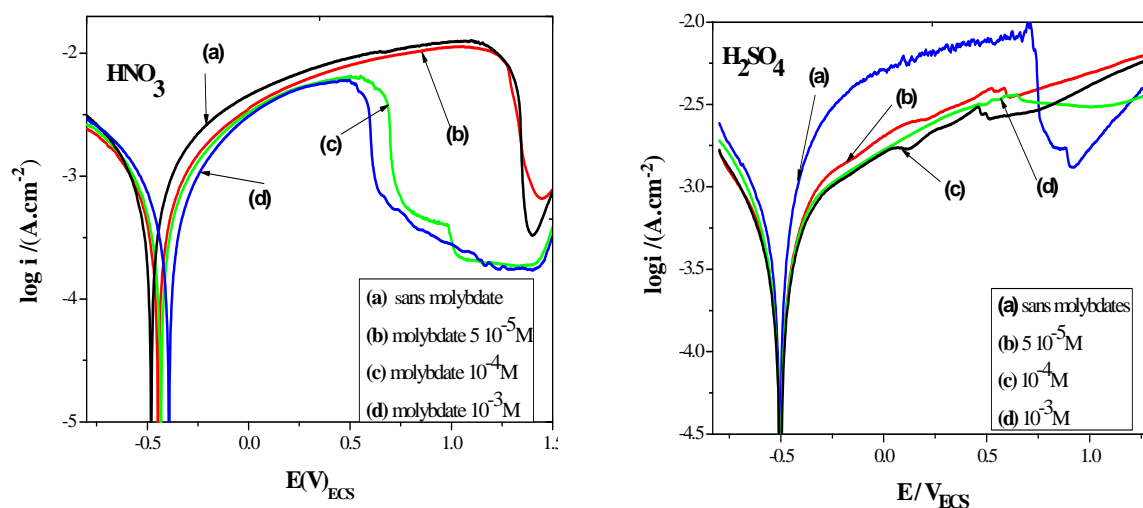


Figure 19 Effet des ajouts de MoO_4^{2-} sur les courbes de polarisation globale du Fe-2Ti-10C dans HNO_3 et H_2SO_4 0.01N à 20°C

Les paramètres électrocinétiques déduits de la méthode de Tafel sont consignés dans le tableau 10.

L'examen des données recueillies dans le tableau ci-dessous, révèle que l'ajout des ions molybdates aux deux milieux acides sulfurique et nitrique, n'a pas amélioré de façon significative la résistance à la corrosion de la fonte étudiée.

Tableau 10 Effet des ions molybdates sur les paramètres électrochimiques déduits de la méthode de Tafel pour l'alliage Fe-2Ti-10C dans HNO₃ et H₂SO₄ 0.01N à 20°C.

Milieux	[MoO ₄ ²⁻] mol/L	E _{corr} mV/ECS	ba mV/dec	-bc mV/dec	I _{corr} μA.cm ⁻²	% E
HNO ₃	0	-457	136	137	258	/
	5.10 ⁻⁵	-450	175	174	201	22
	10 ⁻⁴	-435	147	148	196	24
	10 ⁻³	-393	190	194	212	17
H ₂ SO ₄	0	-505	151	178	370	/
	5.10 ⁻⁵	-505	192	198	203	45
	10 ⁻⁴	-505	195	198	176	52
	10 ⁻³	-503	194	181	191	48

Les densités de courant de corrosion diminuent en fonction des ajouts des molybdates, cependant la protection n'est pas efficace du fait que les valeurs de i_{corr} restent relativement élevées.

Un taux optimal d'inhibition de 52%, est obtenu à la concentration de 10⁻⁴M en milieu H₂SO₄. A cette même concentration en ions molybdates, l'inhibition maximale n'est que de 24% dans HNO₃. Au delà de cette concentration l'efficacité inhibitrice tend à s'altérer.

• **Résistance de polarisation linéaire**

La figure 20 représente l'effet de la concentration des molybdates sur la résistance de polarisation linéaire de la fonte Fe-2Ti-10C, en milieu HNO₃ et H₂SO₄ 0.01N à 20°C.

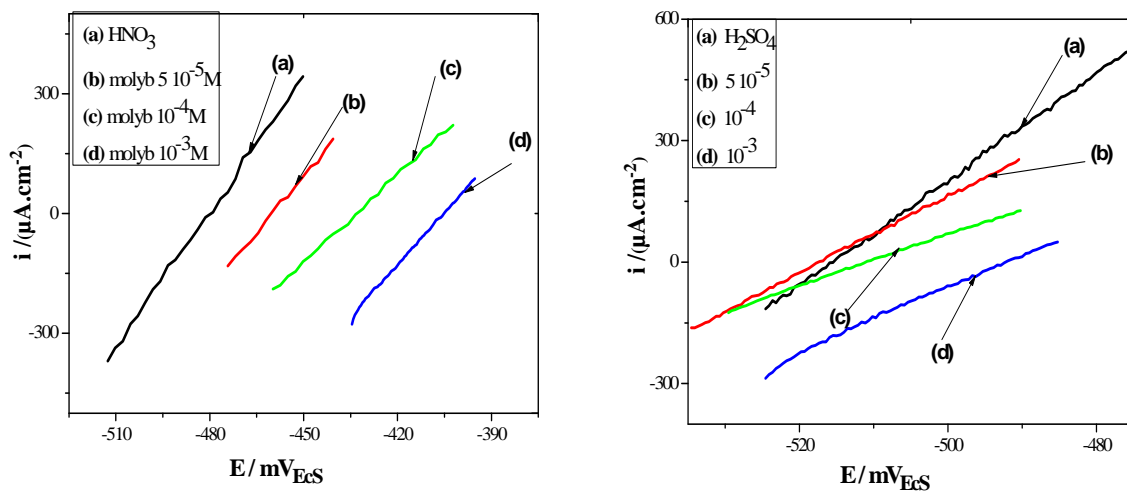


Figure 20 Effet des molybdates sur les courbes de polarisation linéaire de Fe-2Ti-10C, dans HNO₃ et H₂SO₄ 0.01N à 20°C.

Le tableau (11) rassemble les paramètres de corrosion électrochimique déduits de la méthode de Stern et Geary pour la fonte dans les deux milieux acides nitrique et sulfurique. Nous constatons que le potentiel de corrosion évolue légèrement vers les valeurs plus positives, la résistance de polarisation R_p est améliorée, mais c'est insuffisant pour une protection efficace contre la corrosion de l'alliage étudié.

Les densités de courant diminuent légèrement, les taux optimaux d'inhibition sont compris entre 35% et 45%.

Tableau 11 *Effet de la concentration des molybdates sur les paramètres électrocinétiques déduits de la technique de résistance de polarisation linéaire, de Fe-2Ti-10C, dans HNO_3 et H_2SO_4 0.01N à 20°C.*

<i>Milieux</i>	$[MoO_4^{2-}]$ <i>mol/L</i>	E_{cor} <i>mV/ECS</i>	R_p <i>($\Omega.cm^2$)</i>	I_{cor} <i>$\mu A.cm^{-2}$</i>	B <i>(mV/dec)</i>	$\% E$
<i>HNO₃</i>	0	-472	85	346	29.72	/
	5.10^{-5}	-457	119	318	37.90	8
	10^{-4}	-440	135	237	32.06	31
	10^{-3}	-405	125	333	41.7	3.7
<i>H₂SO₄</i>	0	-507	78	450	35.70	/
	5.10^{-5}	-517	107	396	42.38	12
	10^{-4}	-511	157	272	42.71	39
	10^{-3}	-494	136	299	40.71	33

III-B-1-2 Micrographies optiques de la surface de la fonte

La morphologie de l'état de surface de la fonte après sa polarisation en présence d'ions molybdates à leur concentration optimale (figure 21) est quasiment identique à celle observée en présence d'aniline. Toutefois, les dendrites de ferrite semblent être recouvertes dans certaines zones d'un dépôt, dans le cas de l'acide nitrique (ce qui pourrait expliquer l'apparition du palier de pseudo-passivation dans la courbe de polarisation)

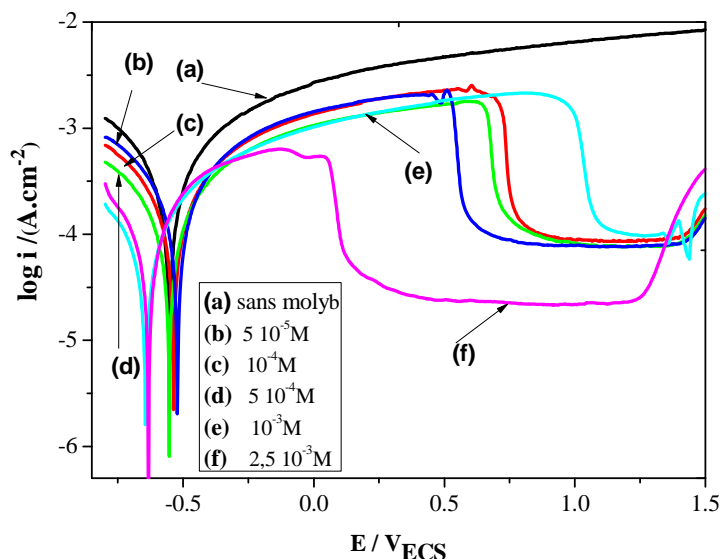


Figure 22 Effet des ajouts de MoO_4^{2-} sur les courbes de polarisation globale du Fe-2Ti-10C dans H_3PO_4 0.01N à 20°C.

L'effet des ions molybdates sur les paramètres électrocinétiques de la fonte alliée, sont consignés dans le tableau 12. Il est à signaler que la densité de courant de corrosion, accuse une diminution très appréciable au fur et à mesure de l'ajout des ions molybdates au milieu corrosif, offrant ainsi un taux maximal d'inhibition de 81 % à la concentration optimale. Signalons également que l'ion molybdate peut être considéré comme un inhibiteur mixte, du fait qu'il n'ait pas provoqué de variation notable du potentiel de corrosion.

Tableau 12 Effet des ions molybdates sur les paramètres électrochimiques du Fe-2Ti-10C dans H_3PO_4 0.01N à 20°C.

$[\text{MoO}_4^{2-}]$ mol/L	E_{corr} (mV)	ba mV/dec	$-bc$ mV/dec	I_{cor} $\mu\text{A.cm}^{-2}$	% E	θ
0	-540	159	-162	127	/	/
5.10^{-5}	-518	192	192	93	26	0.26
10^{-4}	-537	199	197	84	33	0.33
5.10^{-4}	-552	157	155	50	60	0.60
10^{-3}	-636	106	119	24	81	0.81
$2.5 10^{-3}$	-625	101	107	25	80	0.80

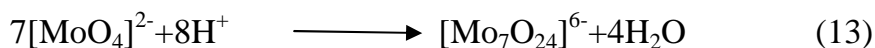
- **Mécanisme d'inhibition des ions molybdates**

En se référant au diagramme de Pourbaix, il ressort que les ions molybdates en solutions acides légèrement concentrées ($\text{pH} < 6$) à 25°C , peuvent former avec les ions ferreux des sels insolubles FeMoO_4 [65], dans la gamme des potentiels de la dissolution active du fer.

En revanche, dans les solutions plus acides ($\text{pH} < 2.5$), le potentiel de la réaction du fer avec l'acide molybdique est dépendant du pH [66]. L'étude menée par Kuznetsov [66], dans une solution de 0.1M de $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{MoO}_4$, montre l'existence d'un film uniforme fortement adhérent se formant sur l'acier, son épaisseur est maximale à $\text{pH} = 2$. Le taux de formation d'un tel film augmente linéairement avec le temps d'immersion. Dans ces conditions le fer selon le diagramme de Pourbaix est dans le domaine de corrosion active. L'analyse de la surface métallique par infra-rouge et spectroscopie électronique Auger, révèle que le film développé se compose de $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ et FeMoO_4 .

Il est bien connu qu'en solution acide, l'ion orthomolybdate (MoO_4^{2-}) se condense en diverses espèces typiques, d'isopolymolybdates, certains auteurs rapportent que la condensation de l'ion orthomolybdate en ion paramolybdate ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$) a lieu à des pH inférieurs à 6.5 et est complète à pH égal à 4.5. Une acidification plus avancée donne l'ion octamolybdate ($\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$) [67].

Le mécanisme d'action des molybdates en milieu acide proposé par un groupe de chercheurs [67], stipule qu'aux basses concentrations de l'inhibiteur, les molybdates se condensent pour former une série de polyanions selon:



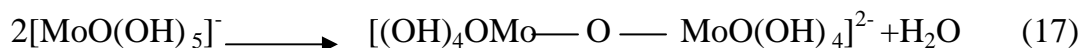
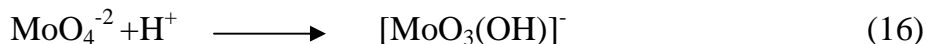
La polymérisation des molybdates engendre la formation de polyanions. Par conséquent, l'encombrement stérique au niveau des défauts devient trop important pour initier le processus local de passivation.

Quand la concentration de l'inhibiteur est élevée, l'excès des molybdates joue un rôle prépondérant dans l'inhibition de la dissolution métallique. Dans un premier

temps l'ion MoO_4^{-2} peut réagir avec le cation Fe^{2+} pour former un film protecteur selon l'étape réactionnelle suivante :



L'ion MoO_4^{-2} peut également réagir simultanément à l'étape précédente selon :



Ces ions peuvent ainsi former des liaisons de coordination, avec les orbitales « d » vacantes du fer pour former un film protecteur.

• **Isotherme d'adsorption**

La courbe C_{inh}/θ en fonction de la concentration des molybdates est linéaire avec un coefficient de corrélation supérieur a 0.99 (figure 23), la valeur de la pente est très proche de 1, confirmant que l'adsorption des ions molybdates en milieu phosphorique obéit a l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

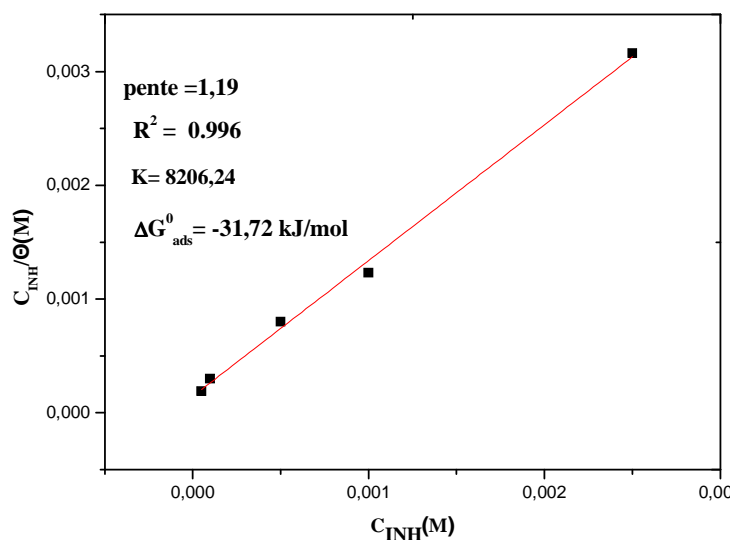


Figure 23 Isotherme d'adsorption de Langmuir de la fonte dans H_3PO_4 en présence des molybdates a 20°C .

La valeur négative de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ calculée indique que l'ion molybdate est spontanément adsorbé à la surface de l'alliage Fe-2Ti-10C. La constante d'adsorption élevée ($K=8208.24$) ainsi que la valeur $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}=-31.72 \text{ kJ/mol}$ suggèrent qu'un film inhibiteur s'est formé par des liaisons chimiques [68].

• *Résistance de polarisation linéaire*

L'effet de la concentration des molybdates, sur les courbes de polarisation linéaire de Fe-2Ti-10C dans H₃PO₄ 0.01N est représenté dans la figure 24.

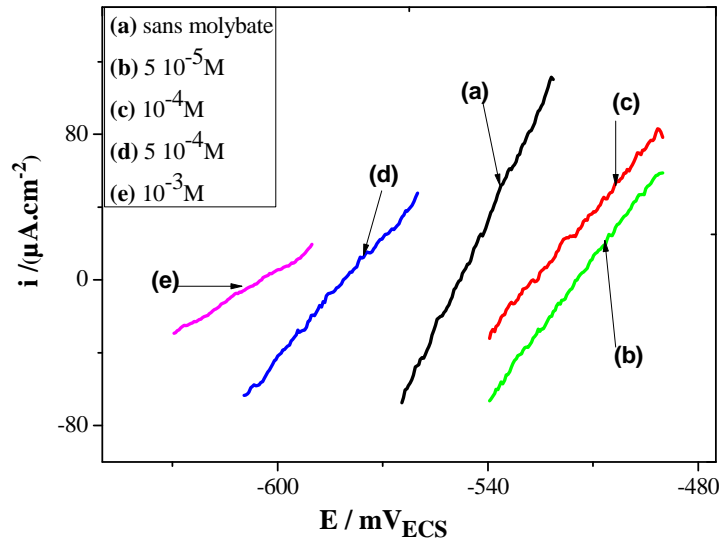


Figure 24 Effet des molybdates sur les courbes de polarisation linéaire

L'application de la méthode de résistance de polarisation linéaire, pour évaluer l'action des ions molybdates sur la résistance à la corrosion de Fe-2Ti-10C dans H₃PO₄ 0.01N à 20°C, nous a permis de recueillir les résultats consignés dans le tableau 13.

Tableau 13 Effet de la concentration des molybdates sur les paramètres électrochimiques déduits de la méthode de Stern et Geary, pour l'alliage immergé dans H₃PO₄ 0.01N, à 20°C.

$[MoO_4^{2-}]$ mol/L	E_{corr} (mV)	R_p ($\Omega.cm^{-2}$)	i_{corr} (mA.cm ⁻²)	B (mV/dec)	% E
0	-549	255	136	34	/
5.10^{-5}	-515	385	108	41	20
10^{-4}	-528	458	94	43	30
5.10^{-4}	-582	479	70	34	47
10^{-3}	-601	714	34	24	74
$2.5 \cdot 10^{-3}$	-592	691	32	22	75

Il ressort de ce tableau que la résistance de polarisation (R_p) de l'alliage augmente en présence des molybdates jusqu'à sa valeur maximale, obtenue à la concentration de $10^{-3}M$. Les densités de courant de corrosion quant à elles, accusent une diminution au fur et à mesure des ajouts des molybdates à la solution corrosive, offrant un pourcentage d'inhibition qui avoisine 75% à cette concentration.

La faible variation enregistrée par le potentiel de corrosion, signifie que les molybdates agissent comme inhibiteurs mixte.

III-B-1-4 Observation de l'état de surface

Les deux micrographies de la figure 25, révèle que la présence des ions molybdates dans la solution d'acide phosphorique, a favorisé la formation d'un film recouvrant pratiquement toute la surface métallique. En effet, ce film s'est formé aussi bien sur la phase ferritique que sur la phase perlitique, ceci pourrait expliquer l'apparition d'un long palier de passivation. Il semblerait que l'ion phosphate a contribué à la formation de ce film, puisque ce dernier n'est pas observé avec l'ion sulfate et l'ion nitrate.

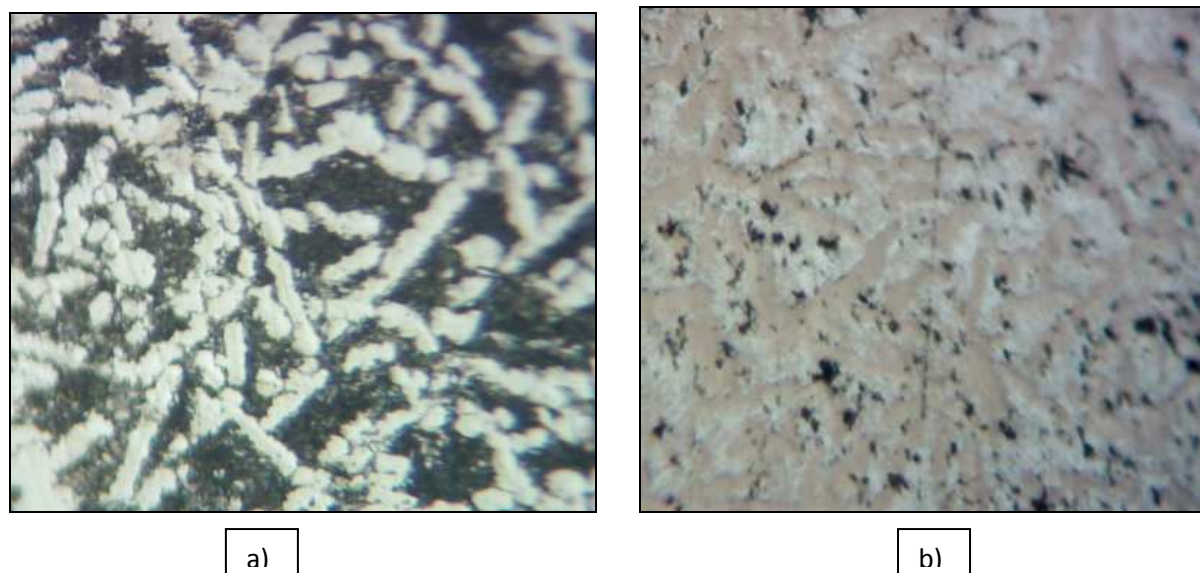


Figure 25 Micrographies optiques de Fe-2Ti-10C dans a) H_3PO_4 , b) $H_3PO_4 + 2.5 \cdot 10^{-3}M$ des molybdates (X200).

Partie C

III-C Effet de synergie du couple d'inhibiteurs aniline et ion molybdate

L'association de deux ou de plusieurs inhibiteurs de corrosion, ayant des modes d'action différents, est supposée augmenter l'efficacité inhibitrice par rapport à celle obtenue avec ces composés lorsqu'ils sont pris séparément, on dit alors qu'ils agissent par effet de synergie. L'idée principale a été de coupler un inhibiteur organique (l'aniline) dont le mode d'action résulte principalement de son adsorption sur la surface du métal, formant ainsi une barrière protectrice entre l'agent agressif et la surface du substrat métallique, à un inhibiteur inorganique (l'ion molybdate), qui fait intervenir ses propriétés passivantes.

III-C-1 Effet de synergie sur les courbes de polarisation potentiodynamique

L'effet de synergie exercé par l'aniline et les ions molybdates pris respectivement à leur concentration optimale, sur le comportement électrochimique de l'alliage Fe-2Ti-10C immergé tour à tour dans les trois solutions acides, est rapporté dans la figure 26.

L'examen des différentes courbes de polarisation, révèle que le mélange n'affecte pas de façon notable la cinétique de décharge du proton, et ce quelque soit l'acide en présence. En revanche, du côté anodique nous observons l'apparition d'un palier de passivation de grande étendue dans les deux solutions acides nitrique et phosphorique, en présence du mélange. Par contre dans l'acide sulfurique nous n'enregistrons pas de palier de passivation.

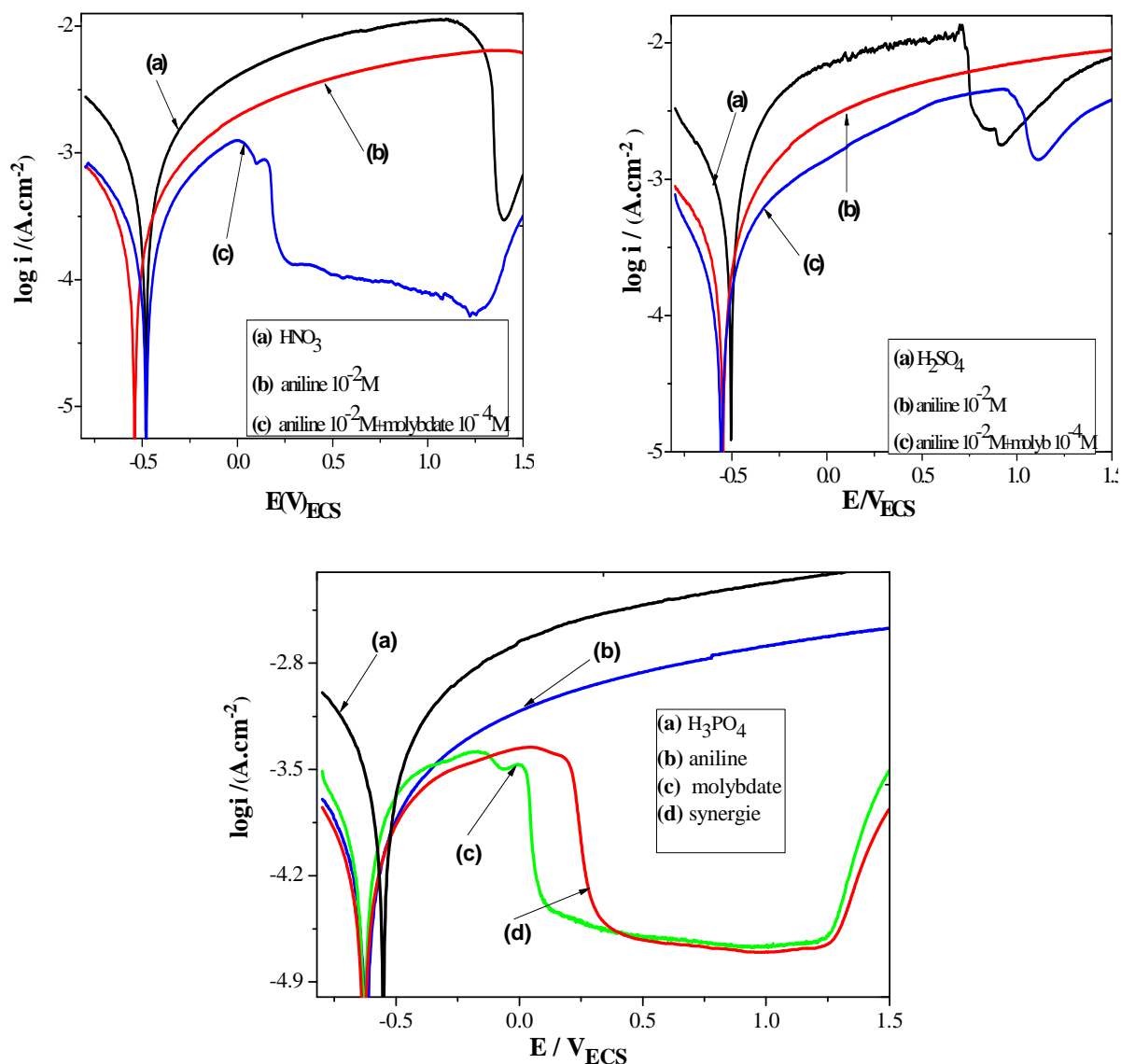


Figure 26 Courbes de polarisation potentiodynamique de l'alliage Fe-2Ti-10C dans HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄ 0.01 N sans et avec addition des inhibiteurs à 20°C.

L'association du mécanisme d'action de l'aniline et des ions molybdates s'est avérée performante, notamment dans le cas de l'acide nitrique. En effet, ce mélange a conduit à la formation d'un palier de passivation de grande étendue, sans néanmoins améliorer de façon significative l'efficacité inhibitrice offerte par l'aniline seule.

Concernant l'acide sulfurique, le film de passivation n'a pu être formé, seule l'efficacité inhibitrice de l'aniline a pu être augmentée en présence du couple d'inhibiteurs.

Quant à l'action du mélange sur la corrosion de la fonte dans l'acide phosphorique, elle s'est avérée moins performante que les molybdates seuls concernant l'étendue du palier de passivation. En revanche, ce mélange offre un taux d'efficacité plus élevé que celui obtenu en présence des molybdates seuls.

I-C-2 Paramètre de synergie S_0

Afin de connaître le mécanisme d'action du mélange, le paramètre de synergie doit être calculé selon

$$S_0 = \frac{1 - E_{1+2}}{1 - E_1 - E_2} \quad (\text{éq.25chapI})$$

Avec $E_{1+2} = (E_1 + E_2) - (E_1 \times E_2)$

Où E_1 est le taux de recouvrement de l'aniline, E_2 est le taux de recouvrement des ions molybdates, et E_{1+2} est le taux de recouvrement des deux inhibiteurs.

Le tableau 14 regroupe les paramètres électrochimiques ainsi que l'efficacité inhibitrice issus des courbes de polarisation potentiodynamique, de la fonte Fe-2Ti-10C immergée dans différents milieux acides en l'absence et en présence des inhibiteurs pris séparément puis de leur mélange.

L'examen des taux d'efficacité inhibitrice enregistrés en présence du mélange des deux inhibiteurs, montre qu'ils sont nettement supérieurs à ceux offerts par les molybdates seuls. En revanche il n'améliore pas notablement ceux obtenus avec l'aniline seule.

Par ailleurs, les valeurs de S_0 calculées sont toutes inférieures à l'unité, montrant ainsi que l'inhibition de la corrosion est exercée par effet synergétique, cette synergie étant de nature compétitive [68].

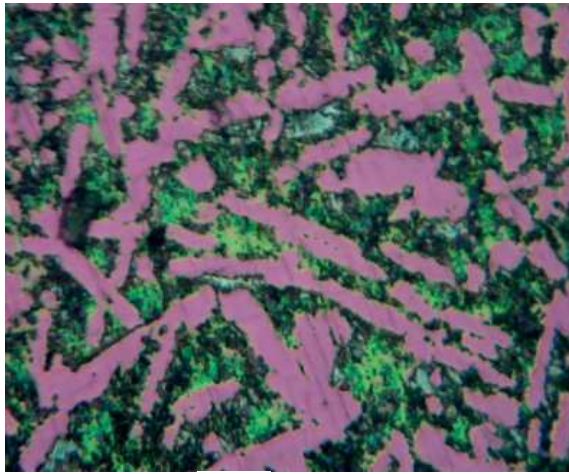
Tableau 14 Paramètres électrochimiques déduits de la méthode de Tafel, dans divers milieux acides en présence des inhibiteurs à 20°C

Milieux	[inhibiteur] mol/L	E_{cor} mV/ECS	ba mV/dec	$-bc$ mV/dec	i_{cor} $\mu A.cm^{-2}$	% E	S_{θ}
HNO₃	0	-457	136	137	258	/	0.88
	Aniline	-521	111	110	47	82	
	molybdate	-435	147	148	196	24	
	Mélange	-480	101	106	36	86	
H₂SO₄	0	-505	151	178	370	/	0.85
	Aniline	-563	98	102	90	75	
	molybdate	-505	195	198	176	52	
	mélange	-558	118	125	51	86	
H₃PO₄	0	-540	159	162	127	/	0.2
	Aniline	-594	122	122	14	88	
	Molybdate	-625	101	107	25	80	
	Mélange	-628	100	100	14	88	

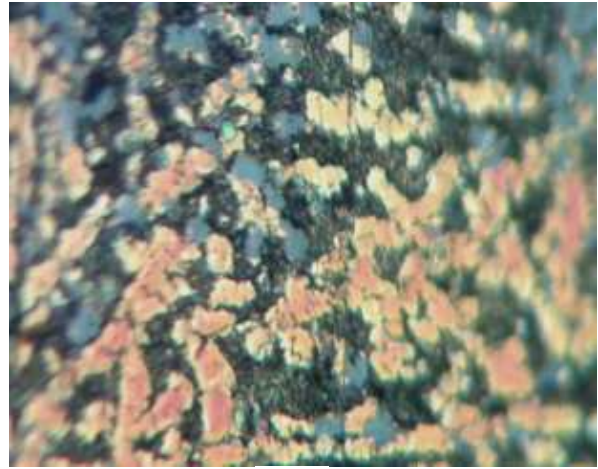
III-C-3 Observation de l'état de surface

Les micrographies optiques de l'état de surface de l'électrode polarisée en présence du mélange inhibiteur (figure 26), mettent en évidence la présence d'un film inhibiteur coloré dans l'acide nitrique et phosphorique. En effet, c'est dans ces deux milieux qu'un palier de passivation de grande étendue s'est formé. En revanche, dans le cas de l'acide sulfurique la micrographie ne présente pas de changement appréciable comparativement à celles obtenues en présence d'aniline et de molybdates, pris séparément.

Finalement, la nature de l'anion de l'acide semble jouer un rôle prépondérant dans le mode d'action des molybdates et du mélange aniline+molybdates.



a)



b)



c)

Figure 26 *Micrographies optiques de Fe-2Ti-10C en présence du mélange inhibiteur dans a) H_3PO_4 , b) HNO_3 c) H_2SO_4 (X200).*

Références

- [1] N. Sato, T. Noda, K. Kudo, *Electrochimica Acta*, 14,471 (1974)
- [2] N. Sato, K. Kudo et T. Noda, *Z. physik. Chem. Neue Folge.* 98.27 1 (1975)
- [3] R. Nishimura, K. Kudo, *Surface Science*, 96.4 13 (1980)
- [4] F. Kellou, thèse de doctorat d'état, faculté de chimie, USTHB (2008)
- [5] G. Gunasekaran, L.R. Chauhan, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 4387–4395
- [6] K. Ogura- A. Fujishima, Y. Nagae, K. Honda, *J. Electroanal. Chem.*, 162,241 (1984)
- [7] T.Erdey, M.Volmer, *Z.Physik. Chem.*, 150 (1930) 203
- [8] F.Berthier, J.P.Diard, B.Le.Gorrec, C.Montella, *Corrosion NACE*, 51 (1995) 105-115
- [9] J.O'M.Bockriss, A.K.N.Reddy, *Modern Electrochemistry*, Plenus Press N.Y, 2 (1974) 1249
- [10] B.Hakanssen, N.B.Vannerberg, G.Berg-Nielsen, *Electrochimica Acta*, 28 (1983) 451-463
- [11] G.W.Ashley, G.T.Burstein, *Corros.NACE* 47 (1991) 908
- [12] F.Kellou, A.Benchettara, S.Amara, *Materials Chemistry and Physics*, 106 (2007) 198–208
- [13] A.Ishtiaque, R. Prasad, M.A. Quraishi, *Corrosion Science* 52(2010) 3033–3041
- [14] M.A. Hegazy, H.M. Ahmed, A.S. El-Tabei, *Corrosion Science* 53 (2011) 671–678
- [15] G.E. Badr, *Corrosion Science* 51 (2009) 2529–2536
- [16] L. Elkadi, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss, *Corrosion Science.* 42 (2000) 703
- [17] F. Bentiss, M. Traisnel, L. Gengembre, M. Lagrenee, *Applied. Surface. Science.*152 (1999) 237
- [18] O.L. Riggs, R.M. Hurd, *Corrosion Science.* 23 (1967) 252
- [19] A. Popova, M. Christov, A. Vasilev, *Corrosion Science* 49 (2007) 3276–3289
- [20] E.S. Ivanov, 'Inhibitors of Corrosion of Metals in Acid Media, Metallurgy, Handbook in Accordance with the State Service of Standard Reference Data'

(Moscow 1986) 175

- [21] M. Abdallah, E.A. Helal, A.S. Fouda, *Corrosion Science* 48 (2006) 1639–1654
- [22] L. Wang, *Corrosion. Science.* 43 (2001) 2281
- [23] Loutfy H. Madkour, Amara M. Hassanein, Mohamed M. Ghoneim, *chemical Monthly* 132, 245-258 (2001)
- [24] Fouda AS, El-Asklany AH, Madkour LH *Indian J Chem Soc* 61, 425(1984)
- [25] El-Gaber AS, Madkour LH, El-Asklany AH, Fouda AS, *Bulletin of Electrochemistry* 13,62(1997)
- [26] El-Awady AA, Abd-El-Nabey BA, Aziz SG, *Electrochem Soc* 139: 2149(1992)
- [27] M.Stern, A.L.Geary, *J.Electrochem.Soc.* 104 (1957) 56
- [28] M.A. Quraishi, Ishtiaque Ahamad, *The Arabian Journal for Science and Engineering*, Volume 34, Number 2A, 87-92(2009)
- [29] Francis M. Donahue, Akitane Akiyama, Ken Nobe, *Theory of organic corrosion inhibitors*, Vol 114, No 10(1967) 1006-1011
- [30] M. Benabdellah, R. Touzani, A. Aouniti, A. Dafali, S. El-Kadiri, B. Hammouti, M.Benkaddour, *Mater. Chem. Phys.* 105 (2007) 373–379
- [31] A. Fiala, A. Chibani, A. Darchen, A. Boulkamh, K. Djebbar, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 9347–9356
- [32] A.S. Fouda, A.S. Ellithy, *Corrosion Science.* 51 (2009) 868–875
- [33] A. Bellaouchou, B. Kabkab, A. Guenbour, A. Ben Bachir, *Progress in Organic Coatings* 41 (2001) 121–127
- [34] B. El Mehdi, B. Mernari, M. Traisnel, F.Bentiss, M. Lagrenée, *Materials Chemistry and Physics.*77(2002)489-496
- [35] H.L.Wang, H.B.Fan, J.S.Zheng, *Materials Chemistry and Physics.*77(2002) 655-661
- [36] J.D.Talati, D.K.Gandhi, *Corrosion Science*, 23 (1983) 1315
- [37] A.M. Abdel-Gaber, B.A. Abd-El-Nabey, M. Saadawy, *Corrosion Science.* 51 (2009) 1038–1042
- [38] T. Murakawa, S. Nagaura, N. Hackermann, *Corrosion Science.* 7 (1967) 79–89
- [39] F. Bentiss, M. Traisnel, L. Gengembre, M. Lagrenée, *Appl. Surf. Sci.* 161 (2000) 194–202

- [40] L. Elkadi, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenee, *Corrosion Science*. 42 (2000) 703
- [41] T.P. Zhao, G.N. Mu, *Corrosion Science*. 41 (1999) 1937
- [42] L. Larabi, O. Benali, Y. Harek, *Portugaliae Electrochimica Acta*, 24 (2006) 337- 346
- [43] J.D.Talati, D.K.Gandhi, *Corrosion Science*, 23 (1983) 1315
- [44] Uhlg's corrosion Handbook, R.Winston Revies, Electrochemical Society Series, Ottawa, Ontario, Canada (2000), 1097-1098
- [45] Guan Nan Mu, Xueming Li, Fei Li, *Materials Chemistry and Physics* 86 (2004) 59–68
- [46] T. Szauer, A. Brandt, *Electrochim. Acta* 22 (1981) 1209
- [47] M. Mihit, S. El Issami, M. Bouklah, L. Bazzi, B. Hammouti, E. Ait Addi, *Applied Surface Science* 252 (2006) 2389–2395
- [48] S.M.A. Hosseini, A. Azimi, *Corrosion Science* 51 (2009) 728–732
- [49] E. Lazarova, S. Kalcheva, G. Neykov, T. Yankova, N. Stoyanov, *J. Appl. Electrochem.* 30 (2000) 561
- [50] K. Babic-Samardzija, C. Lupu, N. Hackerman, A.R. Barron, A. Lutttge, *Langmuir* 21 (2005) 12187
- [51] A. Yurt, S. Ulutas, H. Dal, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 919
- [52] K.F. Khaled, N. Hackerman, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 2715
- [53] F.S. de Souza, A. Spinelli, *Corrosion Science* 51 (2009) 642–649
- [54] Chetouani A, Medjahed. K, Sid-lakhdar. k.E, *Corrosion Science*, 46(2004) 2421- 2430
- [55] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, *Corrosion Science* 52 (2010) 198–204
- [56] A. Popova, Sokolova E, Raicheva S, Christov M, *Corrosion Science*, 45(2003)33-58
- [57] A.K. Satpati, P.V. Ravindran, *Materials Chemistry and Physics* 109 (2008) 352–359
- [58] Hulya Keles, Mustafa Keles, Ilyas Dehri, Osman Serindag, *a Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 320 (2008) 138–145
- [59] O. Radovico, Proc. 7th th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 330 (1990)
- [60] Xianghong Li, Shuduan Deng, Hui Fu, *Corrosion Science* 53 (2011) 302–309

- [61] A.M. Fekry, M.A. Ameer, international journal of hydrogen energy 35 (2010) 7641-7651
- [62] A.K. Satpati, P.V. Ravindran, Materials Chemistry and Physics 109 (2008) 352–359
- [63] Subramanyam NC, Mayanna SM, Corrosion Science 25(1985) 169
- [64] N. Eldakar, K. Nobe, Corrosion 36 (1981) 271
- [65] Kurosawa, K. and Fukushima, T., Corrosion Science., (1989), vol. 29, no. 9, p. 1103
- [66] Yu. I. Kuznetsov, Protection of Metals, Vol. 37, No. 2, (2001) 101–107
- [67] Guannan Mu, Xianghong Li, Qing Qu, Jun Zhou, Corrosion Science 48 (2006) 445–459
- [68] K. Aramaki, M. Hackerman Electrochem Soc, 116(1969)568

Conclusion générale

Conclusion générale

Le comportement électrochimique d'une fonte hypo-eutectique Fe-2Ti-10C (atome%), immergée tour à tour dans les trois milieux acides : HNO₃, H₂SO₄ et H₃PO₄ à la concentration 0.01N, à différentes températures a été examiné au moyen des méthodes électrochimiques stationnaires usuelles, telles que l'évolution du potentiel libre au cours du temps, la polarisation potentiodynamique et la résistance de polarisation linéaire. Cette investigation a été complétée par l'étude de l'influence d'une substance organique azotée (aniline), et d'une molécule minérale (les molybdates de sodium) susceptibles d'agir en tant qu'inhibiteurs de corrosion de l'alliage Fe-2Ti-10C, dans les trois milieux acides considérés. Nous avons également procédé à l'examen, à l'aide de la microscopie optique, de l'état de surface de la fonte, avant et après l'avoir mise au contact des différents milieux corrosifs, en l'absence et en présence des substances inhibitrices.

L'étude menée en milieux acides, à différentes températures a conduit aux principaux résultats énumérés ci-dessous:

- La réduction des protons est sous contrôle cinétique et la nature de l'acide ne modifie pas le mécanisme de décharge du proton.
- Un passage continu des cations métalliques est observé dans les trois solutions acides. Notons toutefois, que l'intensité de cette dissolution, est fonction de la nature de l'anion présent en solution. En effet, à normalité égale l'acide sulfurique est le plus corrosif, alors que l'acide phosphorique est le moins agressif.
- Les différentes phases cristallines constituant la microstructure de la fonte ne sont pas observées dans la micrographie obtenue après polissage mécanique de la surface métallique. Cependant après polarisation de l'alliage dans les trois milieux acides, elles apparaissent clairement : la ferrite séparée qui ne semble pas avoir subi d'altération et la phase perlitique constituée d'une alternance de ferrite et de cémentite et qui est le siège de la corrosion.

- L'élévation de la température n'exerce aucun effet sur la nature des processus (anodique et cathodique) aux électrodes, en revanche ils sont accélérés.
- Les énergies d'activation calculées dans HNO_3 , H_2SO_4 et H_3PO_4 sont respectivement 18.39, 13.14 et 12.21. $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Afin d'assurer la protection contre la corrosion de la fonte, nous avons ajouté de l'aniline dans les trois milieux agressifs, les résultats ainsi obtenus sont récapitulés en ces points :

- Les processus de réduction du proton H^+ et de la dissolution métallique ne sont pas modifiés, en présence des différents ajouts d'aniline. Cependant, ils sont ralentis indiquant ainsi que l'aniline s'est adsorbée aussi bien sur les sites cathodiques que sur les sites anodiques de la fonte. Ces résultats suggèrent que l'aniline agit comme un inhibiteur mixte.
- Une efficacité maximale d'inhibition (88%) a été obtenue à la concentration de 10^{-2} en aniline dans l'acide phosphorique, une efficacité de 82% est calculée dans l'acide nitrique, et une efficacité optimale de 75% a été obtenue dans l'acide sulfurique.
- L'aniline peut donc être considérée comme un bon inhibiteur de corrosion de l'alliage ferreux dans les trois différents milieux acides considérés. Son adsorption sur la surface métallique est mixte (électrostatique et chimique), elle est modélisée par l'isotherme d'adsorption de Langmuir.
- L'élévation de la température de 20°C à 60°C n'a pas affecté de façon notable l'efficacité inhibitrice de l'aniline, en présence des acides nitrique et phosphorique. Cependant son efficacité diminue à partir de 50°C dans le cas de H_2SO_4 .
- Les valeurs des énergies d'activation obtenues en présence de l'amine sont légèrement supérieures à celles déterminées dans la solution exempte d'aniline. Ce résultat suggère que l'adsorption de l'aniline est mixte (électrostatique et chimique).

- Les trois micrographies prises en présence d'aniline indique que cette dernière n'a pas agi sur les dendrites de ferrite, en revanche elle semble s'être adsorbée sur la zone perlitique.

Nous avons complété cette étude par l'addition des ions molybdates aux trois électrolytes acides. Les principaux résultats obtenus sont rapportés ci-dessous :

- Les ions molybdates n'ont pas modifié le mécanisme d'évolution d'hydrogène, dans les trois milieux acides. Nous notons également, que sa cinétique est nettement ralentie dans l'acide phosphorique, contrairement aux deux autres milieux.
- Apparition d'un large palier de passivation, à la concentration optimale de $2.5 \cdot 10^{-3}$ M en molybdates, dans H_3PO_4 , attribué à la formation d'un film stable.
- L'ajout des ions molybdates aux deux milieux acides sulfurique et nitrique, n'a pas amélioré de façon significative la tenue à la corrosion de l'alliage étudié. Par contre, ils offrent un taux maximal d'inhibition de 81 % à la concentration optimale de $2.5 \cdot 10^{-2}$ M.
- La morphologie de l'état de surface de la fonte après sa polarisation en présence d'ions molybdates à leur concentration optimale est quasiment identique à celle observée en présence d'aniline. Alors que dans l'acide phosphorique les ions molybdates ont favorisé la formation d'un film recouvrant pratiquement toute la surface métallique.

Pour clore cette étude nous avons procédé au mélange des deux inhibiteurs (aniline + molybdates), afin de conjuguer leurs effets. Nous décrivons ci-dessous les points les plus importants :

- Le couple d'inhibiteurs (aniline + molybdates) pris chacun à sa concentration optimale, a favorisé la formation d'un large palier de passivation (dans HNO_3 et H_3PO_4), sans pour autant améliorer de façon palpable l'efficacité inhibitrice calculée en présence de l'amine seule. Quant à l'acide sulfurique, bien que

l'efficacité inhibitrice ait pu être quelque peu améliorée, le film de passivation n'a pu être formé, en présence du couple d'inhibiteurs.

- Les taux d'efficacité inhibitrice enregistrés en présence du mélange des deux inhibiteurs, montre qu'ils sont nettement supérieurs à ceux offerts par les molybdates seuls. En revanche, il n'améliore pas significativement ceux obtenus avec l'aniline seule.
- Les valeurs du paramètre de synergie, sont toutes inférieures à 1, cela signifie que la synergie exercée par les deux inhibiteurs est de nature compétitive.
- Le mode d'action des molybdates et du mélange (aniline + molybdates) est fortement influencé par la nature de l'anion de l'acide.

Les méthodes électrochimiques utilisées restent insuffisantes, pour expliquer les phénomènes de corrosion et d'inhibition. Des méthodes électrochimiques plus élaborées telles que l'impédance électrochimique, ainsi que les examens de surface approfondis sont nécessaires pour l'étude des mécanismes complexes d'action des inhibiteurs.