



N° d'ordre : 14/2004-M/CH

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI

BOUMEDIENE

FACULTE DE CHIMIE

Mémoire présenté pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER

En : Chimie

Spécialité : Chimie et Physique des Matériaux Inorganiques

Melle Samia CHETOUANE

Thème

Comportement électrochimique de deux alliages à base de fer en milieu HCl 0,1 M, en absence et en présence du benzotriazole. (II) Effet du niobium.

Soutenu le 27/09/2004, devant le jury composé de :

M. A. BAALIOUAMER, Professeur, USTHB.

Président

M. A. BENCHETTARA, Maître de Conférences, USTHB.

Directeur de Thèse

Mme. S. DJEBBAR, Professeur, USTHB.

Examinatrice

M. A. KHELIFA, Maître de Conférences, U. BLIDA.

Examineur

M. M. BOUNOUGHAZ, Maître-Assistant, U. BOUMERDES. Invité

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
--------------------	---

PREMIER CHAPITRE : Aspects théoriques

I. Aspects électrochimiques de la corrosion.....	3
I .1 Définition de la corrosion.....	3
I. 2 Corrosion en solutions acides – « corrosion acide »	3
I.2.1 Courbes de polarisation	7
I.2.2 Forme de dissolution des métaux et alliages en milieu acide.....	7
I.2.3 Conditions nécessaires pour qu'un métal se corrode	8
I.2.3.1 Condition thermodynamique.....	8
I.2.3.2 Condition cinétique.....	10
II. La résistance à la corrosion	10
II.1 Action sur le matériau.....	11
II.2 Action sur le milieu corrosif	11
II.2.1 Le pH	12
II.2.2 La température.....	12
II.2.3 Le pouvoir oxydant.....	12
II.3 Utilisation d'inhibiteurs de corrosion	12
II.3.1 Définition.....	12
II.3.2 Conditions d'utilisation et fonctions essentielles	13
II.3.3 Efficacité inhibitrice.....	13
II.3.4 Inhibition en milieu acide	14
II.3.4.1 Adsorption des inhibiteurs organiques	15
II.3.4.2 Mécanisme de protection de la surface métallique	15
II.3.4.3 Isothermes d'adsorption	17

II.3.4.3.1 Isotherme de Frumkin	18
II.3.4.3.2 Isotherme de Temkin	18
II.3.4.3.3 Isotherme de Freundlich	19
II.3.4.3.4 Isotherme de Langmuir	19
II.3.5 Effet de température	21
III. METHODES D'ETUDE	22
III.1 Introduction	22
III.2 Méthodes électrochimiques	23
III.2.1 Introduction	23
III.2.2 Polarisation	24
III.2.3 La polarisation de transfert de charges ou d'activation	25
III.3 Détermination de la vitesse de corrosion.....	27
III.3.1 Droites de Tafel	27
III.3.2 Résistance de polarisation	29
III.3.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	31

DEUXIEME CHAPITRE : Techniques expérimentales

I. Chaîne électrochimique de mesure	33
I.1 Polarisation potentiodynamique.....	33
I.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique	34
II. La cellule de mesure.....	34
III. Montage à trois électrodes	35
III.1 Electrode auxiliaire.....	35
III.2 Electrode de référence	36
III.3 Electrode de travail	36

III.3.1 Composition	36
III.3.2 Mise en forme de l'électrode de travail	37
III.3.3 Préparation de l'état de surface des échantillons	37
IV. Conditions de travail	38
IV.1 Temps d'immersion.....	38
IV.2 Vitesse de balayage	38
IV.3 Température de travail	38
IV.4 Agitation	39
IV.5 Electrolytes.....	39
IV.6 Inhibiteur	39

TROISIEME CHAPITRE : Résultats et interprétations

I. Comportement électrochimique de $\text{FeNb}_{1,89}\text{C}_{3,92}$ et $\text{FeNb}_{3,34}\text{C}_{3,60}$ en solution aqueuse d'acide chlorhydrique 0,1 M aérée, en absence d'inhibiteur	40
I.1 Comportement électrochimique de $\text{FeNb}_{1,89}\text{C}_{3,92}$ et $\text{FeNb}_{3,34}\text{C}_{3,60}$ et du fer en solution d'acide chlorhydrique 0,1 M aérée à $25 \pm 1^\circ\text{C}$	40
I.2 Effet de l'oxygène dissous	43
I.3 Influence de la température sur le comportement électrochimique de $\text{FeNb}_{1,89}\text{C}_{3,92}$ et $\text{FeNb}_{3,31}\text{C}_{3,60}$ en milieu HCl 0,1 M aéré	45
I.3.1 Effet de température sur le potentiel de corrosion (E_{cor})	47
I.3.2 Effet de température sur le courant de corrosion (i_{cor}).....	48
I.3.3 Effet de température sur la résistance de polarisation (R_p).....	49
II. Etude de l'influence du benzotriazole sur le comportement de $\text{FeNb}_{1,89}\text{C}_{3,92}$ et $\text{FeNb}_{3,31}\text{C}_{3,60}$ en milieu HCl 0,1 M aéré	50

II.1 Essais électrochimiques en milieu HCl 0,1M aéré à $25\pm 1^{\circ}\text{C}$	51
II.1.1 Polarisation potentiodynamique	51
II.1.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique	55
II.2 Essais électrochimiques en milieu HCl 0,1M aéré à différentes	
Températures.....	57
II.2.1 Influence de la température sur la vitesse de corrosion -Energie	
d'activation	57
II.2.2 Influence de température sur l'efficacité inhibitrice	
du benzotriazole - Isotherme d'adsorption.....	69
CONCLUSION GENERALE	79
BIBLIOGRAPHIE	83

TABLES DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

NB. Les symboles $\ln x$ et $\log x$ désignent respectivement le logarithme népérien et le logarithme décimal de x .

A	Aire de la surface de la section de l'électrode de travail exposée à la solution corrosive
A	Ampère
a	Paramètre d'interaction moléculaire
a_{ox}	Activité de l'oxydant à la surface de l'électrode
a_{Red}	Activité du réducteur à la surface de l'électrode
α_a	Coefficient de transfert anodique de la réaction d'oxydation du métal M
b_a, b_c	Pentes anodique et cathodique de Tafel, respectivement
β_c	Coefficient de transfert cathodique de la réduction de l'oxydant présent dans le milieu corrosif
C ou (C_{inh})	Concentration molaire de l'inhibiteur dans l'électrolyte
	Capacité différentielle
C_d	Capacité de double couche électrique
CE	Contre électrode
E	Potentiel d'équilibre de Nernst
E_0	Potentiel standard du couple Ox/Red
E_a	Energie d'activation du processus de dissolution du métal
E_{cor}	Potentiel de corrosion
$E_{\text{eq.c}}$	Potentiel d'équilibre de la réaction cathodique
$E_{\text{eq.a}}$	Potentiel d'équilibre de la réaction anodique
ECS	Electrode à calomel saturé
ENH	Electrode normale à hydrogène
ER	Electrode de référence
ET	Electrode de travail
$E(I)$	Potentiel à courant non nul
e	Perte d'épaisseur en (mm/ an)

η	Surtension
η	Efficacité inhibitrice
F	Constante de Faraday = 96500 C
$f(\theta, x)$	Facteur configurationnel
f	Paramètre d'hétérogénéité de la surface et des interactions intermoléculaires dans la couche adsorbée
ΔG^0	Energie libre d'activation
$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$	Energie libre d'adsorption de l'inhibiteur sur la surface du métal
$\Delta G_{\text{elec.}}$	Energie des interactions électrostatiques
ΔG_{H}	Energie de la liaison par pont d'hydrogène
$\Delta G_{\text{Hydrophobique}}$	Energie des interactions hydrophobiques
$\Delta G_{\text{Spécifique}}$	Energie des interactions spécifiques comme la formation d'une liaison covalente
i	Densité du courant électrique total circulant entre l'électrode de travail et la contre électrode
i_0	Densité de courant d'échange
i_a	Densité de courant anodique
i_c	Densité de courant cathodique
$i_{\text{cor}}, i_{\text{cor(inh)}}$	Densité de courant de corrosion en absence et en présence d'inhibiteur respectivement
K_1, K_2	Constantes d'équilibre
K ou (B)	Constante d'équilibre du processus d'adsorption
λ	Facteur pré-exponentiel
M	Masse molaire du métal en (g.mol ⁻¹)
M_{res}	Atomes du métal dans le réseau cristallin
M^{n+}	Cations hydratés
n	Nombre de moles d'électrons échangés
n	Nombre de molécules d'eau remplacées à la surface métallique au cours de l'adsorption
n_a, n_c	Nombres de moles d'électrons échangés au cours des réactions anodique et cathodique respectivement

Ox	Oxydant
Ox^{n+}	Oxydant hydraté
$(Ox)_e$	Activités de l'oxydant à la surface de l'électrode
$P(O_2)$	Pression partielle de l'oxygène
$P(H_2)$	Pression partielle de l'hydrogène
π	Polarisation
R	Constante des gaz parfaits
Red	Réducteur
R_e	Résistance extérieure
$(Red)_e$	Activités du réducteur à la surface de l'électrode
$R_p, R_{p(inh)}$	Résistance de polarisation linéaire en absence et en présence d'inhibiteur respectivement
R_s	Résistance de la solution
$R_t, R_{t(inh)}$	Résistance de transfert de charges en absence et en présence d'inhibiteur respectivement
ρ	Densité du métal en ($g.cm^{-3}$)
T	Température absolue (K ou $^{\circ}C$)
t	Temps d'exposition (en seconde)
θ	Taux de recouvrement
V	Volt
v	Vitesse de la réaction cinétiquement déterminante en ($mol/cm^2.s$)
v_a, v_c	Vitesses respectives des réactions partielles anodique et cathodique du processus de corrosion respectivement
x	Proportion du facteur de dimension qui représente le nombre de molécules d'eau remplacées par une molécule d'inhibiteur organique
x	Valence du métal
Z	Impédance faradique

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

A mes très chers parents pour leurs conseils et leur présence tout au long de mon éducation et de ma formation

A mes grand parents

A mes chères sœurs

A mes chers frères

A mes nièces et neveux

A mes tantes et oncles

A mes très chères amies : Fella,

Hafida, Meriem, Houda, Houria, Fatiha, Nadia, Nadjia et Souad.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire d'Electrochimie-Corrosion, Métallurgie et Chimie Minérale de l'USTHB, dirigé par Mme le Professeur R. KESRI.

J'exprime mes sincères remerciements à Madame le Professeur R. KESRI pour m'avoir accueillie dans son laboratoire.

Je tiens à exprimer ma plus haute estime à M. A. BENCHETTARA pour m'avoir accueillie dans l'équipe d'Electrochimie-Corrosion. Je le prie aussi de croire à ma profonde et respectueuse gratitude pour ses conseils opportuns, son aide précieuse et judicieuse et l'expérience de recherche scientifique dont il me fait bénéficier.

J'exprime ma profonde gratitude à monsieur le Professeur A. BAALIOUAMER pour avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.

A Madame le Professeur S. DJEBBAR, je tiens à exprimer mes remerciements pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Monsieur A. KHELIFA, Maître de Conférences à l'Université Saad Dahlab de Blida, m'a fait l'honneur d'examiner ce travail, qu'il en soit chaleureusement remercié.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur M. BOUNOUGHAZ, ex Chef de Département Corrosion au Centre de Recherche et Développement de Sonatrach, actuellement Maître assistant à l'Université M'hammed Bouguerra de Boumerdès, pour avoir accepté mon invitation.

Je remercie mes camarades de laboratoire pour l'ambiance qu'ils ont su créer et pour leur cordiale collaboration ; mes remerciements vont particulièrement vers Madame F. KELLOU qui a toujours fait preuve de bonne volonté pour me prodiguer son aide et me faire bénéficier de son expérience.

Je remercie également, Farida Haddad. et Assia pour leurs aide le long de la réalisation de ce travail.

INTRODUCTION

La corrosion des métaux et alliages est définie comme étant la dégradation de la structure métallique, à sa surface, par des réactions électrochimiques entre le métal et les espèces du milieu environnant [1].

Tous les métaux et alliages usuels sont soumis lors de leur utilisation à des environnements plus au moins agressifs et voient, par conséquent, leurs propriétés physiques, mécaniques, chimiques et électrochimiques périlcliter au cours du temps.

Face à la corrosion on peut réagir de plusieurs manières différentes :

- par action sur le matériau,
- par action sur le milieu,
- par action protectrice au moyen d'un revêtement,
- par action sur le processus électrochimique de la corrosion.

Dans notre étude, nous nous sommes proposés d'atténuer la corrosion de deux alliages ternaires à base de fer, contiennent un élément d'addition, le niobium, métal passivable présentant une résistance à la corrosion importante [2-4], en agissant sur le milieu corrosif, par addition du benzotriazole, comme inhibiteur.

Le benzotriazole est un inhibiteur ayant donné beaucoup de satisfaction pour le cuivre [5-7] et le fer pur [8-10] ; nous avons pensé l'utiliser dans l'inhibition des alliages ternaires base fer en milieu acide chlorhydrique.

Ce mémoire présente l'étude de la corrosion de deux alliages ternaires base fer, $\text{FeNb}_{1,89}\text{C}_{3,92}$ et $\text{FeNb}_{3,31}\text{C}_{3,60}$, en milieu acide chlorhydrique 0,1 M à différentes températures entre 25 et 55°C. L'effet du benzotriazole, testé comme inhibiteur de corrosion de nos échantillons est mis en évidence dans cette étude.

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à une mise au point bibliographique de la corrosion du fer et alliages à base de fer en milieu acide et les différentes méthodes de lutte contre la corrosion. Ce chapitre se termine par une revue des différentes méthodes d'étude utilisées.

Les diverses techniques expérimentales et le matériel utilisé font l'objet du deuxième chapitre. Nous y présentons également, les conditions opératoires et les différents traitements préliminaires, permettant la reproductibilité des résultats.

Le dernier chapitre est relatif au comportement électrochimique des échantillons étudiés, au contact d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 0,1 M aérée, à différentes températures.

Dans ce même chapitre nous présentons les résultats de l'influence du benzotriazole sur la corrosion de nos échantillons. L'effet de concentration de l'inhibiteur et de température sur l'efficacité inhibitrice y est étudié. Les énergies d'activation du processus de dissolution métallique, en absence et en présence du benzotriazole sont calculées dans l'intervalle de température s'étendant de 25 à 55°C. Les résultats obtenus nous ont permis d'élucider le mode d'action du benzotriazole à la surface des échantillons.

Nous terminons notre travail par une conclusion générale, sur les différents résultats obtenus lors de cette étude.

PREMIER CHAPITRE

Aspects théoriques

I. Aspects électrochimiques de la corrosion :

I.1 Définition de la corrosion

Le phénomène de corrosion correspond à l'attaque des matériaux métalliques par les agents chimiques qui les entourent.

I.2 Corrosion en solutions acides – « corrosion acide »

Le phénomène de corrosion peut être décrit ou expliqué à partir des concepts électrochimiques, car le plus souvent, les matériaux sont au contact d'électrolytes ou d'atmosphères humides conductrices du courant électrique.

Pratiquement, tout métal dont le potentiel libre est inférieur au potentiel d'équilibre du couple $2H^+/H_2$ sera oxydé en présence d'un acide non oxydant avec évolution d'hydrogène. Ce processus est appelé « corrosion acide ». Ce constat thermodynamique nécessite que le métal au contact de la solution corrosive doit être débarrassé de tout dépôt ou films formés à sa surface, tels que les oxydes [1].

La corrosion d'une phase métallique fait intervenir au minimum deux réactions partielles distinctes : une réaction anodique et une autre cathodique.

-la réaction anodique de dissolution du métal est :



où M_{res} représente les atomes du métal M dans le réseau cristallin et M_{sol}^{n+} , les cations hydratés.

-la réaction cathodique d'évolution d'hydrogène est :



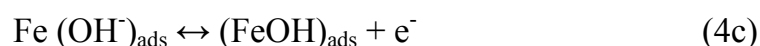
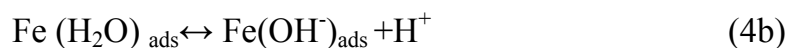
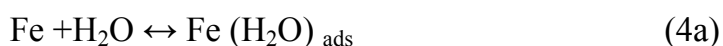
Les débits de charge électrique par unité de temps et de surface mis en jeu dans ces réactions peuvent être représentés par les densités i_a et i_c des courants anodique et cathodique respectivement.

En absence d'un courant électrique extérieur ; ces courants sont égaux en valeur absolue :

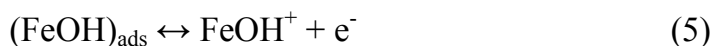
$$i_a + i_c = 0 \quad (3)$$

Par convention le courant anodique est compté positivement et le courant cathodique négativement. La valeur commune, i_a ou $|i_c|$ est appelée courant de corrosion i_{cor} .

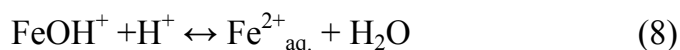
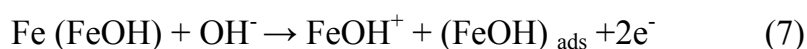
Dans les solutions acides exemptes d'oxydants et de substances tensioactives, la dissolution anodique du fer pur peut se produire selon deux mécanismes différents [11] :



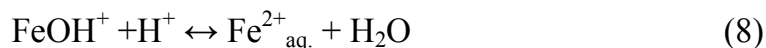
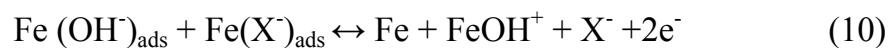
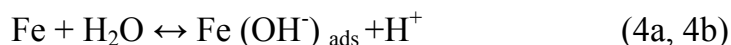
Pour une réaction non catalysée, le mécanisme se poursuit selon :



Pour un mécanisme catalysé, la séquence des réactions partielles est :

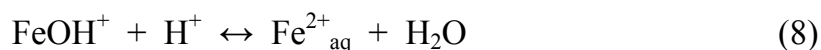
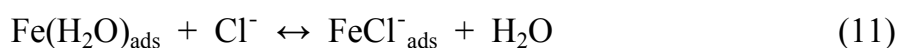


En présence d'ions halogénures adsorbés, le mécanisme de la réaction de dissolution évolue selon :



L'adsorption de l'hydroxyde de fer, $(\text{FeOH})_{\text{ads}}$ joue un rôle déterminant dans la dissolution anodique du fer.

En présence d'ions chlorures, la dissolution du fer en cations Fe^{2+} est continue dans la zone active. Le processus de dissolution du fer serait activé par les ions Cl^- [12,13], suivant le schéma réactionnel proposé par Lorenz et al. [13]:



Ce mécanisme implique un seul intermédiaire adsorbé, en l'occurrence $\text{FeCl}^-_{\text{ads}}$. L'étape (12) est supposée être l'étape déterminante de la vitesse de la réaction de dissolution.

La technique de la spectroscopie d'impédance électrochimique peut confirmer que le mécanisme du processus de dissolution implique un seul intermédiaire réactionnel. Dans ce cas, les diagrammes d'impédance complexe obtenus sont caractérisés par une seule boucle capacitive (Figure 1). Ce résultat peut confirmer que le mécanisme de dissolution métallique implique un seul intermédiaire adsorbé. Le processus de dissolution des échantillons suit alors le mécanisme proposé par Lorenz [14].

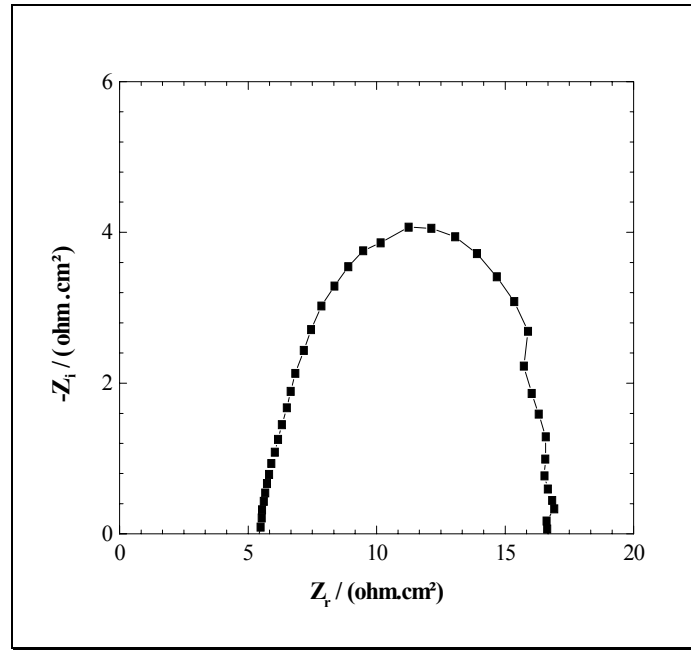
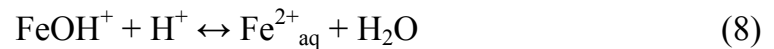
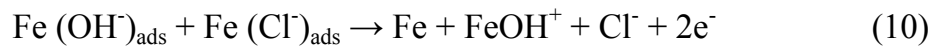
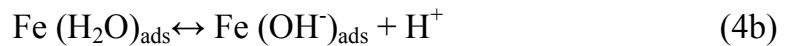


Figure (1) : Diagramme d'impédance électrochimique (Nyquist) tracés pour l'alliage FeNb_{3,31}C_{3,60} dans HCl 0,1 M aéré à 25±1°C.

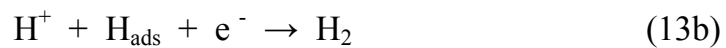
Darwish et col. [11] proposent un autre mécanisme de dissolution du fer en présence des ions Cl⁻ adsorbés spécifiquement à la surface métallique.



Dans ce mécanisme, l'étape (10) est supposée être l'étape déterminante de la vitesse du processus de dissolution.

La réaction cathodique correspond à la réduction des protons solvatés qui aboutit au dégagement d'hydrogène sur la surface métallique.

Il est rapporté dans la littérature [12] que la réaction de dégagement d'hydrogène sur le fer a lieu suivant le mécanisme de Völmer-Heyrovsky :



La réaction (13a) est, en effet, une étape d'adsorption que nous supposons conduire à un recouvrement partiel de l'électrode par l'hydrogène adsorbé.

1.2.1 Courbes de polarisation

Comme toute réaction électrochimique, chacune des réactions anodique et cathodique peut être représentée par une branche de courbe $E = f(i)$ où E est le potentiel de l'interface métal /solution rapporté à une électrode de référence. Ces courbes sont appelées courbes partielles de polarisation.

Lors de la corrosion naturelle d'un métal, on a :

$$i_{\text{cor}} = i_a = |i_c| \quad (14)$$

L'interface métal/solution évolue de telle façon que son potentiel se stabilise à une valeur E_{cor} , appelée potentiel libre ou potentiel de corrosion. On l'appelle aussi potentiel de dissolution, potentiel à circuit ouvert ou potentiel d'abandon.

1.2.2 Forme de dissolution des métaux et alliages en milieu acide

La corrosion acide des métaux peut être considérée uniforme ou généralisée. 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 dissolution sélective du constituant le plus réactif d'une solution solide.

Le comportement des matériaux hétérogènes comme les aciers à basse teneur en carbone, dans lesquels les précipités de cémentite sont inclus dans la matrice ferritique peuvent être décrit par les formulations développées pour le modèle de la corrosion uniforme. Pour les aciers au carbone à teneur élevée ou les fontes, la difficulté

principale réside moins dans la non uniformité de la corrosion que dans l'influence des films formés à la surface qui changent lentement le comportement de l'électrode avec le temps [1,13].

La corrosion du fer dans l'acide fluorhydrique est uniforme comme dans l'acide sulfurique exempt d'ions halogénures. La corrosion généralisée dans le système Fe/H₂SO₄ 0,75 M se produit par la formation d'un complexe soluble à la surface de type [Fe(H₂O)_n]^{x+}. En milieu contenant des ions halogénures, il se forme des complexes à la surface de type [FeX(H₂O)_n]^{(x-1)+}. Considérant les vitesses spécifiques et les constantes d'équilibre des réactions de complexation des halogénures avec les cations ferreux Fe²⁺, les ions F⁻ ont la plus grande propension pour la corrosion généralisée que les autres halogénures. Les ions Cl⁻, Br⁻ et I⁻ sont responsables d'une corrosion par piquûre.

L'agressivité de ces derniers est classée dans l'ordre suivant :
Cl⁻ > Br⁻ > I⁻ [15, 16] où le symbole > signifie plus piquûrant que.

1.2.3 Conditions nécessaires pour qu'un métal se corrode

1.2.3.1 Condition thermodynamique

Pour qu'un métal puisse se corroder il est nécessaire (en absence de courant extérieur) qu'il existe dans la solution un oxydant tel que le potentiel d'équilibre E_{eq,c} de sa réduction cathodique soit plus élevé que le potentiel d'équilibre E_{eq,a} de la réaction anodique du métal. Dans le cas contraire il n'y aura pas de corrosion.

La condition de corrodabilité est donc :

$$E_{eq,c} > E_{eq,a} \quad (15)$$

Pratiquement, il est difficile de définir les conditions d'équilibre thermodynamique pour un système mixte ; le potentiel de corrosion E_{cor} est alors simplement défini par l'égalité des courants anodique et cathodique.

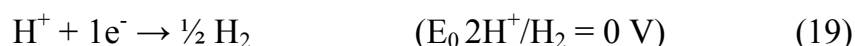
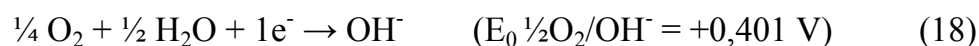
D'une manière générale, les réactions cathodiques des oxydants sont données par des équations de type :



et sont caractérisées par un potentiel d'équilibre calculé par la formule de Nernst :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (17)$$

Les principales réactions de réduction sont [13] :



L'application de la relation de Nernst donne respectivement pour les réactions (18) et (19):

$$E_1 = 1,23 - 0,059 \text{ pH} + 0,015 \text{ Log } P(\text{O}_2) \quad (20)$$

$$E_2 = 0,00 - 0,059 \text{ pH} - 0,030 \text{ Log } P(\text{H}_2) \quad (21)$$

On voit que le potentiel E (potentiel Redox) est toujours plus élevé pour la réaction (18) que pour la réaction (19), quel que soit le pH ; l'oxygène est un oxydant plus puissant que le proton H^+ .

A 25°C :

$$\underline{E_{01} = +0,401 \text{ V/ENH}}$$

$$\Delta G^0_1 = -nFE_{01} \quad (22)$$

$$= -1 \times 96500 \times 0,401 = -38,7 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

$$\Delta G^0_1 = -RT \ln K_1 \quad (23)$$

$$K_1 = \exp\left(\frac{-\Delta G^0_1}{RT}\right) \quad (24)$$

$K_1 = 6,08 \times 10^{+6}$

$$\underline{E_{0_2} = 0 \text{ V/ENH}}$$

$$\Delta G^0_2 = 0$$

$$\Delta G^0_2 = -RT \ln K_2 \quad (25)$$

$$K_2 = \exp\left(\frac{-\Delta G^0_2}{RT}\right) = 1 \quad (26)$$

$K_2 = 1$

$K_1 \gg K_2$, ceci implique que thermodynamiquement la réaction de réduction du dioxygène est plus favorable que la réaction de réduction du proton.

1.2.3.2 Condition cinétique

L'examen de réactions cathodiques (18) et (19) est capital pour prévoir les possibilités de corrosion. Cependant bien que du point de vue thermodynamique la réduction de l'oxygène soit plus favorable que celle de H^+ , la cinétique favorise la réaction (19) car les courants d'échange i_0 de O_2 et H^+ sur le fer en milieu très acide sont de l'ordre :

$\sim 10^{-6} \text{ A.cm}^{-2}$ pour l'évolution de l'hydrogène

$\sim 10^{-14} \text{ A.cm}^{-2}$ pour l'évolution de l'oxygène

Comme la réaction «d'échange d'électron» qui contrôle la corrosion est celle qui conduit au courant de corrosion le plus élevé, c'est donc bien la réduction de H^+ qui prédominera dans la corrosion du fer en milieu acide. Mais lorsque le pH augmente, la situation s'inverse car i_0 varie rapidement avec le pH [12].

II. La résistance à la corrosion

Les phénomènes de corrosion peuvent être d'origine chimique, électrochimique, métallurgique ou structurale. Généralement, plusieurs facteurs interviennent dans le

processus de corrosion. Il ne faut toutefois pas perdre de vue qu'à ces facteurs peuvent s'ajouter des phénomènes mécaniques tels que les contraintes qui accélèrent la corrosion dans les alliages à haute résistance et les aciers alliés. Ces contraintes apparaissent lors de la coulée de ces derniers à cause de leur température de coulée très élevée comparativement aux autres alliages ferreux tels que les fontes [17].

La résistance à la corrosion est une notion relative qui dépend à la fois du matériau et de l'utilisation qui en est faite.

II.1 Action sur le matériau

En agissant sur la composition chimique par l'introduction d'un certains nombres d'éléments chimiques tels que le chrome [18,19], le manganèse, le vanadium [17], le niobium [2-4] et le tungstène [20], on peut améliorer la résistance à la corrosion.

Le niobium et le vanadium présentent une double influence : d'une part ils améliorent la résistance à la corrosion et d'autre part ils affinent la structure des fontes à faible teneur [17,21]. De son côté le niobium peut être utilisé pour éviter la corrosion intercrystalline [17].

II.2 Action sur le milieu corrosif

Un milieu corrosif est caractérisé par un certains nombres de paramètres physico-chimiques dont certains sont imposés par les conditions d'exploitation et d'autres peuvent être ajustés librement. Parmi les principaux paramètres contrôlables on peut citer :

II.2.1 Le pH

Le contrôle du pH (pH 8 à 9) est fréquemment utilisé pour combattre la corrosion de l'acier ordinaire dans toutes les conduites d'eaux industrielles ou dans les circuits de vapeur. Ce contrôle de pH agit bien évidemment sur la courbe de réduction

cathodique des ions H^+ , mais souvent davantage encore sur la courbe anodique de dissolution du métal [13].

II.2.2 La température

La vitesse de corrosion est d'autant plus rapide que la température est plus élevée. Le refroidissement d'un milieu est pratiquement toujours favorable pour une meilleure tenue à la corrosion.

II.2.3 Le pouvoir oxydant

Tout phénomène de corrosion est essentiellement contrôlé par les cinétiques respectives des réactions anodique et cathodique. La notion du pouvoir oxydant est donc une donnée fondamentale dans tout problème de corrosion.

Sans changer l'acidité d'un milieu on peut diminuer la vitesse de corrosion d'un métal en réduisant simplement le pouvoir oxydant du milieu. Il s'agit de l'élimination de l'oxygène dissous qui peut être effectué par voie physique, par désaération en utilisant un gaz inerte, ou par voie chimique à l'aide d'additifs réducteurs tels que l'hydrazine [22].

II.3 Utilisation d'inhibiteurs de corrosion

II.3.1 Définition

Les inhibiteurs de corrosion sont des composés qui, ajoutés au milieu corrosif à faible dose, modifient les réactions électrochimiques qui s'y déroulent, sans toutefois participer eux-mêmes au processus de corrosion.

Les inhibiteurs sont classés en inhibiteurs anodique, cathodique ou mixte, selon qu'ils agissent plus spécialement sur la réaction anodique, la réaction cathodique ou sur les deux en même temps.

II.3.2 Conditions d'utilisation et fonction essentielles

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être utilisé comme unique moyen de protection, soit comme protection permanente ou temporaire. Il peut être combiné à un autre moyen de protection pour une haute résistance à la corrosion par addition à un revêtement de surface tel que peinture, graisse, huile, etc..

D'une manière générale, un inhibiteur doit [23] :

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques en particulier la résistance mécanique.
- Etre stable aux températures d'utilisation.
- Etre stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants.
- Etre efficace à faible concentration.
- Etre compatible avec les normes de non toxicité.
- Etre peu onéreux.

II.3.3 Efficacité inhibitrice

L'efficacité inhibitrice d'une substance donnée serait due à la forte densité électronique du groupement polaire d'une molécule donnée ; cette dernière s'adsorbe par son groupement polaire à la surface du métal, tandis que sa partie non polaire empêche l'approche des substances corrosives du métal.

Il existe plusieurs expressions de l'efficacité inhibitrice [24]. Se basant sur la polarisation stationnaire, la relation de l'efficacité inhibitrice η est :

$$\eta = \left[1 - \frac{i_{\text{cor(inh)}}}{i_{\text{cor}}} \right] \times 100 \quad (27)$$

où i_{cor} et $i_{\text{cor(inh)}}$ sont les densités du courant de corrosion en absence et en présence d'inhibiteur respectivement.

A partir de la résistance de polarisation linéaire, on peut écrire :

$$\eta = \left[1 - \frac{R_p}{R_{p(inh)}} \right] \times 100 \quad (28)$$

dans laquelle R_p et $R_{p(inh)}$ sont respectivement, les résistances de polarisation linéaire en absence et en présence d'inhibiteur.

L'efficacité inhibitrice η est liée également à la résistance de transfert de charges R_t , issue des mesures d'impédance électrochimique :

$$\eta = \left[1 - \frac{R_t}{R_t(inh)} \right] \times 100 \quad (29)$$

R_t et $R_{t(inh)}$ représentent les résistances de transfert de charges sans et avec inhibiteur respectivement.

La classification des inhibiteurs est difficile à faire, mais on peut distinguer les inhibiteurs en milieu neutre et les inhibiteurs en milieu acide [25].

Comme notre étude est réalisée en milieu acide chlorhydrique, nous nous intéressons donc aux inhibiteurs en milieu acide.

II.3.4 Inhibition en milieu acide

La nature des inhibiteurs est très variée. Ceux-ci peuvent être des éléments très simples comme les ions halogénures [11], des composés organiques contenant des éléments des groupes V et VI de la classification périodique des éléments (azote, phosphore, arsenic, oxygène, soufre, sélénium), des composés organiques présentant des liaisons multiples [12,26-49].

Tous ces inhibiteurs peuvent retarder les réactions anodique ou cathodique ou les deux en même temps ; mais dans tous les cas la première étape consiste en leur adsorption sur la surface du métal exempte d'oxyde. Il s'en suit que l'efficacité inhibitrice varie souvent avec le taux de recouvrement de la surface métallique, et donc avec la concentration de l'inhibiteur dans le milieu corrosif.

L'adsorption de l'inhibiteur dépend de nombreux paramètres, parmi les quels, on peut citer le potentiel de surface [30,31,44], la structure de l'inhibiteur [5,19,26-29,31,33,41], la nature des anions en solution [26,36-38,43].

II.3.4.1 Adsorption des inhibiteurs organiques

Une connaissance approfondie des facteurs influençant l'adsorption est importante pour une compréhension du mécanisme de l'inhibition. Deux sortes d'interactions sont principalement responsables du mécanisme d'adsorption :

- i) Le premier type d'interaction est dû aux forces électrostatiques développées entre les molécules d'inhibiteur chargées et les charges électrostatiques du métal. Il s'agit d'une adsorption physique. La polarité des molécules inhibitrices favorise également l'adsorption physique. Si la molécule d'inhibiteur est polaire, alors une interaction électrostatique entre le champ électrique, dû à la charge du métal, et le moment dipolaire de la molécule contribue à l'adsorption, particulièrement à basse température.
- ii) Par contre le processus de chimisorption entraînant un transfert de charge, a lieu à faible vitesse et avec une forte énergie d'adsorption ; il s'établit alors des liaisons de coordinence entre les orbitales d vides du métal et les doublets non liants ou les électrons π de la molécule organique. La force de cette liaison dépend de la nature de la fonction chimique de l'inhibiteur mais aussi de la structure de l'ensemble de la molécule. Le transfert électronique est favorisé par la présence d'électrons libres, susceptibles de créer une liaison. Ces électrons sont présents dans les anions, les molécules neutres électriquement, dans les systèmes π associés à des cycles aromatiques ou dans les triples liaisons [46].

II.3.4.2 Mécanisme de protection de la surface métallique

Les mécanismes d'action des inhibiteurs peuvent être très différents ; ils peuvent conduire :

1° – au blocage non réactif de la surface : sans modification des réactions partielles anodique et cathodique sur les parties non recouvertes. L'effet de blocage peut être purement géométrique, sans préférence de l'adsorbat pour des sites particuliers de la surface [50].

Le taux de recouvrement θ ($0 < \theta < 1$) dépend de l'efficacité inhibitrice (η) et est donné par la relation :

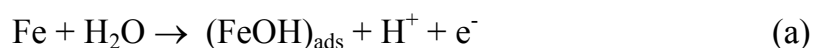
$$\theta = \frac{i_{cor} - i_{cor(inh)}}{i_{cor}} = \eta/100 \quad (30)$$

Dans ce cas, le déplacement du potentiel de corrosion serait négligeable une fois que l'inhibiteur est ajouté à la solution (cas par exemple de l'effet de N, N – dipropoxy methyl butyl amine (PMBA) sur la corrosion du fer dans HCl 1M) [24].

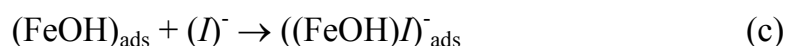
2° – Modification des cinétiques réactionnelles [50]

a – Modification des propriétés de la double couche électrique : La molécule polarisée ou l'ion inhibiteur modifie la distribution des charges, donc les potentiels, en particulier le potentiel au plan externe d'Helmoltz.

b – Modification de la cinétique de dissolution anodique : lorsqu'il n'y pas simplement blocage des sites préférentiels de dissolution du métal par adsorption de l'inhibiteur, on doit imaginer une intervention de l'inhibiteur au niveau des intermédiaires réactionnels accompagnant les différentes étapes de dissolution d'un métal. Dans le cas du fer, par exemple, au lieu de la séquence habituelle :



on peut avoir :



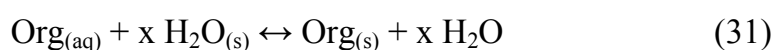
avec I inhibiteur.

L'intermédiaire stable ainsi créé bloquant la réaction (b) s'oppose au passage de l'ion ferreux en solution.

Pour ces deux modes d'inhibition, l'efficacité inhibitrice η est une fonction du taux de recouvrement θ de la surface du métal [24].

II.3.4.3 Isothermes d'adsorption

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



où x est le facteur de dimension qui représente le nombre de molécules d'eau remplacées par une molécule d'inhibiteur organique.

Les isothermes d'adsorption sont très importantes dans la détermination du mécanisme des réactions organo-électrochimiques [40]. Les isothermes les plus utilisées sont de forme générale :

$$f(\theta, x)e^{-2a\theta} = KC \quad (32)$$

Par réarrangement de l'équation (32) et en prenant le logarithme népérien des deux membres de l'équation (32), on obtient :

$$\ln \frac{f(\theta, x)}{C} = \ln K + 2a\theta \quad (33)$$

Dans laquelle, $f(\theta, x)$ est le facteur configurationnel qui dépend du modèle physique et des hypothèses formulées pour l'isotherme; θ est le taux de recouvrement; C est la concentration molaire de l'inhibiteur dans l'électrolyte; x , la proportion du facteur de

dimension; a, le paramètre d'interaction moléculaire et K représente la constante d'équilibre du processus d'adsorption [40,41].

Les isothermes les plus fréquemment utilisées sont l'isotherme de Langmuir, Frumkin, Hill de Boer, Parsons, Temkin, Flory-Huggins, Dhar-Flory-Huggins et Bockris-Swinkels.

Les isothermes les plus rencontrées dans l'inhibition acide par les composés organiques sont :

II.3.4.3.1 Isotherme de Frumkin [21,34]

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

$$\left[\frac{\theta}{n(1-\theta)^n} \right] \exp(-2a\theta) = BC \quad (34)$$

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 (notée quelque fois par K).

II.3.4.3.2 Isotherme de Temkin [12, 40]

Dans l'isotherme de Temkin on doit avoir :

$$\theta = \frac{1}{f} \ln KC \quad (35)$$

où f est un paramètre qui tient compte de l'hétérogénéité de la surface et des interactions intermoléculaires dans la couche adsorbée. L'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction du taux de recouvrement θ . Selon la valeur de f, il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées.

L'équation de l'isotherme est :

$$\frac{\exp(a\theta)-1}{1-\exp[-a(1-\theta)]}=BC_{inh} \quad (36)$$

Cette isotherme est vérifiée pour des valeurs de θ tel que $0,2 \leq \theta \leq 0,8$ [50].

L'isotherme de Temkin peut être représentée par la variation de θ en fonction de $(\ln \theta)$. Cette variation doit être linéaire. Ce mode d'adsorption est rencontré dans le cas d'inhibiteurs de corrosion du fer et des aciers en milieu acide [12,34,43, 45].

II.3.4.3.3 Isotherme de Freundlich

Cette isotherme est définie par l'expression suivante :

$$\theta = BC^n \quad (37)$$

où n est une constante ; B , la constante d'équilibre du processus d'adsorption / désorption.

II.3.4.3.4 Isotherme de Langmuir

Pour ce type d'isotherme, les constantes b_a et b_c des réactions de transfert de charge anodique et cathodique ne dépendent pas du taux de recouvrement θ . Il n'y a pas d'interaction entre espèces adsorbées à la surface.

L'équation de l'isotherme est :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = BC_{inh} \quad (38)$$

Le réarrangement de cette équation aboutit à l'équation suivante :

$$\theta = \frac{BC_{inh}}{1 + BC_{inh}} \quad (39)$$

Cette isotherme est souvent rencontrée dans le cas des inhibiteurs de corrosion des aciers inoxydables [30,31,35,38], des aciers au carbone [39,42] et du fer [27] en milieu acide. L'adsorption sur une surface hétérogène correspond le plus souvent à une isotherme de type Langmuir [50].

Pour toutes les isothermes citées précédemment, la constante d'équilibre d'adsorption K (ou B) est reliée à l'énergie libre d'adsorption de la réaction ($\Delta G^\circ_{\text{ads}}$) par l'équation [12,35] :

$$K = \frac{1}{55,5} \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ_{\text{ads}}}{RT}\right) \quad (40)$$

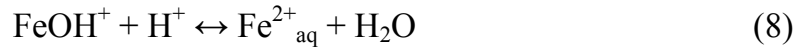
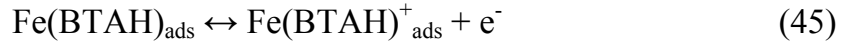
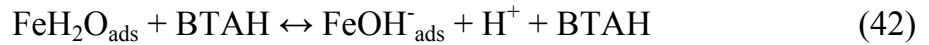
Généralement, la valeur négative de $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$ indique que le processus d'adsorption est spontané. Des valeurs de $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$ inférieures en valeur absolue à -20 kJ.mol^{-1} sont liées à une interaction physique entre les molécules chargées et la charge du métal (adsorption physique), tandis que des valeurs plus négatives que -40 kJ.mol^{-1} impliquent un transfert électronique des molécules inhibitrices vers la surface métallique pour former une liaison de coordination (chimisorption) [6, 34]. Entre ces deux extrêmes, l'adsorption des molécules organiques ne peut être considérée ni comme un phénomène d'adsorption purement physique ni purement chimique, mais est due aux deux modes simultanément [46].

L'énergie libre d'adsorption des surfactants à l'interface solide/liquide peut être considérée comme étant la somme de plusieurs termes, tels que l'énergie de la liaison par pont d'hydrogène, l'énergie des interactions électrostatiques, l'énergie des interactions hydrophobiques et celles des interactions spécifiques comme la formation d'une liaison covalente.

$$\Delta G_{\text{ads}} = \Delta G_{\text{H}} + \Delta G_{\text{elec.}} + \Delta G_{\text{Hydrophobique}} + \Delta G_{\text{Spécifique}} + \dots \quad (41)$$

L'adsorption peut se produire même si certains de ces facteurs s'y opposent, aussi longtemps que la variation de l'énergie libre impliquée dans l'adsorption est négative.

Dans ce cas, les inhibiteurs de ce type sont fortement adsorbés à la surface métallique ; ainsi un film protecteur se forme à la surface du métal. La réaction entre le métal et la solution corrosive doit donc prendre place seulement par diffusion à travers les pores du film protecteur qui a été formé [29]. Dans le cas de la corrosion du fer en présence d'inhibiteur, la diffusion des ions Fe^{2+} à travers la couche d'inhibiteur adsorbé limite la vitesse du processus de dissolution du métal [24], selon le mécanisme :



Ce mécanisme montre que la cinétique de la réaction anodique est affectée par deux intermédiaires : l'un, impliquant l'hydroxyle adsorbé ($\text{FeOH}^-_{\text{ads}}$) et l'autre faisant intervenir la molécule d'inhibiteur adsorbée ($\text{Fe(BTAH)}_{\text{ads}}$). La vitesse de dissolution anodique (étape 44) dépend du produit de l'étape (42), mais les deux étapes compétitives, (42) et (43), dépendent de l'intermédiaire $\text{FeH}_2\text{O}_{\text{ads}}$. La substitution d'une molécule d'inhibiteur à plusieurs molécules d'eau, peut affecter l'étape (44) [45].

II.3.5 Effet de température

La dépendance de la vitesse de corrosion avec la température peut être exprimée par l'équation d'Arrhénius [26] :

$$i_{\text{cor}} = \lambda \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (47)$$

dans laquelle, i_{cor} est la densité du courant de corrosion exprimée en (A.m^{-2}); λ est le facteur pré-exponentiel; E_a est l'énergie d'activation du processus de dissolution du métal en (J.mol^{-1}); R est la constante des gaz parfaits; et T , la température absolue.

Le tracé de la variation de la densité de courant de corrosion en fonction de $(\frac{1}{T})$ est linéaire. La pente de cette droite permet de déterminer l'énergie d'activation E_a . Il est rapporté dans la littérature [26] que les inhibiteurs de corrosion sont classés en trois groupes selon l'effet de température :

1° – les inhibiteurs dont l'efficacité inhibitrice diminue lorsque la température augmente. La valeur de l'énergie d'activation E_a , en présence de tels inhibiteurs est plus grande que celle en solution non inhibée.

2° – les inhibiteurs dont l'efficacité inhibitrice ne change pas avec la variation de température ; pour ceux-là E_a ne change pas en présence de l'inhibiteur.

3° - les inhibiteurs dont l'efficacité inhibitrice s'accroît avec la température : ceux-là ont des énergies d'activation plus faibles qu'en solution non inhibée.

Le premier cas a été interprété comme une indication d'une adsorption physique des molécules d'inhibiteur. L'augmentation de l'énergie d'activation avec la température est expliquée par la chimisorption des inhibiteurs qui est favorisée aux températures élevées [12, 26].

III. Méthodes d'étude

III.1 Introduction

La réaction globale de corrosion est la résultante d'un ensemble de réactions partielles, transport de matière, transfert de charge, réactions chimiques (réactions acido-basiques, de précipitation, de complexation ou d'oxydoréduction), d'où la complexité de ce processus qui nécessite alors l'utilisation de plusieurs méthodes

d'étude pour déterminer la vitesse de corrosion du métal étudié dans un milieu agressif donné.

III.2 Méthodes électrochimiques

III.2.1 Introduction

La détermination de la vitesse de corrosion est essentielle pour connaître le comportement d'un métal dans des conditions spécifiques, propres à son utilisation particulière. En cinétique électrochimique, la vitesse de réaction est associée à la densité du courant électrique i définie comme étant la quantité d'électricité transférée par unité de temps et de surface.

$$i = \frac{1}{A} \frac{dq}{dt} = n.F.v \quad (48)$$

avec :

n : nombre de moles d'électrons échangés,

F : le faraday = 96500 C,

v : vitesse de la réaction cinétiquement déterminante en $(\text{mol}/\text{cm}^2.\text{s})$,

i : la densité du courant électrique total circulant entre l'électrode de travail et la contre électrode,

A : l'aire de la surface de la section de l'électrode de travail exposée à la solution corrosive.

La densité de courant globale i étant la somme algébrique de deux densités de courants, l'une anodique i_a , et l'autre cathodique i_c .

$$i = i_a + i_c \quad (49)$$

$$\text{avec:} \quad i_a = (n.F.v_a) \quad (50)$$

$$i_c = (- n.F.v_c) \quad (51)$$

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

$$i = n.F. (v_a - v_c) \quad (52)$$

v_a et v_c étant les vitesses respectives des réactions partielles anodique et cathodique du processus de corrosion.

III.2.2 Polarisation

Lorsqu'une électrode est traversée par un courant électrique, elle est alors le siège de *phénomènes irréversibles*. Le terme de polarisation est utilisé pour désigner l'ensemble de ces phénomènes irréversibles aux électrodes.

La polarisation représente l'écart entre le potentiel à courant non nul $E(I)$ et le potentiel à courant nul d'une interface mixte métal/solution ; ce dernier est également appelé *potentiel de dissolution, potentiel d'abandon, potentiel libre, potentiel mixte, potentiel à circuit ouvert, potentiel de réaction chimique* ou *potentiel de corrosion* (E_{cor}) dans le cas particulier de la corrosion.

$$\pi = E(I) - E_{cor} \quad (53)$$

Pour un système *réversible* représenté par une équation telle que :



où Ox et Red forment un couple rédox, le potentiel de l'électrode, à courant nul, prend une valeur particulière, $E_{\text{éq}}$, appelée potentiel d'équilibre ; ce dernier est exprimé par la relation de Nernst :

$$E_{(I=0)} = E_{\text{éq}} = E^{\circ}_{Ox/Réd} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(Ox)_e}{(Réd)_e} \quad (55)$$

où $(\text{Ox})_e$ et $(\text{Red})_e$ sont les activités de l'oxydant et du réducteur à la surface de l'électrode respectivement.

Pour un système réversible, on définit la surtension η comme étant la différence entre le potentiel de l'électrode de travail traversée par un courant i non nul et le potentiel d'équilibre :

$$\eta = E_{(i)} - E_{\text{eq}} \quad (56)$$

La polarisation d'une électrode mixte dépend de la densité de courant et de la concentration interfaciale de l'espèce électroactive. Elle est en outre modifiée par toute adsorption de gaz, d'ions ou de molécules organiques, ainsi que par la formation d'une couche solide (oxyde ou autre) sur cette surface.

De ce fait, on distingue différents types de polarisation ; les plus importants sont :

- la polarisation d'activation ou polarisation de transfert de charges,
- la polarisation de concentration ou polarisation de diffusion,
- la polarisation de résistance.

Compte tenu des conditions de notre étude, le processus de corrosion est régi par une cinétique de transfert de charges.

III.2.3 La polarisation de transfert de charges ou d'activation

Elle est rencontrée lors d'une cinétique limitée par le transfert d'électrons au cours de la dissolution d'un métal au contact d'une solution corrosive. Elle est caractéristique du matériau qui se corrode dans un milieu corrosif très conducteur où l'oxydant est concentré.

Lorsqu'une électrode est portée à un potentiel E différent de son potentiel d'abandon, il se produit un transfert de n moles électrons par mole d'atomes de matériau corrodé à l'interface métal / solution selon l'équation :



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. Les densités des courants d'échange i_0 anodique et cathodique sont alors remplacées par la densité du courant de corrosion i_{cor} , et la surtension par la polarisation, selon la relation (57) :

$$i = i_{\text{cor}} \left[\exp \frac{\alpha_a n_a F \pi}{RT} - \exp \left(- \frac{\beta_c n_c F \pi}{RT} \right) \right] \quad (57)$$

α_a : coefficient de transfert anodique de la réaction d'oxydation du métal M,

β_c : coefficient de transfert cathodique de la réduction de l'oxydant présent dans le milieu corrosif,

n_a, n_c : nombres de moles d'électrons échangés au cours des réactions anodique et cathodique respectivement,

π : polarisation.

La loi de Faraday permet de calculer la masse du métal dissous par unité de temps et de surface, en fonction de la densité du courant de corrosion i_{cor} :

$$m = \frac{M \cdot i_{\text{cor}}}{x \cdot F} \quad (58)$$

où M est la masse atomique du métal et x la valence du métal.

On peut également exprimer la vitesse de corrosion par la perte d'épaisseur exprimée en (mm/an) :

$$e = 3,17 \cdot 10^{-9} \frac{M \cdot i_{\text{cor}} \cdot t}{x \cdot F \cdot \rho} \quad (59)$$

avec :

e : perte d'épaisseur en (mm/ an),

M : masse molaire du métal en (g.mol⁻¹),
 i_{cor} : densité du courant de corrosion (A.cm⁻²),
 ρ : densité du métal en (g.cm⁻³),
 t : temps d'exposition en seconde,
 x : valence du métal.

III.3 Détermination de la vitesse de corrosion

III.3.1 Droites de Tafel

Dans le cas d'une cinétique de transfert de charges, la courbe globale de polarisation présente deux portions linéaires aux potentiels tels que $|\pi| \geq 118 \text{ mV}/n$, à 25°C.

Ces intervalles, appelés domaines taféliens, s'obtiennent analytiquement à partir de l'équation (57) en considérant que la polarisation π est suffisamment grande en valeur absolue pour que l'une des deux réactions partielles soit négligeable par rapport à l'autre, à 1% près.

Si la polarisation est très anodique, le courant global est égal, à 1% près, au courant anodique.

$$i \cong i_a = i_{\text{cor}} \exp \frac{\alpha_a n_a F \pi}{RT} \quad (60)$$

Si la polarisation est très cathodique, on a essentiellement une réduction :

$$i \cong i_c = - i_{\text{cor}} \exp \left(- \frac{\beta_c n_c F \pi}{RT} \right) \quad (61)$$

A partir de ces deux équations, nous obtenons deux expressions linéaires appelées "droites de Tafel" :

$$\text{Log}_{10} i_a = \log_{10} i_{\text{cor}} + \frac{\pi}{b_a} \quad (62)$$

et :

$$\text{Log}_{10} |i_c| = \log_{10} i_{\text{cor}} - \frac{\pi}{b_c} \quad (63)$$

En posant :

$$b_a = \frac{2,3RT}{\alpha_a n_a F} \quad (64)$$

$$b_c = \frac{2,3RT}{\beta_c n_c F} \quad (65)$$

b_a et b_c sont appelées pentes anodique et cathodique de Tafel, respectivement.

Si nous traçons la courbe de polarisation en coordonnées semi-logarithmique $E = f(\log i)$, dans les domaines taféliens, nous obtenons des droites de pentes b_a (branche anodique) et b_c (branche cathodique). L'extrapolation de ces droites au potentiel de corrosion E_{cor} , où elles se coupent, permet de déterminer graphiquement la densité du courant de corrosion, comme le montre la figure (2).

Dans la plupart des cas, la réaction cathodique ne modifie pas substantiellement la surface de l'électrode de travail (production de l'hydrogène natif). La réaction anodique, par contre, comprend une étape de dissolution de l'électrode et selon les conditions du milieu corrosif une étape de dépôt d'oxydes pourrait intervenir modifiant ainsi la surface de travail métal/solution. Les courbes de polarisation potentiodynamiques sont tracées dans le sens cathodique-anodique.

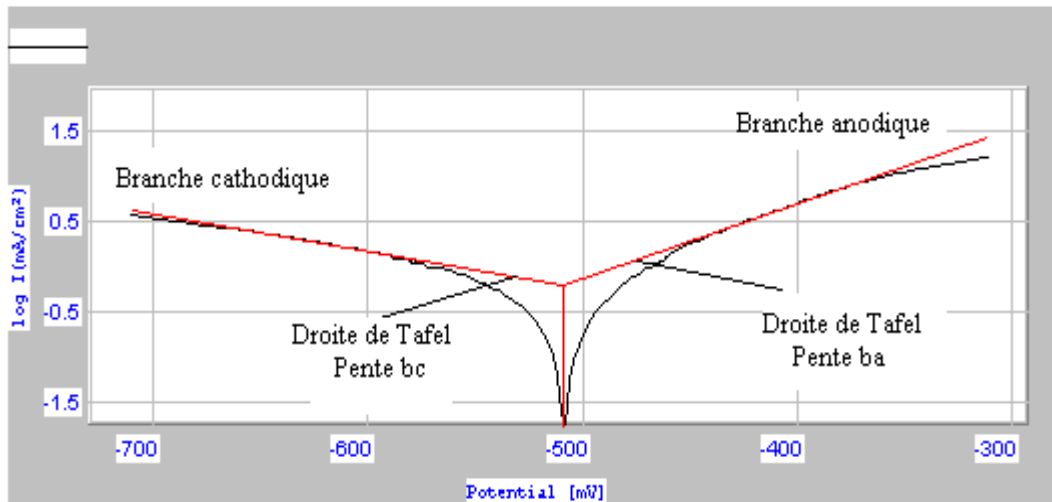


Figure (2) : Courbe de Tafel de l'interface FeNb_{1,89}C_{3,92} / HCl 0,1 M.

III.3.2 Résistance de polarisation

La méthode de polarisation linéaire a l'avantage de considérer l'interface métal/solution au voisinage immédiat du potentiel de corrosion, ce qui évite toute modification de l'état de surface au cours de la détermination de la résistance de polarisation linéaire.

Dans le cas d'une cinétique de transfert de charges, le développement limité au premier ordre de la relation de Bütler-Völmer, au voisinage du potentiel de corrosion, conduit à l'équation (66) :

$$i = \frac{2,3(b_a + b_c)}{b_a b_c} i_{\text{cor}} (E - E_{\text{cor}}) \quad (66)$$

Soit :

$$\frac{di}{dE} = \frac{2,3(b_a + b_c)}{b_a b_c} i_{\text{cor}} \quad (67)$$

D'où :

$$\frac{dE}{di} = \frac{b_a b_c}{2,3(b_a + b_c)} \times \frac{1}{i_{\text{cor}}} \quad (68)$$

$\frac{dE}{di}$ représente la pente de la tangente à la courbe $E = f(i)$ au potentiel de corrosion .

$\frac{dE}{di}$ est appelée résistance de polarisation linéaire et est notée R_p . La formule de Stern et Geary devient alors :

$$i_{cor} = \frac{b_a b_c}{2,3(b_a + b_c)} \times \frac{1}{R_p} \quad (69)$$

Ce paramètre est accessible expérimentalement en imposant à l'interface étudiée une surtension de quelques millivolts de part et d'autre du potentiel de corrosion. L'avantage de la méthode de la résistance de polarisation est dû à sa rapidité car l'expérience ne porte que sur une faible étendue de potentiel. Effectivement, un balayage sur un intervalle de ± 25 mV par rapport au potentiel de corrosion E_{cor} permet de tracer la courbe dans les conditions stationnaires et d'obtenir la valeur de la résistance de polarisation R_p comme le montre la figure (3).

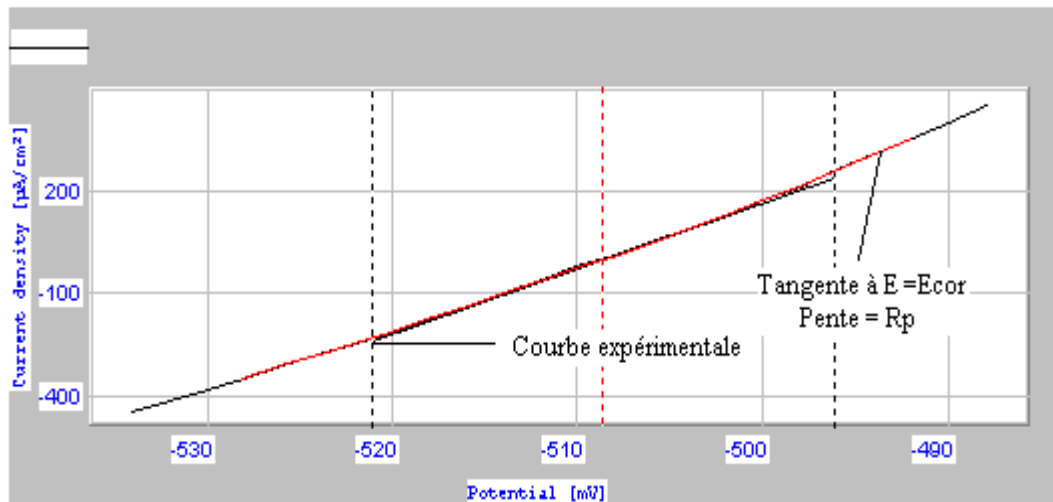


Figure (3) : Courbe de polarisation potentiodynamique, au voisinage immédiat de E_{cor} , de l'interface $FeNb_{1,89}C_{3,92}$ / HCl 0,1 M.

La résistance de polarisation linéaire est déterminée en utilisant une technique appelée "general corrosion (R_p) ", il s'agit d'un logiciel d'acquisition (VoltaMaster

4.0) . Cette technique permet de suivre l'évolution de R_p au cours du temps en enregistrant un ou plusieurs cycles.

III.3.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La technique de la résistance de polarisation a l'avantage d'être rapide (une dizaine de minutes), mais présente l'inconvénient d'aller à la technique de Tafel, pour mesurer b_a et b_c et déterminer la densité de courant de corrosion, et de sommer la résistance de la solution et les résistances de transfert et de diffusion éventuellement. Par contre la technique de la spectroscopie d'impédance électrochimique permet, entre autres, de dissocier les différents termes de la résistance de polarisation et de confronter les données de l'expérience aux circuits électriques équivalents aux modèles cinétiques.

Cette méthode consiste à assimiler la cellule de corrosion à un circuit électrique comprenant une résistance extérieure R_e qui représente la résistance de la solution R_s , une capacité C représente la capacité de la double couche électrique C_d et une impédance faradique Z , présente la résistance de transfert de charges R_t (figure 4).

L'analyse des diagrammes d'impédance complexe permet l'identification des différentes étapes impliquées dans les processus de corrosion et d'inhibition.

La méthode consiste à choisir un point de la courbe de polarisation et d'y appliquer une tension alternative de faible amplitude et de fréquence variable. Les résultats se présentent sous forme de boucles d'impédance tracées dans le plan de Nyquist en fonction de la fréquence.

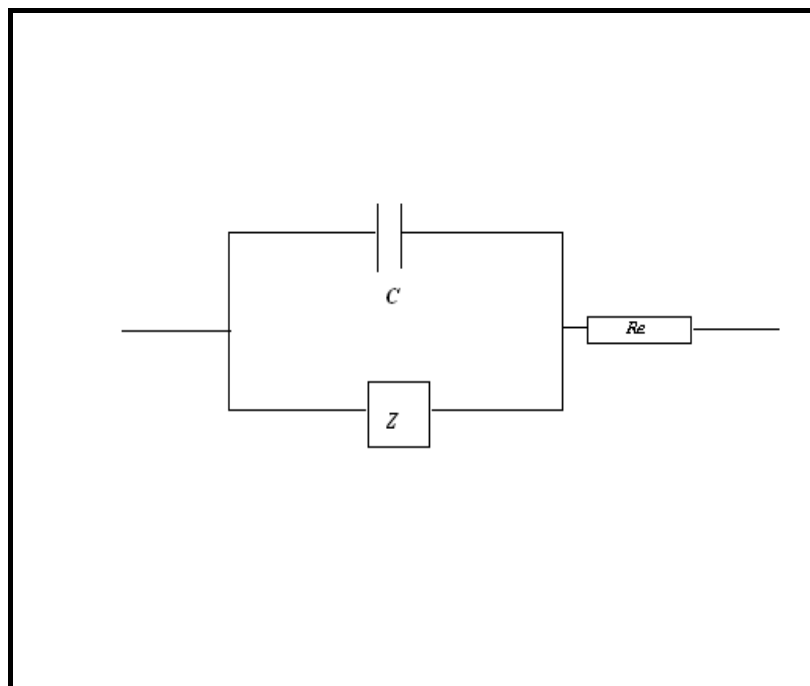


Figure (4) : Schéma d'un circuit électrique équivalent à une interface métal / solution.

DEUXIEME CHAPITRE

Techniques expérimentales

I. Chaîne électrochimique de mesure

I.1 Polarisation potentiodynamique stationnaire

Les essais électrochimiques sont réalisés au moyen d'une chaîne électrochimique composée des éléments TACUSSEL représentés par la figure (5).

- Un potentiostat type PRT 20-2.
- Un pilote type PILONUM permettant un balayage automatique des potentiels selon trois modes différents (aller simple, un aller-retour, plusieurs boucles).
- Un millivoltmètre type ARIES 20000 pour le suivi de l'évolution des potentiels imposés à l'électrode de travail.
- Un enregistreur potentiométrique type EPL 3 muni d'un tiroir TIPROLOG doté d'un rouleau de papier, sur lequel sont tracées les courbes de polarisation $\log(i) = f(E)$.



Figure (5) : Photographie de la chaîne électrochimique de corrosion TACUSSEL.

1.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique a été effectuée au moyen de l'ensemble Voltalab Radiometer Analytical, constitué d'un analyseur de fréquence (PGZ 301) et d'un suramplificateur à haute tension (HVB 100), piloté par le logiciel Voltamaster 4.0. La chaîne électrochimique est représentée par la figure (6).



Figure (6) : Photographie de la chaîne électrochimique Voltalab Radiometer Analytical.

II. La cellule de mesure

Les essais électrochimiques sont effectués dans une cellule en verre de contenance 125mL, à double paroi ; la température y est contrôlée au moyen d'un thermostat. La cellule, de forme cylindrique, est surmontée d'un couvercle rodé muni de cinq orifices rodés permettant le passage, en position reproductible, des électrodes de travail ET, de référence ER et l'électrode auxiliaire (ou contre- électrode) CE. Les deux autres orifices sont réservés au thermomètre et à l'arrivée du gaz.

III. Montage à trois électrodes

Deux types de montages électriques peuvent être utilisés en électrochimie : le montage à deux électrodes (une électrode de travail et une électrode de référence) ; ce type de montage est utilisé en milieu très conducteur et lorsque la réaction d'électrode génère un courant extrêmement faible. Dans les autres cas, le montage classique à trois électrodes est préféré (électrodes de travail, de référence et auxiliaire). Ce montage est constitué de deux circuits de mesure : un premier circuit permet la mesure du potentiel de l'électrode de travail par rapport à une électrode de référence au moyen d'un millivoltmètre à haute impédance d'entrée ; un deuxième circuit permet la mesure de l'intensité du courant électrique circulant entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire (Figure 7).

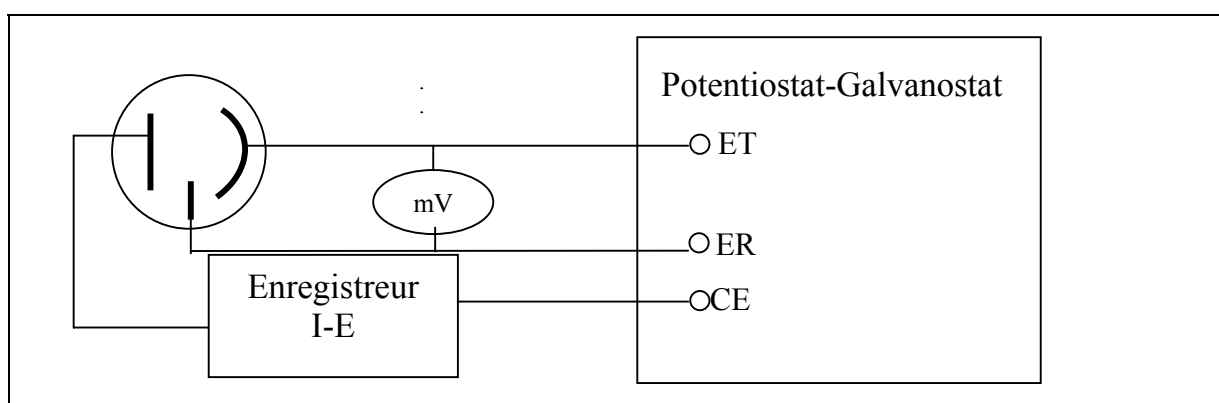


Figure (7) : Schéma du montage à trois électrodes.

III.1 Electrode auxiliaire

L'électrode auxiliaire utilisée dans la technique de la polarisation potentiodynamique est en graphite et celle utilisée dans la technique de la SIE est en platine.

III.2 Electrode de référence

L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturée (ECS). Elle est composée d'une petite nappe de Hg au contact d'un mélange mercure-calomel, lequel est en contact avec du calomel qui est lui même au contact d'une solution saturée en chlorure de potassium : $\text{Hg}/(\text{Hg}+\text{Hg}_2\text{Cl}_2)/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$

III.3 Electrode de travail

III.3.1 Composition

Les matériaux étudiés sont le fer pur (Aldrich) et deux alliages ternaires base fer Fe-Nb-C de compositions différentes en fer, niobium et carbone. Les deux alliages étudiés ont été élaborés à partir de métaux purs et de graphite dans un four à arc type BUHLER MAM1 sous atmosphère d'argon. Ces derniers ont été refroidis depuis leur état liquide jusqu'à la température ambiante, au moyen d'un appareil d'analyse thermique différentielle (type Netzsch 404 s). La vitesse du refroidissement est de $10^\circ\text{K} / \text{min}$.

Les compositions des échantillons étudiés sont regroupées dans le tableau suivant (Tableau 1).

Tableau (1) : *Composition des échantillons étudiés.*

Echantillons	Compositions (pds. %)		
	Nb	C	Fe
FeNbC 1	1,89	3,92	94,19
FeNbC 2	3,31	3,60	93,09
Fer pur	-	-	99,99

III.3.2 Mise en forme de l'électrode de travail

L'électrode de travail est constituée par la section droite de l'échantillon. Celui-ci est soudé à l'étain à un fil de cuivre assurant le contact électrique avec la chaîne de mesure. La section droite de l'électrode de travail est exposée au milieu corrosif tandis que les autres faces sont isolées par enrobage avec une résine thermodurcissable (Figure 8).

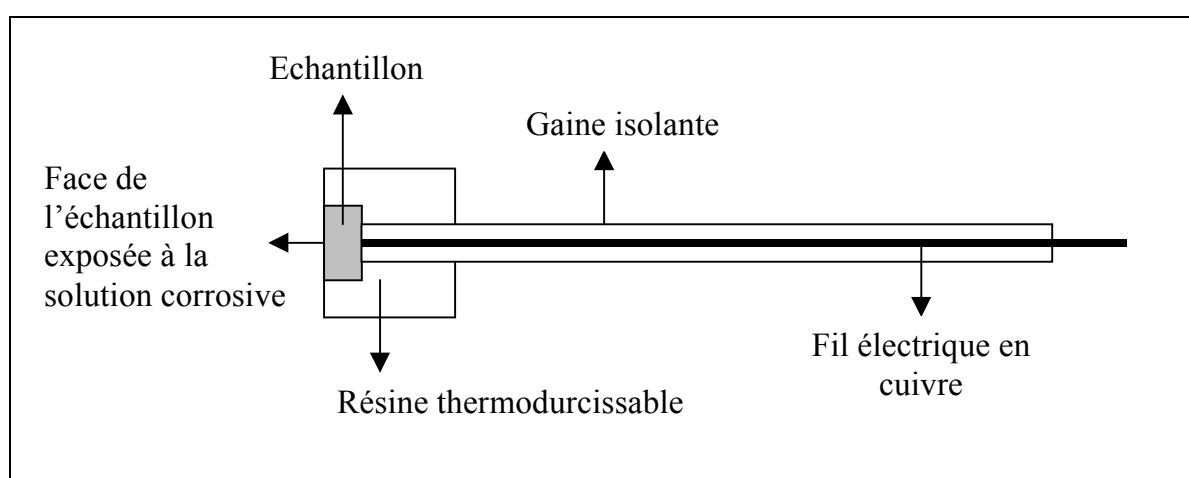


Figure (8) : Schéma de l'électrode de travail.

Les aires des surfaces des deux alliages et du fer sont présentées dans le tableau (2).

Tableau (2) : Aires des Surfaces exposées à la solution corrosive.

Echantillons	$\text{FeNb}_{1,89}\text{C}_{3,92}$	$\text{FeNb}_{3,34}\text{C}_{3,60}$	Fer
Surface / cm^2	0,36	0,30	0,196

III.3.3 Préparation de l'état de surface des échantillons

Le polissage de l'électrode est une étape fondamentale; il permet d'obtenir une surface plane et reproductible.

L'échantillon est poli sous courant d'eau au moyen d'une polisseuse Presi type Mecapol 2B avec du papier abrasif de granulométrie décroissante 240, 800 et 1200. Le polissage est ensuite affiné sur feutrine au moyen d'une solution d'alumine de 1 μ m. Immédiatement après polissage, l'échantillon est lavé, rincé à l'eau puis à l'eau bidistillée avant chaque essai.

IV. Conditions de travail

IV.1 Temps d'immersion

Nos échantillons sont immergés dans la solution corrosive pendant 30 minutes avant chaque essai électrochimique, temps au bout duquel le potentiel à l'abandon devient stable. La connaissance de ce potentiel nous permet de choisir l'intervalle polarisation.

IV.2 Vitesse de balayage

La vitesse de balayage en potentiel doit être choisie de manière que l'échantillon, au cours de la polarisation, évolue d'un état à un autre par une variation du potentiel appliqué à l'électrode de travail. Les courbes $\log(i)=f(E)$ ont été tracées à une vitesse de 1mV/s.

Les diagrammes d'impédance complexe ont été tracés au potentiel de corrosion, dans une gamme de fréquence 10 kHz-100 mHz, avec 10 points par décade. Après 30 minutes d'immersion dans le milieu corrosif, une tension sinusoïdale de 10 mV d'amplitude et de fréquence variable est appliquée à l'électrode de travail. La réponse de l'interface électrochimique à cette perturbation est un courant électrique sinusoïdal.

IV.3 Température de travail

Le comportement électrochimique des échantillons a été étudié dans un intervalle de température variant entre 25°C et 55°C, sous pression atmosphérique.

Pour les mesures réalisées en milieu désaéré, le dégazage de la solution a été effectué par barbotage d'azote pendant 10mn suivi d'une légère surpression d'azote au dessus de la surface de la solution (précaution prise pour empêcher la redissolution de l'oxygène de l'air dans la solution).

IV.4 Agitation

Tout le long de nos expériences, nous avons soumis la solution à une agitation constante. Cela permet de contrôler l'épaisseur de la couche de diffusion de Nernst ainsi que le régime hydrodynamique.

IV.5 Electrolytes

Notre étude est réalisée en milieu acide chlorhydrique 0,1 M. la solution HCl 0,1 M a été préparée à partir d'une solution mère de HCl à 32% en masse (produit Fluka), de densité 1,16, et d'eau bidistillée. Le volume de la solution utilisé au cours de cette étude est de 80 mL.

IV.6 L'inhibiteur

L'inhibiteur utilisé au cours de cette étude est le benzotriazole. Une solution-mère de concentration 10^{-1} M a été préparée à partir du benzotriazole dans HCl 0,1 M. Le benzotriazole utilisé est de marque Aldrich, avec une pureté de 99%.

TROISIEME CHAPITRE

Résultats et interprétations

Ce chapitre est subdivisé en deux parties : dans une première partie nous présentons les résultats de l'étude des trois interfaces matériau/milieu corrosif, en absence d'inhibiteur, à 25°C ainsi que l'effet de température, entre 25 et 55°C sur les paramètres cinétiques des deux alliages; dans une deuxième partie nous donnons les résultats en présence de diverses concentrations d'inhibiteur et à différentes températures.

I. Comportement électrochimique de $\text{FeNb}_{1,89}\text{C}_{3,92}$ et $\text{FeNb}_{3,34}\text{C}_{3,60}$ en solution aqueuse d'acide chlorhydrique 0,1 M, aérée en absence d'inhibiteur

Nous avons étudié dans cette première partie le comportement électrochimique des alliages $\text{FeNb}_{1,89}\text{C}_{3,92}$, $\text{FeNb}_{3,34}\text{C}_{3,60}$ et du fer pur en solution aqueuse d'acide chlorhydrique 0,1 M aérée, en absence d'inhibiteur. L'influence de la température sur la vitesse de corrosion des deux échantillons est mise en évidence entre 25 et 55°C.

I.1 Comportement électrochimique de $\text{FeNb}_{1,89}\text{C}_{3,92}$, $\text{FeNb}_{3,34}\text{C}_{3,60}$ et du Fer en solution d'acide chlorhydrique 0,1 M aérée à $25\pm 1^\circ\text{C}$

La figure (9) représente les courbes de Tafel de $\text{FeNb}_{1,89}\text{C}_{3,92}$, $\text{FeNb}_{3,34}\text{C}_{3,60}$ et du fer pur, respectivement.

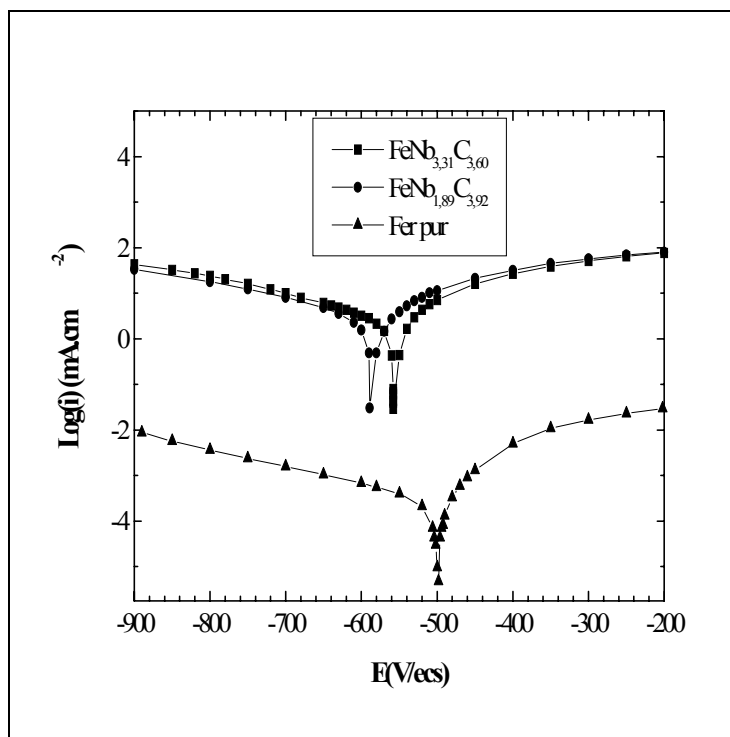


Figure (9) : Courbes de Tafel des trois échantillons dans une solution HCl 0,1 M aérée, en absence d'inhibiteur à $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

Les paramètres électrochimiques, obtenus par extrapolation des droites de Tafel au potentiel de corrosion, sont rassemblés dans le tableau (3).

Tableau (3) : Paramètres cinétiques de la corrosion des échantillons étudiés en milieu HCl 0,1 M aéré à

$25 \pm 1^\circ\text{C}$, en absence d'inhibiteur.	Echantillons	$-E_{\text{cor}} /$ (mV/ecs)	$b_a /$ (mV/dec.)	$-b_c /$ (mV/dec.)	$I_{\text{cor}} /$ (mA.cm ⁻²)
	FeNb _{1,89} C _{3,92}	589	157,2	262,1	3,042
	FeNb _{3,34} C _{3,60}	558	134,3	224,2	2,519
	Fer pur	500	72,7	248,4	0,265

L'allure des courbes de Tafel de $\text{FeNb}_{1,89}\text{C}_{3,92}$ et $\text{FeNb}_{3,31}\text{C}_{3,60}$ montre que les deux alliages ont des comportements électrochimiques semblables, dans le milieu corrosif étudié.

La branche cathodique des courbes de Tafel correspond à la réduction des protons solvatés conduisant au dégagement d'hydrogène sur les sites cathodiques de la surface métallique.

Les valeurs des pentes cathodiques (b_c) des deux alliages sont proches de celles du fer pur. Cela indique que la réaction de dégagement de H_2 suit le même mécanisme réactionnel que dans le cas du fer [12].

L'allure des branches anodiques montre une dissolution continue ; compte tenu de la composition des échantillons, le courant anodique pourrait être attribué en grande partie à l'oxydation du fer, élément de base des deux alliages, en cations ferreux suivant la réaction partielle d'oxydation :



Le tableau (3) montre que le potentiel de corrosion de l'alliage $\text{FeNb}_{3,31}\text{C}_{3,60}$ est plus noble que celui de $\text{FeNb}_{1,89}\text{C}_{3,92}$ et que la vitesse de corrosion de ce dernier est plus grande que celle de $\text{FeNb}_{3,31}\text{C}_{3,60}$. Cela peut être interprété par la différence de composition en niobium, entre les deux alliages. $\text{FeNb}_{3,31}\text{C}_{3,60}$ étant plus riche en niobium à sa surface. Le fait que le niobium soit un métal passivable peut expliquer que le potentiel de corrosion soit plus noble et la vitesse de corrosion plus basse.

Nous remarquons que le fer pur tient mieux à la corrosion par rapport aux deux alliages, malgré qu'ils contiennent un élément passivable. Cela serait dû à la teneur élevée en carbone dans les deux alliages ; la comparaison aurait été plus judicieuse avec deux fontes $\text{FeC}_{3,92}$ et $\text{FeC}_{3,60}$ et un échantillon du fer pur élaboré dans les mêmes conditions.

L'étude précédente a été effectuée en milieu aéré. Cependant, compte tenu de la concentration élevée des ions hydroniums, la vague de réduction de l'oxygène n'apparaît pas sur les branches cathodiques des courbes de polarisation obtenues. L'effet de l'oxygène dissous en solution est étudié en réalisant des tests électrochimiques en milieu HCl 0,1 M aéré et désaéré sur l'échantillon $\text{FeNb}_{3,31}\text{C}_{3,60}$.

1.2 Effet de l'oxygène dissous

Les courbes de polarisation potentiodynamique de l'échantillon $\text{FeNb}_{3,31}\text{C}_{3,60}$ en milieu acide chlorhydrique 0,1 M aéré et en milieu désaéré sont représentées par la figure (10).

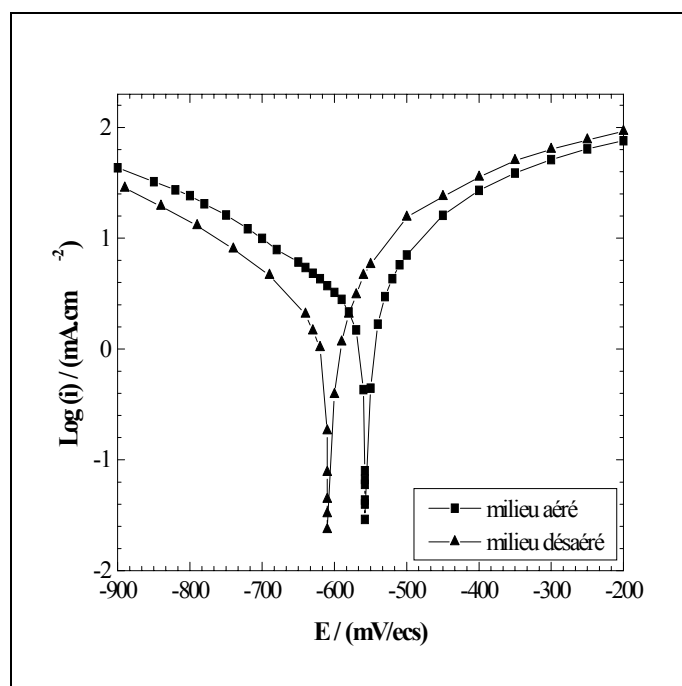


Figure (10) : Courbes de Tafel de $\text{FeNb}_{3,31}\text{C}_{3,60}$ en solution HCl 0,1 M aérée et désaérée à $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

Les paramètres cinétiques de la corrosion de $\text{FeNb}_{3,31}\text{C}_{3,60}$ dans HCl 0,1 M obtenus par extrapolation des droites de Tafel au potentiel de corrosion, sont rassemblés dans le tableau (4).

Tableau (4) : Paramètres cinétiques de la corrosion de $\text{FeNb}_{3,31}\text{C}_{3,60}$ en solution HCl 0,1 M aérée et désaérée à $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

	$-E_{\text{cor}} /$ (mV/ecs)	$b_a /$ (mV/dec.)	$-b_c /$ (mV/dec.)	$i_{\text{cor}} /$ (mA.cm ⁻²)
Milieu aéré	558	134,3	224,2	2,519
Milieu désaéré	610	117,6	199,1	1,833

L'analyse des résultats obtenus conduit aux constatations suivantes :

- les deux courbes présentent la même allure, par conséquent nous pouvons dire que la présence d'oxygène dans le milieu corrosif n'agit pas sur le mécanisme des processus cathodique et anodique se produisant à l'interface électrode / HCl 0,1 M.
- La branche cathodique est caractérisée par une seule vague de réduction. Cela peut être expliqué par le fait que la faible concentration de l'oxygène dissous en solution devant la forte concentration des ions H^+ (0,1 M), fait que, la vague de réduction de O_2 ne peut être décelée.
- De plus les courants cathodiques en absence d'oxygène sont plus faibles qu'en sa présence. Cela nous permet de déduire que le courant total de réduction est la somme du courant de réduction de H^+ et de O_2 :

$$i_{\text{c,tot}} = i_{\text{c,H}^+} + i_{\text{c,O}_2} \quad (71)$$

L'absence d'oxygène fait diminuer le courant cathodique total.

- Les courants anodiques diminuent en présence d'oxygène.

1.3 Influence de la température sur le comportement électrochimique de $\text{FeNb}_{1,89}\text{C}_{3,92}$ et $\text{FeNb}_{3,31}\text{C}_{3,60}$ en milieu HCl 0,1 M aéré

Les courbes de Tafel de $\text{FeNb}_{1,89}\text{C}_{3,92}$ et $\text{FeNb}_{3,31}\text{C}_{3,60}$ entre 25 et 55°C sont représentées par la figure (11).

Les paramètres électrochimiques de la corrosion des échantillons, obtenus par extrapolation des droites de Tafel au potentiel de corrosion et par la résistance de polarisation R_p , dans HCl 0,1 M entre 25 et 55°C sont donnés dans le tableau (5).

Tableau (5) : Paramètres cinétiques de la corrosion de $\text{FeNb}_{1,89}\text{C}_{3,92}$ et $\text{FeNb}_{3,31}\text{C}_{3,60}$ en milieu HCl 0,1 M aéré entre 25 et 55°C.

Echantillons	Température / °C	$-E_{\text{cor}}$ / (mV/ecs)	i_{cor} / (mA.cm ⁻²)	R_p / (Ω.cm ²)
$\text{FeNb}_{1,89}\text{C}_{3,92}$				
	25	589	3,042	40,1
	35	605	4,776	31,9
	45	615	10,636	10,7
	55	610	21,975	9,2
$\text{FeNb}_{3,31}\text{C}_{3,60}$				
	25	558	2,520	18,5
	35	580	3,801	16,7
	45	580	12,772	6,8
	55	583	35,971	5,4

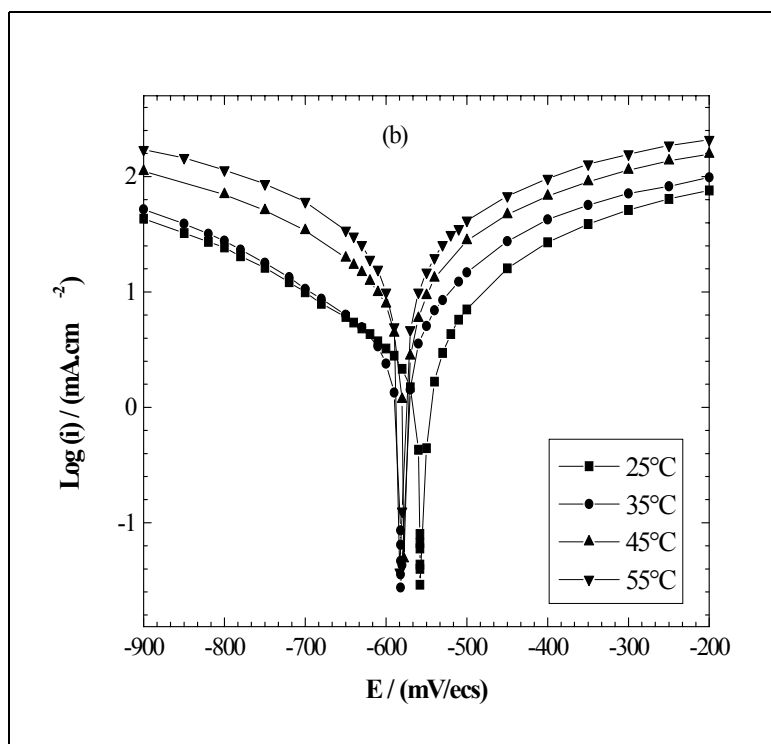
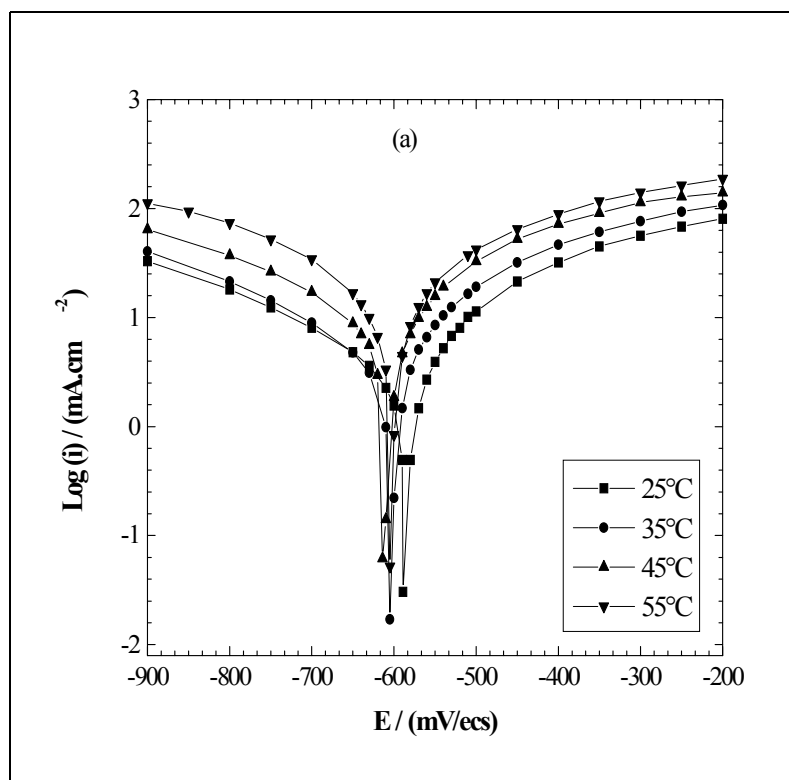


Figure (11) : Courbes de Tafel de FeNb_{1,89}C_{3,92} (a) et FeNb_{3,31}C_{3,60} (b) en solution HCl 0,1 M aérée entre 25 et 55°C.

Nous constatons que les deux échantillons présentent le même comportement électrochimique dans la gamme de température étudiée. Les courants cathodiques et anodiques augmentent au fur et à mesure que la température augmente.

L'examen des résultats obtenus nous conduit aux constations suivantes :

- le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus négatives lorsque la température augmente,
- la vitesse de corrosion s'accroît au fur et à mesure que la température augmente,
- la résistance de polarisation linéaire diminue lorsque la température augmente.

1.3.1 Effet de température sur le potentiel de corrosion (E_{cor})

La variation du potentiel de corrosion de $\text{FeNb}_{1,89}\text{C}_{3,92}$ et $\text{FeNb}_{3,31}\text{C}_{3,60}$ dans HCl 0,1 M aérée avec la température est représentée par la figure (12).

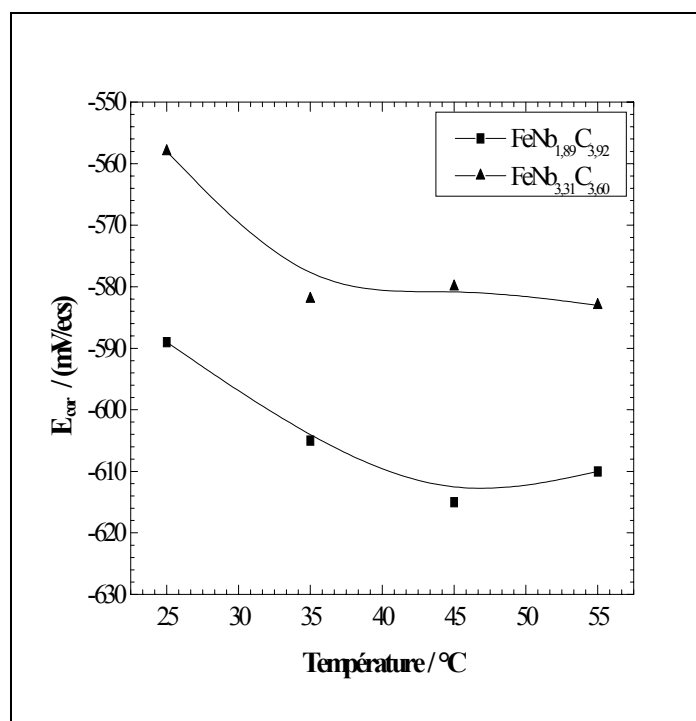


Figure (12) : Effet de température sur le potentiel de corrosion de $\text{FeNb}_{1,89}\text{C}_{3,92}$ et $\text{FeNb}_{3,31}\text{C}_{3,60}$ dans HCl 0,1 M aéré.

Les potentiels de corrosion de $\text{FeNb}_{3,31}\text{C}_{3,60}$ sont plus nobles que ceux de $\text{FeNb}_{1,89}\text{C}_{3,92}$ à toute température. A 55°C , E_{cor} de $\text{FeNb}_{3,31}\text{C}_{3,60}$ est plus noble que celui de $\text{FeNb}_{1,89}\text{C}_{3,92}$ à 25°C . Le potentiel de corrosion se déplace vers des potentiels moins nobles lorsque la température augmente.

1.3.2 Effet de température sur le courant de corrosion (i_{cor})

L'influence de la température sur le courant de corrosion de $\text{FeNb}_{1,89}\text{C}_{3,92}$ et $\text{FeNb}_{3,31}\text{C}_{3,60}$ est illustrée par la figure (13).

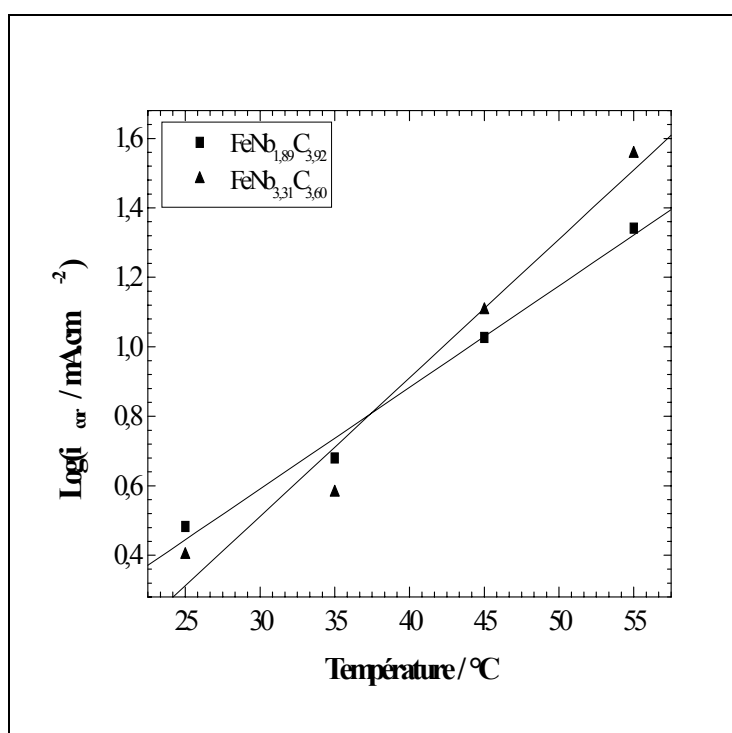


Figure (13) : Effet de température sur le courant de corrosion de $\text{FeNb}_{1,89}\text{C}_{3,92}$ et $\text{FeNb}_{3,31}\text{C}_{3,60}$ dans HCl 0,1 M aéré.

Le courant de corrosion augmente au fur et à mesure que la température augmente. Le logarithme décimal de i_{cor} en fonction de la température augmente linéairement avec la température comme le montre les équations (72) et (73) pour $\text{FeNb}_{1,89}\text{C}_{3,92}$ et $\text{FeNb}_{3,31}\text{C}_{3,60}$, respectivement.

$$\text{Log } (i_{\text{cor}}) = 0,029 T - 0,287 \quad (72)$$

$$R^2 = 0,9941$$

$$\text{Log } (i_{\text{cor}}) = 0,04 T - 0,686 \quad (73)$$

$$R^2 = 0,9833$$

Lorsqu'on examine l'intervalle de température dans sa globalité, nous constatons que i_{cor} augmente, en moyenne, plus vite pour $\text{FeNb}_{3,31}\text{C}_{3,60}$ que pour $\text{FeNb}_{1,89}\text{C}_{3,92}$. Mais, si nous ne considérons que l'intervalle 25-35°C, $\text{FeNb}_{3,31}\text{C}_{3,60}$ est plus performant que $\text{FeNb}_{1,89}\text{C}_{3,92}$, par contre, entre 35 et 55°C l'échantillon le moins riche en niobium est plus performant. A 36°C, les deux alliages se comportent de manière identique (Point d'intersection des deux droites de la figure 13) ; cela pourrait s'expliquer par un effet de température sur l'alliage le plus riche en niobium.

1.3.3 Effet de température sur la résistance de polarisation linéaire (R_p)

La figure (14) représente l'effet de température sur la résistance de polarisation linéaire de $\text{FeNb}_{1,89}\text{C}_{3,92}$ et $\text{FeNb}_{3,31}\text{C}_{3,60}$, en milieu HCl 0,1 M aéré.

La résistance de polarisation linéaire diminue lorsque la température augmente. Cette diminution confirme l'accroissement de la vitesse de corrosion avec la température. Mais la diminution de R_p en fonction de la température n'étant pas tout à fait linéaire, on déduit que le facteur cinétique $\frac{b_a \cdot b_c}{b_a + b_c}$ n'est pas constant.

De plus, chaque courbe de variation de la résistance de polarisation linéaire en fonction de la température présente un point d'inflexion situé entre 38 et 40°C ; cela signifie qu'au-delà de cette température, le processus de corrosion s'infléchit un peu.

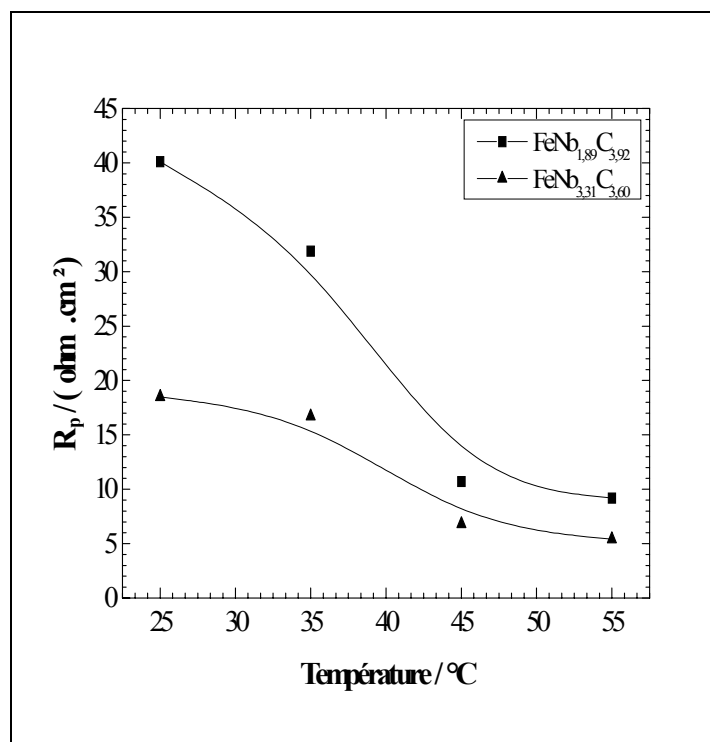
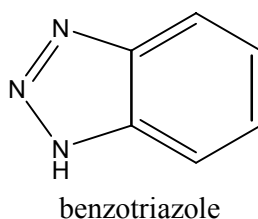


Figure (14) : Effet de température sur la résistance de polarisation linéaire (R_p) de FeNb_{1,89}C_{3,92} et FeNb_{3,31}C_{3,60} dans HCl 0,1 M aéré.

II. Etude de l'influence du benzotriazole sur le comportement de FeNb_{1,89}C_{3,92} et FeNb_{3,31}C_{3,60} en milieu HCl 0,1 M aéré

Cette partie est consacrée à l'étude de l'influence d'une molécule organique, le benzotriazole, sur le comportement électrochimique de nos échantillons en solution d'acide chlorhydrique 0,1 M aérée. Le benzotriazole (BTAH) de formule brute C₆H₅N₃ est caractérisé par une constante d'acidité pK_a de 8,5 ± 0,05 à 25°C.



II.1 Essais électrochimiques en milieu HCl 0,1 M aérée à 25±1°C

II.1.1 Polarisation potentiodynamique

La figure (15) représente les courbes de Tafel des deux échantillons dans HCl 0,1 M, en absence et en présence du benzotriazole à diverses concentrations.

Ces courbes mettent en évidence l'influence du benzotriazole. En effet, nous constatons que, pour les deux échantillons, la valeur absolue de la densité de courant cathodique diminue lorsque la concentration du benzotriazole augmente. Ceci atteste que le benzotriazole affecte la réaction de réduction.

Pour les deux échantillons étudiés, toute augmentation de la concentration du benzotriazole fait diminuer la densité de courant anodique et ce jusqu'à des potentiels anodiques inférieurs à -350 mV/ecs. Ce résultat indique que le benzotriazole ralentit la réaction partielle anodique.

De ce fait, le benzotriazole qui agit à la fois sur les processus cathodique et anodique peut être classé comme inhibiteur mixte (inhibition anodique / cathodique) dans HCl 0,1 M. Cette observation confirme des résultats précédents [28,30,31].

Pour des valeurs de potentiel plus élevées (supérieures à -250 mV/ecs environ), les branches anodiques des différentes courbes de Tafel ont tendance à se superposer aux hautes densités du courant. Cela montre que le mode d'inhibition du benzotriazole dépend du potentiel de l'électrode.

Une inhibition qui dépend du potentiel d'électrode est généralement due à la formation d'une couche bidimensionnelle d'inhibiteur adsorbé à la surface de l'électrode [31]. Aux potentiels supérieurs à -250 mV/ecs, il y a désorption du film bidimensionnel, ce qui met à nu la surface de l'échantillon et conduit à la dissolution métallique.

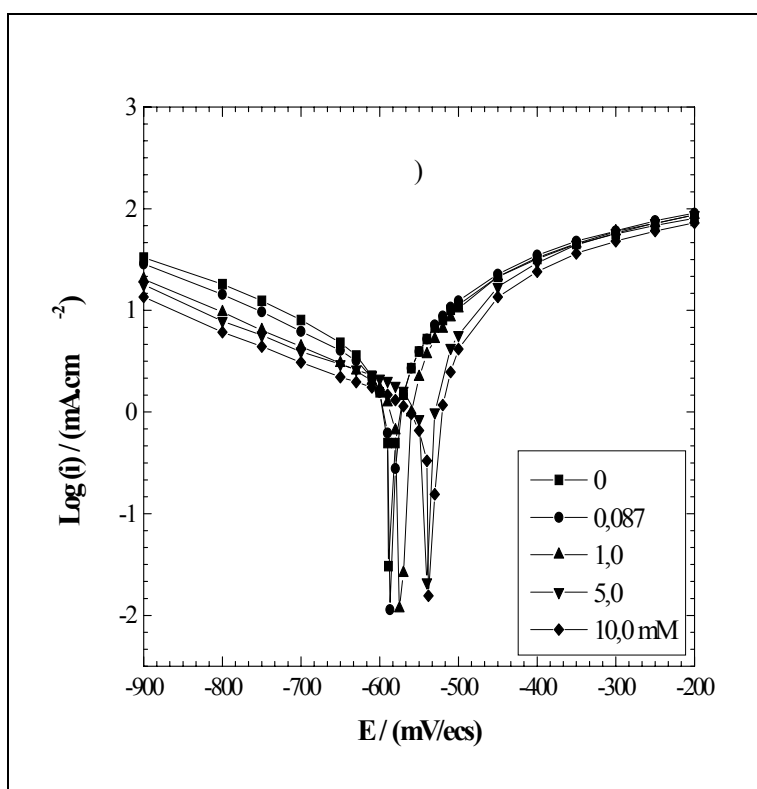
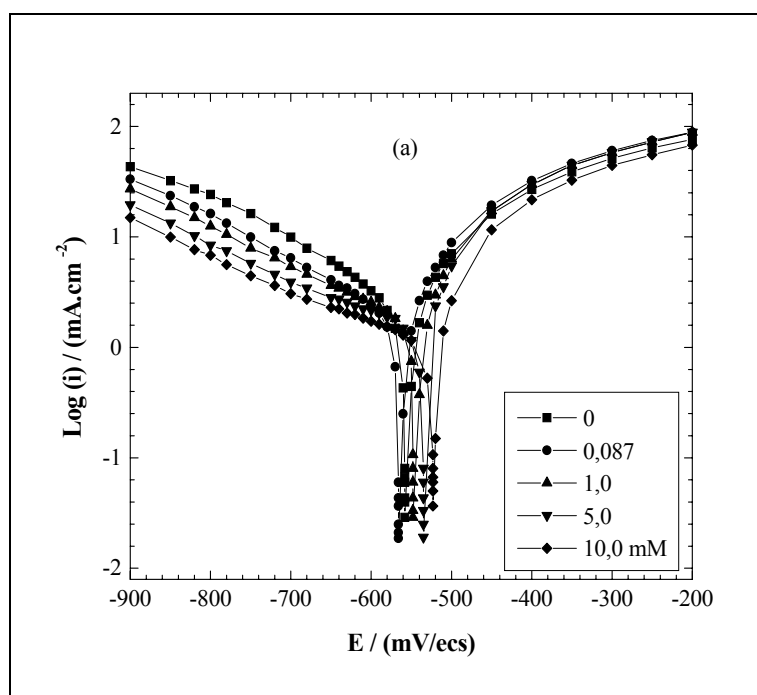


Figure (15) : Courbes de Tafel de $\text{FeNb}_{1,89}\text{C}_{3,92}$ (a) et de $\text{FeNb}_{3,31}\text{C}_{3,60}$ (b) en solution HCl 0,1 M aérée en présence de benzotriazole à $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

Le tableau (6) rassemble les paramètres électrochimiques de la corrosion des deux échantillons dans HCl 0,1 M en l'absence et en présence de différentes concentrations du benzotriazole.

Nous constatons que le potentiel de corrosion se déplace légèrement vers des valeurs plus positives au fur et à mesure que la concentration de l'inhibiteur augmente. Mais la plus grande variation de E_{cor} observée n'est que de 51 mV pour FeNb_{1,89}C_{3,92} et 35 mV pour FeNb_{3,31}C_{3,60}, ce qui est en parfait accord avec le caractère mixte de l'inhibiteur. En effet, en présence de substances organiques, une variation de potentiel est significative quand $|\Delta E|$ est supérieure à 100 mV [30,44]. De plus, la très faible différence entre les pentes cathodiques suggère que le mécanisme cathodique reste le même lorsqu'on augmente la concentration du benzotriazole.

Tableau (6) : Paramètres cinétiques de la corrosion de FeNb_{1,89}C_{3,92} et FeNb_{3,31}C_{3,60} en solution HCl 0,1M aérée à 25°C, en présence du benzotriazole.

Echantillons	Concentration de l'inhibiteur / mM	$-E_{cor} /$ (mV/ecs)	$b_a /$ (mV/dec.)	$b_c /$ (mV/dec.)	$i_{cor} /$ (mA.cm ⁻²)	$\eta /$ %
FeNb _{1,89} C _{3,92}	0	589	157,2	262,1	3,042	-
	0,087	587	123,9	281,5	2,461	19,1
	1,0	575	100,8	308,0	1,671	45,1
	5,0	540	77,9	337,8	1,516	50,2
	10,0	538	69,1	345,5	1,054	65,4
FeNb _{3,31} C _{3,60}	0	558	134,3	224,2	2,520	-
	0,087	566	103,8	246,7	1,904	24,4
	1,0	548	88,1	308,3	1,734	31,2
	5,0	535	67,8	378,9	1,406	44,2
	10,0	523	69,2	380,0	1,054	58,2

Le tableau (6) montre que l'ajout du benzotriazole à la solution électrolytique entraîne une diminution de la densité du courant de corrosion (i_{cor}). Cette diminution est de plus en plus prononcée quand la concentration de l'inhibiteur augmente (Figure 16). Le courant de corrosion chute rapidement après ajout de la 2^{ème} concentration, puis il continue à baisser, mais moins rapidement.

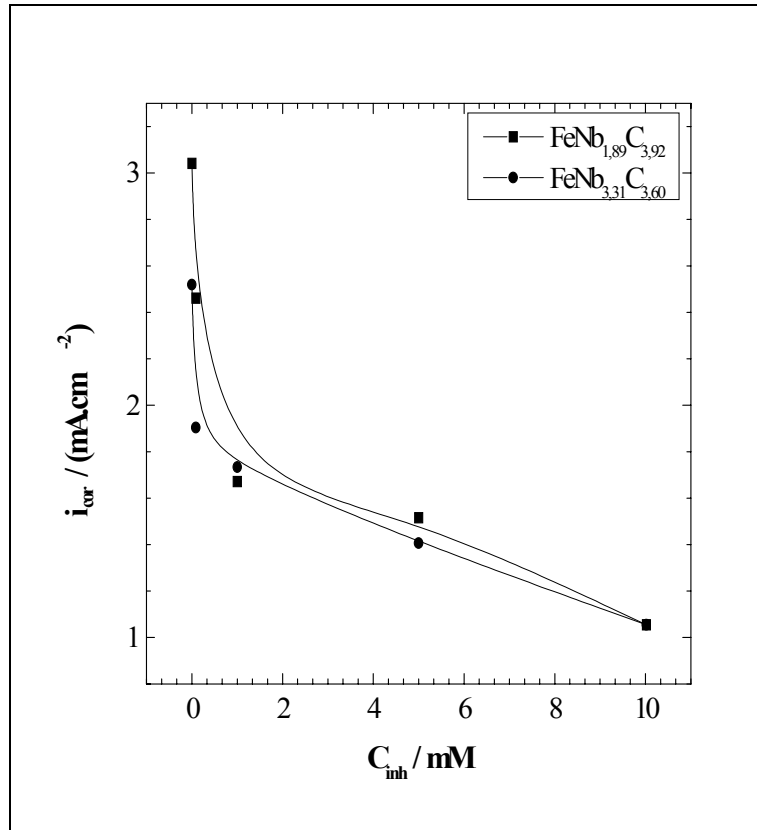


Figure (16) : Variation de la densité du courant de corrosion avec la concentration du benzotriazole.

L'efficacité inhibitrice η du benzotriazole est calculée en utilisant l'expression suivante :

$$\eta = \frac{i_{cor} - i_{cor (inh)}}{i_{cor}} \times 100 \quad (27)$$

dans laquelle i_{cor} et $i_{\text{cor (inh)}}$ représentent respectivement, les densités du courant de corrosion en absence et en présence d'inhibiteur. La variation de l'efficacité inhibitrice η du benzotriazole avec sa concentration, est représentée sur la figure (17). Celle ci montre que l'efficacité inhibitrice augmente lorsque la concentration de l'inhibiteur augmente.

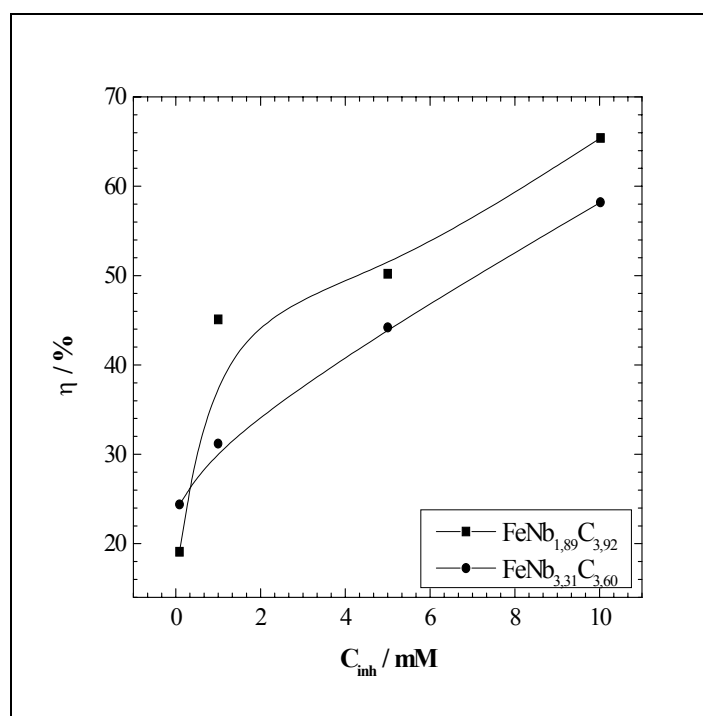


Figure (17) : Evolution de l'efficacité inhibitrice du benzotriazole en fonction de la concentration.

II.1.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La corrosion de $\text{FeNb}_{3,31}\text{C}_{3,60}$ dans l'acide chlorhydrique 0,1 M en présence du benzotriazole est étudiée par spectroscopie d'impédance électrochimique à 25°C, après 30 minutes d'immersion dans l'électrolyte. Les diagrammes d'impédance complexe de l'alliage $\text{FeNb}_{3,31}\text{C}_{3,60}$ en absence et en présence de différentes concentrations du benzotriazole sont représentés par la figure (18).

Dans le plan de Nyquist, les diagrammes sont constitués d'une boucle capacitive sous forme de demi-cercle. Ces derniers ne sont pas des demi-cercles parfaits à cause de la dispersion de fréquence [51].

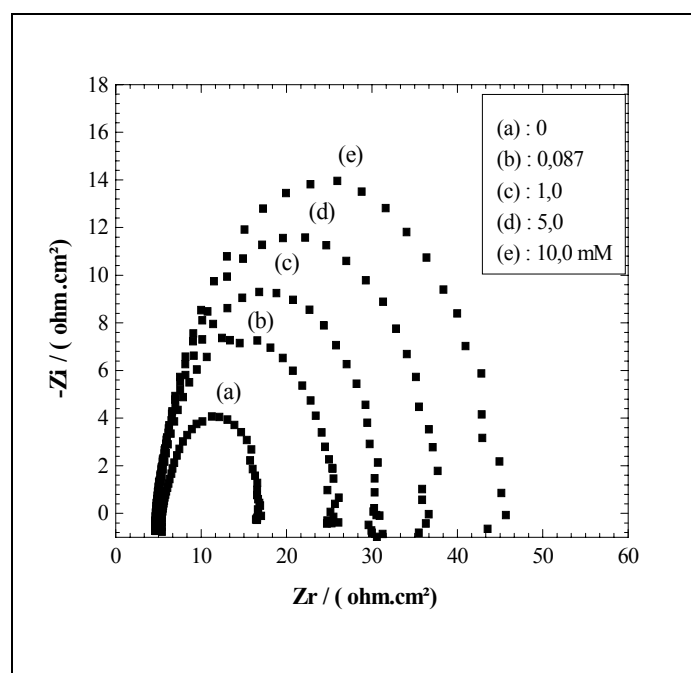


Figure (18) : Diagrammes d'impédance électrochimique (Nyquist) de $\text{FeNb}_{3,31}\text{C}_{3,60}$ dans HCl 0,1 M aéré à 25°C en présence du benzotriazole.

Les valeurs de la résistance de transfert de charges R_t , de la capacité de double couche électrique C_d et de l'efficacité inhibitrice η de l'inhibiteur sont données dans le tableau (7).

Tableau (7) : paramètres cinétiques obtenus par SIE pour l'alliage $\text{FeNb}_{3,31}\text{C}_{3,60}$ dans HCl 0,1 M aéré à 25°C .

Concentration de l'inhibiteur / MM	$R_t / (\Omega.\text{cm}^2)$	$C_d / (\mu\text{F}.\text{cm}^{-2})$	$-E_{\text{lib}} / (\text{mV}/\text{ecs})$	$\eta / \%$
0	13,2	602,5	520	-
0,087	21,4	470,0	518	38,3
1,0	27,5	463,2	507	52,0
5,0	35,0	455,3	486	62,3
10,0	42,6	373,2	476	69,0

Les résultats obtenus par les mesures d'impédance correspondent à ceux obtenus par la polarisation potentiodynamique. L'efficacité inhibitrice est calculée à partir la résistance de transfert de charges R_t comme suit :

$$\eta = \left[1 - \frac{R_t}{R_{t(\text{inh})}} \right] \times 100 \quad (29)$$

où R_t et $R_{t(\text{inh})}$ sont les valeurs de la résistance de transfert de charges en absence et en présence d'inhibiteur, respectivement.

Les valeurs de R_t augmentent lorsque la concentration de l'inhibiteur augmente, mais les valeurs de C_d diminuent. La diminution de C_d montre que l'épaisseur de la double couche électrique augmente attestant ainsi que les molécules du benzotriazole agissent par adsorption à la surface de l'échantillon [30,31,38,51].

II.2 Essais électrochimiques en milieu HCl 0,1M aérée à différentes températures

Dans cette partie, nous avons étudié l'influence de la température sur la vitesse de corrosion de nos échantillons en solution d'acide chlorhydrique 0,1 M en l'absence et en présence de différentes concentrations du benzotriazole. L'effet de température est mis en évidence en utilisant l'équation d'Arrhénius ; celle-ci nous permet la détermination de l'énergie d'activation.

II.2.1 Influence de la température sur la vitesse de corrosion

Les courbes de polarisation potentiodynamique des deux échantillons dans HCl 0,1 M entre 35 et 55°C sont représentées par les figures (19), (20) et (21) respectivement.

Figure (19) : Courbes de Tafel de $\text{FeNb}_{1,89}\text{C}_{3,92}$ (a) et $\text{FeNb}_{3,31}\text{C}_{3,60}$ (b) en solution HCl 0,1 M aérée à 35°C, en présence de benzotriazole.

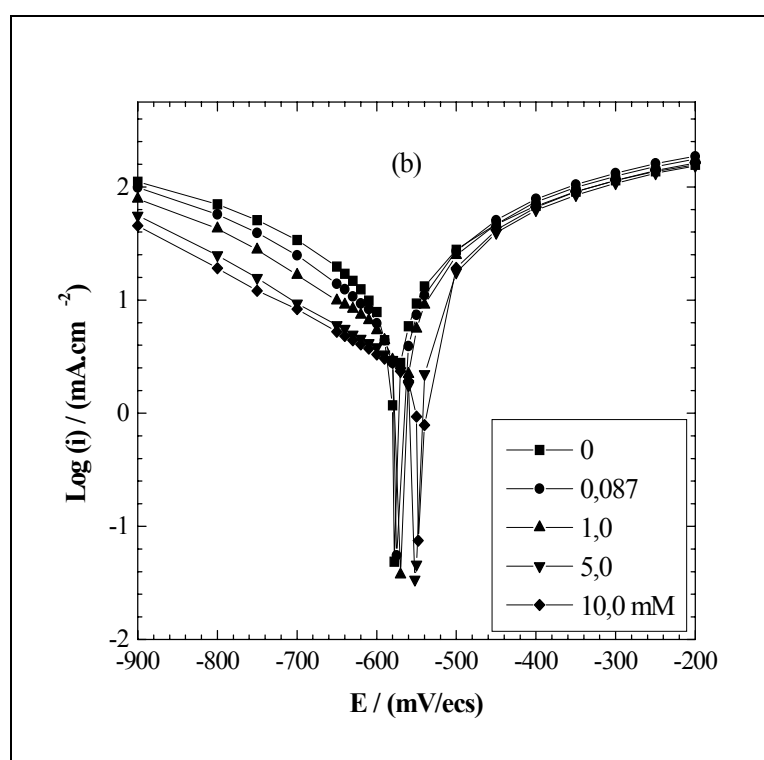
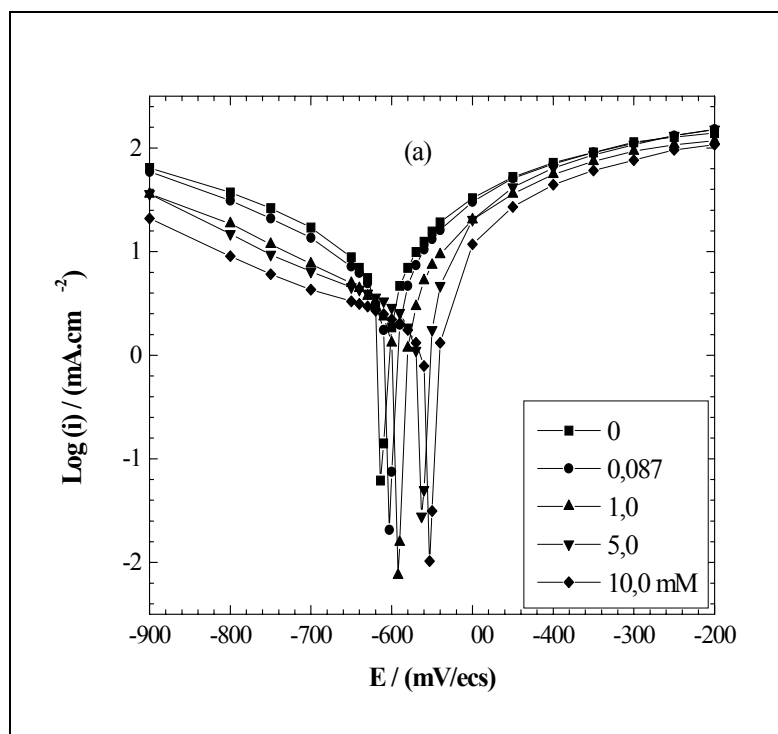


Figure (20) : Courbes de Tafel de $\text{FeNb}_{1,89}\text{C}_{3,92}$ (a) et $\text{FeNb}_{3,31}\text{C}_{3,60}$ (b) en solution HCl 0,1M aérée à 45°C, en présence de benzotriazole.

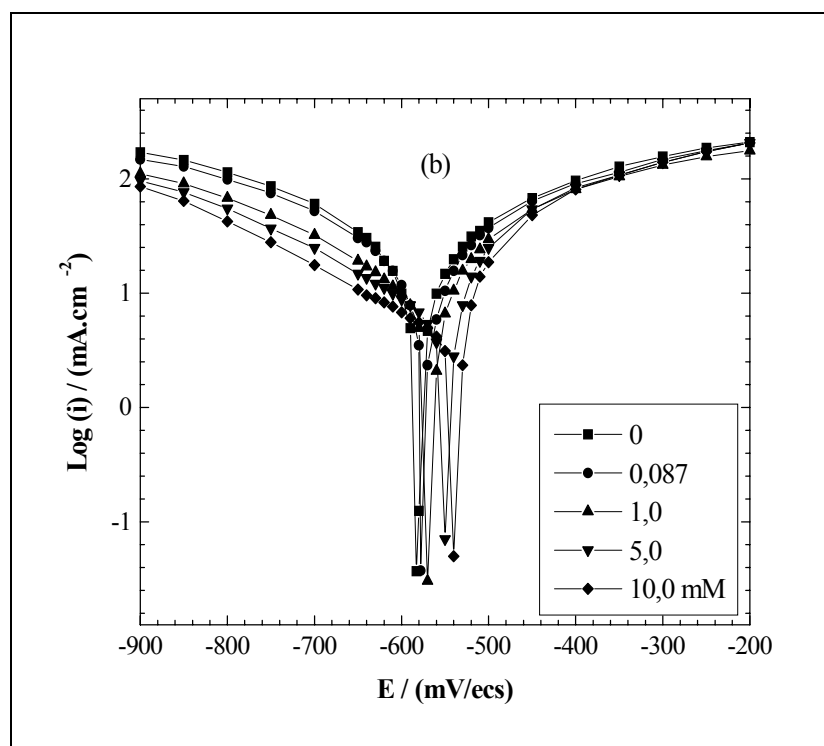
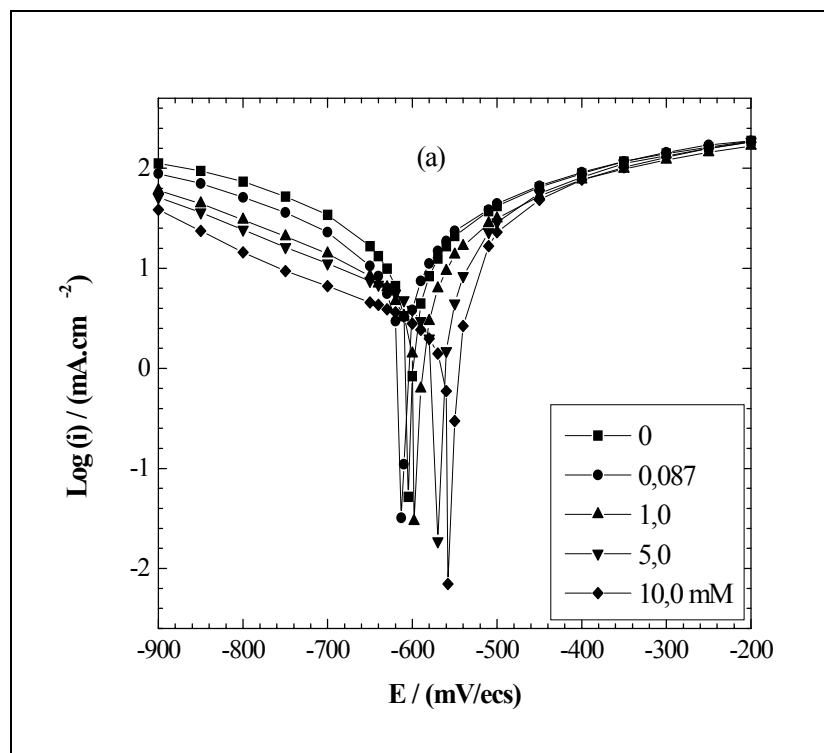


Figure (21) : Courbes de Tafel de FeNb_{1,89}C_{3,92} (a) et FeNb_{3,31}C_{3,60} (b) en solution HCl 0,1M aérée à 55°C, en présence de benzotriazole.

Les paramètres cinétiques de corrosion obtenus sont regroupés dans les tableaux (8), (9) et (10) pour les trois températures respectivement.

Tableau (8) : Paramètres cinétiques de la corrosion de $FeNb_{1,89}C_{3,92}$ et $FeNb_{3,31}C_{3,60}$ en solution HCl 0,1 M aérée à 35°C, en présence du benzotriazole.

Echantillons	Concentration de l'inhibiteur / mM	$-E_{cor}$ / (mV/ecs)	b_a / (mV/dec.)	b_c / (mV/dec.)	i_{cor} / (mA.cm ⁻²)	η / %
$FeNb_{1,89}C_{3,92}$	0	605	179,9	300,0	4,776	-
	0,087	598	134,5	292,3	2,686	43,8
	1,0	572	105,2	330,4	2,172	54,5
	5,0	557	67,6	330,4	1,654	65,4
	10,0	534	63,3	345,5	1,605	66,4
$FeNb_{3,31}C_{3,60}$	0	582	137,9	246,7	3,801	-
	0,087	577	99,1	202,7	2,460	35,3
	1,0	552	88,1	234,9	2,384	37,3
	5,0	543	50,8	284,6	1,746	54,1
	10,0	530	42,6	302,0	1,165	69,4

Tableau (9) : Paramètres cinétiques de la corrosion de $FeNb_{1,89}C_{3,92}$ et $FeNb_{3,31}C_{3,60}$ en solution HCl 0,1M aérée à 45°C, en présence du benzotriazole.

Echantillons	Concentration de l'inhibiteur / mM	$-E_{cor}$ / (mV/ecs)	b_a / (mV/dec.)	b_c / (mV/dec.)	i_{cor} / (mA.cm ⁻²)	η / %
FeNb_{1,89}C_{3,92}	0	615	232,2	335,7	10,636	-
	0,087	603	147,2	283,6	6,162	42,1
	1,0	592	109,1	251,6	3,315	68,8
	5,0	563	73,1	305,9	2,326	78,1
	10,0	553	72,9	371,4	1,892	82,2
FeNb_{3,31}C_{3,60}	0	578	220,3	284,6	12,772	-
	0,087	575	122,4	227,7	6,855	46,3
	1,0	570	90,8	224,2	4,435	65,3
	5,0	552	61,8	238,7	2,455	80,8
	10,0	548	59,7	238,7	2,167	83,0

Tableau (10) : *Paramètres cinétiques de la corrosion de $FeNb_{1,89}C_{3,92}$ et $FeNb_{3,31}C_{3,60}$ en solution HCl 0,1M aérée à 55°C, en présence du benzotriazole.*

Echantillons	Concentration de l'inhibiteur / mM	$-E_{cor} /$ (mV/ecs)	$b_a /$ (mV/dec.)	$b_c /$ (mV/dec.)	$i_{cor} /$ (mA.cm ⁻²)	$\eta /$ %
FeNb_{1,89}C_{3,92}	0	610	307,3	375,0	21,975	-
	0,087	613	205,1	303,1	11,626	47,1
	1,0	598	137,9	293,8	6,150	72,0
	5,0	570	81,2	293,8	3,957	82,0
	10,0	558	60,0	311,1	3,400	89,1
FeNb_{3,31}C_{3,60}	0	583	416,2	417,8	35,971	-
	0,087	578	304,7	354,7	23,720	34,1
	1,0	570	172,7	293,8	11,375	68,4
	5,0	550	84,4	250,0	5,918	83,5
	10,0	540	82,2	241,0	3,686	89,8

L'analyse des résultats obtenus conduit aux conclusions suivantes :

- Le potentiel de corrosion s'anoblit au fur et à mesure que la concentration de l'inhibiteur augmente, à toute température (Figure 22). Cette observation est à opposer à celle du déplacement du potentiel de corrosion vers des potentiels plus cathodiques en absence d'inhibiteur. Ceci renforce (voir isotherme de Langmuir) le fait que l'adsorption du benzotriazole suit une isotherme de Langmuir.

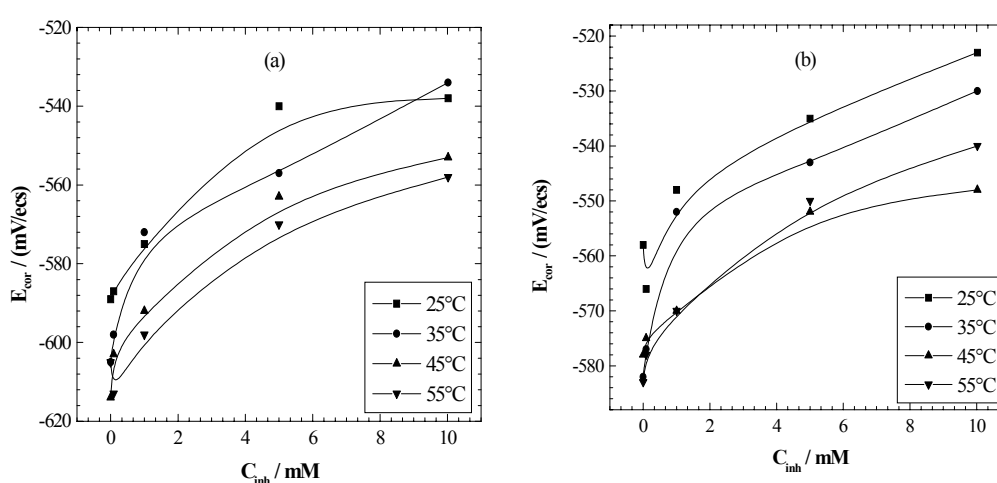


Figure (22) : Variation du potentiel de corrosion de FeNb_{1,89}C_{3,92} (a) et FeNb_{3,31}C_{3,60} (b) dans HCl 0,1 M, avec la concentration de l'inhibiteur à différentes températures.

Bien que les potentiels de corrosion s'anoblissent avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur, pour une température donnée, il n'en demeure pas moins que pour une concentration donnée, E_{cor} se déplace légèrement dans le sens cathodique, avec l'élévation de température (Figure 23).

Figure (23) : Influence de la température sur le potentiel de corrosion de $\text{FeNb}_{1,89}\text{C}_{3,92}$ (a) et $\text{FeNb}_{3,31}\text{C}_{3,60}$ (b) dans HCl 0,1 M , pour diverses concentrations du benzotriazole.

- La densité de courant de corrosion diminue lorsque la concentration du benzotriazole s'accroît. Cette diminution est de plus en plus importante avec l'élévation de température (Figure 24). Ceci est probablement dû à l'épaississement du film formé à la surface des échantillons.

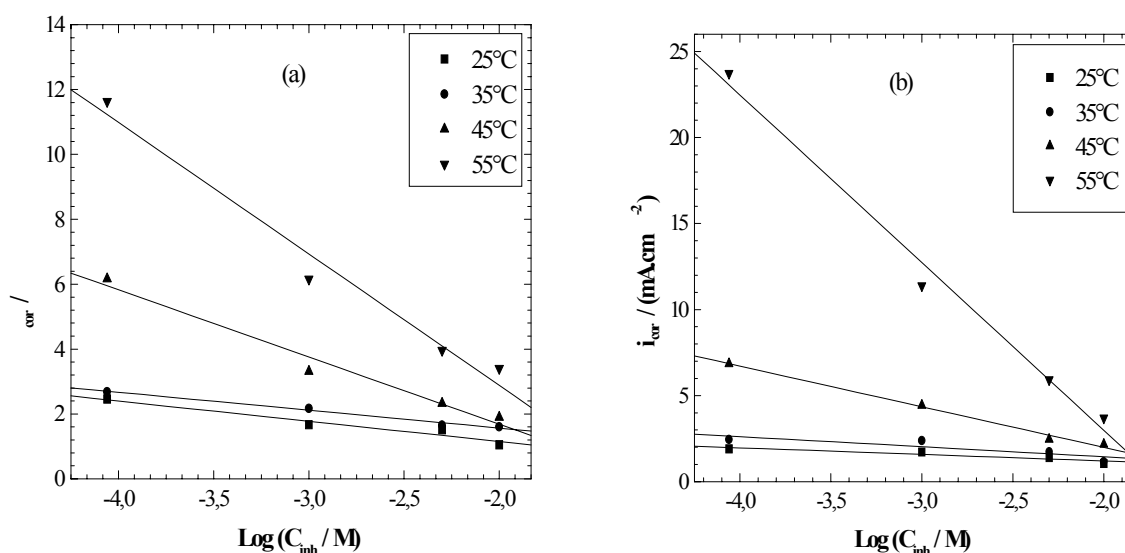


Figure (24) : Variation de la densité de courant de corrosion de $\text{FeNb}_{1,89}\text{C}_{3,92}$ (a) et $\text{FeNb}_{3,31}\text{C}_{3,60}$ (b) dans HCl 0,1 M, avec la concentration de l'inhibiteur pour différentes températures.

- La vitesse de corrosion des deux alliages dans HCl 0,1 M, en absence d'inhibiteur, augmente avec l'accroissement de la température, ce qui est conforme avec l'équation d'Arrhénius ; mais en présence d'inhibiteur, les courants de corrosion diminuent même lorsque la température augmente.
- L'effet de température, pour des concentrations élevées en benzotriazole, est presque négligeable (Figure 25).

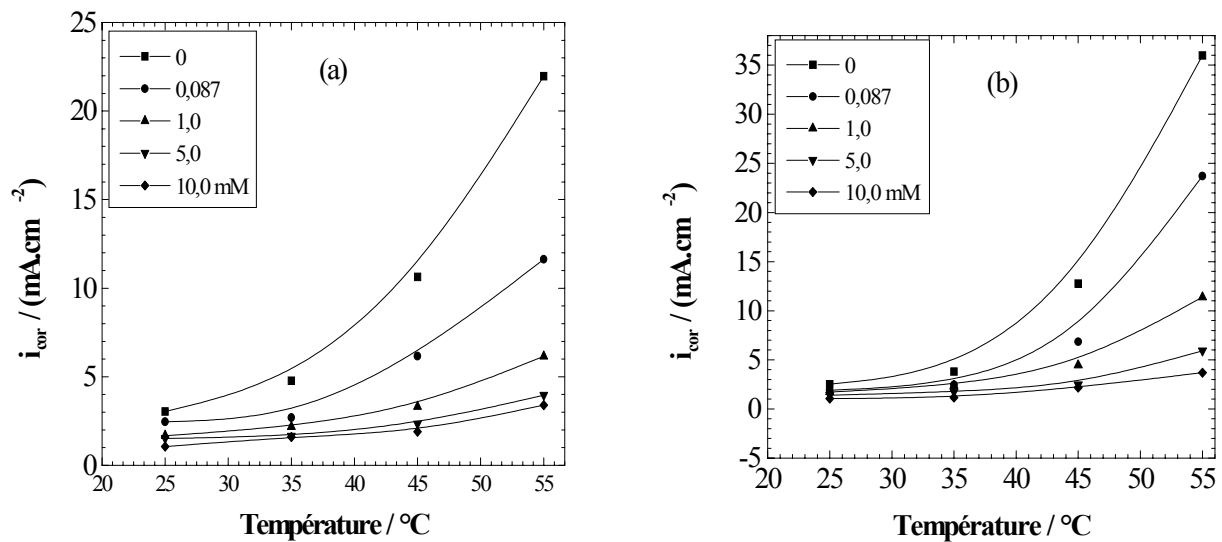


Figure (25) : Influence de la température sur la densité de courant de corrosion de $\text{FeNb}_{1,89}\text{C}_{3,92}$ (a) et $\text{FeNb}_{3,31}\text{C}_{3,60}$ (b) dans HCl 0,1 M, pour diverses concentrations du benzotriazole.

Energie d'activation (E_a)

L'effet de température sur la vitesse de corrosion est mis en évidence en utilisant l'équation d'Arrhénius [12,35,46] :

$$\ln(V_{\text{cor}}) = \lambda - \frac{E_a}{RT} \quad (74)$$

où V_{cor} est la vitesse de corrosion en $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

Dans notre étude, nous avons utilisé l'expression suivante [24,28] :

$$\ln(i_{\text{cor}}) = \lambda' - \frac{E_a}{RT} \quad (75)$$

E_a est l'énergie d'activation du processus de corrosion en (kJ.mol^{-1}); i_{cor} est la densité de courant de corrosion en (A.m^{-2}) et λ' , le paramètre pré-exponentiel d'Arrhénius.

Figure (26) représente le tracé en coordonnées d'Arrhénius de la densité de courant de corrosion des deux échantillons dans HCl 0,1 M en l'absence et en présence du benzotriazole, à différentes concentrations.

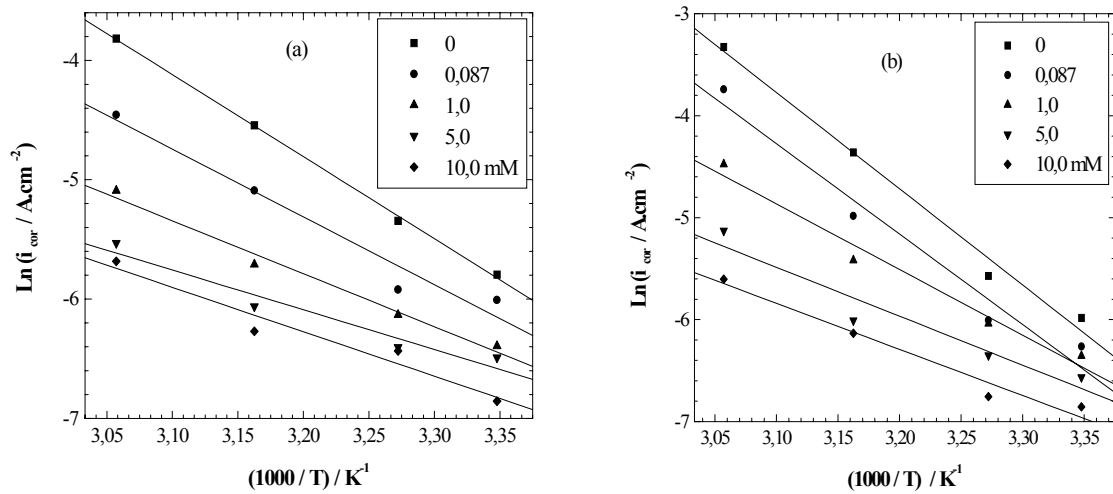


Figure (26) : Diagrammes d'Arrhénius de la vitesse de corrosion de $\text{FeNb}_{1,89}\text{C}_{3,92}$ (a) et $\text{FeNb}_{3,31}\text{C}_{3,60}$ (b) en solution HCl 0,1 M aérée, en présence de diverses concentrations de benzotriazole.

Les valeurs de l'énergie d'activation et des coefficients de corrélation obtenus à partir de ces droites sont donnés dans le tableau (11).

Dans HCl 0,1 M et en absence d'inhibiteur, l'énergie d'activation vaut $57,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour $\text{FeNb}_{1,89}\text{C}_{3,92}$ et $78,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour $\text{FeNb}_{3,31}\text{C}_{3,60}$. Ce résultat montre clairement que l'échantillon le plus riche en niobium est moins corrodable en milieu HCl 0,1 M que l'échantillon le moins riche en élément d'alliage.

Le tableau (11) montre que pour chaque échantillon, E_a calculée dans l'intervalle de température 25-55°C, diminue au fur et à mesure que la concentration de l'inhibiteur augmente (Figure 27).

Tableau (11) : *Energie d'activation de dissolution des deux alliages en solution HCl 0,1 M aérée, en présence du benzotriazole.*

Echantillons	Concentration de l'inhibiteur / mM	R ²	E _a / (kJ.mol ⁻¹)
FeNb_{1,89}C_{3,92}	0	0,9945	57,2 ± 1,3
	0,087	0,9807	47,2 ± 6,7
	1,0	0,9924	36,9 ± 3,2
	5,0	0,9731	27,7 ± 4,6
	10,0	0,9753	30,9 ± 5,0
FeNb_{3,31}C_{3,60}	0	0,9944	78,5 ± 5,9
	0,087	0,9830	73,8 ± 9,7
	1,0	0,9877	53,5 ± 6,0
	5,0	0,9636	39,9 ± 7,8
	10,0	0,9844	37,6 ± 4,8

La diminution de l'énergie d'activation avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur a déjà été signalée dans le cas de la corrosion du fer en présence

d'inhibiteurs organiques en milieu HCl. Ce comportement est rapporté comme étant caractéristique d'un phénomène de chimisorption de l'inhibiteur à la surface du métal [12,26,30].

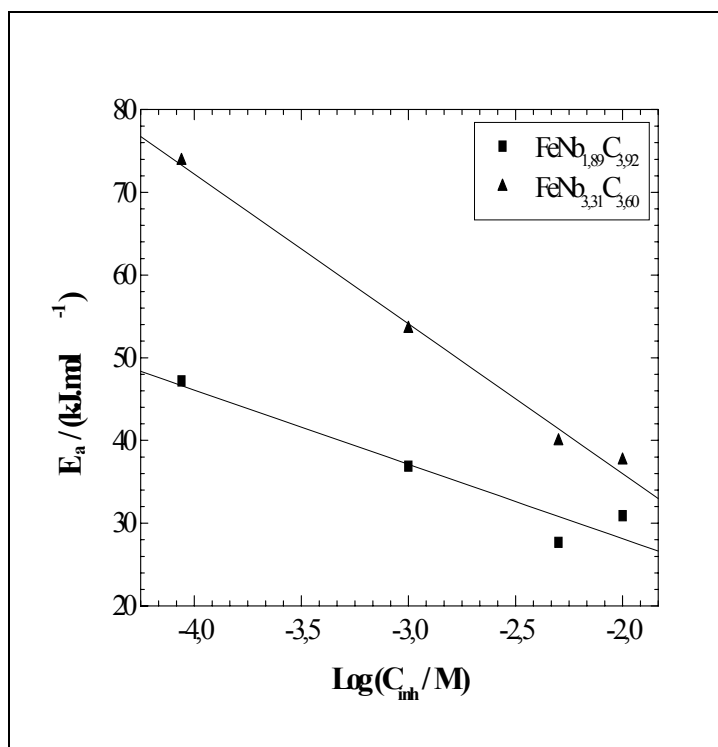


Figure (27) : Variation de l'énergie d'activation de dissolution de $\text{FeNb}_{1,89}\text{C}_{3,92}$ et $\text{FeNb}_{3,31}\text{C}_{3,60}$ dans HCl 0,1 M aéré, avec la concentration du benzotriazole.

II.2.2 Influence de température sur l'efficacité inhibitrice du benzotriazole

Les deux alliages au contact de HCl 0,1 M en présence de chaque concentration d'inhibiteur, ont été étudiés à 25, 35, 45 et 55°C. Le tableau (12) regroupe les valeurs du taux de recouvrement (θ), calculé à partir des résultats de la polarisation potentiodynamique.

Pour les deux échantillons et à toute température, l'efficacité inhibitrice (η) augmente avec la concentration de l'inhibiteur (Figure 28). Pour une concentration donnée de l'inhibiteur, η augmente avec la température (Figure 29).

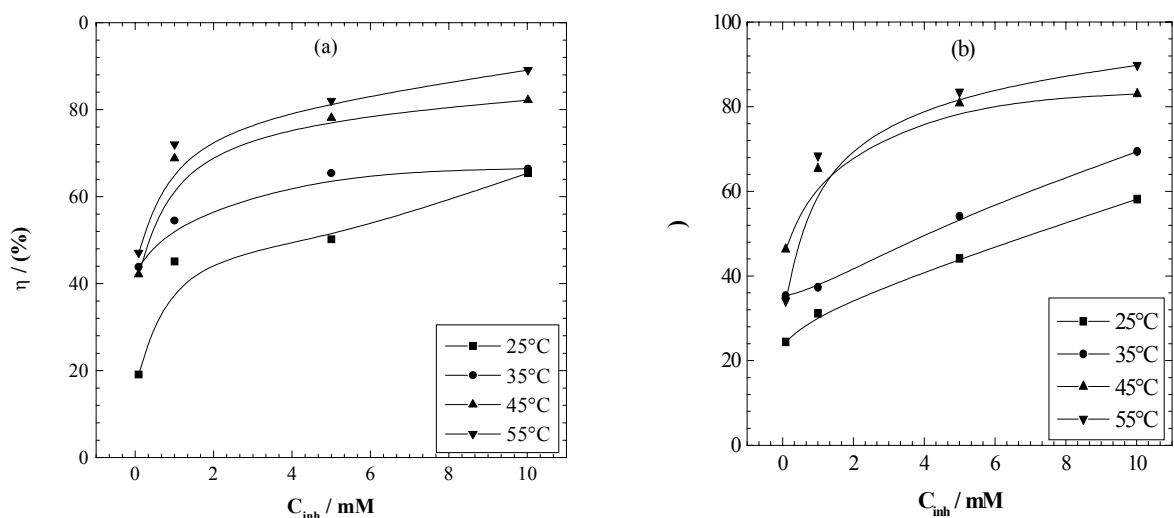


Figure (28) : Variation de l'efficacité inhibitrice du benzotriazole utilisé comme inhibiteur de corrosion de $FeNb_{1,89}C_{3,92}$ (a) et $FeNb_{3,31}C_{3,60}$ (b) dans HCl 0,1 M aéré, en fonction de la concentration à différentes températures.

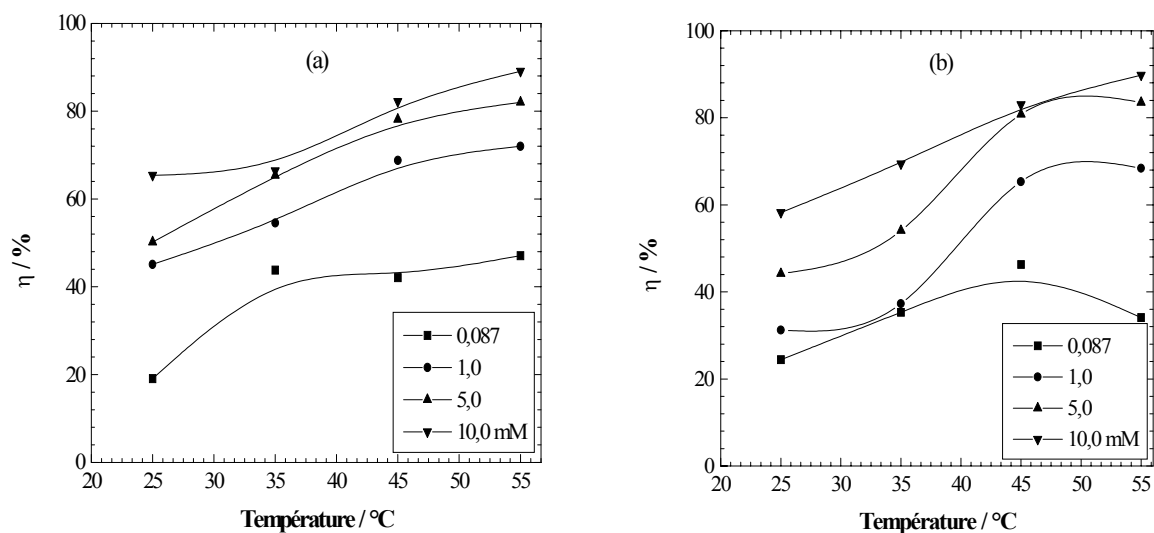


Figure (29) : Influence de la température sur l'efficacité inhibitrice du benzotriazole utilisé comme inhibiteur de corrosion de $FeNb_{1,89}C_{3,92}$ (a) et $FeNb_{3,31}C_{3,60}$ (b) dans HCl 0,1M aéré.

Tableau (12) : *Taux de recouvrement du benzotriazole utilisé comme inhibiteur de corrosion des deux alliages dans HCl 0,1 M aéré entre 25 et 55°C.*

Concentration de l'inhibiteur / mM	Taux de recouvrement (θ)		
	Température / °C	FeNb _{1,89} C _{3,92}	FeNb _{3,31} C _{3,60}
0,087	25	0,191	0,244
	35	0,438	0,353
	45	0,421	0,463
	55	0,471	0,341
1,0	25	0,451	0,312
	35	0,545	0,373
	45	0,688	0,653
	55	0,720	0,684
5,0	25	0,502	0,442
	35	0,654	0,541
	45	0,781	0,808
	55	0,820	0,835
10,0	25	0,654	0,582
	35	0,664	0,694
	45	0,822	0,830
	55	0,891	0,898

L'augmentation de l'efficacité inhibitrice du benzotriazole, utilisé comme inhibiteur de corrosion de FeNb_{1,89}C_{3,92} et FeNb_{3,31}C_{3,60} dans HCl 0,1 M aéré, avec l'élévation de température est confirmée par la technique du tracé des diagrammes

d'impédance électrochimique pour les deux alliages immergés dans la solution corrosive à 55°C (Figure 30).

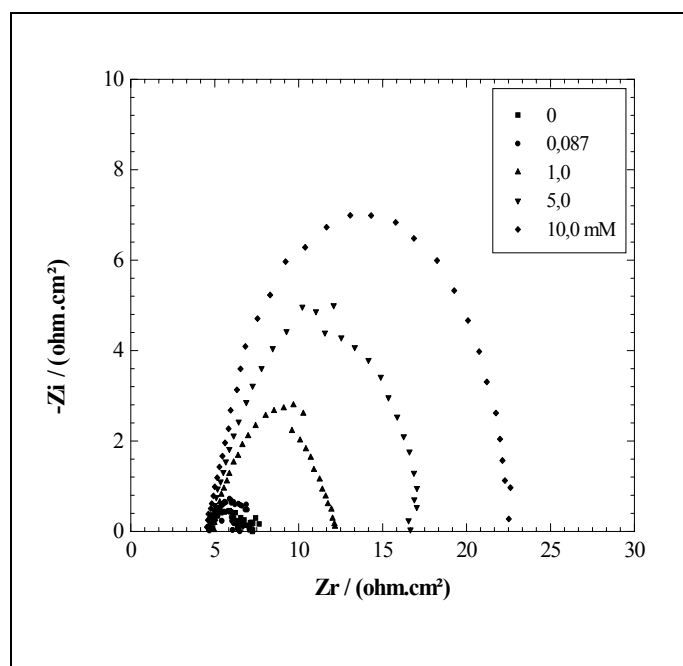


Figure :(30) : Diagrammes d'impédance électrochimique (Nyquist) de $\text{FeNb}_{1,89}\text{C}_{3,92}$ (a) et $\text{FeNb}_{3,31}\text{C}_{3,60}$ (b) dans HCl 0,1 M aéré à 55°C, en présence du benzotriazole.

Dans le plan de Nyquist, les diagrammes sont constitués d'une boucle capacitive sous forme de demi-cercles. Dans HCl 0,1 M seul, Ces derniers ne sont pas des demi-cercles parfaits. Ceci peut être dû à la présence de produits de corrosion, à la surface de l'échantillon, qui rendent la surface métallique hétérogène. En présence d'inhibiteur, ces boucles présentent des demi-cercles plus au moins parfaits, surtout aux hautes concentrations. Cela peut être expliqué par la formation d'une couche d'inhibiteur, adsorbée sur la surface des l'échantillons, qui rend la surface métallique homogène.

Les valeurs de la résistance de transfert de charges R_t , de la capacité de double couche électrique C_d et de l'efficacité inhibitrice η de l'inhibiteur sont données dans le tableau (13).

Tableau (13) : *paramètres cinétiques obtenus par SIE pour l'alliage $\text{FeNb}_{3,31}\text{C}_{3,60}$ dans HCl 0,1 M aéré à 55°C, en présence du benzotriazole.*

Concentration de l'inhibiteur/mM	$R_t / (\Omega.\text{cm}^2)$	$C_d / (\mu\text{F}.\text{cm}^{-2})$	$-E_{\text{lib}} / (\text{mV}/\text{ecs})$	$\eta / \%$
0	2,0	509,1	550	-
0,087	2,1	470,7	531	4,8
1,0	9,0	352,1	534	77,8
5,0	12,5	318,8	518	84,0
10,0	18,1	439,3	506	89,0

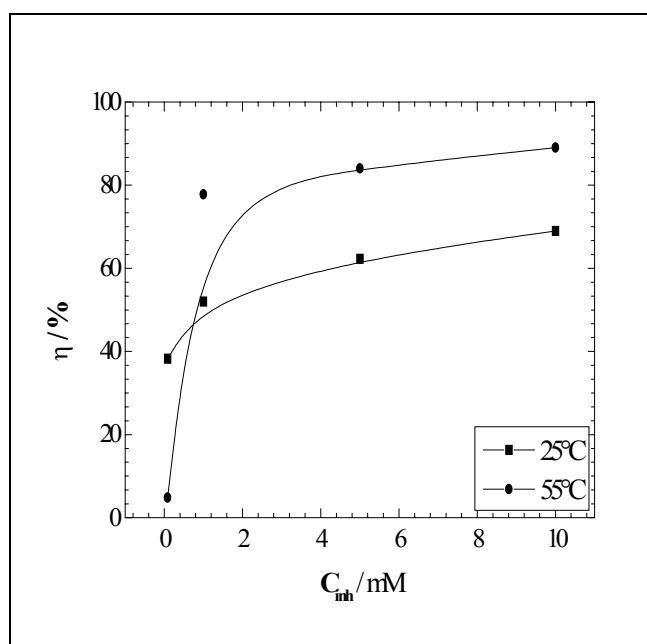


Figure (31) : Variation de l'efficacité inhibitrice, obtenue par SIE, du benzotriazole utilisé comme inhibiteur de corrosion de $\text{FeNb}_{3,31}\text{C}_{3,60}$ dans HCl 0,1 M aéré, , avec la concentration à 25 et 55°C.

Isotherme d'adsorption

Les molécules organiques agissent généralement, par adsorption sur la surface métallique. La connaissance du type d'adsorption et la détermination des paramètres thermodynamiques caractérisant cette adsorption donnent des informations sur l'interaction entre les molécules adsorbées elles même aussi bien que celles relatives à leur interaction avec la surface de l'électrode [30,46].

Afin de choisir le type d'isotherme qui décrit le plus fidèlement possible l'adsorption du benzotriazole sur les deux alliages, nous avons tracé les isothermes d'adsorption de Temkin, Freundlich et de Langmuir pour les deux échantillons entre 25 et 55°C.

Le tableau (14) regroupe les coefficients de corrélation obtenus à partir du tracé des isothermes (Figures 32,33 et 34).

Les résultats du tableau (14) montre que l'adsorption du benzotriazole sur la surface des deux alliages obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. La figure (34) représente la variation de $(C.\theta^{-1})$ en fonction de la concentration de l'inhibiteur (C), pour les deux échantillons entre 25 et 55°C. Dans l'intervalle de concentration étudié, cette variation est linéaire.

La déviation des pentes du tracé $C.\theta^{-1} = f(C)$ de l'unité, comme prévue par la théorie, peut être expliquer par l'interaction entre les molécules du benzotriazole adsorbées sur la surface des échantillons [39]. Les pentes du tracé $C.\theta^{-1} = f(C)$ sont proches de l'unité, comme prévue par la théorie.

Tableau (14) : Coefficients de corrélation du tracé des isothermes d'adsorption de Temkin, Freundlich et de Langmuir pour les deux échantillons entre 25 et 55°C.

Echantillons	Temkin	Freundlich	Langmuir
Température / °C	R ²		
FeNb _{1,89} C _{3,92}			
25	0,9495	0,7654	0,9890
35	0,9853	0,7395	0,9999
45	0,9749	0,6309	0,9997
55	0,6414	0,9557	0,9990
FeNb _{3,31} C _{3,60}			
25	0,6592	0,9625	0,9868
35	0,7688	0,9942	0,9889
45	0,9928	0,7225	0,9998
55	0,9887	0,6752	0,9994

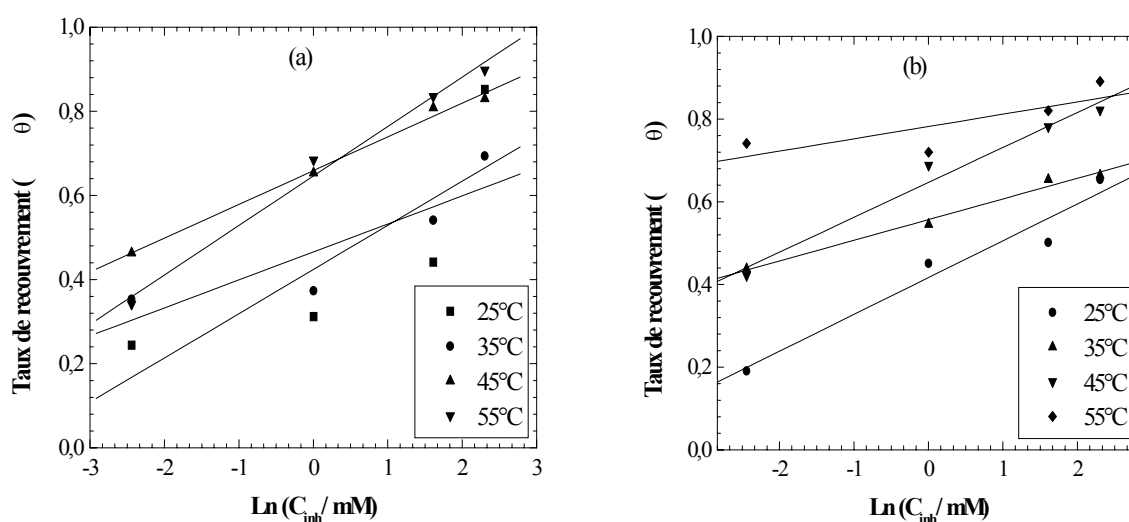


Figure (32) : Isothermes d'adsorption de Temkin du benzotriazole sur FeNb_{1,89}C_{3,92} (a) et FeNb_{3,31}C_{3,60} (b) en solution HCl 0,1 M aérée, à différentes températures.

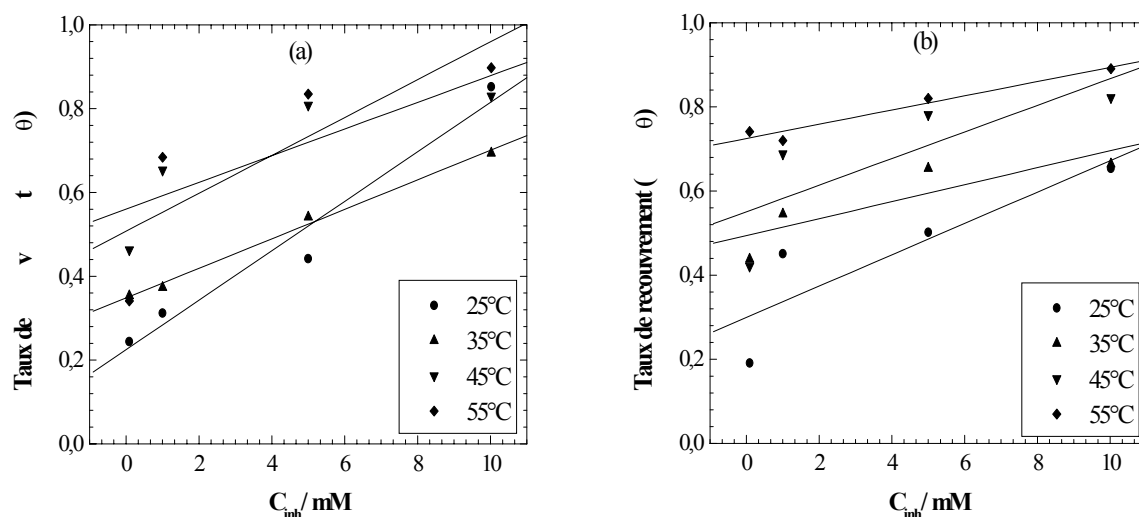


Figure (33) : Isothermes d'adsorption de Freundlich du benzotriazole sur $\text{FeNb}_{1,89}\text{C}_{3,92}$ (a) et $\text{FeNb}_{3,31}\text{C}_{3,60}$ (b) en solution HCl 0,1 M aérée, à différentes températures.

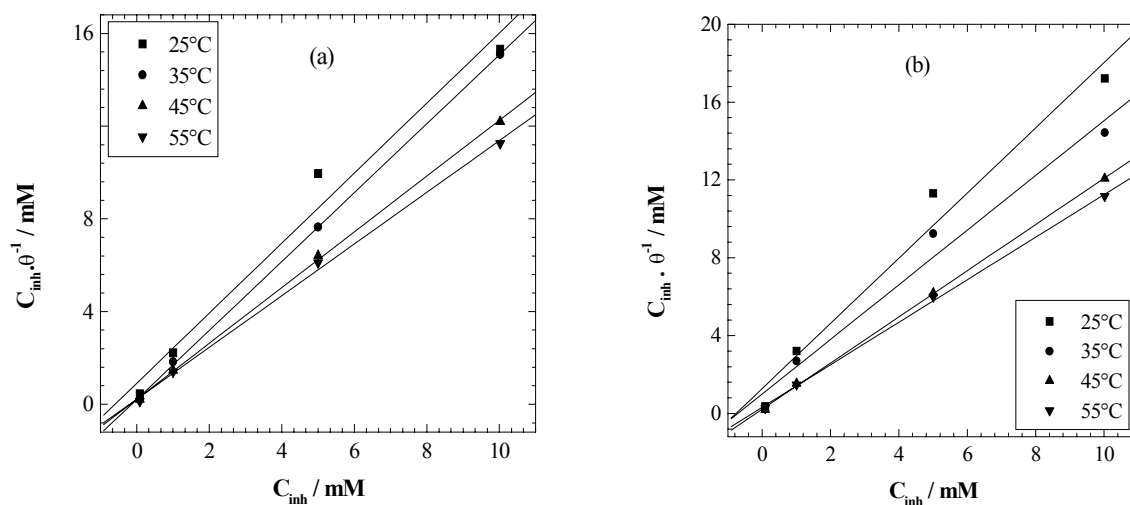


Figure (34) : Isothermes d'adsorption de Langmuir du benzotriazole sur $\text{FeNb}_{1,89}\text{C}_{3,92}$ (a) et $\text{FeNb}_{3,31}\text{C}_{3,60}$ (b) en solution HCl 0,1 M aérée, à différentes températures.

Les paramètres thermodynamiques (K et $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$) et les coefficients de corrélation obtenus à partir des isothermes d'adsorption, pour les deux alliages aux différentes températures, sont rassemblés dans le tableau (15).

Tableau (15) : Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption du benzotriazole sur $FeNb_{1,89}C_{3,92}$ et $FeNb_{3,31}C_{3,60}$, calculés à différentes températures.

Echantillons	Température / °C	R ²	Pente	K / M ⁻¹	ΔG_{ads} / (kJ.mol ⁻¹)
FeNb_{1,89}C_{3,92}	25	0,9890	1,51 ± 0,16	1106,1	-27,4
	35	0,9999	1,49 ± 0,02	4916,4	-31,8
	45	0,9997	1,20 ± 0,02	4607,0	-32,7
	55	0,9990	1,11 ± 0,04	4540,7	-33,8
FeNb_{3,31}C_{3,60}	25	0,9868	1,67 ± 0,19	781,2	-26,5
	35	0,9889	1,40 ± 0,15	1002,6	-27,8
	45	0,9998	1,19 ± 0,02	4561,6	-32,7
	55	0,9994	1,02 ± 0,03	3174,3	-32,8

La constante d'équilibre (K) passe par un extremum lorsque la température augmente (Figure 35). Les valeurs de plus en plus négatives des énergies libres d'adsorption indiquent que l'adsorption de l'inhibiteur est d'autant plus importante que la température est plus élevée.

Comme ΔG_{ads}° diminue avec l'élévation de la température (figure 35), nous déduisons que le processus d'adsorption comporte une chimisorption assurée par le transfert d'électrons des molécules organiques aux orbitales vacantes, *d*, du métal [30,31,38,46]. La chimisorption est favorisée par la géométrie plane du benzotriazole. Cependant, la polarité du benzotriazole favorise l'adsorption physique. Cette dernière est un phénomène plus rapide par rapport la chimisorption mais elle diminue avec l'élévation de température. Etant donné que le composé organique utilisé comme inhibiteur est polaire, les interactions électrostatiques entre le champ électrique, dû à la charge du métal, et le moment dipolaire des molécules, contribue probablement à l'adsorption, plus particulièrement à basse température [46].

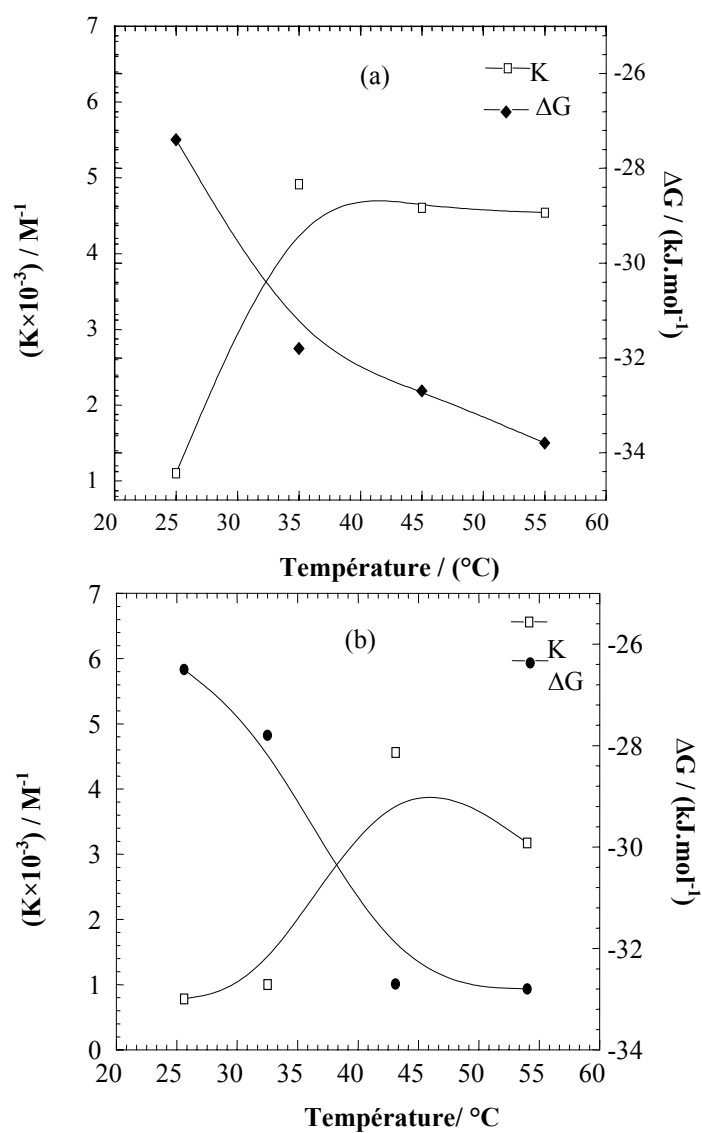


Figure (35) : Variation de K et ΔG_{ads} , paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption du benzotriazole sur $FeNb_{1,89}C_{3,92}$ (a) et $FeNb_{3,31}C_{3,60}$ (b) dans HCl 0,1M aéré, avec la température.

CONCLUSION GENERALE

En prime abord, nous avons étudié le comportement électrochimique des deux alliages ternaires base fer : $\text{FeNb}_{1,89}\text{C}_{3,92}$ et $\text{FeNb}_{3,31}\text{C}_{3,60}$ en solution aqueuse d'acide chlorhydrique 0,1 M aérée à 25°C, en absence d'inhibiteur.

Cette étude a été réalisée par les techniques de :

- i. la polarisation potentiodynamique,
- ii. la résistance de polarisation
- iii. et de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Les courbes de Tafel nous ont permis de prévoir le comportement électrochimique dans le milieu corrosif choisi. L'extrapolation des droites taféliennes au potentiel de corrosion nous a permis de déterminer les vitesses de corrosion (i_{cor}) et les potentiels de corrosion (E_{cor}). Il ressort de cette étude que les alliages étudiés se corrodent dans HCl 0,1 M avec évolution d'hydrogène. $\text{FeNb}_{1,89}\text{C}_{3,92}$ et $\text{FeNb}_{3,31}\text{C}_{3,60}$ se corrodent respectivement à des vitesses de 3,042 mA/cm² et 2,519 mA/cm².

L'effet de l'oxygène, dissous dans le milieu corrosif, sur le comportement électrochimique de $\text{FeNb}_{3,31}\text{C}_{3,60}$ est mis en évidence en réalisant des essais électrochimiques en milieux HCl 0,1 M aéré et désaéré à 25°C. Cette étude a montré que potentiel de corrosion s'anoblit en présence d'oxygène alors que la vitesse de corrosion diminue en absence d'oxygène.

Ensuite, nous avons poursuivi notre travail par une étude de l'effet de température entre 25 et 55°C, en absence d'inhibiteur ; cela nous a permis de montrer que, pour les deux alliages,

- i. le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus cathodiques,
- ii. la vitesse de corrosion augmente

iii. et la résistance de polarisation linéaire diminue lorsque la température augmente.

Après avoir terminé l'étude des deux alliages en absence d'inhibiteur, nous avons poursuivi le travail par une étude du comportement des deux échantillons en présence du benzotriazole comme inhibiteur de corrosion en milieu HCl 0,1 M aéré. Cette étude en présence du benzotriazole a mis l'accent sur :

- i. l'effet du benzotriazole, à une température constante du milieu, dans une gamme de concentration allant de 0 à 10 mM
- ii. et sur l'effet de température, à une concentration constante du benzotriazole, dans l'intervalle de température s'étendant de 25 à 55°C à pression atmosphérique.

L'effet du benzotriazole sur la vitesse de corrosion de nos échantillons à 25°C est mis en évidence à l'aide du tracé des courbes de Tafel et des diagrammes d'impédance électrochimique. Les courbes de Tafel ont révélé que le benzotriazole affecte la réaction de réduction du proton H^+ en diminuant les densités du courant cathodique aussi bien que la réaction de dissolution des alliages à des potentiels inférieurs à -350 mV/ecs. De ce fait, le benzotriazole qui agit à la fois sur les processus cathodique et anodique peut être classé comme inhibiteur mixte.

Aux potentiels supérieurs à -250 mV/ecs, le benzotriazole n'est plus efficace contre la corrosion des alliages dans HCl 0.1M aéré. Cela montre que l'inhibition du benzotriazole dépend du potentiel de l'électrode et qu'il n'est efficace que dans l'intervalle de potentiel où il est adsorbé.

Le benzotriazole agit sur le potentiel de corrosion en le déplaçant légèrement vers des valeurs plus anodiques au fur et à mesure que la concentration de l'inhibiteur augmente. La très faible différence entre les valeurs des pentes cathodiques suggère que le mécanisme de la réaction partielle cathodique reste inchangé lorsqu'on augmente la concentration du benzotriazole.

A partir des diagrammes d'impédance complexe, nous avons montré que les valeurs de la résistance de transfert de charges R_t augmentent, alors que les valeurs de la capacité de double couche électrique C_d diminuent avec l'élévation de la concentration du benzotriazole. La diminution de C_d atteste que l'épaisseur de la double couche électrique augmente, confirmant ainsi que les molécules du benzotriazole agissent par adsorption sur la surface des échantillons étudiés.

Par ailleurs, l'efficacité inhibitrice du benzotriazole augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur. Pour $\text{FeNb}_{1,89}\text{C}_{3,92}$ l'efficacité inhibitrice est de 65,4% alors que pour $\text{FeNb}_{3,31}\text{C}_{3,60}$ elle n'est que de 58,2% à 25°C.

L'effet de température sur la vitesse de corrosion des deux alliages dans HCl 0,1 M, aéré, en absence et en présence du benzotriazole a été étudié par polarisation potentiodynamique entre 25 et 55°C. Les résultats obtenus ont montré qu'à toute température la vitesse de corrosion diminue, lorsque la concentration du benzotriazole augmente. Cette diminution est d'autant plus significative que la température est plus élevée.

L'équation d'Arrhénius nous a permis de calculer les valeurs de l'énergie d'activation (E_a) de dissolution des alliages étudiés dans HCl 0,1 M aéré, en absence et en présence du benzotriazole. Dans HCl 0,1 M seul, E_a vaut 57,2 kJ.mol⁻¹ pour $\text{FeNb}_{1,89}\text{C}_{3,92}$ et 78,5 kJ.mol⁻¹ pour $\text{FeNb}_{3,31}\text{C}_{3,60}$. De ce résultat, il apparaît que l'alliage $\text{FeNb}_{3,31}\text{C}_{3,60}$ présente une meilleure tenue à la corrosion dans HCl 0,1 M par rapport à l'alliage $\text{FeNb}_{1,89}\text{C}_{3,92}$.

Pour les deux échantillons, E_a diminue au fur et à mesure que la concentration de l'inhibiteur augmente alors que l'efficacité inhibitrice η augmente avec l'augmentation de température. Ce comportement est caractéristique d'une chimisorption du benzotriazole sur la surface des échantillons.

Une étude par spectroscopie d'impédance électrochimique a été réalisée sur l'alliage $\text{FeNb}_{3,31}\text{C}_{3,60}$ immergé dans HCl 0,1 M aéré en présence d'inhibiteur, à 55°C.

Les résultats obtenus ont confirmé que l'efficacité inhibitrice du benzotriazole est meilleure à 55°C pour toutes les concentrations supérieures à 0,087 mM .

Etant donné que le benzotriazole agit par adsorption sur la surface des alliages étudiés, nous avons complété notre étude interfaciale par la détermination du type d'isotherme d'adsorption et des paramètres thermodynamiques y afférents. Nous avons testé plusieurs types d'isothermes (Temkin, Freundlich et Langmuir); l'analyse des coefficients de corrélation des différentes régressions linéaires nous a conduit à opter pour l'isotherme de Langmuir.

Les valeurs négatives de l'enthalpie libre d'adsorption du benzotriazole montrent que le benzotriazole est chimisorbé spontanément sur la surface métallique.

Il serait intéressant de compléter l'étude par d'autres échantillons de la même famille afin de mettre en relation l'évolution des propriétés électrochimiques avec leurs microstructures (déterminées par l'équipe de Madame le professeur R. Kesri).

Bibliographie

- [1] H. Kaesche, « *Metallic Corrosion–Principles of Physical Chemistry and Current Problems* », Nace publications, 2^{ème} édition, Juillet **1981**, p.148
- [2] C. A. C. Souza, M. F. de Oliveira, J. E. May, W. J. Botta F., N. A. Mariano, S. E. Kuri, C. S. Kiminami, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2000** (273), 282-288.
- [3] C. A. C. Souza, J. E. May, L. Bolfarini, S. E. Kuri, M. F. de Oliveira, C. S. Kiminami, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2001** (284), 99-104.
- [4] C. A. C. Souza, J. E. May, I. A. Carlos, M. F. de Oliveira, S. E. Kuri, C. S. Kiminami, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2002** (304), 210-216.
- [5] C. Törnkqvist, D. Thierry, J. Bergman, B. Liedberg, C. Leygraf, *J Electrochem. Soc.*, **1989** (136)*I*, 58-64.
- [6] M. R. Vogt, R. J. Nichols, O. M. Magnussen, R. J. Behm, *J. Phys. Chem. B* **1998** (102), 5859-5865.
- [7] M. Fonsati, F. Zucchi, G. Trabanelli, *Electrochimica Acta*, **1998** (44), 311-322.
- [8] J. L. Yao, H. C. Liu, P. G. Cao, B. Ren, B. W. Mao, R. A. Gu, Z. Q. Tian, *European Federation of Corrosion Publications, papers from 50th ISE Meeting, Pavia, September 1999* (28), 37-46.
- [9] A.B. Tadros, B.A. Abdenaby, *J. Electroanal. Chem.*, **1988** (246), 433.
- [10] C. Oneal Jr., R.N. Borger, *Mater. Perform.* **1976** (15), 9.
- [11] N. A. Darwish, F. Hilbert, W. J. Lorenz, H. Rosswag, *Electrochimica Acta*, **1973** (18), 421-425.
- [12] K. Benchekroun, F. Dalard, J. J. Rameau, A. El Ghazali, *New J. Chem.*, **2002** (26), 153-159.
- [13] Y. Adda, J. M. Dupouy, J. Philibert, Y. Quere, « *Elément de Métallurgie Physique* », Tome 6, « *Corrosion-Oxydation : Quelques Applications de la Métallurgie Physique* », **1982**, p. 1817.
- [14] H. Ashassi-Sorkhabi, S.A. Nabavi-Amri, *Electrochimica Acta*, **2002**, (47), 2239-2244.
- [15] M. Pagitsas, A. Diamantopoulou, D. Sazou, *Electrochemistry*

- Communications*, **2001** (3), 330-335.
- [16] M. Pagitsas, A. Diamantopoulou, D. Sazou, *Electrochimica Acta*, **2002**, (47), 4163-4179.
- [17] A. Hadji, A. Lemmoui, L. M. Romanov, L.Y. Kozlov, *Ann. Chim. Sci. Mat.*, **2000**, (25), 307-316.
- [18] A. A. Aksüt, A. N. Önal, *Corrosion Science*, **1997**, (39)**4**, 761-774.
- [19] R. Agrawal, T. K. G. Namboodhiri, *Corrosion Science*, **1990**, (30)**1**, 37-52.
- [20] J. Chen, J. K. Wu, *Corrosion Science*, **1990**, (30)**1**, 53-58.
- [21] C. L. Davis, M. Strangwood, *J. of Materials Science*, **2002**, (37), 1083-1090.
- [22] LEFKIR « *Protection par modification du milieu corrosif : inhibition* »
Journées sur les inhibiteurs de corrosion, Boumerdes 17 Mai **1995**, 153-159.
- [23] A. D. Mercer, *European Federation of Corrosion Publications, papers from 50th ISE Meeting, Pavia, September 1999*, (11), 58-63.
- [24] C. Cao, *Corrosion Science*, **1996**, (38)**12**, 2073-2082.
- [25] G. Schmitt, *European Federation of Corrosion Publications, papers from 50th ISE Meeting, Pavia, September 1999*, (11), 64-91.
- [26] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, *Corrosion Science* **2003**, (45), 33-58.
- [27] S. A. Abd El-Maksoud, *Corrosion Science*, **2002**, (44), 803-813.
- [28] S. El Hajjaji, A. Lagamri, D. Aziane, A. Guenbour, E. M. Essassi, M. Akssira, A. Ben Bachir, *Progress in Organic Coatings* **2000**, (38), 207-212.
- [29] V. Branzoi, F. Branzoi, M. Baibarac, *Materials Chemistry and Physics*, **2000**, (65), 288-297.
- [30] B. El Mehdi, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée, *Materials Chemistry and Physics*, **2002**, (77), 489-496.
- [31] F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenée, *Corrosion Science*, **2000**, (42), 127-146.
- [32] M. Bouayed, H. Rabaâ, A. Srhiri, J.-Y. Saillard, A. Ben Bachir, A. Le Beuze, *Corrosion Science*, **1999**, (41), 501-517.
- [33] S. El Hajjaji, A. Lagamri, A. Guenbour, A. Ben Bachir, D. Aziane, E. M. Essassi, L. Aries, *European Federation of Corrosion Publications, papers*

- from 50th ISE Meeting, Pavia, **September 1999**, (11), 11-19.
- [34] A. Spinelli, R. S. Gonçalves, *Corrosion Science*, **1990**, (30)**12**, 1235-1246.
- [35] S. S. Abd El-Rehim, S. A. M. Refaey, F. Taha, M. B. Saleh, R. A. Ahmed, *Journal of Applied Electrochemistry*, **2001**, (31), 429-435.
- [36] D. Altura, K. Nobe, *Corrosion-Nace*, **1976**, (32)**2**, 41-47.
- [37] T. Y. Soror, M. A. El- Ziady, *Materials Chemistry and Physics*, **2002**, (77)., 697-703.
- [38] M. Lagrenée, B. Mernari, M. Bouanis, M. Traisnel, F. Bentiss, *Corrosion Science*, **2002**, (44), 573-588.
- [39] M. A. Migahed, H. M. Mohamed, A. M. Al-Sabagh, *Materials Chemistry and Physics*, **2003**, (80), 169-175.
- [40] M. Şahin, S. Bilgiç, H. Yilmaz, *Applied Surface Science*, **2002**, (195), 1-7.
- [41] Lj. M. Vračar, D. M. Dražić, *Corrosion Science*, **2002**, (44), 1669-1680.
- [42] S. A. Abd El-Maksoud, *Applied Surface Science*, **2003**, (206), 129-136.
- [43] M. A. Quraishi, R. Sardar, *Materials Chemistry and Physics*, **2002**, (78), 425-431.
- [44] H.-L. Wang, H.-B. Fan, J.-S. Zheng, *Materials Chemistry and Physics*, **2002**, (77), 655-661.
- [45] A. E. Stoyanova, E. Sokolova, S. N. Raicheva, *Corrosion Science*, **1997**, (39)**9**, 1595-1604.
- [46] G. Moretti, G. Quartarone, A. Tassan and A. Zingales, *Electrochimica Acta*, **1996**, (41)**13**, 1971-1980.
- [47] A. E. Stoyanova, S. D. Peyerimhoff, *Electrochimica Acta*, **2002**, (47), 1365-1371.
- [48] S. M. Gawish, P. Kirkov, A. A. B. Hazzaa, B. El-Din Gebril, *Corrosion Science*, **1979**, (19), 983-989.
- [49] P. Kern, D. Landolt, *Electrochimica Acta*, **2001**, (47), 589-598.
- [50] C. Fiaud, *Techniques de l'ingénieur, traité Métallurgie*, **M 160**, 1-16.
- [51] K. Benchekroun, F. Dalard, J.J. Rameau et A. El Ghazali, *New J. Chem.*, **2002**, (26), 946-952.