

N° d'ordre : 3303

THESE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Centre de Recherche : Centre des Sciences de Matériaux

Structure de Recherche : Laboratoire des Matériaux, Nanotechnologies et Environnement

Discipline : Chimie-physique

Spécialité : Electrochimie-Corrosion-Matériaux

Présentée et soutenue le 05/03/2020 par :

Younes KERROUM

Étude du mécanisme d'action des ions fluorures sur la corrosion et la passivité de la fonte au chrome et de l'alliage 904L en milieux phosphoriques

JURY

Abdelkbir BELLAOUCHOU	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences - Rabat	Président
Abdellah GUENBOUR	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences - Rabat	Directeur de Thèse
Hassane OUDDA	PES, Université Ibn Tofail, Faculté des Sciences - Kénitra	Rapporteur/ Examineur
Mouloud El MOUDANE	PH, Université Mohammed V, Faculté des Sciences - Rabat	Rapporteur/ Examineur
Abdelkader ZARROUK	PH, Université Mohammed V, Faculté des Sciences - Rabat	Rapporteur/ Examineur
Mohammed TABYAOUI	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences - Rabat	Examineur
Hassane IDRISSE	PES, Institut National des Sciences Appliquées – Lyon, France	Examineur
Rachid BOULIF	Expert/Dr. Responsable R&D Groupe OCP - Casablanca	Examineur

Année Universitaire : 2019/2020

Avant de commencer à présenter les résultats de notre étude

Je dédie ce modeste travail :

À tous nos **enseignants**, pour leur bienveillance et pour leur contribution à notre solide formation.

À la mémoire de **mon cher père**, que Dieu garde son âme dans son vaste paradis.

À ma **chère maman** pour son soutien, sa patience et son sacrifice durant mes études.

À mon **grand frère** qui m'a apporté l'éducation nécessaire à ce travail et m'a toujours donné la force et le courage indispensables pour progresser.

À **mon frère** et **ma sœur** qui avec une profonde gentillesse ont constamment été présents pour m'encourager et me soutenir.

À ma **famille** et mes **amis** pour leurs conseils et leurs encouragements.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire Matériaux, Nanotechnologies et Environnement (LMNE) de l'Université Mohammed V- Faculté des Sciences de Rabat, sous la direction de Monsieur **Abdellah GUENBOUR**.

Je voudrais tout d'abord adresser toute ma reconnaissance à mon directeur de thèse, Monsieur **Abdellah GUENBOUR**, Professeur de l'enseignement supérieur de la Faculté des Sciences de Rabat et Directeur du Laboratoire Matériaux, Nanotechnologies et Environnement (LMNE), pour m'avoir accueilli au sein de son équipe. Je lui suis également reconnaissant pour le temps conséquent qu'il m'a accordé, ses qualités pédagogiques et scientifiques, sa franchise, sa sympathie ainsi que ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion. J'ai beaucoup appris à ses côtés et je lui adresse ma gratitude pour tout cela.

Je tiens à remercier Monsieur **Abdelkbir BELLAOUCHOU**, Professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, de m'avoir fait l'honneur d'être le président de mon jury de thèse et pour la confiance qu'il m'a accordé ainsi que pour son soutien renouvelé qui a contribué efficacement au bon déroulement de cette thèse.

Mes sincères remerciements à Monsieur **Hassane OUDDA** Professeur à la Faculté des Sciences de Kénitra, qui a bien voulu accepter d'être rapporteur et examinateur de ce travail et de faire partie de ce jury. Je lui exprime également toute ma reconnaissance pour ses judicieux conseils.

Je tiens à exprimer ma plus sincère reconnaissance à Monsieur **Mouloud El MOUDANE**, Professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, pour la bienveillante attention qu'il a accordée à ce travail et la participation à ce jury, et pour avoir accepté d'être rapporteur et examinateur de ce manuscrit. Je lui exprime également toute ma reconnaissance pour ses remarques et ses questions pertinentes et enrichissantes.

Je voudrais remercier infiniment Monsieur **Abdelkader ZARROUK** Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, pour ses judicieux conseils scientifiques, qui ont contribué à enrichir mon expérience durant la thèse, toujours alliée à une grande gentillesse et disponibilité. Je le remercie également d'être rapporteur et examinateur de ce travail.

Je tiens à exprimer ma plus sincère reconnaissance à Monsieur **Mohammed TABYAOUI** Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, qui malgré ses lourdes charges, a accepté avec enthousiasme d'examiner mon travail. Je lui suis également reconnaissant pour la confiance et

la chance qu'il m'offre en me permettant d'enrichir mes expériences académiques et pédagogiques.

Je tiens tout particulièrement à adresser mes plus vifs remerciements à Monsieur **Hassane IDRISSE**, Professeur à l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail, d'avoir accepté d'être examinateur de ce manuscrit, et d'avoir bien voulu m'honorer de sa présence parmi le jury de soutenance. Je l'exprime également toute ma reconnaissance pour m'avoir permis d'apprécier à travers de fructueuses discussions, et la qualité de ses conseils scientifiques.

Je remercie sincèrement Monsieur **Rachid BOULIF**, Directeur de Recherche Chimie, Responsable R&D au Groupe OCP, malgré ses lourdes charges, a bien voulu participer à examiner mon travail et de faire partie de ce jury. Je le prie de bien vouloir trouver ici l'expression de ma reconnaissance. Je le remercie également pour ses remarques et ses questions pertinentes et enrichissantes.

Je tiens à remercier Madame **Maria BOUDALIA** Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, et Monsieur **Manassé NIHORIMBERE** Professeur à l'Université du Burundi, qui m'ont permis de démarrer mes travaux en m'apportant un encadrement pendant le stage de projet fin d'étude de master.

Je veux exprimer à Monsieur **Amine BELAFHAILI** Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, ma sincère reconnaissance pour avoir une efficacité exemplaire des images de MEB en conservant toujours de patience, de gentillesse et de sourire.

Je tiens à témoigner ma plus profonde gratitude et toute ma sympathie à mes amis et collègues, en particulier **Yasmina EL AOUFIR** et **Siham SKAL** qui m'ont sans cesse offert une attention sincère et une amitié toujours réconfortante dans les moments difficiles. Je les en remercie chaleureusement.

J'aimerais exprimer mes remerciements à toute l'équipe du laboratoire **LMNE, professeurs et chercheurs**, trop nombreux pour les citer, qui ont pris le temps de discuter mon sujet. Chacun de ces échanges m'a aidé à faire avancer mon travail.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance et ma gratitude à toutes celles et ceux qui m'ont aidée dans le bon déroulement de la thèse et l'achèvement de ce présent manuscrit.

Résumé

Le mécanisme d'action des ions fluorures sur la corrosion et la passivité de la fonte au chrome et l'alliage 904 L en milieux phosphoriques a été examiné par des méthodes électrochimiques et spectroscopiques. Les méthodes électrochimiques ont montré que les ions fluorures augmentent les densités de courant de corrosion et de passivité et induisent une réduction du domaine de passivité, en particulier à 80°C où on assiste à une rupture partielle du film passif à un potentiel proche de 500 mV/ECS. Les analyses DRX, UV-Vis NIR, AES-ICP et MEB ont dévoilé que les ions fluorures favorisent la dissolution des éléments métalliques de base et des éléments d'alliage. Ces effets s'amplifient à la température de 80 °C et avec le temps d'immersion. Dans le domaine de passivité, les résultats des analyses UV-Vis-NIR ont montré que les ions fluorures favorisent la formation de la magnétite Fe_3O_4 pour la fonte au chrome, et la maghémite γFe_2O_3 dans le cas de l'alliage 904L, et l'apparition de nouveaux pics qui caractérisent la présence des fluorures sur la surface. En outre, les analyses Mott- Schottky et SIE ont dévoilé que le processus de corrosion est prédominé par le mécanisme de pénétration et migration, entraînant la forte diminution de l'impédance, ainsi que l'apparition des lacunes anioniques de type n. Un modèle, tenant compte de l'ensemble des résultats obtenus, qui illustre la dégradation du film passif a été proposé.

Mots clés : Acide phosphorique, Acier inoxydable, Corrosion, Passivité, Ions fluorures

Abstract

The effect of fluoride ions on the corrosion and passivity of chromium cast iron and the 904L alloy in phosphoric acid solutions was investigated by electrochemical and spectroscopic methods. The electrochemical methods have shown that fluoride ions increase the corrosion and passivity current densities, and induce a reduction in the passivity domain, in particular at 80°C, where a partial rupture of the passive film was observed at a potential close to 500 mV/SCE. XRD, UV-Vis NIR, ICP-AES and SEM analyzes have revealed that fluoride ions promote the dissolution of basic metallic and alloying elements. These effects are amplified at a temperature of 80°C and with the immersion time. In the passivity domain, the results of UV-Vis-NIR analyzes have shown that the fluoride ions promote the formation of magnetite Fe_3O_4 for chromium cast iron, and the maghemite $\gamma \text{Fe}_2\text{O}_3$ in the case of the 904L alloy, plus the appearance of new peaks which characterize the presence of fluorides on the surface. Also, Mott-Schottky and SIE analyzes have exhibited that the corrosion process is predominant by the penetration and migration mechanism, resulting in a significant decrease in impedance, and the appearance of n-type anionic vacancies. A model, taking account of all the results obtained, which illustrates the degradation of the passive film, has been proposed.

Keywords: Phosphoric acid, Stainless steel, Corrosion, Passivity, Fluoride ions

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	8
CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	11
<i>I.1. Introduction.....</i>	<i>12</i>
<i>I.2. Acide phosphorique.....</i>	<i>12</i>
I.2.1. Minerais de phosphates	12
I.2.2. Procédés de fabrication	13
I.2.3. Propriétés chimiques de l'acide phosphorique	14
<i>I.3. Propriétés des fluorures</i>	<i>15</i>
I.3.1. Propriétés chimiques	15
I.3.2. Propriétés des fluorures pendant la fabrication d'acide phosphorique	16
<i>I.4. Propriétés de la fonte au chrome et de l'acier inoxydable austénitique</i>	<i>16</i>
I.4.1. Fonte au chrome.....	16
I.4.2. Aciers inoxydables austénitiques.....	17
<i>I.5. Films de passivité.....</i>	<i>18</i>
I.5.1. Modèles et théories.....	18
I.5.2. Modèle de défaut ponctuel	18
I.5.3. Propriétés semi-conductrices	20
I.5.4. Mécanismes de la corrosion par piqûres.....	21
I.5.4.1. Mécanismes d'adsorption	21
I.5.4.2. Mécanisme de pénétration	22
I.5.4.3. Mécanisme de rupture du film.....	23
<i>I.6. Corrosion de la fonte au chrome et de l'acier inoxydable dans l'acide phosphorique pollué.....</i>	<i>24</i>
I.6.1. Fontes au chrome	24
I.6.2. Aciers inoxydables austénitiques.....	25
<i>I.7. Conclusion</i>	<i>27</i>
CHAPITRE II : MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES	28
<i>II.1. Matériaux et milieux électrolytiques</i>	<i>29</i>
<i>II.2. Méthodes d'études électrochimiques.....</i>	<i>29</i>
II.2.1. Méthode stationnaire : courbes de polarisation	30
II.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	32
II.2.3. Analyse de Mott-Schottky	36
II.2.4. Conditions expérimentales	37
<i>II.3. Méthodes d'analyse de surface et de caractérisation</i>	<i>38</i>
II.3.1. Spectroscopie UV-Vis-NIR.....	38
II.3.2. Diffraction des rayons X.....	40
II.3.3. Microscopie électronique à balayage et spectroscopie à dispersion d'énergie	40
<i>II.4. Méthodes d'analyse de la solution</i>	<i>42</i>
II.4.1. Spectroscopie UV-Vis	42
II.4.2. Spectrométrie d'émission atomique à Plasma à couplage inductif.....	42
CHAPITRE III : EFFETDES FLUORURES SUR LA CORROSION DE LA FONTE AU CHROME ET DE L'ALLIAGE 904L EN MILIEUX PHOSPHORIQUES	44
<i>III.1. Effet des fluorures sur la corrosion de la fonte au chrome</i>	<i>45</i>
III.1.1. Effet de la concentration	45
III.1.1.1. Polarisation potentiodynamique	45

III.1.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	47
III.1.1.3. Spectroscopie UV-Vis-NIR	50
III.1.1.4. Microscopie électronique à balayage et spectroscopie à dispersion d'énergie	52
III.1.2. Effet d'un ajout de 2% en HF sur la corrosion de la fonte au chrome à 80 °C.	54
III.1.2.1. Polarisation potentiodynamique	54
III.1.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	56
III.1.2.3. Diffraction des rayons X (DRX)	57
III.1.2.4. Spectroscopie UV-Vis-NIR	58
III.1.2.5. Microscopie électronique à balayage et spectroscopie à dispersion d'énergie	60
III.1.3. Conclusion	62
<i>III.2. Effet des fluorures sur la corrosion de l'alliage 904 L.....</i>	<i>63</i>
III.2.1. Effet de la concentration.	64
III.2.1.1. Polarisation potentiodynamique	64
III.2.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	67
III.2.1.3. Spectroscopie UV-Vis-NIR	69
III.2.1.4. Microscopie électronique à balayage et spectroscopie à dispersion d'énergie	73
III.2.2. Effet d'un ajout de 2 % en HF sur la corrosion de l'alliage 904L à 80°C	74
III.2.2.1. Polarisation potentiodynamique	74
III.2.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	79
III.2.2.2.Spectroscopie UV-Vis-NIR.....	80
III.2.2.3. Spectrométrie d'émission atomique à Plasma à couplage inductif.....	82
III.2.2.4. Microscopie électronique à balayage et spectroscopie à dispersion d'énergie	83
III.2.2.5. Diffraction des rayons X (DRX)	88
III.2.3. Conclusion	91
<i>III.3. Conclusion.....</i>	<i>93</i>
CHAPITRE IV : EFFET DES IONS FLOURURES SUR LES PROPRIETES DES FILMS DE PASSIVITE.....	94
<i>IV .1. Effet des fluorures sur le film passif de la fonte au chrome.....</i>	<i>95</i>
IV.1.1. Spectroscopie UV-Vis-NIR	95
IV.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	98
IV.1.3. Analyse Mott – Schottky	101
<i>IV.2. Effet des fluorures sur le film passif de l'alliage 904L.....</i>	<i>104</i>
IV.2.1. Spectroscopie UV-Vis-NIR.....	104
IV.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	106
IV.2.3. Analyse Mott – Schottky	109
<i>IV.3. Modèles proposés.....</i>	<i>111</i>
<i>IV.4. Conclusion</i>	<i>114</i>
CONCLUSION GENERALE.....	115
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	118
Liste des figures	128
Liste des tableaux	131

INTRODUCTION GENERALE

Le monde connaît une importante croissance démographique qui pourrait atteindre 9 milliards d'êtres humains à l'horizon de 2050 [1]. Cette croissance peut impacter la sécurité alimentaire de la planète et du développement durable de l'agriculture mondiale. Donc, une forte demande en engrais est prévue aux cours de ces dix prochaines années afin de faire face à ce problème.

Selon l'Association internationale des engrais (AIE), l'offre et la demande de roches phosphatées augmenteraient modérément à court terme [2]. L'offre mondiale devrait atteindre 250 Mt. Quant à la demande en acide phosphorique (servant à la fabrication des engrais), elle devrait atteindre 64,3 Mt en 2022. Cela est lié à sa consommation croissante, dans de nombreux secteurs tels que les engrais et les produits non fertilisants.

Le Maroc représentera un tiers de cette augmentation. D'après le dernier rapport annuel de l'Office Chérifien de Phosphate (OCP) publié en 2017, ce dernier estime produire près de 12 millions de tonnes d'engrais phosphatés en 2018 [3]. Ceci nécessite une stratégie pour assurer la qualité du produit en protégeant l'environnement et aussi en augmentant la durée de vie des infrastructures utilisées dans la production, le stockage et pendant le transport. Ces démarches sont prises afin de minimiser les pertes économiques qui sont essentiellement dues à la corrosion.

La corrosion qui se produit dans ces installations industrielles a aussi des répercussions dangereuses sur l'environnement. Elle provoque notamment des défaillances catastrophiques, qui sont difficiles à évaluer ou à réparer.

Selon des analyses statistiques [4], l'OCP estime que le coût de la lutte anticorrosion représente 50% du coût global de la maintenance qui est aux alentours de 4% du montant de l'investissement.

Dans l'industrie de la production de l'acide phosphorique, les équipements (réacteurs, agitateurs, pompes, etc.) sont soumis à une détérioration plus ou moins rapide [5],[6] en fonction de la nature des phosphates et du type de procédé de fabrication de l'acide phosphorique utilisé. Pour cela, le choix de ces équipements, doit se faire en tenant compte de la résistance à la corrosion et du coût. Ces caractéristiques ne sont pas toujours faciles à obtenir et des compromis doivent être faits entre ces propriétés.

Pour faire face à ce fléau, les alliages de fer (Fontes au chrome et aciers inoxydables) sont utilisés pour leur bonne résistance à la corrosion, qui résulte de la formation du film passif mince et protecteur, empêchant ainsi les matériaux de réagir avec les environnements corrosifs [7]. De nombreux travaux antérieurs ont étudié la corrosion des alliages de fer dans des solutions d'acide phosphorique pollués par des impuretés[8]–[11]. Parmi les impuretés qui affectent la corrosion des métaux, nous trouvons SO_4^{2-} , Cl^- , S^{2-} et F^- . Les composés fluorés (ions F- libre, HF,...) sont, en particulier, très corrosifs vis-à-vis de la plupart des matériaux et des équipements, ce qui est vrai dans le cas de l'industrie de l'acide phosphorique. La teneur des fluorures varie en fonction du minerai et se répartit presque dans tous les flux des produits acides.

Notre travail s'inscrit dans la continuité des précédentes recherches menées sur l'alliage 904L (UB6) et la fonte au chrome, qui ont été réalisées au sein du notre laboratoire (LMNE), particulièrement par nos professeurs A.GUENBOUR et A. BELLAOUCHOU[8], [9], [12], [13]. Ces recherches visent à améliorer la technologie anticorrosion et le système de gestion de la corrosion de l'OCP. Ces recherches permettent aussi à l'OCP de mieux se positionner à l'échelle internationale dans un environnement économique très concurrentiel.

L'innovation de notre travail est d'examiner de façon originale et approfondie le rôle des ions fluorures sur la corrosion des alliages inoxydables en milieux phosphoriques et sur les propriétés des films de passivités par des méthodes électrochimiques et des techniques spectroscopiques.

Ce manuscrit se compose de quatre chapitres :

Le premier chapitre, est une synthèse bibliographique, qui consiste en une présentation générale de l'acide phosphorique et des propriétés des ions fluorures, ainsi qu'une mise au point bibliographique sur la corrosion de la fonte au chrome et des aciers inoxydables austénitiques en présence des impuretés chimiques. Nous abordons également les modèles et théories qui expliquent la formation du film passif et sa détérioration.

Au cours **du deuxième chapitre**, nous exposons les différentes méthodes et conditions expérimentales de l'ensemble de nos essais, ainsi que les techniques d'analyse de surface et d'analyse des solutions.

Dans **le troisième chapitre**, nous examinons l'effet des ions fluorures sur le comportement à la corrosion de la fonte au chrome et alliage 904L, à la température ambiante et à la

température de 80°C, par des méthodes électrochimiques et techniques d'analyses spectroscopiques.

Le quatrième chapitre, nous proposons l'étude de l'influence des ions fluorures sur la résistance à la corrosion du film passif en relation avec ses propriétés semi-conductrices et la densité des lacunes, en utilisant essentiellement des méthodes électrochimiques et la technique d'analyse spectroscopique UV-Vis-NIR, pour proposer un modèle qui résume l'effet des ions fluorures.

Enfin, nous terminons ce mémoire par une conclusion générale qui dresse un résumé des résultats marquants de ce travail et précise notre contribution dans ce domaine. De nouvelles orientations en perspectives sont également proposées.

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Introduction

La fonte au chrome et l'alliage 904L (UB6) sont des alliages de fer très utilisés dans les équipements de production de l'acide phosphorique. Leurs comportements vis-à-vis de la corrosion et leurs propriétés de formation du film passif doivent être étudiés afin de mieux cerner les limites d'utilisation de ces alliages dans cet environnement très corrosif.

L'étude de la corrosion d'un matériau, fait intervenir plusieurs paramètres en particulier la concentration, la température et la présence des espèces chimiques qui accélère la corrosion comme les halogénures. Ces espèces chimiques sont responsables de la plupart des dommages liés à la corrosion dans l'industrie de production de l'acide phosphorique. Cette industrie est une source d'émission de l'acide fluorhydrique et des composés fluorés sous forme de gaz et de liquide. La présence de ces composés dans le processus de fabrication engendre plusieurs problèmes et en particulier la dégradation des équipements.

Cette synthèse bibliographique consiste à donner un aperçu sur les minerais de phosphates, les procédés de fabrication de l'acide phosphorique, les propriétés des ions fluorures et leur comportement pendant la fabrication d'acide phosphorique. L'utilisation de la fonte au chrome et des aciers inoxydables austénitiques dans cette industrie a été également examiné, spécialement l'effet des impuretés et de la température. Enfin, nous rappelons les théories et les modèles qui expliquent la formation et l'endommagement du film passif, afin de proposer un modèle qui peut interpréter l'effet des ions fluorures.

I.2. Acide phosphorique

I.2.1. Minerais de phosphates

En général, la production de l'acide phosphorique se fait à partir de minerais de phosphates extraits dans diverses régions du monde, dont les deux principales origines géologiques sont[14]:

- Ignés (12 %) comme en Afrique du Sud, au Brésil, etc.
- Sédimentaires dont les gisements les plus importants sont au Maroc, en Jordanie, aux États-Unis, etc.

Les réserves et les ressources en phosphorite et en apatite ignée déterminées par Cathcart[15] indiquaient qu'il y avait 50 000 mmt de ressources dont au moins 30% d'anhydride de phosphate P_2O_5 au Maroc et les réserves sont données à 6 600 mmt. Khouribga est le

principal site producteur, représentant 70% de la production totale, suivis de Gantour avec 23% et de Phousboucraa avec 7% [16].

Les minéraux phosphatés appartiennent au groupe des apatites, dont les deux types les plus rencontrés sont:

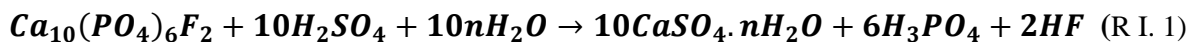
- Fluorapatite $Ca_{10}(PO_4)_6(F, OH)_2$
- Francolite $Ca_{10}(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x(F, OH)_{2+x}$

La fluorapatite prédomine dans les phosphates ignés et la francolite dans les phosphates sédimentaires. Les gisements de phosphate les plus exploités se trouvent dans les grands bassins sédimentaires. Ces phosphates ont des compositions différentes selon leur origine.

I.2.2. Procédés de fabrication

Depuis la découverte du premier procédé de production d'acide phosphorique à partir des minéraux phosphatés dissoutes dans l'acide sulfurique par Carl Wilhelm Scheel et Johan Gottlieb Gahn[17], la technologie de fabrication d'acide phosphorique par voie humide a fait un grand pas en avant avec le développement du procédé d'acide fort. D'autres technologies sont utilisées, comme le processus "thermique" dont la matière première est le phosphore élémentaire ; ce procédé a été abandonné à cause de la consommation importante en énergie[17].

Le procédé utilisant l'attaque des phosphates par l'acide sulfurique est appelé "procédé par voie humide" constitue le moyen le plus économique pour produire de l'acide phosphorique. Il existe trois types de procédés, en fonction de l'état de cristallisation du sulfate de calcium: anhydrite, hémi-hydrate, di-hydrate (R I.1) [17] :



Avec n : degré d'hydratation du sulfate de calcium

Selon les conditions opératoires et les valeurs de divers paramètres (température, concentration de l'acide, ...), on peut avoir[18] :

- n=0 : formation d'anhydrite $CaSO_4$ (50-55% P_2O_5 ; T° : 120-130°C).
- n=0,5 : formation d'hémi-hydrate $CaSO_4 \cdot 0,5 H_2O$ (40-50% P_2O_5 ; T° : 85-100°C).
- n =2 : formation de di-hydrate $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$ (26-32% P_2O_5 ; T° : 70-85°C).

La plupart des phosphates doivent être concentrés ou enrichis avant de pouvoir être utilisés, ou vendus sur le marché international des phosphates. La composition chimique de l'acide phosphorique dépend de l'origine des phosphates et du procédé utilisé (Tableau I. 1).

Tableau I. 1. Composition chimique de l'acide phosphorique MAROC-PHOSPHORE I [18].

Pourcentageenpoids %											
P ₂ O ₅	Ca	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	U	Cl	F
30,41	0,09	0,19	0,24	0,0055	0,33	1,44	0,11	0,02	0,013	0,06	1,60

I.2.3. Propriétés chimiques de l'acide phosphorique

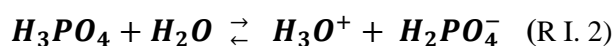
L'étude du phénomène de corrosion dans tous les domaines nécessite de comprendre le comportement du milieu d'étude. Pour notre cas, le milieu est l'acide phosphorique qui est un composé assez acide et sa dissociation dans la solution donne trois types de phosphates :

- Les phosphates primaires qui sont faiblement acides.
- Les phosphates secondaires qui sont faiblement basiques.
- Les phosphates tertiaires qui sont très basiques et largement hydrolysés dans l'eau.

Ils peuvent former une série de sels : phosphates primaires $M_1H_2PO_4$, phosphates secondaires M_2HPO_4 , et phosphates tertiaires M_3PO_4 [19].

L'acide phosphorique est connu dans l'industrie par sa réaction avec les ions métalliques de transition en formant des complexes de phosphates dans des solutions aqueuses. Tous les phosphates primaires $M_1H_2PO_4$ sont facilement solubles dans l'eau, mais pour les phosphates secondaires M_2HPO_4 et tertiaires M_3PO_4 , seuls les sels de métaux alcalins sont solubles dans l'eau[19].

D'autres propriétés ont été mentionnées par Pakhomov[20], pour les études du processus de la corrosion des métaux dans le milieu phosphorique, notamment le degré de dissociation de l'acide. Dans les solutions aqueuses diluées d'acide phosphorique, un processus de dissociation est possible selon une réaction de première étape avec la formation des ions H_3O^+ et $H_2PO_4^-$ (R I. 2).



Par ailleurs, pour les propriétés d'oxydo-réduction, l'acide phosphorique en solution aqueuse est un réducteur très fort [19], ce qui explique sa tendance à complexer et à précipiter avec les ions métalliques de transition ayant un pouvoir oxydant très fort.

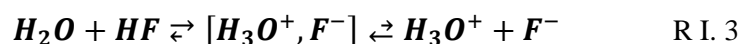
Parmi les principales propriétés de l'acide, nous citons la solvation. La plupart des cations contenus dans les milieux $H_2O-H_3PO_4$ sont moins solvatés et plus réactifs dans les milieux phosphoriques plus concentrés, à l'exception des ions de fer, qui sont plus solvatés et moins réactifs. Par contre, les anions sont plus solvatés dans les milieux phosphoriques concentrés[21]. Pour un niveau d'acidité donné, plus le nombre de charges d'anions est élevé, plus la solvation des anions est meilleure. En outre, les propriétés chimiques des anions leur confèrent un rôle très important dans le domaine de la corrosion des alliages en présence d'acide phosphorique.

I.3. Propriétés des fluorures

I.3.1. Propriétés chimiques

L'ion fluorure est une base faible partiellement associée en solution. En matière de réactivité, le fluorure diffère considérablement des autres halogénures et se dissout plus fortement dans les solvants protiques en raison de son rapport rayon / charge plus faible. Il est de géométrie similaire que l'hydroxyde. Par contre, dans les solvants aprotiques, il s'agit d'une base de Lewis très forte et relativement non solvaté[22]. Il réagit facilement avec les acides de Lewis, formant des produits chimiques puissants[23].

En outre, son acide fluorhydrique est une solution incolore et très corrosive, en raison de la forte réactivité vis-à-vis du verre et de nombreux métaux [24]. Pour cela, il a été utilisé comme dissolvant de rouille (concentration de 2–12%) et dans divers processus industriels. Il est un acide faible en solution aqueuse diluée, et le pH bas de la solution augmente son degré d'ionisation [25]. Pourtant la présence en prédominance de l'espèce de soluté de la paire d'ions liés à l'hydrogène $[H_3O^+, F^-]$ [26], [27], réduit l'activité de H_3O^+ et, par conséquent, diminue l'acidité de la solution. L'ionisation peut être décrite comme une paire d'équilibres successifs (R I.3):



I.3.2. Propriétés des fluorures pendant la fabrication d'acide phosphorique

Les fluorures présentent dans les roches phosphatées de fluorapatite, lorsqu'ils réagissent avec un acide minéral fort, une grande partie se transforme en acide fluorhydrique et en tétrafluorure de silicium (SiF_4). La teneur élevée du fluorure dans le phosphate naturel représente environ 4%. Cette dernière varie en fonction de la ressource minérale, et se distribue pratiquement dans tous les flux des produits acides.

Cependant, l'origine de la roche et les détails du processus déterminent les concentrations du fluorure dans chaque flux. Par exemple, environ 29% des fluorures restent dans la pâte de filtration en plâtre, 15% sont perdues dans l'air et environ 55% se sont retrouvées dans l'acide phosphorique brut. Donc, 28 à 41% d'acide phosphorique brut (20 à 30% d'équivalent P_2O_5) peut contenir 1 à 2% de fluorure [28].

Lorsque la teneur en fluorures est relativement supérieure, l'addition de la silice est recommandée afin de réduire la corrosion, pour former principalement l'acide fluosilicique (H_2SiF_6). D'autres réactions qui diminuent la corrosion comprennent la formation partielle des complexes de fluorures de métaux solubles sur des surfaces métalliques tels que Na_2SiF_6 , MgNaAlF_6 et MgSiF_6 . Cependant, le principal agent de corrosion des alliages est la présence des ions fluorures libres, qui ne sont pas complexés par des cations.

I.4. Propriétés de la fonte au chrome et de l'acier inoxydable austénitique

I.4.1. Fonte au chrome

La fonte est l'un des principaux alliages à base du fer. Elle est utilisée dans de nombreux domaines exigeant une bonne résistance à la corrosion tels que les solutions salines, acides et alcalines, les composés organiques, etc ; et cela grâce à la simplicité de son processus de fabrication et des matières premières non coûteuses. Cet alliage ferreux contient plus de 2% de carbone et 1% ou plus de silicium. Il peut être moulé dans des formes complexes en raison de leur excellente fluidité et de leurs points de fusion relativement bas. Comme il peut être allié (Cr ; Mo) pour améliorer sa résistance à la corrosion. Avec un alliage approprié (30% Cr), la résistance à la corrosion des fontes peut être égale à celle des aciers inoxydables et des alliages à base de nickel dans de nombreux services.

Selon les conditions de fabrication, la fonte au chrome est constituée soit de microstructure ternaire contenant du carbure eutectique durs $(\text{Fe}, \text{Cr})_7\text{C}_3$ maintenus dans la matrice d'austénitique, martensite et des précipités de carbure secondaire [29], ou de structure

binaire ne contenant que du carbure eutectique M_7C_3 dans la matrice de ferrite [30]. De plus, la microstructure du matériau est le principal facteur de résistance à la corrosion galvanique et à la corrosion par piqûres. Dans la plage de 30% de chrome, la microstructure de fer blanc à haute teneur en chrome comprend de l'austénite et du carbure $(Cr, Fe)_{23}C_6$ [31]. Cette structure offre une bonne résistance dans les environnements agressifs, où l'usure et la corrosion sont les principaux effets de la détérioration des matériaux [32]. Pourtant, l'existence d'une quantité appréciable de fluorure dans l'acide phosphorique brut peut conduire à des taux de corrosion excessifs [33].

I.4.2. Aciers inoxydables austénitiques

L'acier inoxydable austénitique est couramment utilisé dans l'industrie pour ses excellentes propriétés mécaniques et chimiques à des températures cryogéniques et dans des fours. Il présente aussi de superbes propriétés de soudage, correspondant à 70% de la fabrication des aciers inoxydables[34]. Il est reconnu par ses propriétés non magnétiques, et sa microstructure austénite de structure cristalline cubique à faces centrées, qui se distingue par ses propres propriétés, notamment, sa composition chimique, ses propriétés mécaniques, ses propriétés de fabrication et sa résistance à certains types de corrosion.

L'acier inoxydable austénitique contient entre 16% et 25% de chrome et de nickel, et jusqu'à 6% de molybdène, de l'azote, du cuivre et du tungstène à un certain pourcentage. Le chrome est l'élément d'alliage le plus important car il augmente sa résistance à la corrosion et à l'oxydation à haute température.

La principale raison d'ajouter du nickel est de stabiliser la structure austénitique et d'augmenter la ductilité et la ténacité. Ce type d'acier réduit également le taux de corrosion et peut donc être utilisé efficacement dans les environnements acides. Le cuivre améliore la résistance à la corrosion dans certains environnements acides et favorise une structure austénitique[35].Le molybdène améliore considérablement la résistance à la corrosion générale et localisée et augmente la résistance mécanique[36].

La présence de ces éléments dans les alliages permet une amélioration considérable des propriétés protectrices du film de passivité.

I.5. Films de passivité

I.5.1. Modèles et théories

Les premiers modèles et théories qui traitent le film passif, étaient particulièrement sur le fer. Le premier modèle a été examiné par Vetter, Guntherschulze et Betz[37]. Ce modèle était le modèle à champ élevé (MCE) basé sur l'interprétation du mécanisme de migration des ions. Ce flux ionique est supporté par un champ électrique élevé sans prendre en compte l'état stationnaire pour l'épaisseur et le courant du film.

Ensuite, Vetter et Kirchheim ont modifié ce modèle en prenant en compte l'état d'équilibre du système et les processus de formation et de dissolution du film. Mais ils n'ont pas étudié l'effet du pH sur ces processus.

De nombreux modèles viennent ensuite pour résoudre ces problèmes théoriques. A partir du mécanisme d'échange de place (MEP) de Sato et Cohen et les modèles d'équilibre interracial (MEI) de Vetter et Heusler, jusqu'au Modèle de Défaut Ponctuel (**PDM : Point Defect Model**) de Chao et al. en 1981[38]. Ce dernier modèle fournit une description à l'échelle atomique de la croissance et de la dissolution de films passifs sur les surfaces de métaux et d'alliage[39]. Bojinov crée une théorie générale pour la croissance du film passif. Le modèle de conduction mixte (MCM) comprend une étape de limitation de débit à une interface ainsi que le transport à travers le film [40].

Récemment, Emmanuel en 2012 a introduit dans le PDM des modifications appelées Variante du modèle de défaut de point (VPDM), qui remplacent les paramètres empiriques par des paramètres physiques représentant la résistance de contact électronique à l'interface métal / film et la résistivité électronique du film d'oxyde[41].

Pour notre étude, nous aborderons plus en détail le modèle de défaut ponctuel dans le paragraphe suivant, parce qu'il s'agit d'un modèle fournissant des expressions analytiques et une analyse quantitative du flux et de la concentration des lacunes dans la couche barrière d'une part, et permet en plus d'interpréter le comportement des semi-conducteurs d'autre part.

I.5.2. Modèle de défaut ponctuel

Le modèle de défaut ponctuel a été conçu pour expliquer les caractéristiques du comportement potentiel-courant dans le domaine de passivité, ainsi que la croissance et la dégradation mécanique des films passifs. Il a été supposé que la croissance de l'oxyde se fait

par le transport de défauts des lacunes dans le film passif sous l'influence du champ électrique existant à travers l'oxyde.

Sous cette action, les lacunes anioniques (lacunes en oxygène) créées à l'interface métal-film migrent vers l'interface film-solution, ce qui correspond au transport des anions dans la direction opposée. Par contre les lacunes cationiques créées à l'interface film-solution migrent vers l'interface métal-film (Figure I.1).

Si ces lacunes pénètrent plus lentement dans la phase métallique que leur transport à travers le film, elles s'accumulent à l'interface métal-film et mènent finalement à une accumulation locale. Cela provoque des contraintes dans le film passif et sa dégradation ultérieurement [42], [43].

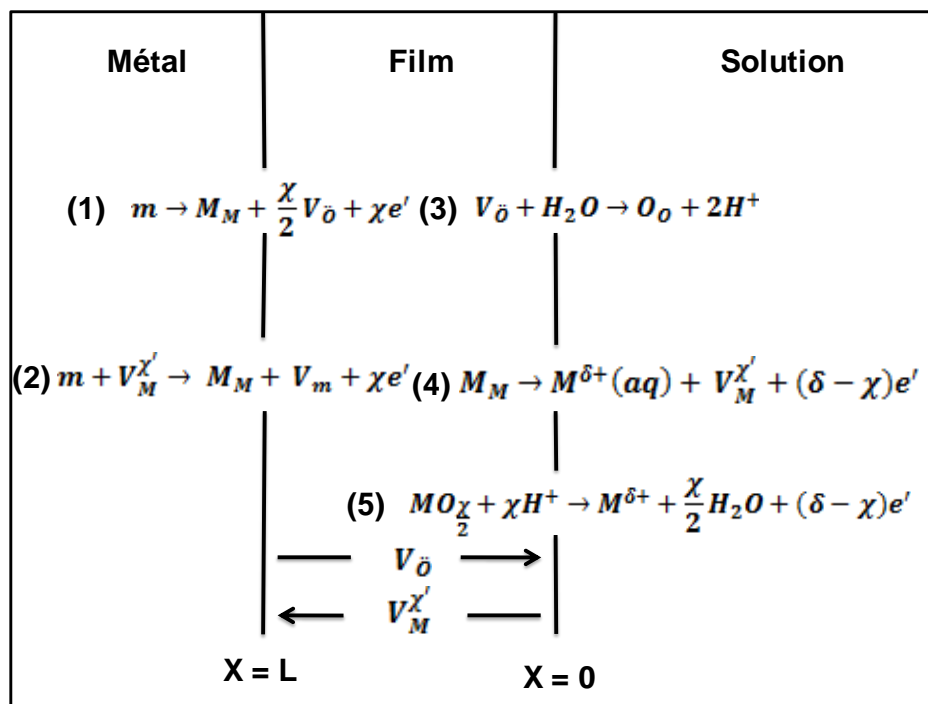


Figure I. 1. Résumé des réactions de génération de défauts et d'annihilation prévues aux interfaces Métal/ Film/Solution[44].

- $V_M^{\chi'}$: Lacune de cation, V_m : Lacune dans le substrat métallique, $V_{\bar{O}}$: Lacune de l'oxygène (anion), $M^{\delta+}$: Cation dans l'interface couche externe / solution, M_M : Cation dans le site de cation sur le sous-réseau métallique, O_O : Ion oxyde dans le site d'anion sur sous-réseau oxygène, $MO_{\frac{\chi}{2}}$: Oxyde de couche barrière stœchiométrique.

I.5.3. Propriétés semi-conductrices

La plupart des films de corrosion sont non stœchiométriques, produisant ainsi un comportement semi-conducteur qui contrôle les défauts électroniques du film. En outre, il y a deux régions de l'état des électrons dans les semi-conducteurs, à savoir les bandes de conduction et de valence[45]. La Figure I. 2 montre la différence d'énergie entre ces bandes décrivant les propriétés isolantes ou semi-conductrices du matériau.

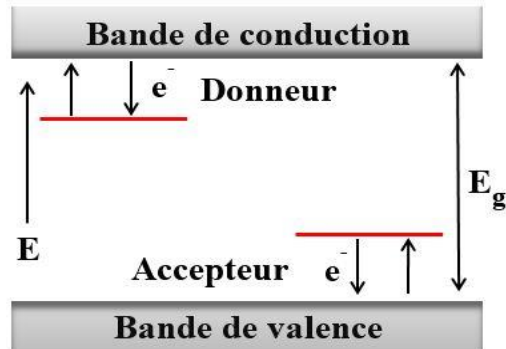


Figure I. 2. Effet des défauts des donneurs et des accepteurs sur le transport des électrons à travers la bande interdite[45]. E_g : énergie de la bande interdite.

Le défaut du cristal commence lorsque les électrons ont suffisamment d'énergie pour passer de la bande de valence à la bande de conduction, ce qui entraîne des états inoccupés dans la bande de valence appelée (trous), qui établit le flux de courant. Si le défaut fournit des électrons (donneurs) à la bande de conduction, on parle de défaut de type n. D'autre part, si le défaut accepte des électrons (accepteurs) de la bande de valence, il est appelé défaut de type p (Figure I. 2). En outre, pour maintenir la neutralité de la charge dans les films issus de la corrosion, les lacunes de cations accepteront des électrons qui se comporteront tels que des semi-conducteurs de type p décrivant la diffusion des cations[45].

De la même manière, lorsque l'anion saute dans les lacunes d'anion, la diffusion de l'anion se produit dans le film et le comportement de type n peut être développé dans cette situation, ce qui peut également décrire le transport des cations par diffusion interstitielle. Dans certains cas, le mécanisme des semi-conducteurs de type p et de type n peut se produire. Le type de défauts résultant du réseau cristallin est important pour expliquer le comportement des films en anticorrosion. Par conséquent, cela dépend de la nature de l'interphase métal /solution. Ainsi, les films de corrosion se développent sur les surfaces métalliques selon leurs textures, ce qui peut impliquer des plans cristallographiques spécifiques qui affectent la capacité d'interphase, le type de semi-conducteur formé et le taux de corrosion.

D'une manière générale, quand nous parlons de l'acier inoxydable austénitique et la fonte au chrome, une jonction p-n peut se produire, entre le film interne qui peut être composée de FeO, Cr₂O₃, FeCr₂O₄, NiO etc, et qui est un semi-conducteur de type p avec des lacunes de cations, et le film externe qui contient des formes de FeO(OH), Fe₂O₃, NiFe₂O₃, etc., et qui a le comportement d'un semi-conducteur de type n avec des lacunes d'anions. L'apparition de chaque oxyde dépend de la thermodynamique et de la cinétique des réactions spécifiques.

En outre, la réduction du chrome dans les films d'oxyde de fer, peut modifier la conductivité du type p au type n. Pour cela, la conductivité de type p est plus souhaitable pour la résistance aux piqûres. De plus, la modification du type de semi-conducteur signifie une modification des composants électroniques et ioniques du film, pouvant être provoquée par la modification des compositions chimiques; par conséquent, elle peut modifier l'épaisseur et la qualité protectrice du film. L'analyse des diagrammes d'impédance électrochimique du film de passivité selon le modèle de Mott-Schottky peut nous renseigner sur la nature semi-conductrice des films de passivité.

I.5.4. Mécanismes de la corrosion par piqûres

I.5.4.1. Mécanismes d'adsorption

La corrosion par piqûres des films passifs a été expliquée par des théories basées sur l'adsorption d'anions agressifs à la surface de l'oxyde formant un complexe métal-anion soluble. La première discussion a été écrite par Kolotyркиn[46], Hoar et Jacob[47]. Ces derniers ont expliqué la corrosion par piqûres en tant que dissolution locale du film passif par des réactions de complexation entre les anions agressifs et les cations métalliques de la surface. Ce processus augmente l'élimination du métal de la surface vers l'électrolyte, ce qui conduit à l'amincissement des films passifs (Figure I. 3).

Parmi les suggestions proposées [48-50], on trouve le remplacement de l'oxygène par les ions agressifs. Ces derniers entrent en concurrence avec des ions hydroxyles ou de l'eau sous l'influence du champ électrique[51]. Des auteurs ont proposé que l'augmentation de la force du champ électrique, quand l'amincissement local du film passif, est causé par adsorption et par dissolution [52]. Okada[53,54] a suggéré un modèle basé sur la formation des composés d'halogénures sur la surface passive à partir d'une fluctuation locale du potentiel d'électrode et des concentrations ioniques. Dans les conditions critiques, la croissance de sel à travers le film passif forme une piqûre.

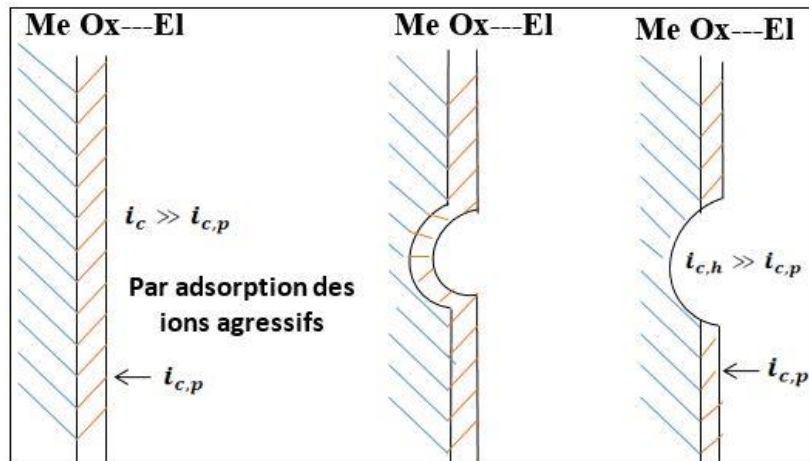


Figure I. 3 .Mécanisme d'adsorption avec une augmentation de transfert local d'ions métalliques et densité de courant de corrosion associée, i_c , provoqués par la complexation d'anions agressifs conduisant à l'amincissement de la couche passive et à l'augmentation de l'intensité du champ et de la densité de courant de corrosion libre finale $i_{c,h}$ dans la piqûre [55].

I.5.4.2. Mécanisme de pénétration

Le mécanisme de pénétration implique le transport des anions via la couche d'oxyde, de la solution à la surface du métal. Cela entraîne une conductivité ionique élevée du film passif, ainsi qu'une augmentation de la formation des lacunes à l'interface métal- film causant la déstabilisation de ce dernier (Figure I.4). Ensuite, l'initiation de la corrosion par piqûres peut se produire par une perte rapide de cations. Ce mécanisme se produit directement au potentiel de rupture après l'adsorption d'anions agressifs sur le film d'oxyde protecteur[56]. Le modèle de défaut ponctuel (PDM) est conçu pour expliquer ce mécanisme comme l'action des lacunes dans le film passif provoquant une rupture mécanique [38], [44], [57].

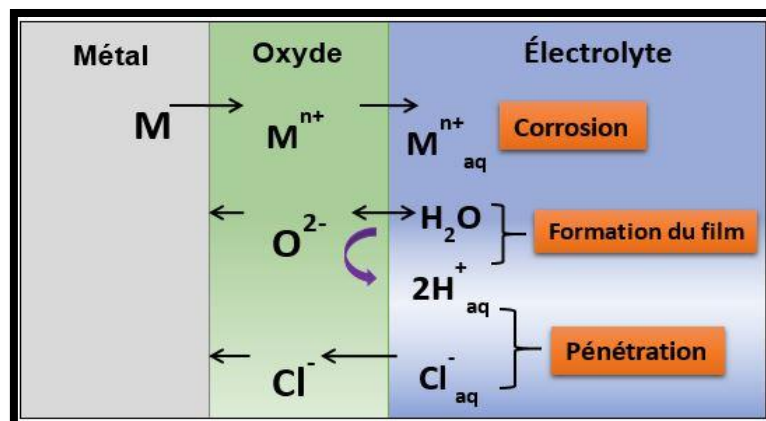


Figure I. 4. Mécanisme de pénétration d'un film passif [55].

I.5.4.3. Mécanisme de rupture du film

Les piqûres initiées dans ce modèle nécessitent des ruptures dans le film passif, qui conduisent à un accès direct des anions agressifs au métal nu. Ce processus se produit à travers de nombreux comportements décrivant la rupture mécanique des films passifs (Figure I. 5). Bargeron et Givens[58] l'ont expliqué comme un effet de blister causé par le dégagement d'hydrogène sous le film. Pour Sato[59] la rupture résulte des effets de l'électrostriction et de la tension superficielle qui exercent une contrainte dans les films passifs.

Une autre observation a mis en évidence un mécanisme de cicatrisation des fissures dans la couche passive. Mais la présence des anions agressifs à des potentiels suffisamment élevés augmente les contraintes internes, ce qui conduit à une augmentation du taux de rupture de la passivité [60-61]. Un modèle supplémentaire a été proposé par Burstein et Mattin[62] où ils ont associé la rupture d'un film passif à une accumulation de film de sel sous la couche via la migration simultanée d'oxygène et d'anions agressifs vers l'interface film-métal.

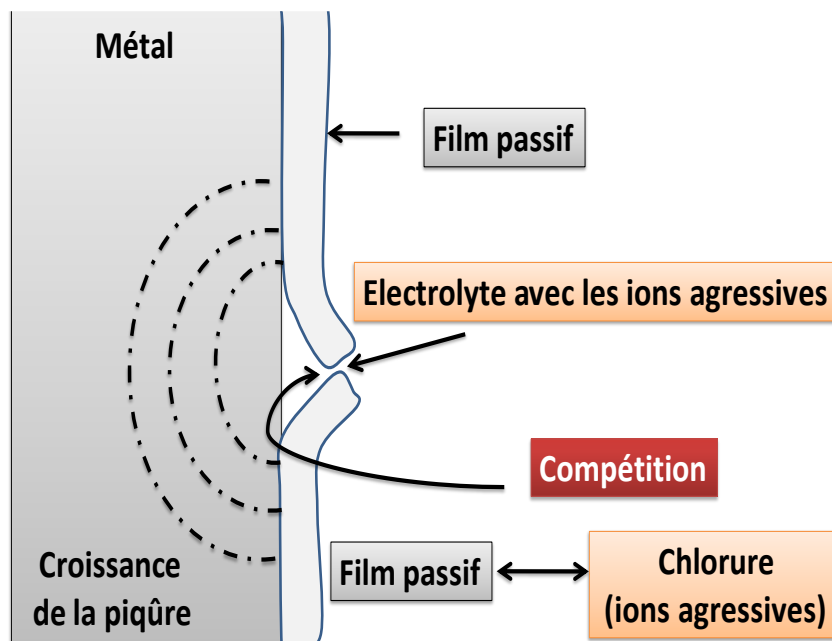


Figure I. 5 Mécanisme de rupture de film passif [55].

I.6. Corrosion de la fonte au chrome et de l'acier inoxydable dans l'acide phosphorique pollué

L'acide phosphorique n'est pas un milieu très corrosif en comparaison avec les autres acides (HCl ou H₂SO₄). Il est utilisé dans différents domaines industriels, mais la présence de contaminants, tels que les ions sulfates, fluorures (F⁻) ou chlorures (Cl⁻) et sulfures, doit être soigneusement évaluée avant de choisir le matériau adéquat. Plusieurs auteurs ont étudié les actions de ces impuretés sur les alliages de fer en milieu acide phosphorique, qui se résument en général dans l'accélération du processus anodique et la facilité de la dissolution de l'oxyde, notamment à une température élevée [9-11]

I.6.1. Fontes au chrome

Le développement d'utilisation de la fonte a une réflexion importante et un défi pour les spécialistes, grâce à des solutions techniques offrant des services de conception de qualité. Il est nécessaire de savoir que la résistance à la corrosion de chaque matériau dépend de l'environnement chimique, de la concentration et de la température [63-64]. L'environnement de l'acide phosphorique dans le processus humide peut avoir une grande variété des espèces chimiques [5], [65], et la corrosion des composants est dominée par la présence des impuretés.

Par exemple, pour les pompes et les pipelines qui traitent et maintiennent le mouvement de l'acide phosphorique, on utilise la fonte pour réduire les coûts. Cependant, la vitesse de corrosion de la fonte augmente considérablement à un pH faible en présence des espèces nuisibles. Pour cela, la forte addition de chrome a été utilisée pour conférer aux matériaux des propriétés spéciales contre le phénomène de corrosion.

En outre, la fonte non alliée trouve peu d'utilisation dans H₃PO₄, à l'exception des acides concentrés. Mais son utilisation peut être limitée par la présence des impuretés comme les fluorures, les chlorures ou H₂SO₄ et les sulfures. En revanche, les fontes alliées prennent leurs propriétés selon la nature des éléments additifs. Quand la fonte contient une teneur importante en chrome, elle est faiblement attaquée par H₃PO₄ jusqu'à 60% de concentration.

La fonte au chrome est généralement utilisée dans l'industrie minière des phosphates où une résistance à l'abrasion est nécessaire. Elle est considérée comme un alliage spécial dont le pourcentage en chrome est élevé (25 à 35%) et elle a été utilisée pour la fabrication de pompes, de tubes, d'agitateurs, etc., dans le secteur de la production d'acide phosphorique, notamment par voie humide.

Ce type de fonte a généralement des structures contenant une distribution homogène de carbures dans une matrice de ferrite [66-69], et ses propriétés de résistance à la corrosion sont dues aux oxydes de chrome et de fer qui se développent à la surface de l'alliage. Les résultats publiés dans la littérature [33], suggèrent que les fontes riches en chrome dans les solutions d'acide phosphorique qui contient des quantités significatives de sulfures à une température de 70 ° C, sont suffisantes pour augmenter la densité du courant de passivation et réduire la stabilité de la couche de passivation [70].

Pour les fluorures, ils nécessitent des études complémentaires, en particulier à une température de 80°C qui caractérise les installations de production d'acide phosphorique par voie humide.

I.6.2. Aciers inoxydables austénitiques

Les aciers inoxydables austénitiques sont aussi largement utilisés dans l'industrie de fabrication de l'acide phosphorique, notamment celui obtenu par voie humide. Cependant, la présence des éléments halogénures, qui accroît la corrosivité du milieu, peut affaiblir leur résistance à la corrosion et leur durée de vie.

De ce fait, des précautions doivent être prises lors de l'utilisation de l'acide phosphorique à des températures élevées. Par exemple, une présence des chlorures et un changement de température de 50 à 100 ° C, entraînent une augmentation de plus de 10 fois la vitesse de corrosion sur une nuance d'acier inoxydable austénitique ordinaire telle que 316 L, même dans les cas où de faibles quantités de chlorures sont présentes dans l'acide[35].

La corrosion et le comportement électrochimique des aciers inoxydables austénitiques dans du H_3PO_4 pur, en présence et en absence de fluorure, chlorure et bromure, ont été étudiés dans la plage de températures de 20 à 120°C [71]. Il a été montré qu'une corrosion significative des aciers inoxydables de types 304 et 316 commence à se produire, respectivement, aux environs de 60° C et 90°C. Jusqu'à ces températures, ces aciers conservent leur passivité. Mais à des températures supérieures, une dégradation de la passivité se produit, le potentiel devient actif et une corrosion intense se produit.

Ce changement dépend de la concentration en ions halogénures libres, de leur réactivité chimique et de la taille ionique. L'activité de corrosion des halogénures dans H_3PO_4 à 30% et à 50% suit la séquence: $F^- > Cl^- > Br^-$ et $Cl^- > F^- > Br^-$ dans 70% et 80% H_3PO_4 [71].

En milieux phosphoriques, plusieurs travaux réalisés au notre laboratoire, [9]–[11], [36], [72], qui traitent l'influence de la température et la présence des impuretés chimiques (fluorures , chlorures , sulfures , ...) ont montré que ces conditions altèrent la tenue à la corrosion des alliages inoxydables, ce qui se traduit par une destruction locale de la couche de passivité, et une augmentation importante de la vitesse de corrosion, et parfois en présence simultanée des impuretés l'agressivité du milieu phosphorique augmente par l'effet de synergie.

Les effets négatifs sur la résistance à la corrosion peuvent aussi être observés en présence des fluorures à des quantités élevées dans l'acide phosphorique et surtout s'ils sont associés à une augmentation de la température. Les mauvaises conditions sont toutefois celles dans lesquelles des effets synergiques entre les chlorures et les fluorures sont associés à d'autres impuretés.

En général, la plupart des aciers inoxydables présentent des performances médiocres dans les solutions aqueuses d'acides halogénohydriques, car ils sont incapables de maintenir des films d'oxyde de chrome passifs sur toute la surface, ce qui entraîne une corrosion active [73], [74]. Dans le cas des aciers inoxydables austénitiques dans un liquide fluorhydrique, ils ont une bonne résistance à la corrosion jusqu'à une température de 100°C. Une fois cette température dépassée, les taux de corrosion augmentent à des niveaux indésirables [74].

L'acier inoxydable UNS N08904 (904L) est un acier inoxydable austénitique destiné aux unités industrielles de la production d'acide phosphorique, offrant une résistance de haute qualité aux attaques, en particulier à la corrosion par piqûres dans des conditions de corrosion extrêmes [5], [75]. Toutefois, il présente une résistance partielle à la corrosion en présence d'ions halogénures libres [9]–[11], [36], lors de son iso-corrosion à une température de 80 ° C et à 2% d'acide fluorhydrique [74]. Il est connu, dans la littérature, que le fluorure présente des effets nocifs sur cet alliage dans certaines conditions favorables.

En revanche, il existe peu de données publiées sur le comportement de cet alliage dans des conditions d'iso-corrosion et sur l'influence de l'ion fluorure sur sa détérioration dans l'industrie phosphorique.

I.7. Conclusion

Cette thèse a pour objectifs l'étude du phénomène de corrosion des alliages inoxydables en milieu acide phosphorique, notamment, en présence des ions fluorures, afin d'élucider leurs mécanismes d'action et de minimiser l'impact économique et environnemental de corrosion.

Pour cela une étude bibliographique a été faite sur l'importance de l'industrie de l'acide phosphorique, sa production et ses propriétés chimiques. Les propriétés chimiques des ions fluorures, et le comportement à la corrosion de la fonte au chrome et de l'acier inoxydable austénitique 904L dans ce milieu ont été présentés. Enfin, nous avons rappelé les différents aspects de la corrosion et en particulier les théories des films de passivité et de leurs ruptures.

Il s'est avéré que ces alliages rencontrent des problèmes de corrosion sévères, mais l'explication de ces dégâts n'est pas encore élucidée en présence des ions fluorures. Ces données bibliographiques seront exploitées et confrontées aux résultats expérimentaux obtenus lors de ce travail, afin d'interpréter le rôle agressif des fluorures dans les processus de corrosion de l'alliage 904L et la fonte au chrome dans l'acide phosphorique contaminé et ceci jusqu'à 80°C.

CHAPITRE II

MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

L'objectif de ce chapitre est de présenter les matériaux utilisés et de décrire les conditions expérimentales, les méthodes électrochimiques ainsi que les techniques d'analyses de surface utilisées tout au long de cette étude.

II.1. Matériaux et milieux électrolytiques

Les nuances d'alliages de l'acier étudié dans ce travail sont la fonte blanche à haute teneur en chrome, et l'acier inoxydable austénitique UNS N08904 (904L). Leurs compositions chimiques sont indiquées dans le Tableau II. 1. Les échantillons ont été mis en forme de manière cylindrique. La surface exposée à la solution est de 0,6 cm².

Avant chaque test, la surface de l'électrode de travail était abrasée avec une série de papiers SiC de granulométrie décroissante, suivie d'un nettoyage à l'eau distillée et à l'acétone. Les échantillons ont été testés dans une solution contenant 40% en acide phosphorique, polluée par 4% H₂SO₄, 0,42% KCl et avec des concentrations variées en acide fluorhydrique (0.5%, 1% et 2%).

Tableau II. 1 Composition massique des alliages étudiés.

Eléments%	C	Ni	Cr	Fe	Mo	Cu	Mn	Si	Autres
904L (UB6)	0,0013	25,09	20,77	43,97	4,39	1,5	1,84	1,45	0,98
Fonte au chrome	3,30	0,21	32,47	62,29	0,42	0,17	1,06	-	0,08

II.2. Méthodes d'études électrochimiques

La corrosion des métaux et des alliages est un système électrochimique complexe. Différents mécanismes ont lieu à l'interface métal solution. Plusieurs paramètres décrivent l'état thermodynamique et cinétique. Les méthodes électrochimiques sont utilisées pour décrypter ce système et le résoudre. Généralement il ya deux méthodes : stationnaire et transitoire.

II.2.1.Méthode stationnaire : courbes de polarisation

L'étude des courbes de polarisations à l'interface métal/solution donne des informations sur les paramètres thermodynamiques et cinétiques. C'est un moyen très puissant pour appréhender les mécanismes réactionnels. La méthode est appliquée dans des conditions proches de l'état d'équilibre, et les paramètres utilisés dépendent du système étudié.

Afin de tracer ces courbes, nous appliquons, à l'aide d'un potentiostat, un balayage de potentiel entre l'électrode de travail et une électrode de référence, dans un intervalle de valeurs d'intérêt. Ensuite, nous mesurons la densité de courant qui s'établit entre l'électrode de travail et une contre-électrode en fonction du potentiel appliqué (Figure II. 1)

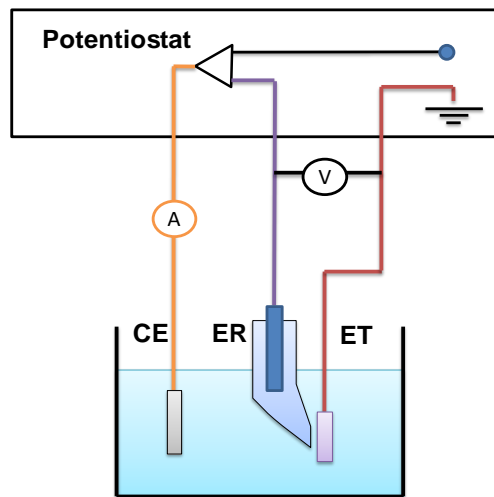
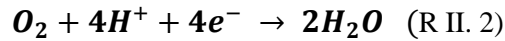
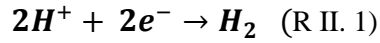


Figure II. 1. Principe du montage électrochimique. ET: électrode de travail, ER: électrode de référence(ECS), CE: contre électrode(Pt).

Ces courbes permettent de déterminer les paramètres électrochimiques décrivant un système électrochimique métal/solution (Figure II. 2), tels que le potentiel de corrosion (E_{corr}), la densité de courant de corrosion (i_{corr}), la résistance de polarisation (R_p), la densité de courant critique (i_{crit}), la densité de courant de passivité (i_p), et les potentiels de passivation (E_{crit}), de piqûration (E_{pic}), et de transpassivité (E_p).

Expérimentalement, nous traçons une présentation semi-logarithmique de la densité de courant en fonction du potentiel appliqué. Chaque variation, dans les courbes, correspond aux réactions électrochimiques individuelles. Les réactions d'activation obéissent à une relation linéaire entre le potentiel et le logarithme de la densité du courant. Nous trouvons, par exemple, dans un environnement acide aéré, où les protons sont excessifs, les réactions cathodiques qui peuvent se produire sont :



La réaction anodique qui peut se produire à la surface est:

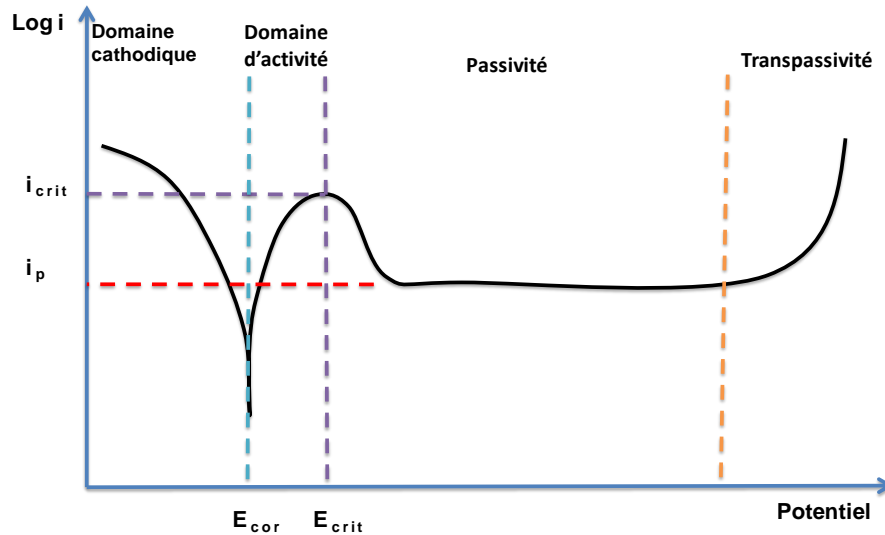
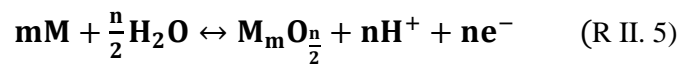
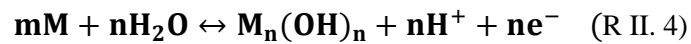
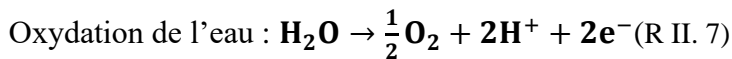
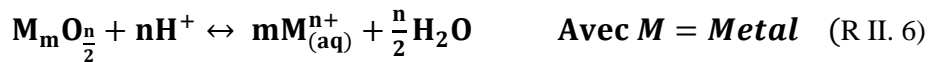


Figure II. 2. Allure de la courbe de polarisation d'un acier inoxydable.

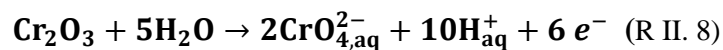
La région qui décrit la relation indépendante entre le potentiel et Log i montre les réactions de passivation (R II.4 et II.5)[76].



La réaction de dissolution du film passif (R II.6), et ceux de l'oxydation de l'eau et la dissolution du film passif qui peuvent se produire dans le domaine de transpassivité (R II.7 et R II.8) [77]–[80] :



Dissolution transpassive du chrome[81] :



En générale, l'interprétation des courbes de polarisation dépend de la cinétique régissant le processus électrochimique. Les trois principaux types de cinétique sont :

- ✓ Cinétique d'activation pure.
- ✓ Cinétique de diffusion pure.
- ✓ Cinétique mixte (activation+diffusion).

II.2.2.Spectroscopie d'impédance électrochimique

La Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est une méthode électrochimique transitoire largement utilisée dans l'étude de la corrosion des alliages. Elle consiste à décrire les systèmes électrochimiques en mesurant la variation de l'impédance en fonction de la fréquence. Une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel alternatif est appliquée pour mesurer la réponse du courant à chaque fréquence. L'impédance est ensuite calculée en divisant le potentiel par le courant en utilisant une arithmétique complexe afin de maintenir les informations de phase (Equations II.1 - II.4).

$$\mathbf{Z} = \frac{V_0}{I_0} e^{j\varphi} = \frac{V_0}{I_0} (\cos \varphi + j \sin \varphi) \quad (\text{E II. 1})$$

$$\mathbf{V} = \mathbf{V}_0 \sin(\omega t + \varphi_v) \quad (\text{E II. 2})$$

$$\mathbf{I} = \mathbf{I}_0 \sin(\omega t + \varphi_i) \quad (\text{E II. 3})$$

$$|\mathbf{Z}| = \frac{V_0}{I_0}; \quad \arg(\mathbf{Z}) = \varphi_v - \varphi_i = \varphi \quad (\text{E II. 4})$$

Z: impédance du composant électrique.

V:tension électrique sinusoïdale.

I : courant électrique sinusoïdal.

φ : phase.

ω : pulsation du signal $\omega=2\pi f$.

Pour un système non idéal, l'élément à phase constante (CPE) est appliqué et son impédance est donnée comme suit [82], [83]:

$$Z_{CPE} = \frac{(j\omega)^{-\alpha}}{Q} \quad (\text{E II. 5})$$

Où Q est la constante CPE, ω la fréquence angulaire (rad/s), $j^2=-1$ le nombre imaginaire, et α est définie comme une puissance CPE, la valeur de ce dernier est comprise entre -1 et 1. Pour $\alpha = 1$, CPE décrit un condensateur idéal. Pour $\alpha = 0$, le CPE est une résistance idéale. Si $\alpha = 0,5$, le CPE représente une impédance de Warburg (diffusion).

Nous distinguons deux manières de présenter les résultats, la présentation de Nyquist qui consiste à tracer la partie imaginaire de l'impédance ($-Z_{im}$) en fonction de la partie réelle (Z_r) (figure II.2). A partir de l'allure de la courbe nous pouvons distinguer différentes étapes élémentaires du processus de corrosion, ainsi que le degré de destruction d'un matériau métallique vis-à-vis de son environnement.

D'un autre côté, le tracé de Bode présente les variations de l'impédance (Z) et la phase (φ) par rapport à la fréquence (Figure II. 3). Chaque partie du tracé présente un composant électrique qui décrit un processus électrochimique.

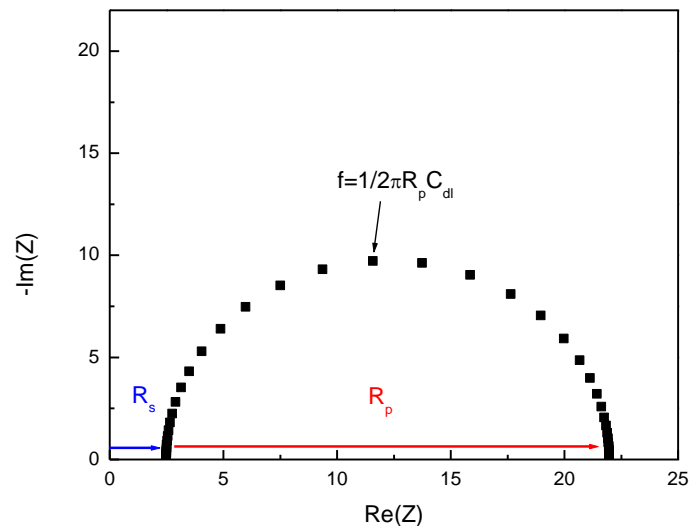


Figure II. 3. Exemple de présentation de Nyquist, où R_s , R_p et C_{dl} représentent respectivement la résistance de la solution, la résistance de polarisation et la capacité de la double couche de l'interface métal-solution.

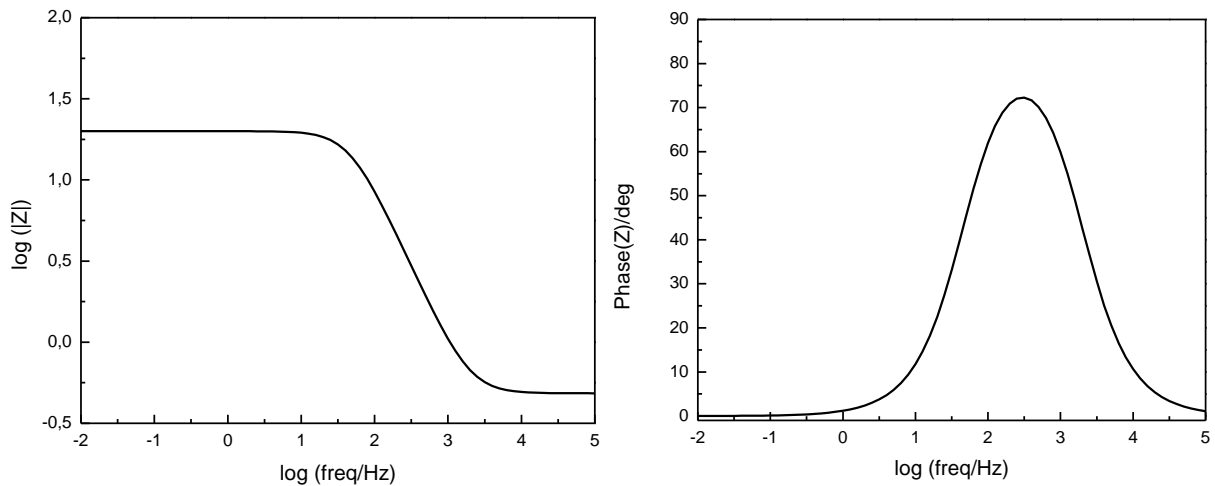


Figure II. 4. Exemple de tracé de Bode pour le circuit équivalent de Randles.

Les Figure II. 3 et Figure II. 4 présentent respectivement les courbes de Nyquist et de Bode du processus de transfert de charge. Le circuit équivalent de Randles (Figure II. 5) est utilisé pour modéliser ce processus. R_s caractérise la résistance de l'électrolyte, R_p représente l'impédance de polarisation, et la capacité de double couche de l'interface métal-solution C_{dl} .

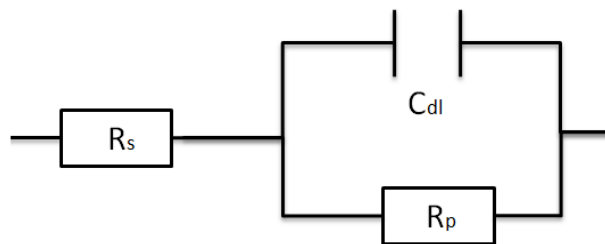


Figure II. 5. Circuit équivalent de Randles, où R_s , R_p et C_{dl} représentent respectivement la résistance de la solution, la résistance de polarisation et la capacité de la double couche de l'interface métal-solution.

L'approche de base pour modéliser les essais de SIE par des éléments de circuit équivalents électriques consiste à ajuster les paramètres du modèle en fonction des données mesurées des éléments d'interface électrochimiques. Pratiquement, il existe un nombre infini de circuits pouvant produire le comportement observé. Pour obtenir une interprétation précise d'un système électrochimique et pour modéliser celui-ci par le système physique réel, il est important d'utiliser une connaissance préalable du comportement prévisible.

La relation entre le mécanisme électrochimique et le modèle électrique est proposée pour modéliser les processus de corrosion qui peuvent intervenir à l'interface métal/solution, par exemple, le transfert de charges, la diffusion et l'adsorption (Figure II. 6 et Figure II. 7).

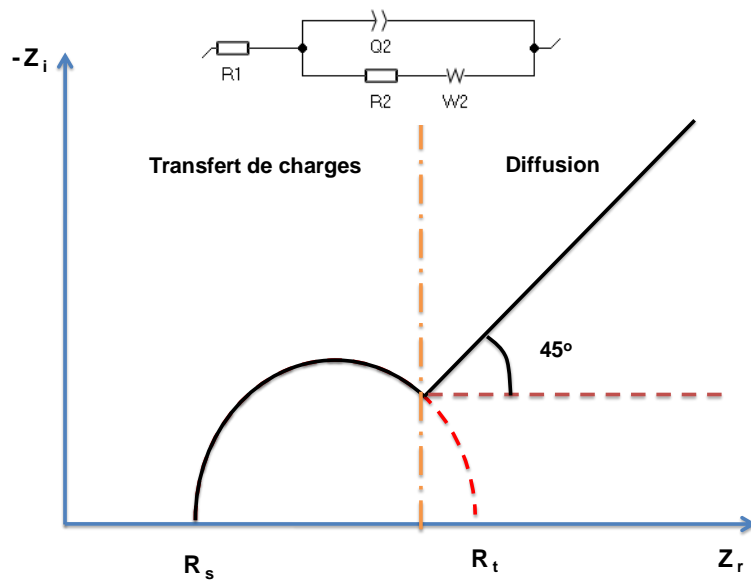


Figure II. 6. Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges et diffusion par diagramme d'impédance et circuit équivalent correspondant.

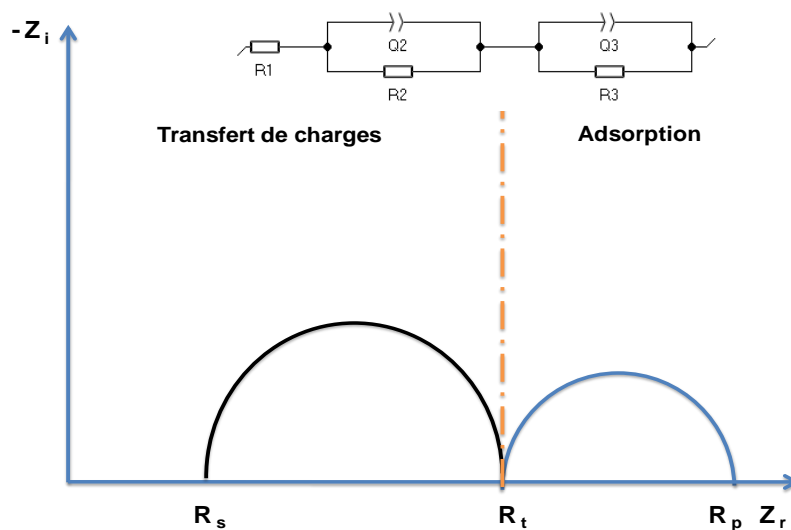
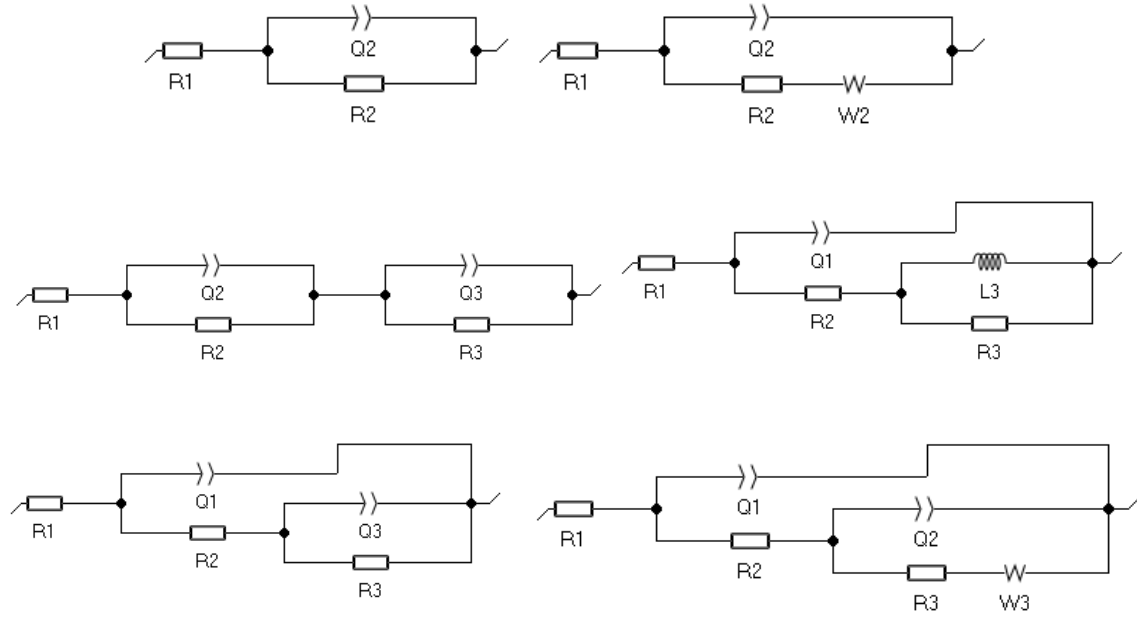


Figure II. 7. Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges et adsorption par diagramme d'impédance et circuit équivalent correspondant.

Pour la corrosion des alliages de fer dans des milieux acides, il existe plusieurs circuits équivalents électriques, simples ou complexes (Figure II. 8), qui peuvent modéliser les processus de corrosion en fonction des conditions expérimentales.



R : résistance / L : inducteur / Q : élément de phase constante (CPE) / W : élément de Warburg simulant la diffusion semi-infinie.

Figure II. 8. Circuits équivalents électriques qui peuvent modéliser les processus de corrosion[84].

II.2.3. Analyse de Mott-Schottky

Afin d'analyser le comportement semi-conducteur du film passif, en distinguant le rôle des différents mécanismes, et de trouver les relations entre les propriétés semi-conductrices et la résistance à la corrosion d'un film passif, les courbes de capacité en fonction du potentiel d'électrode reflétant la répartition de la charge dans le film passif sont analysées selon la théorie de Mott – Schottky, sous forme d'équations suivantes :

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_D} \left(E - E_{FB} - \frac{kT}{e} \right) \quad (\text{E II. 6})$$

$$\frac{1}{C^2} = -\frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_A} \left(E - E_{FB} - \frac{kT}{e} \right) \quad (\text{E II. 7})$$

Où ϵ et ϵ_0 sont, respectivement, la permittivité électrique d'un milieu et celle la permittivité diélectrique du vide, e est la valeur absolue de la charge d'électron ($1,6029 \cdot 10^{-19}$ C), k est la constante de Boltzmann ($1,389 \cdot 10^{-23}$ J/K), T est la température absolue. E_{FB} est le potentiel de bande plate qui peut être obtenu par extrapolation de la courbe linéaire du graphe $1/C^2$ sur l'axe de potentiel. Enfin, N_D et N_A sont les densités donneur et accepteur qui peuvent être déterminées à partir de la pente du potentiel expérimental $1/C^2$ par rapport au potentiel appliqué (Figure II. 9).

En outre, pour un semi-conducteur de type p, la variation de C^{-2} par rapport à E doit être linéaire de pente négative inversement proportionnelle à la densité de l'accepteur. D'autre part, un semi-conducteur de type n produit une pente positive inversement proportionnelle à la densité du donneur [85].

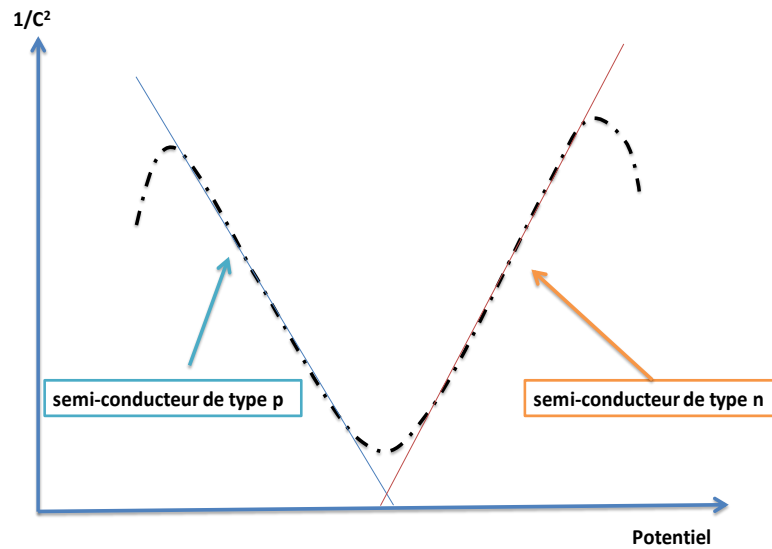


Figure II. 9. Courbe de Mott-Schottky.

La capacité existant entre la surface du matériau et la solution est décrite par différents auteurs, le plus traité est la disposition de trois capacités en série : la capacité à l'état de surface, la capacité de charge d'espace et la capacité de Helmholtz. En supposant que la capacité de l'état de surface et la capacité d'Helmholtz soient toutes les deux supérieures à la capacité de charge d'espace, elles peuvent être ignorées et considèrent la capacité mesurée du film passif comme étant la capacité de charge d'espace.

Dans la pratique, la capacité du film passif (C_f) est obtenue à partir de $C = 1/Z_{im}$, où ω est la fréquence angulaire et Z_{im} est la partie imaginaire de l'impédance. Par conséquent, les points de données dans les tracés $1/C_f^2$ par rapport à E peuvent expliquer le comportement semi-conducteur du film passif.

II.2.4. Conditions expérimentales

Les expériences électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un potentiomètre VoltaLab PGZ 301 lié à une cellule à trois électrodes (Figure II. 10). L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé (ECS), l'électrode auxiliaire est une plaque de platine et l'électrode de travail.

Le traitement des résultats a été examiné à l'aide d'un ordinateur et deux logiciels : VoltaMaster 4 et Ec-Lab. Avant chaque mesure, l'électrode de travail était initialement polarisée à $-0,6$ V/ECS pendant 60 s pour éliminer le film passif formé dans l'air [86]. Les courbes de polarisation potentiodynamique ont été effectuées après un temps d'immersion à la vitesse de balayage de 1 mV.s^{-1} .

Les expériences de spectroscopie d'impédance (EIS) ont été réalisées en utilisant une perturbation racine-moyenne-carrée de 10 mV de fréquence variable de 100 kHz à 10 mHz. L'analyse Mott – Schottky a été lancée de $0,8$ V/ECS à $-0,6$ V/ECS avec une vitesse de balayage de 25 mV.s^{-1} et à une fréquence constante de 5 kHz [87].

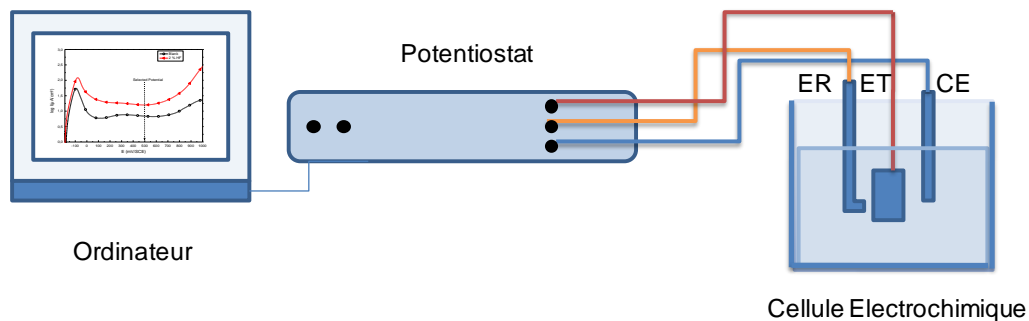


Figure II. 10. Dispositif utilisé pour les expériences électrochimiques, où ET: électrode de travail, ER: électrode de référence, et CE: contre électrode.

II.3. Méthodes d'analyse de surface et de caractérisation

II.3.1. Spectroscopie UV-Vis-NIR

Dans notre travail, le but de cette analyse est d'étudier l'effet des ions fluorures sur la résistance des alliages étudiés à la corrosion, en examinant leurs surfaces. L'absorption du rayonnement ultraviolet et visible par la surface peut donner des informations sur les propriétés optiques et électroniques des produits de corrosion.

La région (UV-VIS) couvre des longueurs d'onde d'environ 190 nm à 800 nm, alors que la région de l'infrarouge proche (NIR) du spectre électromagnétique utilise des longueurs d'onde comprises entre 800 et 2700 nm environ. Les transitions mesurées dans cette région sont généralement liées aux bandes de fréquences des harmoniques et des combinaisons de modes de vibration dans l'infrarouge moyen.

Les spectres de la réflectance et l'absorbance des échantillons ont été obtenus à température ambiante et à l'aide d'un spectrophotomètre UV–Vis-NIR (modèle Jasco V670) (Figure II. 11) équipé d'une sphère d'intégration de 150 mm (modèle ILN-925) (Figure II. 12)



Figure II. 11. Spectrophotomètre UV–Vis-NIR (modèle Jasco V670).

Le diamètre de 150 mm est conforme à de nombreuses normes internationales qui exigent une plus grande surface pour des mesures importantes. Il contient un support pour l'échantillon et un piège à lumière pour inclure ou exclure le composant spéculaire, et la dalle de référence spectralon[88].



Figure II. 12. Sphère d'intégration de 150 mm (modèle ILN-925).

Le spectrophotomètre a été enregistré de 190 nm à 2700 nm, avant et après un temps d'immersion des alliages étudiés dans les solutions testées, ensuite, ces spectres ont été ajustés en prenant en compte le lissage de Savitzky-Golay et la dérivée seconde pour améliorer le résultat des bandes, ainsi que pour supprimer la ligne de base [89].

II.3.2. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique analytique. Elle est largement utilisée pour l'analyse des métaux, des alliages, des teneurs en minéraux et des identifications de phase des produits de corrosion formés à la surface d'épaisseur appropriée.

Elle soutient le caractère cristallin et amorphe de la couche ; basé sur la diffraction du faisceau de rayons X incident à partir de divers plans de réseau cristallin, crée un diagramme de diffraction caractéristique de l'échantillon. Un élément clé de la diffraction est l'angle entre les rayons incident et diffracté.



Figure II. 13. Diffractomètre Shimadzu 6100.

L'analyse DRX a été effectuée directement sur la surface de l'alliage à température ambiante avec un diffractomètre Shimadzu 6100 (Figure II. 13) équipé d'une anticathode en cuivre ($\lambda_{CuK\alpha} = 1.541838 \text{ \AA}$), d'une fixation de film mince THA-1101 et d'un compteur monochromateur CM-4121. Les échantillons ont été balayés à une vitesse de $2^\circ / \text{min}$ entre 40 et 120° (2θ), à une tension de tube de 40 kV et un courant de 30 mA .

II.3.3. Microscopie électronique à balayage et spectroscopie à dispersion d'énergie

Le microscope électronique à balayage est généralement utilisé dans le domaine de la corrosion car la résolution de l'image est supérieure à celle d'un microscope optique, ce qui conduit à identifier clairement les formes de morphologies de surface. Le détecteur de spectroscopie à dispersion d'énergie (SDE) permet de connaître les compositions chimiques et leur pourcentage dans les alliages de fer analysés.

Dans l'étude de la dégradation des alliages de fer, cette technique permet la localisation et l'identification des impuretés des produits de corrosion, ce qui nous emmène à une meilleure compréhension des mécanismes de corrosion.

En outre, les signaux produits dans un système MEB/SDE incluent les électrons secondaires et rétrodiffusés sont utilisés dans la formation d'images pour une analyse morphologique de la surface, et les rayons X pour une identification et quantification de produits chimiques présents à des concentrations détectables dans l'échantillon testé.

La limite de détection dans la SDE dépend des conditions de la surface de l'échantillon. Plus la surface est lisse, plus la limite de détection est basse. SDE peut détecter des éléments majeurs et mineurs présentant des concentrations supérieures à 10% en masses (majeur) et des concentrations mineures (comprises entre 1 et 10% en masses). La limite de détection des matériaux en vrac est de 0,1% en masses; par conséquent, l'EDS ne peut détecter les oligo-éléments (concentrations inférieures à 0,01% en poids) [90]. La technique SDE est capable de produire des cartes de distribution des éléments chimiques.

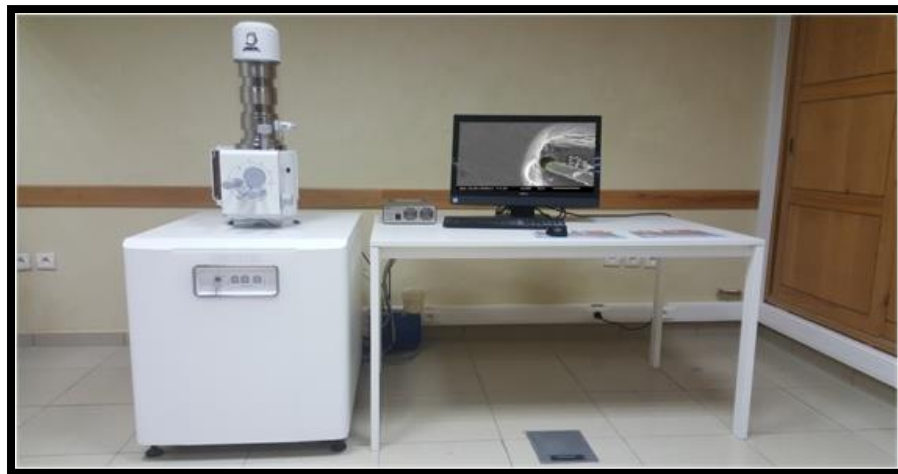


Figure II. 14 : Microscope électronique à balayage (MEB) JEOL JSM-IT 100.

Une analyse par microscopie électronique à balayage et par spectroscopie à dispersion d'énergie a été réalisée sur la surface des échantillons à une température ambiante. Le microscope électronique à balayage (MEB) JEOL JSM-IT 100 est équipé d'un EDX à une tension d'accélération de 20 kV (Figure II. 14).

II.4. Méthodes d'analyse de la solution

II.4.1. Spectroscopie UV-Vis

La spectroscopie Ultra-violet visible (UV-Vis) est l'une des méthodes les plus connues et les plus utilisées pour des analyses qualitatives et quantitatives en chimie. L'intérêt de cette technique est de déterminer la concentration des composés chimiques organiques et inorganiques qui s'absorbent dans ce domaine électromagnétique.

Le procédé de base comprend une source de rayonnement, un dispositif de sélection de la longueur d'onde, un compartiment d'échantillon, un détecteur et un dispositif de sortie [91].

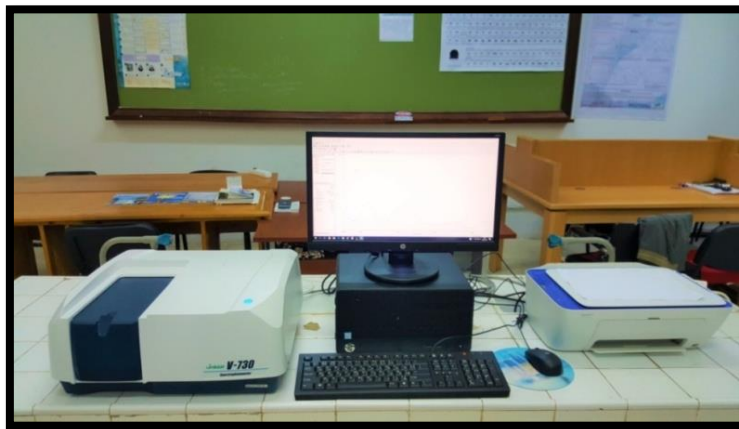


Figure II. 15. Spectrophotomètre UV-Vis (modèle Jasco V-730).

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'analyse des ions de métaux de transition et leurs complexes qui sont généralement colorés et présentent une tendance d'absorption en raison des transitions électroniques impliquant les orbitales 3d et 4d [91]. Cette technique nous permet d'identifier, dans la solution, la présence des éléments chimiques qui constituent l'alliage de fer, afin de d'évaluer le degré de corrosion.

Les spectres d'absorbance des échantillons ont été obtenus à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis (modèle Jasco V-730) (Figure II. 15).

II.4.2. Spectrométrie d'émission atomique à Plasma à couplage inductif

La spectrométrie d'émission atomique - plasma à couplage inductif (AES-ICP) est un instrument d'analyse puissant et populaire destiné pour déterminer des oligo-éléments dans de nombreux types d'échantillons. Cette technique se base sur l'émission spontanée de photons d'atomes et d'ions excités dans une décharge radiofréquence (RF).

Ces photons ont des énergies caractéristiques déterminées par la structure de niveau d'énergie quantifiée pour chaque type d'atome ou d'ion. Ainsi, la longueur d'onde des photons peut être utilisée pour identifier les éléments dont ils sont issus. Le nombre total de photons est directement proportionnel à la concentration de l'élément d'origine dans l'échantillon[92].

Les échantillons liquides de nos expériences sont analysés par la Spectrométrie d'Emission Atomique ICP Ultima2 Jobin Yvon (Figure II. 16) de caractéristiques suivantes :

- ✓ Spectromètre séquentiel couvrant une gamme spectrale de 120 à 800 nm.
- ✓ Résolution meilleure : 5 pm de 120 à 320 nm, et de 10 pm de 320 à 800 nm.
- ✓ Analyse quantitative pour 40 éléments.
- ✓ Analyse semi quantitative.
- ✓ Système d'introduction d'échantillon.
- ✓ Minéraliseur.
- ✓ Nébuliseur Ultrasonique.
- ✓ Générateur d'hydrures.
- ✓ Système de gainage pour l'analyse des solutions chargées et les alcalins.
- ✓ Kit UV lointain pour l'analyse des halogènes.
- ✓ Kits d'introduction adaptés à diverses matrices (organique, saline, avec HF).
- ✓ Détermination simultanée des traces et de majeurs.

Les résultats de cette technique nous permettent d'identifier la concentration massique des ions de métaux, qui sont présents dans la solution à cause de la corrosion de nos alliages. Ces analyses ont été réalisées par la division UATRS du CNRST.



Figure II. 16. Spectrométrie d'Emission Atomique ICP Ultima2 Jobin Yvon (UATRS-CNRST).

CHAPITRE III

EFFET DES FLUORURES SUR LA CORROSION DE LA FONTE AU CHROME ET DE L'ALLIAGE 904L EN MILIEUX PHOSPHORIQUES

III.1. Effet des fluorures sur la corrosion de la fonte au chrome

La corrosion de la fonte au chrome (FC) dans un environnement agressif dépend de nombreux paramètres, tels que la température, la concentration et les processus industriels. En outre, des matériaux à base de fonte à haute teneur en chrome sont utilisés dans diverses usines, à savoir, les industries de traitement des minéraux, pour la fabrication de pièces d'équipement, de blocs-cylindres de moteurs, de tuyaux, de radiateurs à vapeur et de nombreuses autres structures [33].

Dans le procédé de fabrication de l'acide phosphorique humide, cet alliage est utilisé dans des conditions sévères d'abrasion et de corrosion [8]. Par ailleurs, cette industrie mérite une attention particulière, car elle constitue une source potentielle d'acide phosphorique et de composés du fluor. La présence des impuretés chimiques et en particulier les composés fluorés (ions F⁻ libre, HF,...) engendrent de graves problèmes environnementaux et provoquent de sérieux endommagements des matériaux [9], [93].

Ainsi, dans cette partie, nous nous sommes intéressés, d'une part à l'étude de l'effet de la concentration des ions fluorures sur la corrosion de la fonte au chrome en milieu acide phosphorique pollué, et d'autre part au comportement du matériau à la température de 80 °C en présence de 2% HF, qui caractérise les conditions de fonctionnement des installations de production de l'acide phosphorique. Cette étude est réalisée moyennant des techniques électrochimiques et des techniques d'analyses de surface et de solution.

III.1.1. Effet de la concentration

III.1.1.1. Polarisation potentiodynamique

Les courbes de polarisation anodiques de la FC dans une solution d'acide phosphorique polluée et en présence des différents pourcentages d'ions fluorure sont illustrées sur la Figure III. 1. Cette dernière montre la présence d'une allure nette et étroite au potentiel d'activation, qui est liée à la microstructure de la FC [30]. Les valeurs des paramètres électrochimiques : le potentiel de corrosion (E_{cor}), la résistance de polarisation (R_p), la densité de courant critique (i_{crit}), la densité de courant passive (i_p), sont regroupées dans le Tableau III. 1.

Généralement, à l'état passif, la densité de courant de passivité est inférieure à la densité de courant de corrosion, ce qui signifie que le matériau peut se passiver plus facilement et que sa vitesse de dissolution est faible. Ce phénomène peut être dû à la composition chimique de l'alliage, à savoir le chrome qui favorise la passivation et surmonte l'effet d'épuisement qui se

produit à la surface de la FC [67]. Indépendamment de l'addition des fluorures, il est essentiel de noter que la valeur de E_{corr} reste presque constante, suggérant ainsi que ces ions agissent sur les processus cathodiques et anodiques de corrosion, avec une légère modification du niveau d'énergie requis pour le processus de transfert de charge [81].

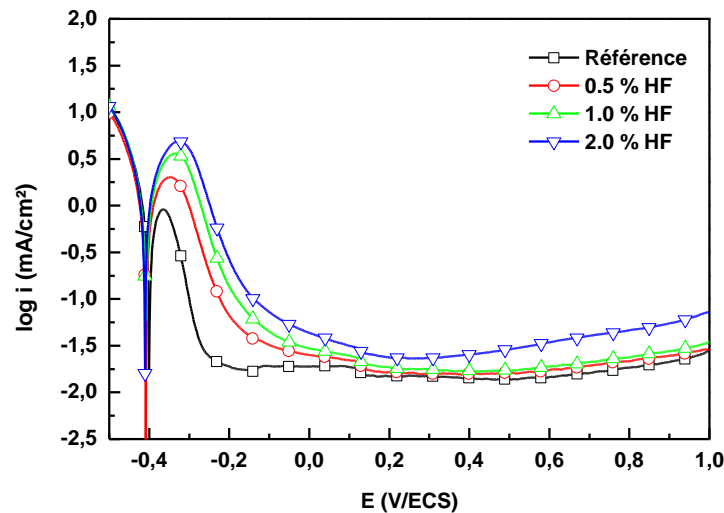


Figure III. 1. Courbes de polarisation potentiodynamique de la FC dans une solution d'acide phosphorique pollué à différents pourcentages en HF.

Tableau III. 1. Paramètres électrochimiques de la FC dans une solution d'acide phosphorique pollué, à différents % en HF.

% HF	E_{corr} (mV/ECS)	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	I_{crit} (mA/cm ²)	$I_p(0, 3V/ECS)$ ($\mu\text{A/cm}^2$)	$I_p(0, 8V/ECS)$ ($\mu\text{A/cm}^2$)
00	-400	20,5	0,9	15 ,0	18,5
0,5	-408	17,1	2,0	15,9	21,6
1,0	-408	12,9	3,7	17,7	23,8
2,0	-411	11,9	5,0	23,3	46,3

Nous notons aussi que la résistance de polarisation diminue dans ces conditions. Par contre, la densité de courant critique augmente d'un facteur de 5 pour une addition de 2% en HF indiquant que la passivation devient très difficile en présence des fluorures. Les résultats montrent aussi qu'en présence des fluorures, la densité de courant critique et celle de passivité augmentent, cela signifie que le film passif formé nécessite plus d'énergie et qu'il est moins stable dans cet environnement. Donc, les fluorures impactent les processus de passivation et de passivité selon des réactions anodiques plus complexes.

III.1.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La Figure III. 2 montre les résultats expérimentaux de la SIE de la fonte au chrome (FC) dans l'acide phosphorique pollué, en absence et en présence des ions fluorures. Le tracé d'impédance dans le plan complexe obtenu en absence des fluorures exhibe la présence de deux boucles capacitives. Par contre, après l'ajout des fluorures, les spectres d'impédances affichent une seule boucle capacitive à hautes fréquences, et un comportement inductif à basses fréquences.

Généralement, l'interprétation de ces courbes nécessite une connaissance des processus faradiques et non faradiques qui interviennent lorsque nous plongeons l'électrode dans la solution. Les processus non faradiques représentent les processus qui sont indépendants de ce qui se déroule à l'interface, comme la résistance de la solution (R_s). En revanche, dans les processus faradiques, nous trouvons la capacité de double couche et le transfert de charge qui se manifestent sous forme d'une boucle capacitive à hautes fréquences [94], et la relaxation des espèces intermédiaires adsorbées à la surface sous forme d'une boucle capacitive ou inductive à basses fréquences [95]

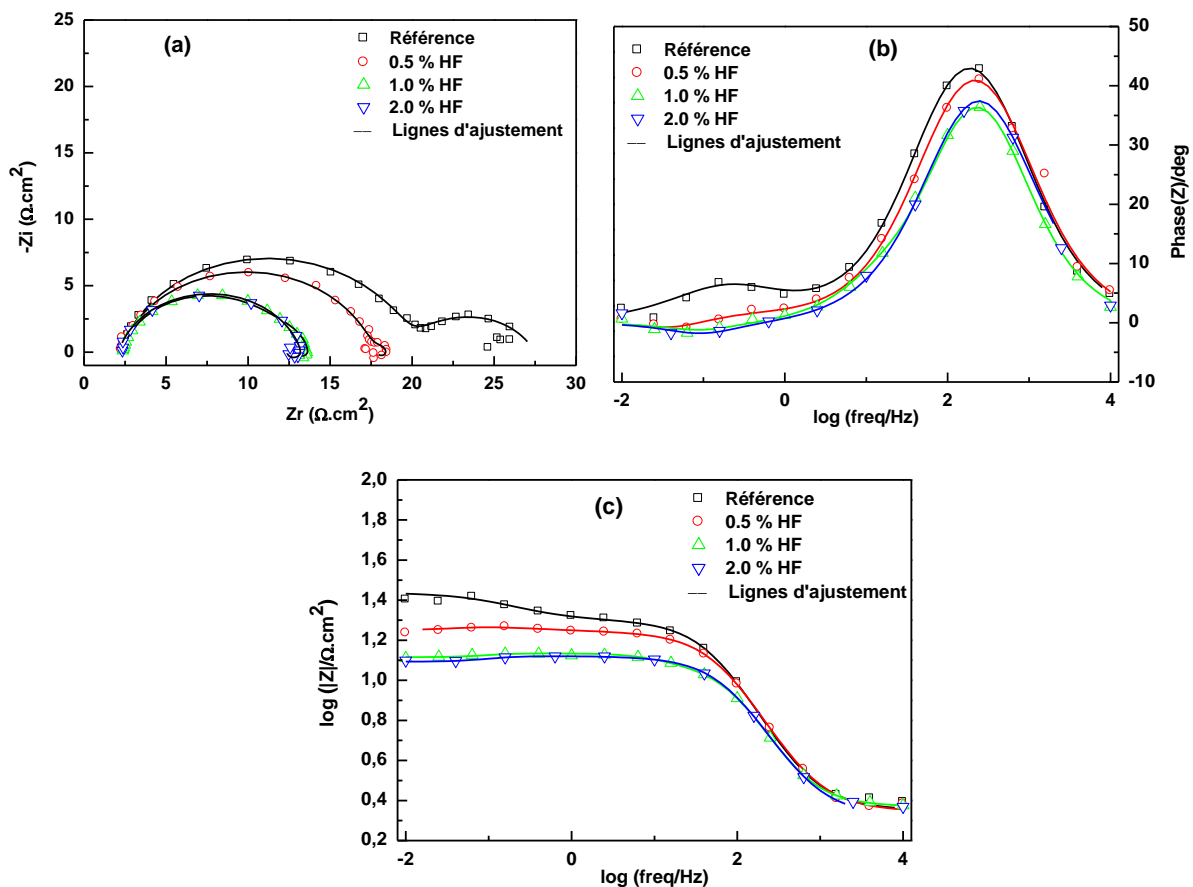


Figure III. 2. (a) Diagrammes de Nyquist ; (b) et (c) Représentations de Bode, de la FC dans une solution polluée de H_3PO_4 contenant différents pourcentages en HF.

Dans le diagramme de Nyquist, nous avons observé que les courbes sont décalées par rapport au demi-cercle idéal. Cela peut être attribué à la dispersion de la capacité de double couche par la rugosité de la surface ou à l'effet d'adsorption des anions [96]–[98]. Pour cela, la fonction d'impédance est présentée comme suit :

$$Z_{QPE}(\omega) = \frac{(j\omega)^{-\alpha}}{Y_0} \quad (\text{E III. 1})$$

Où Y_0 et α sont, respectivement, l'admittance et l'indice de dispersion, ceci définit la surface et l'hétérogénéité de la répartition de la charge lors des mesures SIE[99].

Afin de modéliser la surface de l'alliage, les circuits électriques équivalents sont utilisés pour interpréter les courbes d'impédances (Figure III.3). Les circuits se composent de R_s la résistance de la solution, R_1 la résistance de transfert de charge, C_1 se réfère à la capacité de double couche. La résistance R_2 et la capacité C_2 , l'inductance (L_3) et la résistance d'inductance R_3 sont liées à la relaxation des espèces intermédiaires adsorbées à la surface.

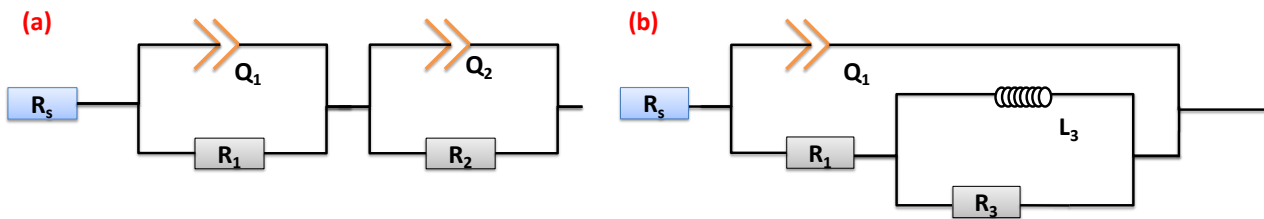


Figure III. 3.Circuits électriques équivalents proposés.

Le QPE utilisé dans les circuits électriques équivalents de Figure III.3 a été converti en une capacité pure (C) par l'équation suivante [100]:

$$C = \frac{(QR)^{1/\alpha}}{R} \quad (\text{E III. 2})$$

D'après l'ajustement des résultats expérimentaux de l'impédance, le système en absence des fluorures est modélisé par le circuit équivalent illustré sur la Figure III.3-a. Par ailleurs, pour un pourcentage supérieur à 0,5% en HF, le résultat expérimental est modélisé selon le circuit équivalent illustré sur la Figure III.3-b.

Les paramètres essentiels des éléments des circuits équivalents sont indiqués dans le Tableau III. 2. En présence des fluorures dans la solution, la capacité C_1 de double couche augmente avec l'augmentation du pourcentage des fluorures, ce qui signifie que ce dernier

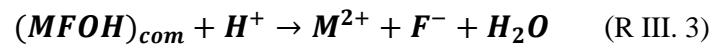
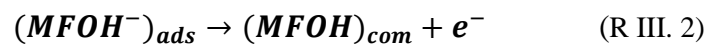
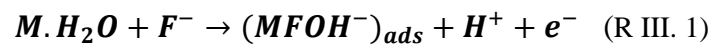
favorise le transport des ions à travers la double couche et réduit la résistance de transfert de charge.

Tableau III. 2. Paramètres d'impédance de la FC dans une solution polluée de H_3PO_4 , à différents % en HF.

% HF	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	α_1	R_1 ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_1 (F/cm^2) $\times 10^6$	α_2	R_2 ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_2 (F/cm^2) $\times 10^2$	L_3 ($H \text{ cm}^2$)	R_3 ($\Omega \text{ cm}^2$)
0,0	2,35	0,870	17,09	14,0	0,655	8,77	2,26	-	-
0,5	2,21	0,849	15,24	18,7	-	-	-	2,52	1,16
1,0	2,32	0,849	10,43	22,8	-	-	-	2,55	0,73
2,0	2,28	0,848	10,01	23,6	-	-	-	1,92	0,88

Par ailleurs, l'accumulation progressive d'ions de contamination à l'interface peut augmenter les défauts à la surface de la FC. En effet, les fluorures peuvent provoquer une dissolution sélective de certains constituants de la couche passive modifiant ainsi ces propriétés protectrices [101].

L'apparition d'un processus inductif montre que le mécanisme de corrosion de la surface de la FC est modifié en présence des ions fluorures, ceci peut être décrit selon les réactions suivantes [102] :



Où $(X)_{ads}$, $(X)_{com}$ représentent, respectivement, les espèces adsorbées, et complexées.

En outre, les ions fluorures ont une affinité pour les oxydes métalliques qui sont formés à la surface de l'alliage, ce qui favorise la corrosion du matériau. Pour cela, l'adsorption des ions fluorures peut affecter les propriétés électrochimiques de l'alliage.

III.1.1.3. Spectroscopie UV-Vis-NIR

La composition chimique de la surface du matériau après immersion dans les solutions d'acide phosphorique polluées en absence et en présence de 2 % HF est déterminée par des mesures UV-Vis-NIR. La Figure III.4 montre les spectres d'absorbance UV-Vis-NIR des échantillons obtenus après 1h d'immersion dans les solutions.

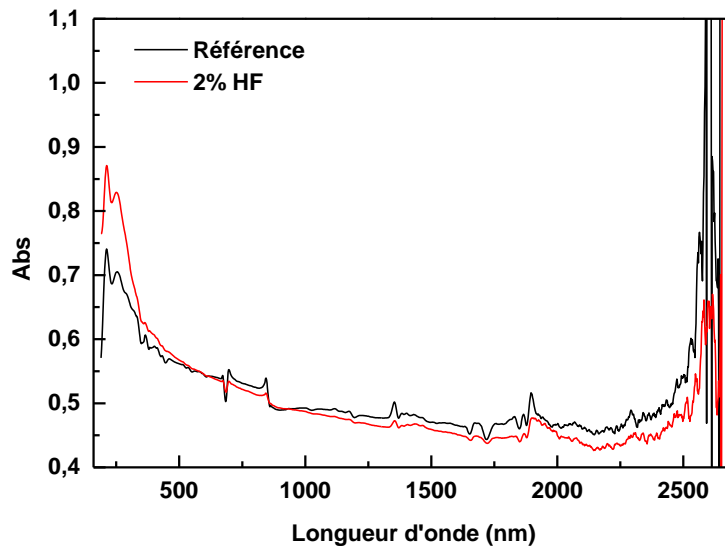


Figure III. 4. Spectres d'absorption UV-Vis-NIR de la FC dans une solution polluée de H_3PO_4 , sans et avec 2% en HF.

Suite à l'ajustement des courbes, la composition chimique de la surface de l'alliage peut être identifiée (Figure III.5). Nous observons des pics qui sont principalement liés aux composés des oxydes de fer et de chrome dans les deux situations [103-106].

Nous remarquons aussi que l'amplitude des pics décroît lorsque le matériau est immergé dans la solution en présence de 2% HF. Ces observations peuvent être expliquées par la diminution du pourcentage des éléments chimiques contenus dans les couches superficielles de l'alliage, suite au processus de dissolution.

La plupart des bandes supérieures à 1000 nm proviennent principalement du groupement hydroxyle des molécules d'eau ou des hydroxydes métalliques [107-110]. En outre, la disparition ou la diminution de l'amplitude de ces pics peut indiquer que les ions fluorures affectent la composition chimique des couches superficielles de l'alliage (Figure III.5-b,c).

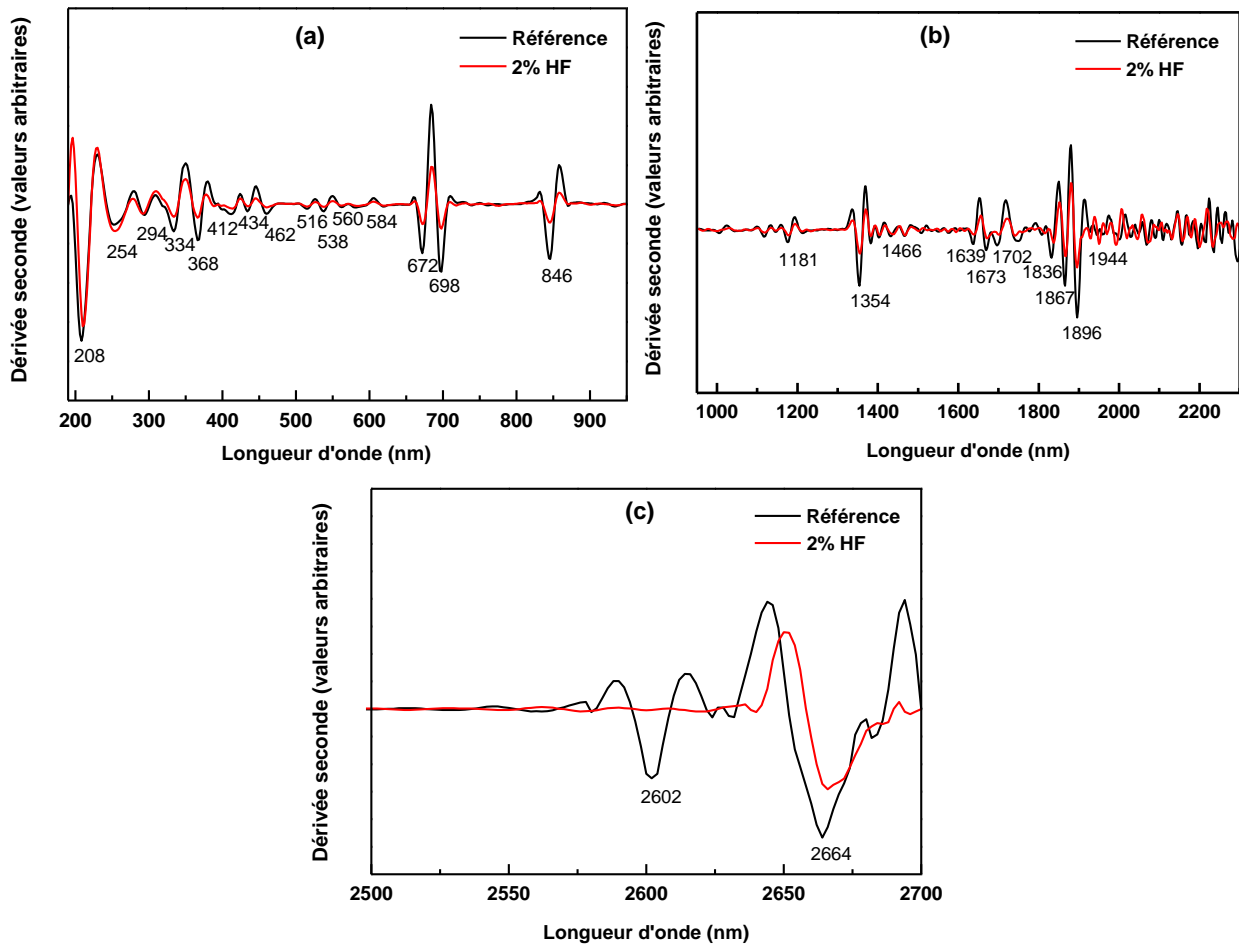


Figure III. 5. Spectres d'absorption en dérivée seconde de la FC dans une solution de H_3PO_4 , sans et avec 2% en HF.

Les spectres (Figure III.5) montrent qu'en présence des fluorures dans la solution d'acide phosphorique, l'amplitude des pics est réduite, ce qui signifie que les métaux se dissolvent dans cet environnement (formation des composés solubles), interdisant ainsi l'enrichissement de la surface de l'alliage par les oxydes (ou hydroxydes) de fer et de chrome. A partir des spectres illustrés sur la Figure III.6, nous remarquons que l'amplitude des complexes de fer atteint son maximum à 300 nm [111-112].

Par contre, celle des complexes de chrome atteint son maximum à 410 nm et 425 nm [113]. Ces résultats montrent que l'absorption des complexes ferreux est plus importante que celle des complexes de chrome. Cela peut être expliqué par la dissolution excessive du fer sous l'influence des fluorures.

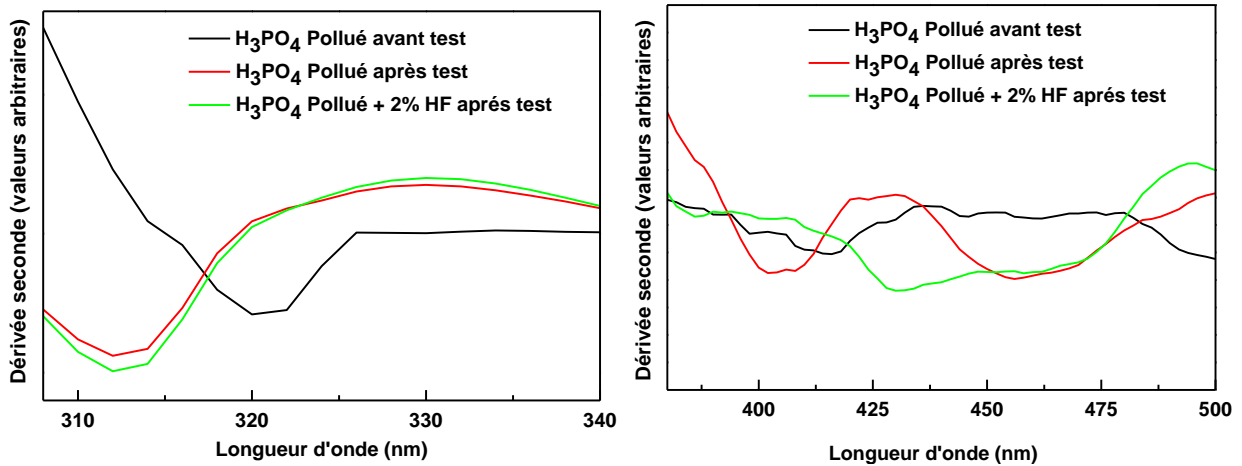


Figure III. 6. Dérivée seconde de spectres d'absorption d'une solution polluée de H_3PO_4 , sans et avec 2% en HF, avant et après l'immersion.

III.1.1.4. Microscopie électronique à balayage et spectroscopie à dispersion d'énergie

L'observation de la morphologie de surface de la FC avant et après l'attaque aux ions fluorures est réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage équipé d'un détecteur de rayons X à dispersion d'énergie (Figure III.7). Les images montrent que l'attaque de la surface de la FC est influencée par la présence d'ions fluorures, en particulier au niveau de la matrice qui est riche en fer (Figure III.8).

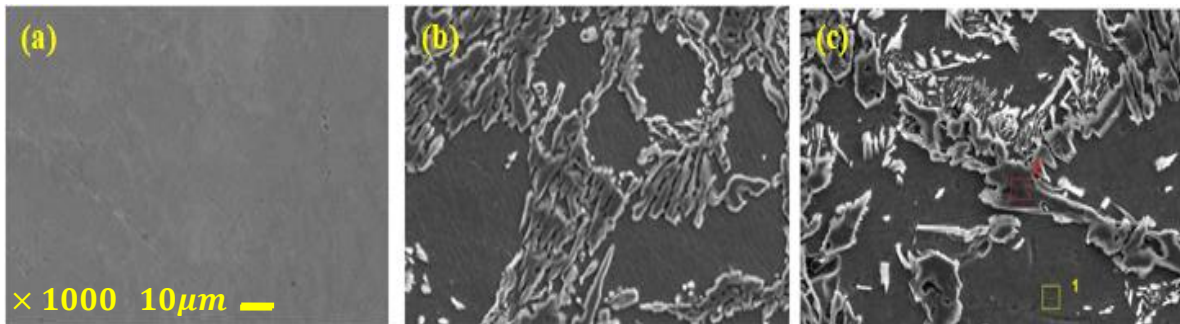


Figure III. 7. Micrographies de la surface de la FC, (a) avant essai, (b) après 1h d'immersion dans une solution de H_3PO_4 pollué sans HF, et (c) en présence de 2% en HF.

Les compositions chimiques de la zone 1 et 2 (Figure III.7-c), après immersion dans la solution de H_3PO_4 polluée en présence d'ions fluorures ont montré une différence entre les pourcentages massiques de fer et de chrome, et l'absence de trace de silicium dans la zone 2 (Figure III.8 et Tableau III. 3). En revanche, nous avons observé que la zone 1 est plus attaquée que la zone 2 (Figure III.7-c). Ceci peut être expliqué par l'attraction des ions fluorures vers le fer et le silicium par rapport aux autres éléments, et le pourcentage élevé du chrome dans

la zone 2. Par ailleurs, la résistance à la corrosion est aussi liée à la microstructure de la surface du matériau. L'analyse de la composition de la surface de l'alliage présentée dans le Tableau II. 1 montre qu'il y a un rapport Cr / C de 9,5% , ce qui indique que la zone 2 est une matrice de carbure eutectique (M_7C_3)[67]. Pour estimer la fraction volumique du carbure (% K) dans les FC, Maratray et Usseglio-Nanot ont proposé la formule empirique suivante[67]:

$$\% K = 12.33 * wt(C) + 0.55 * wt(Cr) - 15.2 \quad (E III. 2)$$

Où : % K, wt(C) et wt (Cr) représentent, respectivement, la fraction volumique du carbure, le pourcentage massique du carbone et de chrome. D'après cette expression, la fraction volumique du carbure de notre alliage est de 43%, et l'analyse SDE de la surface montre que le chrome est plus distribué dans la zone de carbure. Ces résultats peuvent expliquer la faible influence des ions sur la zone de carbure.

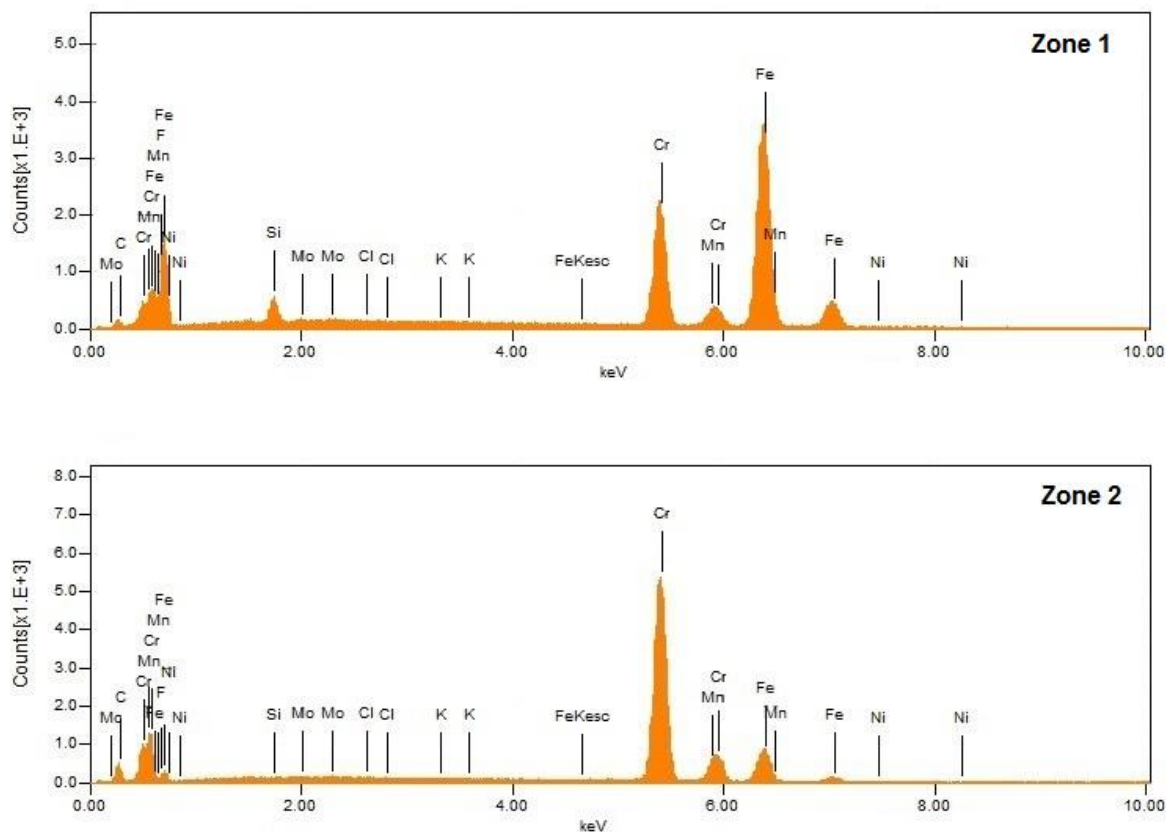


Figure III. 8. Analyses de SDE de la surface de la FC après un essai d'immersion dans une solution d'acide phosphorique en présence de 2% en HF.

En général, le fluorure réagit principalement avec les métaux à l'interface de l'alliage en remplaçant l'oxygène, en raison de sa grande électronégativité. En conséquence, de nombreux facteurs peuvent intervenir comme l'appauvrissement en chrome ou l'interaction micro-

galvanique pour provoquer une corrosion sélective de la zone 1 (Figure III.7-c), entraînant ainsi une diminution de la résistance à la corrosion de la FC.

Tableau III. 3. Analyses SDE (%en masse) de la surface de la FC après immersion dans une solution d'acide phosphorique en présence de 2% en HF.

%	C	F	Si	Cl	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
Zone1	2,24	1,92	2,19	0,01	26,56	1,96	64,65	0,05	0,42
Zone2	8,53	1,72	-	0,08	70,31	3,11	15,63	0,08	0,54

III.1.2. Effet d'un ajout de 2% en HF sur la corrosion de la fonte au chrome à 80 °C.

III.1.2.1. Polarisation potentiodynamique

La Figure III.9 illustre l'effet des ions fluorures à 2 % sur la courbe de polarisation potentiodynamique de la FC dans une solution d'acide phosphorique pollué à 80 ° C. Nous remarquons que l'allure des courbes de polarisation est influencée par la présence des fluorures. Nous observons aussi qu'en absence des fluorures, le domaine de passivité est large, généralement entre -0,25 et 1 V / ECS. On note l'apparition de trois potentiels de corrosion, indiquant un état métastable, ce qui peut être dû à l'effet de la température.

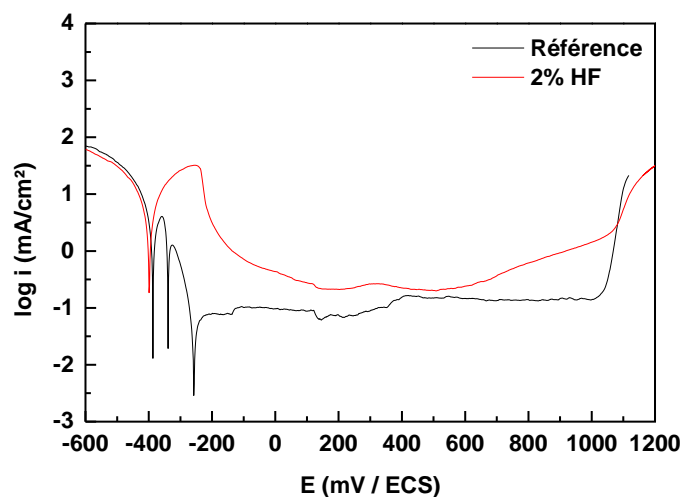


Figure III. 9. Courbes de polarisation de la FC dans une solution polluée de H_3PO_4 en absence et en présence de 2% en HF à 80 ° C.

Tableau III. 4. Paramètres électrochimiques de la FC dans une solution d'acide phosphorique pollué, en absence et en présence de 2% en HF à 80 ° C.

% HF	E_{corr} (mV/ECS)	i_{crit} (mA/cm ²)	i_p (200mV) (μA/cm ²)	(ΔE_p) (mV/ECS)
00	-386	3,5	75,8	1250
2.0	-400	30,2	208,9	400

A partir de la Figure III.9, nous constatons, qu'en présence des fluorures, il y a une modification de la branche anodique, avec augmentation de la densité de courant, ce qui indique que les fluorures favorisent la cinétique des réactions d'oxydation, essentiellement la réaction d'oxydation du fer. Nous remarquons ainsi, que le domaine passif est restreint (entre 0,1 et 0,5 V / ECS), suite d'une part à l'élargissement du pic d'activité et à l'apparition d'une rupture de passivité à un potentiel très inférieur à 1V/ECS.

Les valeurs des paramètres électrochimiques : le potentiel de corrosion (E_{cor}), la densité de courant critique (i_{crit}), la densité de courant passive (i_p), sont regroupées dans le tableau III.4. Nous notons qu'en présence des ions fluorures, la densité du courant critique s'est multipliée par 10 avec un élargissement du domaine d'activité, ce qui peut être expliqué par la dissolution active de l'alliage. Ainsi que, la densité de courant enregistrée dans le domaine passif à 200 mV/ECS augmente d'un facteur de 3. Cette énorme augmentation du courant de passivité, explique la drastique diminution du domaine de passivité (ΔE_p) (tableau III.4).

En outre, la présence des fluorures retarde la formation du film de passivité jusqu'à 0,1 V/ECS et entraîne une dissolution excessive de ce dernier à partir d'un potentiel proche de 0,5 V/ECS. Cette valeur est proche du potentiel d'oxydation de Cr^{3+} en Cr^{6+} , ce qui explique ce phénomène drastique[114]. Mais le potentiel de transpassivité est à peu près similaire à celui en absence des ions fluorures. Ceci suggère que la couche passive se décompose partiellement à partir de 0,5V/ECS avant la rupture complète du film à 1V/ECS. Cette décomposition partielle peut être produite via l'interaction des ions fluorures avec les métaux de l'alliage, qui catalysent la dissolution du fer et du chrome.

Nombreux travaux de recherche [9], [42], [115], ont étudié l'agression des ions comme les chlorures, les sulfures et les fluorures, selon différents mécanismes, que ce soit l'incorporation dans le film d'oxyde ou l'accumulation à l'interface du film passif-solution. Ces ions restent souvent adsorbés à la surface du film passif pour dissoudre ou complexer les cations

métalliques. En règle générale, l'interprétation de chaque mécanisme dépend de nombreux paramètres, tels que l'environnement de la solution, la nature du matériau, la température, etc.

III.1.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les diagrammes de Nyquist de la FC sont enregistrés après 30 min d'immersion dans la solution d'acide phosphorique pollué seule et avec 2% en HF à une température de 80°C (Figure III.10). Nous avons remarqué que les fluorures modifient l'allure de la courbe d'impédance de l'alliage.

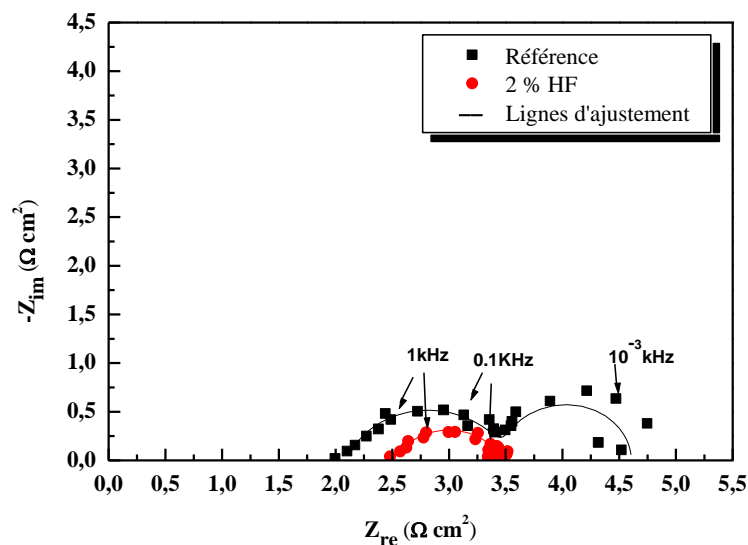


Figure III. 10. Diagrammes de Nyquist de la FC dans la solution d'acide phosphorique pollué sans et avec addition de 2% en HF à 80 ° C.

Les résultats du graphe correspondant à la solution d'acide phosphorique pollué (Figure III.10), montre l'existence de deux boucles capacitives. La première, à haute fréquence, liée au mécanisme de transfert de charge, et la deuxième, à basse fréquence, peut être attribuée à la relaxation des espèces intermédiaires sur la surface de l'alliage[101].

Par contre, en présence des ions fluorures, les résultats dévoilent la présence d'une seule boucle capacitive, correspondant au mécanisme de transfert de charge. Ce changement reflète que les ions fluorures changent le mécanisme d'interaction de la fonte au chrome avec son environnement, ce qui diminue sa résistance à la corrosion.

Les circuits électriques équivalents proposés sont illustrés sur la figure III.11 où R_1 représente la résistance de l'électrolyte, R_2 la résistance de transfert de charge et Q_2 l'élément à phase constante. Ce dernier est accordé à la capacité de la double couche. Q_3 et R_3 représentent, respectivement, l'élément à phase constante et la résistance d'adsorption.

Le QPE utilisé dans les circuits électriques équivalents de la Figure III.11 a été converti en une capacité pure (C) par l'équation suivante [100]:

$$C = \frac{(QR)^{1/\alpha}}{R} \quad (\text{E III. 3})$$

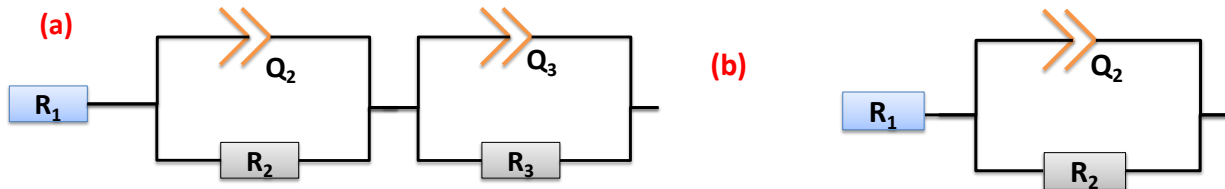


Figure III. 11. Circuits électriques équivalents proposés.

L'ajustement des résultats expérimentaux sont résumés dans le Tableau III.4. Nous avons remarqué l'enregistrement des valeurs très faibles de la résistance de transfert de charge dans les deux conditions, ce qui indique l'agressivité du milieu et de la température sur l'alliage. En présence des fluorures, nous avons constaté une diminution de la résistance de polarisation, ce qui témoigne d'une accélération du processus de la corrosion de l'alliage.

Tableau III. 5. Paramètres d'impédance de la FC dans une solution polluée de H_3PO_4 , sans et avec addition de 2% en HF à 80 ° C.

	R_1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	α_2	R_2 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$C_2(\times 10^6)$ (F/cm ²)	α_3	R_3 (Ω .cm ²)	$C_3(\times 10^3)$ (F/cm ²)	$R_p=R_2+R_3$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
Blanc	2,10	0,798	1,41	3,54	1	1,10	73,21	2,507
2% HF	2,52	0,735	0,96	26,0	-	-		0,95

III.1.2.3. Diffraction des rayons X (DRX)

Les diagrammes de diffraction des rayons X de l'alliage avant et après immersion dans les solutions sont présentés sur la Figure III.12. L'analyse de ces diagrammes montre que la microstructure est constituée uniquement de carbures eutectiques M_7C_3 et la matrice de ferrite.

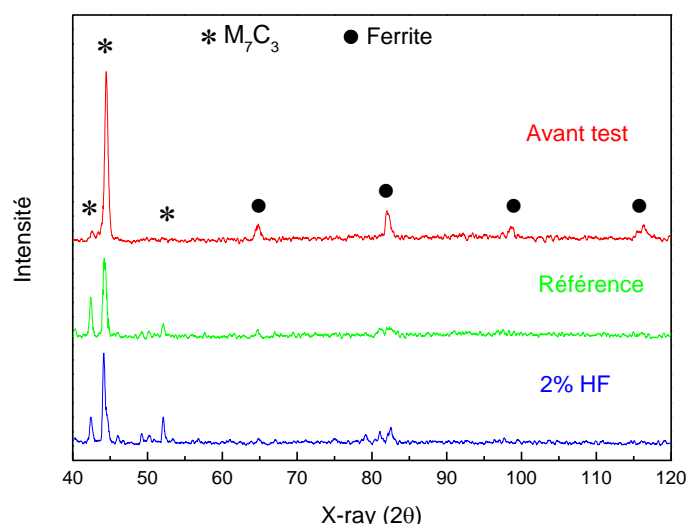


Figure III. 12. Diagrammes de diffraction des rayons X de la FC avant et après test, sans et avec addition de 2% en HF à 80 ° C.

Après immersion dans les deux solutions, la forte diminution du pourcentage de ferrite est détectée par rapport au carbure eutectique M_7C_3 . Cela implique que le matériau peut être soumis à une corrosion sélective, et que la ferrite est d'avantage corrodée et déstabilisée.

Des chercheurs ont trouvé que la corrosion intergranulaire de la fonte au chrome a lieu en milieu fortement acide, et que la zone qui résiste à la corrosion dépasse la matrice [116]. Cette explication peut interpréter les résultats de diffraction des rayons X (Figure III.12).

De plus, la différence du potentiel de corrosion entre la zone du carbure eutectique et la matrice de ferrite peut jouer un rôle essentiel. Pour cette raison, la résistance contre la corrosion de la fonte au chrome est affaiblie, essentiellement en présence de 2% HF.

III.1.2.4. Spectroscopie UV-Vis-NIR

L'objectif de cette partie est d'étudier la nature chimique des composés de la surface de l'alliage. Les spectres sont enregistrés avant et après immersion dans l'électrolyte de référence sans et avec addition de 2% en HF (Figure III.13). Les spectres de la surface de l'alliage montre que les principaux composants sont le fer et le chrome [103-106].

L'amplitude des pics ne décroît que lorsque le matériau est immergé dans les solutions, ce qui suggère la diminution des éléments qui se trouvent à la surface de l'alliage.

Cela prouve que la dissolution est provoquée par l'environnement acide et les ions halogénures. En revanche, en présence des fluorures, nous remarquons une légère diminution de l'amplitude des pics par rapport à la solution de référence.

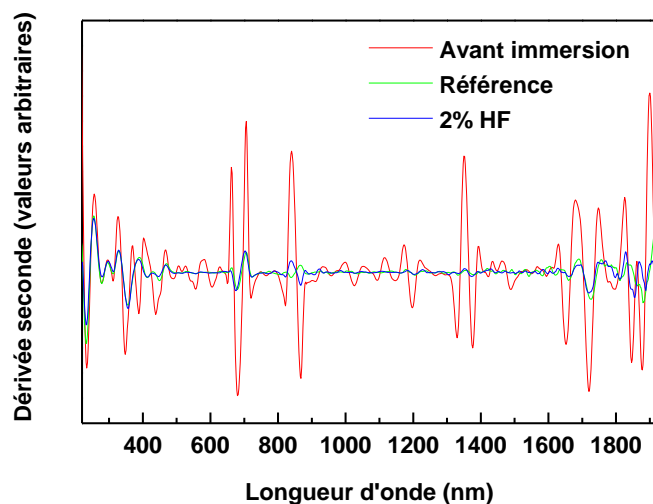


Figure III. 13. Spectres UV-Vis-NIR de la surface de la FC avant et après immersion pendant 30 min dans la solution polluée de H_3PO_4 , sans et avec addition de 2% en HF à 80 °C.

Le spectre montre aussi que les pics qui se trouvent entre 500 et 1900 nm enregistrent une diminution d'amplitude plus prononcée que ceux qui se trouvent entre 220 nm et 500 nm. Ces résultats sont en bonne corrélation avec l'analyse DRX. Cette différence peut être due au changement de zone qui existe au niveau de la surface de l'alliage [117], ce dernier peut favoriser la corrosion de l'une des zones de la fonte au chrome.

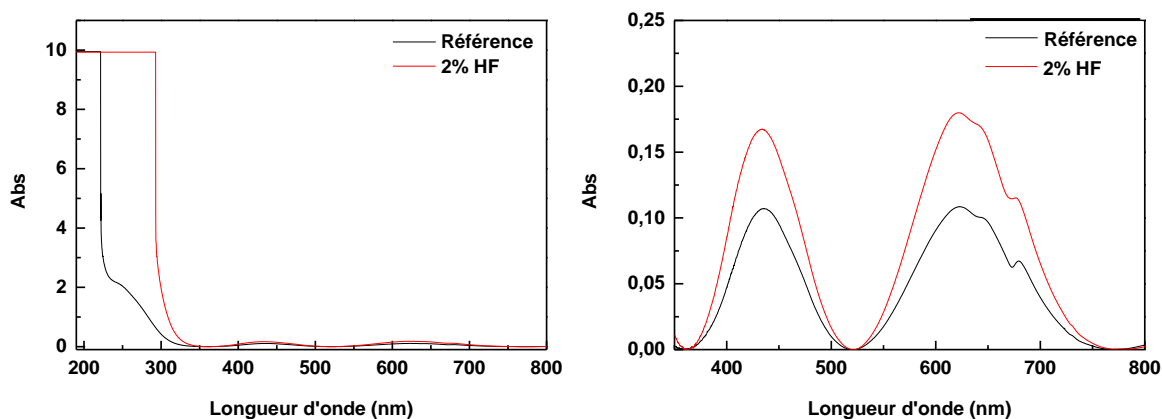


Figure III. 14. Spectres d'UV-Vis de la solution après immersion de la FC pendant 30 min dans H_3PO_4 polluée, sans et avec addition de 2% en HF à 80 °C.

La spectroscopie UV – Vis de la solution permet de détecter des espèces chimiques telles que, le fer, le chrome et le phosphate, dans la solution. Cette analyse nous permet de mieux interpréter l'effet des fluorures sur la corrosion de l'alliage. La Figure III.14 révèle la présence des bandes d'absorption à 245 et 436, 623, 645, 680 nm et une absorption intense dans le domaine UV. Ces bandes peuvent être attribuées à l'eau et aux complexes des phosphates du fer et du chrome [113], [118-119].

En ajoutant les fluorures dans la solution, l'amplitude des pics d'absorption augmente, mais les profils spectraux restent similaires. En outre, comme le montre la Figure III.14, deux pics négligeables des ions phosphate de fer III sont confirmés à 645 nm et 680 nm, et la présence des bandes d'absorption à 436 nm et 623 nm qui sont attribuées à des composés de Cr (III), ce qui indique que l'HF favorise l'apparition du fer III et du chrome III.

III.1.2.5. Microscopie électronique à balayage et spectroscopie à dispersion d'énergie

La micrographie de la surface de l'alliage est réalisée après 30 min d'immersion des échantillons dans la solution de référence et en présence de 2% HF à 80 ° C (Figure III.15). Dans les deux cas, les images montrent que la corrosion influe davantage sur la structure de base (ferrite) que sur le carbure. Cela suggère que la ferrite présente une activité supérieure que celle du carbure, ce qui augmente la dissolution de la matrice. Ces résultats confirment ceux obtenus par les analyses DRX et UV-Vis-NIR. Donc, on peut conclure que la FC est soumis à une corrosion sélective qui favorise la dissolution de la ferrite, ce qui permet l'extrusion d'une grande quantité de carbure hors de la matrice.

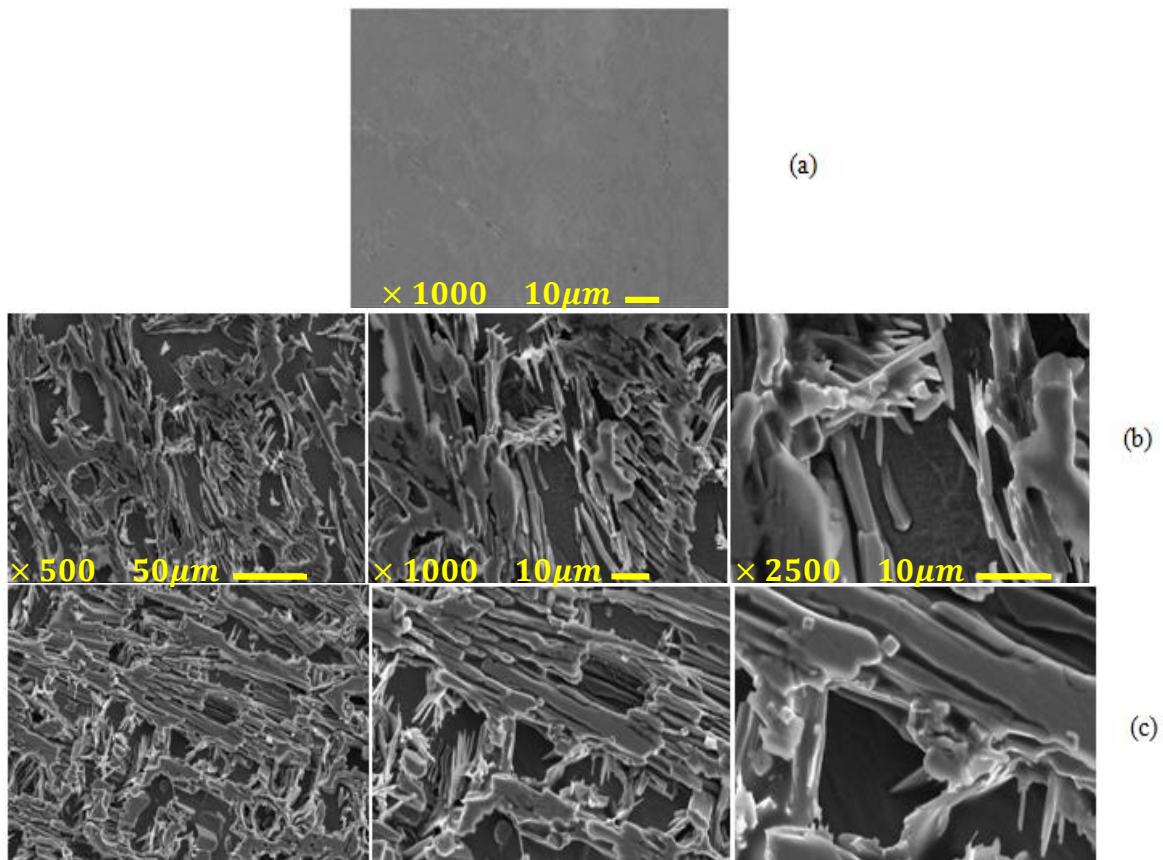


Figure III. 15. Micrographies de la surface de la FC, a) avant le test, b) après 30 min d'immersion dans la solution de H_3PO_4 polluée sans HF, et c) en présence de 2% en HF à 80 ° C.

Sur la base de la récente étude [116], il a été proposé que la corrosion de l'une des zones des alliages Fe – Cr est causée par la différence de potentiel de corrosion libre entre le carbure et la matrice de ferrite.

Cette étude nous laisse penser que le fluorure augmente la différence de potentiel de corrosion entre les matrices de carbure et de ferrite, ce qui accélère la corrosion de la zone ferrite. En conséquence, les produits de corrosion de la FC sont continuellement éliminés, comme le montre l'image de la Figure III.16.

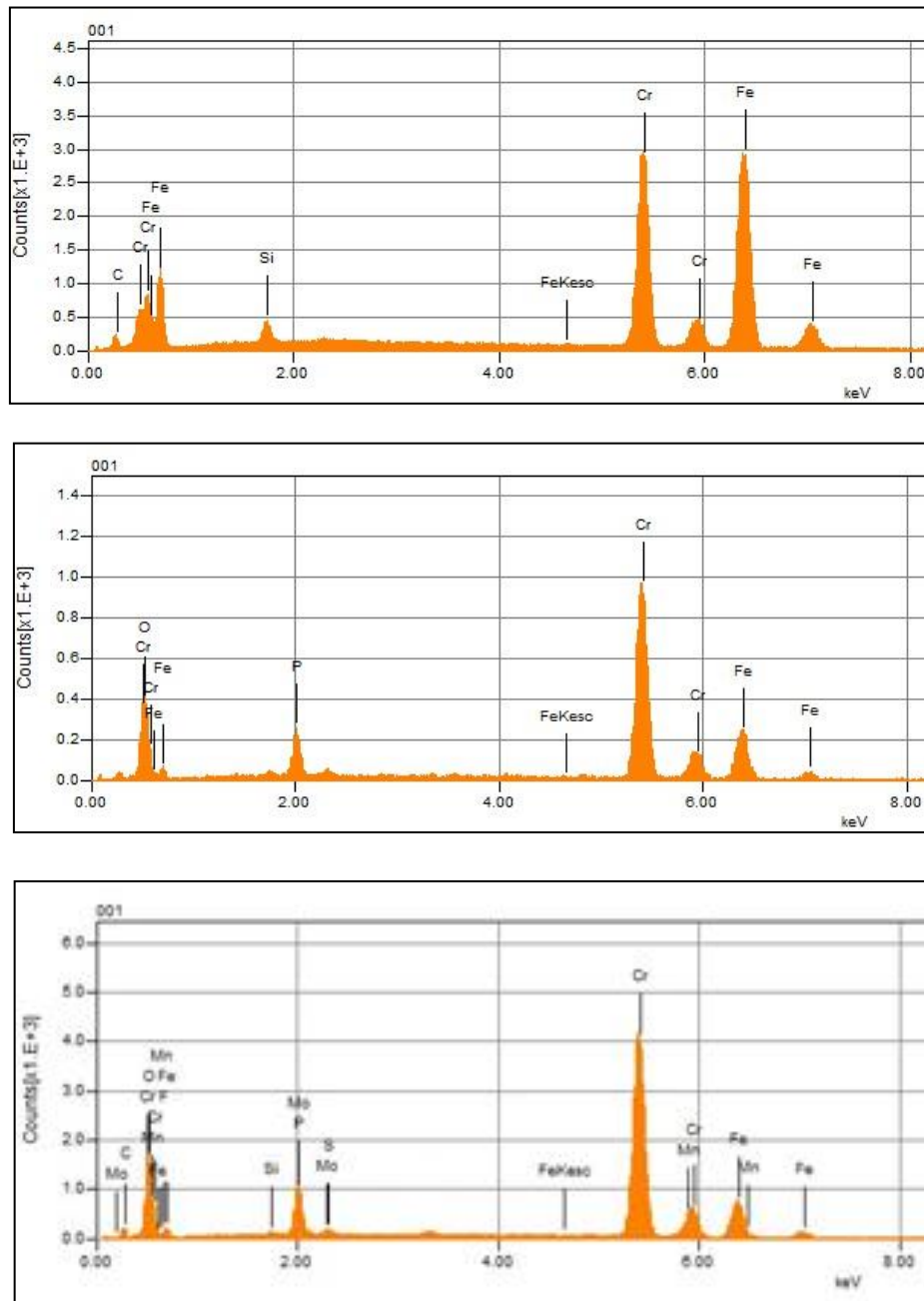


Figure III. 16. Analyses de SDE de la surface de la FC, a) avant le test, b) après 30 min d'immersion dans la solution de H_3PO_4 pollué seul, et c) en présence de 2% en HF à 80°C.

La composition chimique de la surface de l'alliage déterminée par MEB/SDE est donnée sur la Figure III.16. Avant immersion dans les solutions, la surface de la FC est principalement constituée d'oxydes de chrome, de fer et d'une petite quantité de silicium et de carbone. Par contre, après immersion dans les solutions corrosives, au potentiel libre et à 80 ° C, la surface est principalement constituée d'oxydes de chrome.

Dans le cas des fluorures, le rapport atomique entre le chrome et le fer est élevé, et une diminution considérable du silicium est enregistrée, ce qui indique que les fluorures augmentent la dissolution du fer et du silicium. Ceci peut être expliqué par la formation des complexes de phosphate de fer et des complexes fluorés du silicium [120]. En outre, l'apparition des pics de phosphore et d'oxygène (Figure III.16-b, c) reflète la présence des composés phosphatés à la surface de l'alliage FC.

III.1.3. Conclusion

Dans cette partie, l'effet des ions fluorures sur la résistance à la corrosion de la fonte au chrome (FC) a été évalué à la température ambiante et à 80°C.

❖ Effet de la concentration des fluorures :

- Les résultats de la polarisation potentiodynamique ont révélé que l'augmentation de concentration des fluorures favorise le processus de dissolution anodique. Le domaine de passivité a été restreint, et la valeur de la densité de courant de passivité a augmenté notamment avec l'ajout de 2% en HF. En conséquence, en augmentant la concentration des ions fluorures, le film passif formé nécessite plus d'énergie et devient moins stable.
- La spectroscopie d'impédance électrochimique a montré un changement de l'allure des diagrammes d'impédance à basse fréquence, de la forme capacitive à la forme inductive, ce qui signifie que les ions fluorures modifient le mécanisme de corrosion de la FC. La résistance à la corrosion de la FC diminue, et reste presque inchangée au-delà de 1% en HF.
- La spectroscopie UV-Vis-NIR a confirmé que les ions fluorures augmentent la dissolution des oxydes métalliques et limitent l'enrichissement de la surface en fer et en chrome. Ce résultat a été étayé par la présence des complexes du fer et du chrome dans les solutions testées.
- L'analyse par MEB a démontré que la dissolution est plus accentuée au niveau de la matrice qui est riche en fer que dans la matrice de carbure.

❖ L'effet de 2% en HF à la température de 80 °C :

- Les courbes de polarisation potentiodynamique ont montré que les ions fluorures augmentent significativement la cinétique de la réaction anodique, et retardent la formation du film passif. Ces ions accroissent aussi la valeur de la densité de courant de passivité et réduisent le domaine de passivité, tout en provoquant la dégradation chimique partielle du film passif au potentiel proche de 0,5 V /ECS.
- La SIE dévoile que les fluorures changent le mécanisme d'interaction de la fonte au chrome avec son environnement, ce qui diminue sa résistance à la corrosion.
- Les résultats de l'analyse par DRX montrent que la microstructure de la fonte au chrome se compose de carbure eutectique M_7C_3 et de ferrite. Après immersion dans les solutions, la proportion de la ferrite diminue par rapport au carbure eutectique M_7C_3 .
- L'analyse des solutions après les essais de corrosion par la spectroscopie UV-Vis-NIR a montré que les ions fluorures favorisent la dissolution de l'alliage. Cela s'est traduit par l'augmentation de la concentration des ions Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} dans la solution.
- La topographie de la surface réalisée par MEB a montré que les fluorures augmentent l'activité de la ferrite par rapport au carbure, ce qui renforce la dissolution de la matrice. Ces résultats ont été confirmés par ceux obtenus par les analyses DRX et UV-Vis NIR.

III.2. Effet des fluorures sur la corrosion de l'alliage 904 L

Les aciers inoxydables austénitiques représentent 70% de la fabrication mondiale des aciers inoxydables. Les propriétés chimiques et mécaniques, et la microstructure austénite leurs confèrent une bonne résistance à la corrosion. Dans certains domaines, tel que la production de l'acide phosphorique, ces alliages subissent une forte détérioration suite aux conditions sévères d'utilisation.

La principale méthode de fabrication de cet acide se fait par voie humide, elle se base sur la réaction de l'acide sulfurique (H_2SO_4) avec le minerai de phosphate naturel [5], [65]. Ce dernier est principalement constitué de fluorapatite ($Ca_{10}(PO_4)_6F_2$), contenant environ 4% de fluorure, qui est libéré sous forme de fluorure d'hydrogène au cours de la production.

Les ions fluorures produits sont partagés entre la solution d'acide phosphorique et les produits de précipitation[65]. La présence des fluorures et d'autres impuretés telles que les chlorures et les sulfures engendre de graves problèmes de corrosion dans les équipements en acier inoxydables (réacteurs, agitateurs, pompes, etc.) [9], [40].

Dans ce cadre, de nombreux chercheurs ont étudié le comportement de la corrosion de l'acier inoxydable dans l'acide phosphorique pollué[9], [11], mais peu d'études sur l'effet des ions fluorures ont été menées. Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés, dans ce chapitre, à l'étude de l'effet de la concentration des ions fluorures sur le comportement de la corrosion de l'acier inoxydable austénitique UNS N08904 (904L) dans une solution phosphorique polluée, à la température ambiante et à 80°C.

Les méthodes utilisées dans cette étude sont les techniques électrochimiques, la spectroscopie UV-Vis-NIR, l'analyse par microscopie électronique à balayage, la spectroscopie d'énergie dispersive et l'analyse par diffraction des rayons X (DRX), et la spectrométrie d'émission atomique à Plasma à couplage inductif (SEA-PCI).

III.2.1. Effet de la concentration.

III.2.1.1. Polarisation potentiodynamique

La Figure III. 17 présente les courbes de polarisation potentiodynamique, de l'acier inoxydable 904L dans une solution d'acide phosphorique polluée en présence de différents pourcentages en HF.

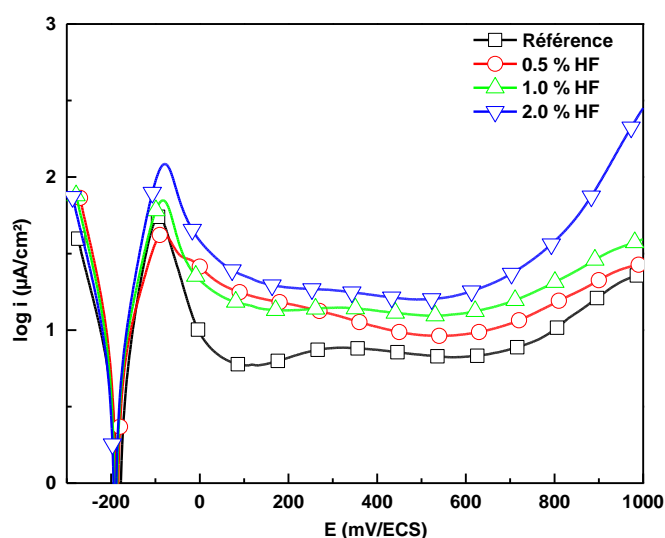


Figure III. 17. Courbes de polarisation potentiodynamique de l'alliage 904L dans la solution de 40% H_3PO_4 polluée à différents pourcentages en HF.

Ces courbes révèlent un comportement typique de passivation. Les paramètres électrochimiques tels que le potentiel de corrosion (E_{corr}), la densité de courant de corrosion (i_{corr}), la densité de courant critique (i_{crit}) et la densité de courant passive (i_p) sont répertoriés dans le Tableau III. 6.

Tableau III. 6. Paramètres électrochimiques de l'alliage 904L dans la solution polluée de H_3PO_4 , à différents pourcentages en HF.

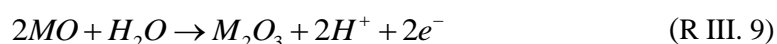
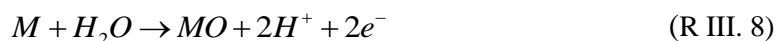
% HF	E_{corr} (mV/ECS)	i_{crit} ($\mu A/cm^2$)	i_p ($\mu A/cm^2$)
00	-182	55,2	5,9
0.5	-186	42,9	9,1
1.0	-186	72,4	12,3
2.0	-187	125,1	15,7

Nous remarquons que les fluorures n'ont pratiquement aucun effet sur le potentiel de corrosion, ce qui suggère que les ions accélèrent simultanément les processus cathodiques et anodiques. Nous observons aussi que la densité de courant critique augmente au fur et à mesure que la concentration en fluorure s'accroît. Cette tendance montre que la formation du film passif devient plus difficile.

Il ressort clairement de la Figure III. 17 que les ions fluorures augmentent la densité du courant de passivité en particulier à un pourcentage élevé, ce qui peut être attribué aux variations de la composition chimique du film passif ou à l'adsorption des ions agressifs sur la surface de l'alliage 904L empêchant ainsi la passivité[121].

On note que le domaine passif est réduit en présence des ions fluorures, ce qui signifie que l'alliage peut être susceptible à la corrosion localisée. En ce qui concerne le taux de dissolution du film passif de l'alliage, il a augmenté considérablement en présence de 2% de fluorures. Ce comportement peut être dû à la rupture de la couche passive[122].

En d'autres termes, dans le domaine passif, la formation des formes oxydées du fer et du chrome constitue le principal mécanisme de protection de l'alliage dans la solution corrosive[10] (R III. 8-9).



Avec M= Fe ou Cr

En outre, la surface de l'acier inoxydable 904L a une faible capacité d'oxydation [123], ce qui peut favoriser la formation d'une couche poreuse externe à partir des composés phosphatés.

Plusieurs recherches ont été menées pour étudier le mécanisme de corrosion de l'acier inoxydable 904L. Il a été communément admis que sa résistance à la corrosion peut être endommagée par la dissolution chimique du film d'oxyde [71], [115], [124]. Les ions fluorures réagissent avec ce film d'oxyde pour former des complexes solubles métal-fluorure, entraînant une diminution de la résistance de l'alliage à la corrosion, ainsi qu'une réduction du domaine de passivité [115]. En ce qui concerne l'effet des ions fluorures sur l'acier inoxydable 904L, il a été rapporté que leur effet dépend de la concentration et de la température de la solution [100], [125].

En outre, afin d'examiner la morphologie de la surface de l'acier inoxydable 904L dans l'acide phosphorique pollué sans et avec addition de 2% des ions fluorures, nous avons utilisé l'analyse par MEB après les tests de polarisation. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III. 18. En présence de 2% d'ions fluorures, la corrosion localisée est clairement observée sur la surface de l'alliage (Figure III. 18-c) par rapport à la solution sans les ions fluorures (Figure III. 18-b). Ces résultats confirment le changement radical du comportement du film passif avec l'accroissement des ions fluorures, comme indiqué ci-dessous.

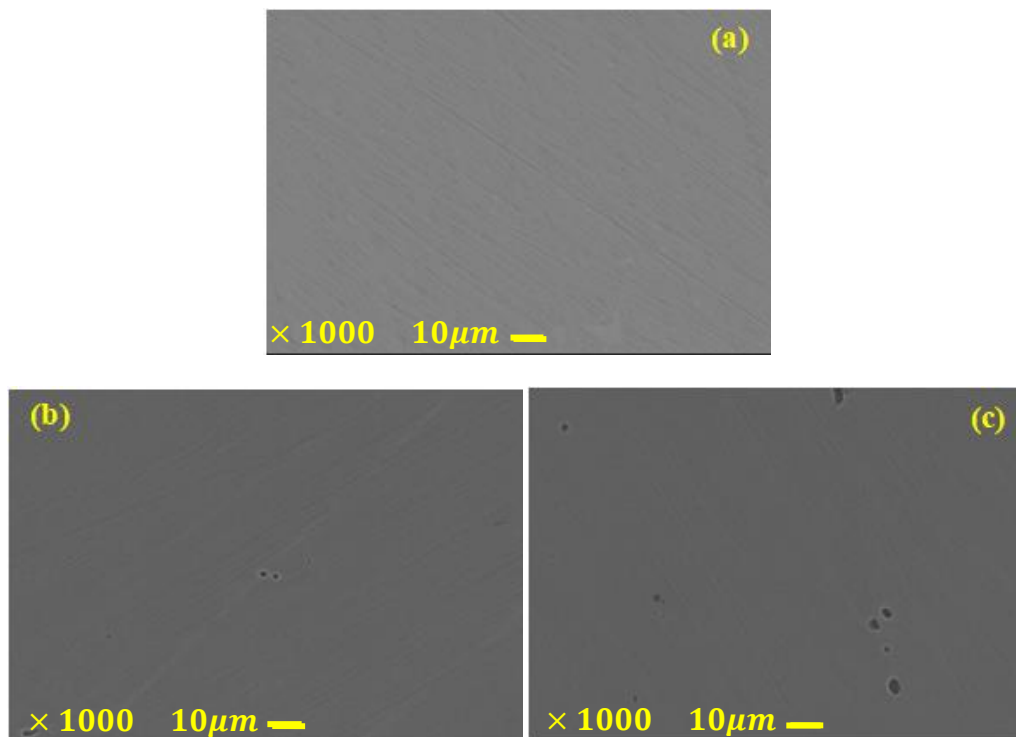


Figure III. 18. Micrographies de la surface de l'alliage 904L (a) avant l'essai, (b) à la fin de l'essai de polarisation dans la solution de H_3PO_4 polluée sans HF et (c) en présence de 2% en HF.

III.2.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les diagrammes d'impédance électrochimique (SIE) de l'alliage 904L dans la solution d'acide phosphorique pollué au potentiel en circuit ouvert est effectuée après 60 minutes d'immersion à différentes concentrations en HF. La Figure III. 19 présente les spectres d'impédance obtenus par les représentations de Bode et de Nyquist. Les diagrammes d'impédance sont aplatis (déformés), ce qui suggère la présence de deux constantes de temps (Figure III. 19-b).

En haute fréquence, la boucle capacitive est associée au film passif en raison du caractère passif de l'alliage, et la boucle capacitive aux basses fréquences indique la formation d'une couche poreuse sur le film passif (Figure III. 19-a).

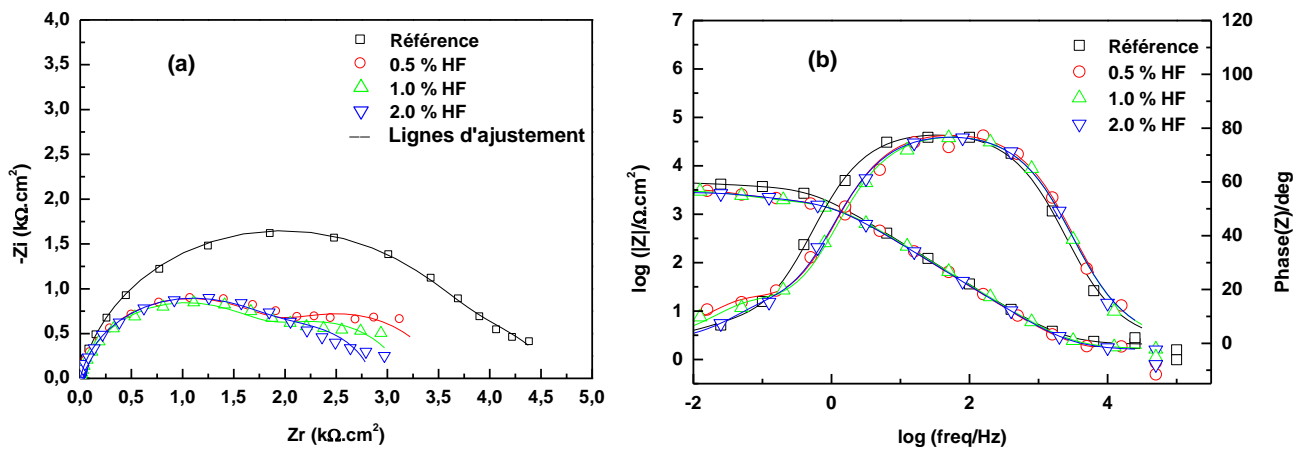


Figure III. 19. (a) Diagrammes de Nyquist et (b) Représentations de Bode de l'alliage 904L dans une solution polluée de H_3PO_4 à potentiel de circuit ouvert contenant différents pourcentages en HF.

Les résultats montrent également que la phase du module est toujours inférieure à 80° , ce qui indique un écart par rapport au comportement idéal d'un condensateur. Sur cette base, la constante de phase élémentaire (CPE) est appliquée et son impédance est donnée comme suit (E III.3)[39], [82]:

$$Z_{CPE} = \frac{(j\omega)^{-\alpha}}{Q} \quad (\text{E III. 3})$$

Où Q est la constante de phase élémentaire CPE, ω la fréquence angulaire (rad/s), $j^2 = -1$ le nombre imaginaire et α est défini comme la puissance CPE, sa valeur est comprise entre -1 et 1. Pour $\alpha = 1$, le CPE décrit un condensateur idéal, pour $\alpha = 0$, le CPE est une résistance idéale et $\alpha = 0,5$, le CPE représente une impédance de Warburg (diffusion).

Les paramètres théoriques d'impédance simulés à l'aide du logiciel EC Lab, en utilisant le circuit électrique équivalent (Figure III. 20), sont répertoriés dans le Tableau III. 7. Ce circuit comprend principalement la résistance de la solution (R_s), la résistance et la constante de phase élémentaire de la capacité (R_1 et Q_1) de la couche poreuse, la résistance et la constante de phase élémentaire de la capacité du film passif (R_2 et Q_2).

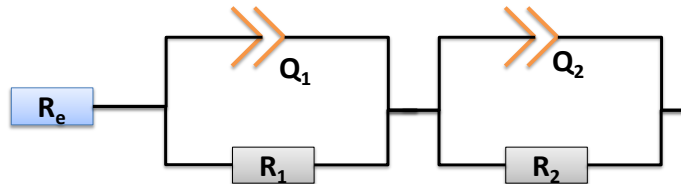


Figure III. 20. Circuit électrique équivalent proposé.

Tableau III. 7. Paramètres d'impédance de l'alliage 904L dans la solution polluée de H_3PO_4 , à différents pourcentages en HF.

% HF	R_s ($\Omega.cm^2$)	Q_1 ($\times 10^4$) ($\Omega^{-1}.s^n.cm^{-2}$)	α_1	R_1 ($K\Omega.cm^2$)	C_1 ($\times 10^4$) ($F.cm^{-2}$)	Q_2 ($\times 10^6$) ($\Omega^{-1}.s^n.cm^{-2}$)	α_2	R_2 ($K\Omega.cm^2$)	C_2 ($\times 10^6$) ($F.cm^{-2}$)
0,0	2,03	13,17	0,883	1,19	13,97	96,45	0,895	3,20	83,97
0,5	1,58	20,91	0,805	1,70	28,46	102,7	0,897	1,86	84,90
1,0	1,67	22,24	0,838	1,36	27,51	98,61	0,891	1,80	79,82
2,0	1,59	19,9	0,859	0,98	22,19	105,5	0,889	1,88	86,23

Le QPE utilisé dans les circuits électriques équivalents de la Figure III. 20 a été converti en une capacité pure (C) par l'équation suivante [100]:

$$C = \frac{(QR)^{1/\alpha}}{R} \quad (E.III.4)$$

Les résultats montrent que la résistance de la solution (R_s) a légèrement diminué et reste presque constante en présence d'HF. Les paramètres associés au film passif (la valeur de α_2 est proche de 0,9) peuvent être liées à la réponse capacitive, typique du film passif protecteur, et la valeur de C_2 est légèrement modifiée avec les concentrations de HF. La résistance du film

passif (R_2) a diminué d'une manière significative. Cela signifie que le film est affecté en présence des ions fluorures même en faible pourcentage.

Les résultats du Tableau III. 7 montrent que les paramètres associés au film poreux R_1 et C_1 , α_1 , sont influencés par les concentrations de HF. En présence de 0,5% et 1,0% en HF, la résistance de cette couche augmente. Ceci peut être dû à la formation des composés complexes à la surface de l'électrode [126].

Enfin, ces résultats dévoilent que les deux couches sont influencées par la concentration des ions fluorures, ce qui affecte négativement les propriétés protectrices de l'alliage 904L. Ces effets peuvent être expliqués par le changement de la nature chimique de la surface ou par le fait que cette dernière devient plus défectueuse. Donc, afin d'avoir accès à la composition de la surface, nous avons utilisé l'analyse par spectroscopie UV-Vis-NIR et spectroscopie à dispersion d'énergie.

III.2.1.3. Spectroscopie UV-Vis-NIR

Le but de cette analyse est d'étudier l'effet des ions fluorures sur la composition chimique de la surface de l'acier inoxydable 904L et de la solution. Les résultats de cette analyse sont obtenus après immersion des échantillons pendant deux semaines dans les solutions d'acide phosphorique sans et avec addition de 2% en HF (Figure III. 21).

Globalement, nous remarquons que les deux courbes sont presque similaires. Nous constatons ainsi que les compositions chimiques de la surface de l'alliage dans les deux essais sont approximativement identiques.

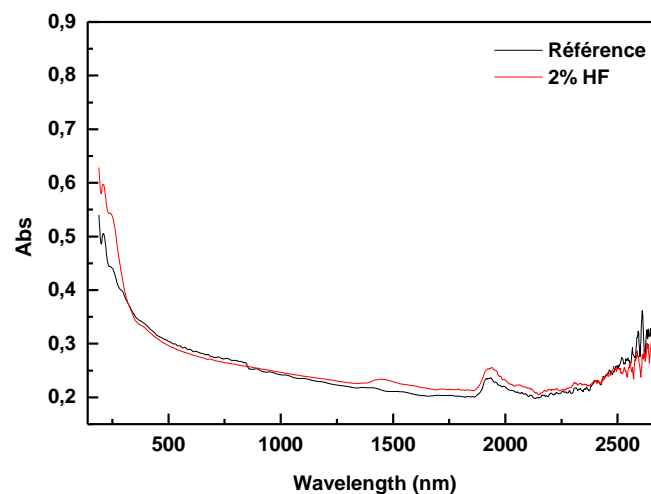


Figure III. 21. Spectres d'absorption UV-Vis-NIR de la surface de l'alliage 904L dans la solution polluée de H_3PO_4 , sans et avec addition de 2% en HF.

Pour révéler les faibles bandes d'absorption et éliminer l'effet de la ligne de base, la dérivée seconde de la courbe d'absorbance est réalisée (Figure III. 21). Le minimum de cette courbe indique la position d'une bande d'absorption, tandis que la différence entre le minimum et le maximum détermine son amplitude, qui peut être utilisée pour l'analyse quantitative [89], [106]. D'après l'analyse de ces résultats, nous pouvons distinguer les compositions chimiques pour la surface de l'alliage. Les résultats de la Figure III. 21 indiquent que, dans les deux cas, les principales compositions chimiques formées à la surface sont les oxydes de fer et le phosphate de fer (III). Ce dernier présente quatre pics identifiables à 292, 867, 1464 et 1944 nm (Figure III. 22-a,b) [127].

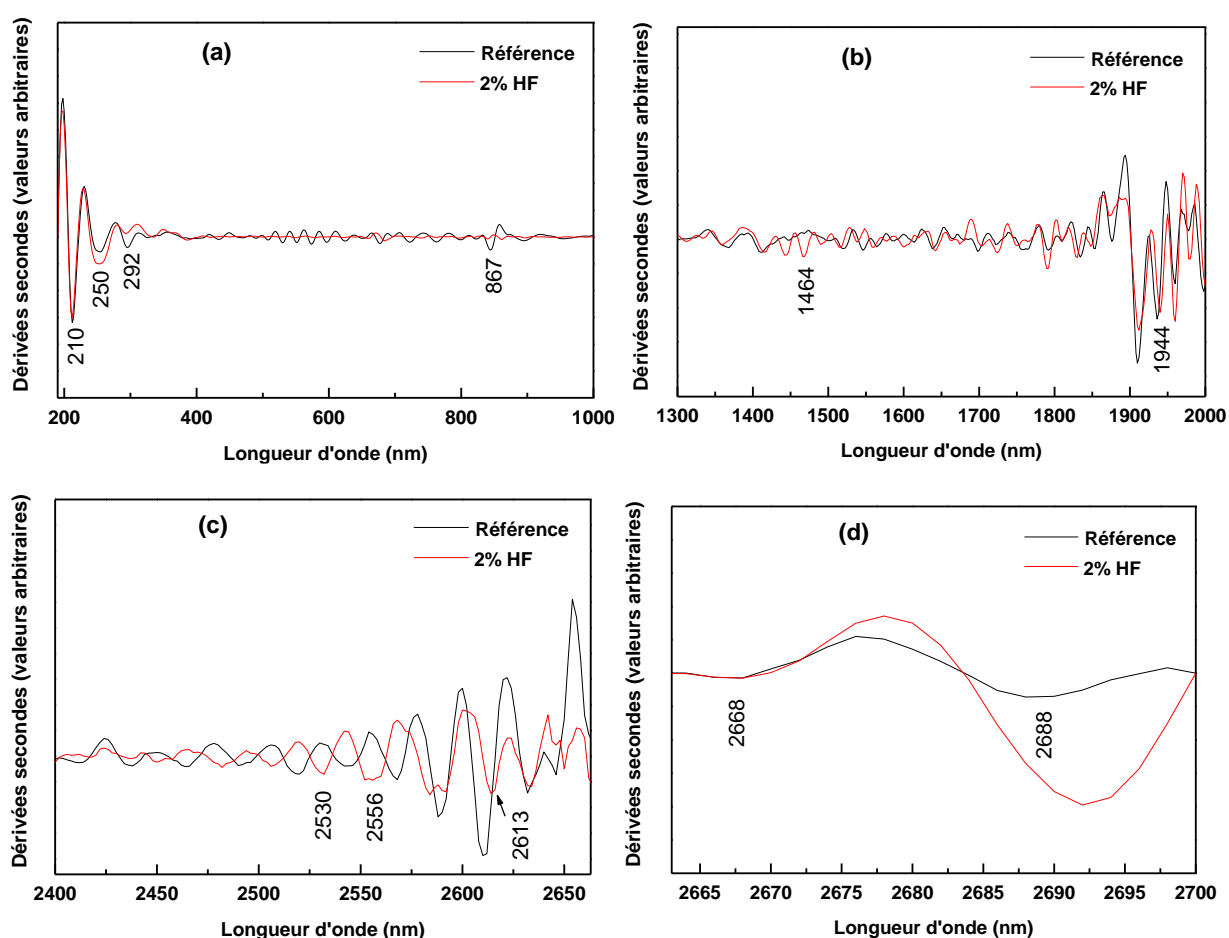
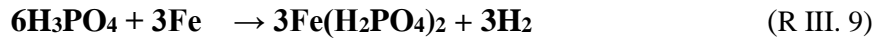


Figure III. 22. Dérivée seconde des spectres d'absorption de la surface de l'alliage 904L dans la solution contaminée de H_3PO_4 , sans et avec addition de 2% en HF.

En général, dans les solutions d'acide phosphorique, la formation de phosphates métalliques et en particulier celle du phosphate de fer constitue la composition principale des produits de corrosion [128]. Les espèces phosphatées peuvent réagir avec les espèces de fer dissoutes pour former des phosphates de fer qui se précipitent à l'interface avec une faible solubilité. Ces réactions de précipitation ont été suggérées par Almeida [129] sont :

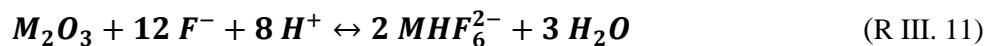


Pour ce qui est des oxydes de fer, les pics à 210 nm, 250 nm peuvent être attribués, respectivement, au Lepidocrocite (γ -FeOOH) et de maghémite (γ -Fe₂O₃) (Figure III. 22-a). Les bandes intenses à 2668 nm et 2688 nm peuvent être attribuées au groupement hydroxyle lié à la structure de la maghémite (Figure III. 22-d) [104]. De ce fait, l'oxyde et l'hydroxyde de fer participent aux couches superficielles.

En présence des ions fluorures, le spectre de la dérivée seconde de la surface de l'alliage révèle une diminution d'amplitude des pics de phosphate de fer (III), ce qui signifie que les ions fluorures augmentent la dissolution de ce dernier dans la solution (Figure III. 22). L'apparition de pics intenses de maghémite peut être attribuée au fait que les ions fluorures favorisent l'oxydation des atomes de fer en Fe³⁺. La maghémite a une structure similaire à la magnétite et peut être considérée comme une magnétite déficiente en Fe (II), dont la majorité des ions de fer sont à l'état trivalent Fe³⁺ [104].

Les faibles bandes d'absorption entre 400 nm et 800 nm de la surface de l'électrode dans la solution sans fluorures peuvent être attribuées aux autres types d'oxydes de fer [104], [106], ou aux ions Cr³⁺ dans l'oxyde de Cr₂O₃(Figure III. 22-a) [105], [130]. On peut noter que les pics peuvent se chevaucher.

L'effet des ions fluorures sur ces oxydes métalliques est prouvé par une diminution de leurs pics d'amplitude (Figure III. 22-a) et par la présence des complexes métalliques dans la solution (Figure III. 23). L'existence des fluorures dans la solution peut détruire les oxydes formés sur la surface de l'alliage par la réaction suivante [131]:



Avec M = Fe ou Cr

L'apparition du pic représentant le fer (III) à 300 nm [111], [112] et la disparition du pic de l'acide orthophosphorique à 250 nm peuvent indiquer que le composé du phosphate de fer (III) a augmenté dans la solution (Figure III. 23-b) [118]. D'autres pics sont apparus à 425 nm et à 580 nm, et qui sont attribués au complexe de chrome (Figure III. 23-c) [113].

Certaines parties de l'alliage sont affectées par la corrosion localisée, comme le montre la Figure III. 23-c. Cela signifie que d'autres éléments de l'alliage sont également affectés par les ions fluorures. Il a été suggéré que la teneur en nickel dans la couche d'oxydes de chrome

et de fer dépend de son pourcentage dans l'alliage [132], et que la présence du nickel dans le film peut améliorer sa résistance contre la corrosion.

Dans cette étude, le nickel n'est pas détecté dans la surface de l'alliage, mais il se trouve dans la solution sous forme de complexe, aux pics 656 nm, 720 nm [133] (Figure III. 23-c). Ce résultat indique que le nickel est également affecté, mais à un degré moindre que le fer et le chrome. Cela peut expliquer l'augmentation drastique de la corrosion localisée (Figure III. 23-c).

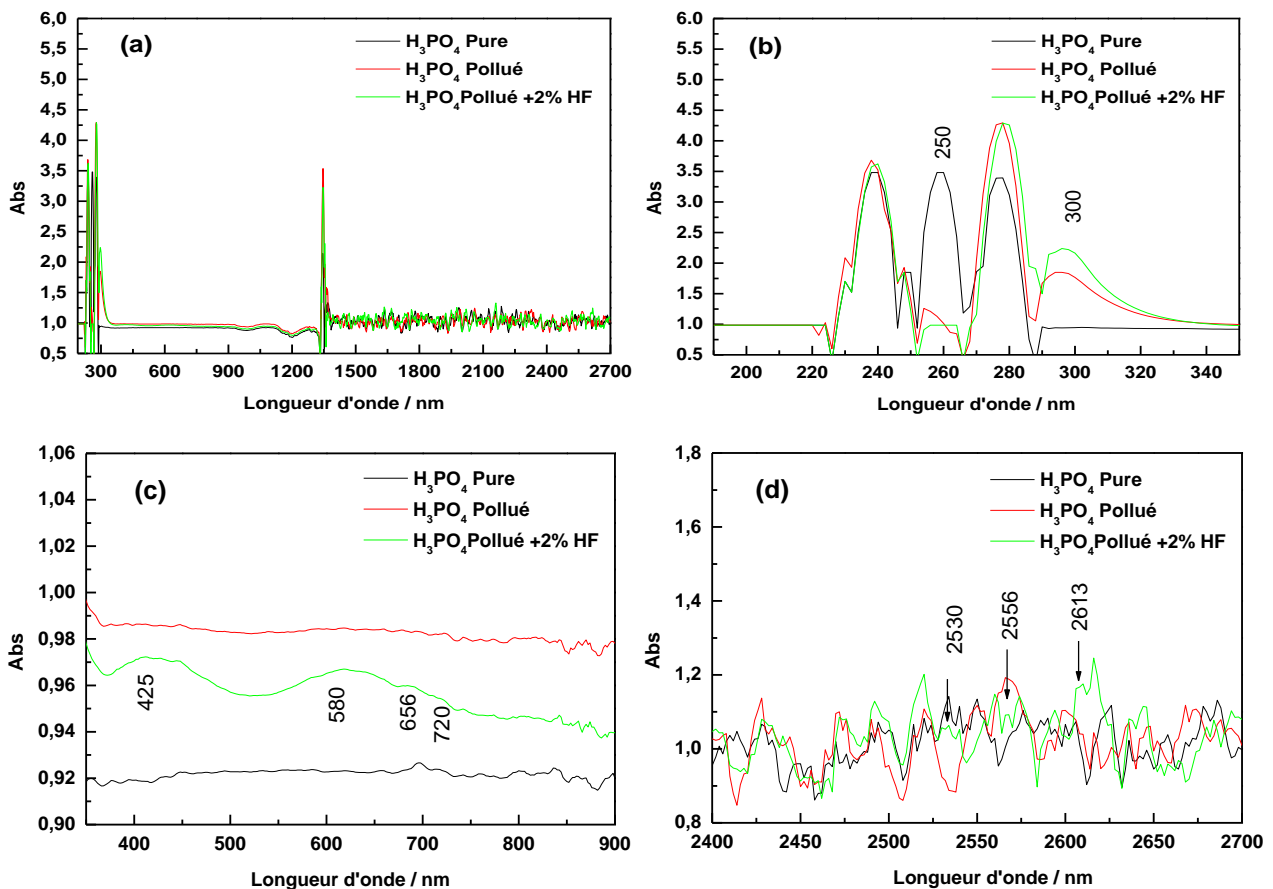


Figure III. 23. (a) Spectres d'absorption de la solution pure de H_3PO_4 de l'alliage et de la solution polluée 40% H_3PO_4 sans et avec addition de 2% en HF après 2 semaines d'immersion de l'alliage 904L, et (b), (c), (d) zoom des spectres pour différents domaines.

L'apparition des pics à 2530 nm, 2556 nm, 2613 nm (Figure III. 23-c) peut être attribuée aux ions fluorures adsorbés ou à un complexe métal-F au niveau de la surface de l'alliage [134], [135]. Ainsi, l'incorporation des ions fluorures dans le film en remplaçant O^{2-} [136], peut être le mécanisme principal selon lequel les ions fluorures peuvent détériorer la résistance à la corrosion de l'alliage 904L.

III.2.1.4. Microscopie électronique à balayage et spectroscopie à dispersion d'énergie

L'analyse au MEB après immersion en présence des ions fluorures a montré une attaque sévère de la surface de l'alliage (Figure III. 24-c). Les résultats de l'analyse par la SDE de la zone attaquée (zone 2) ont révélé une diminution du pourcentage en masse d'éléments métalliques ainsi qu'une absence d'ions fluorures. Par ailleurs, les pourcentages en masse d'oxygène, du phosphore et des chlorures ont augmenté (Figure III. 25) (Tableau III. 8).

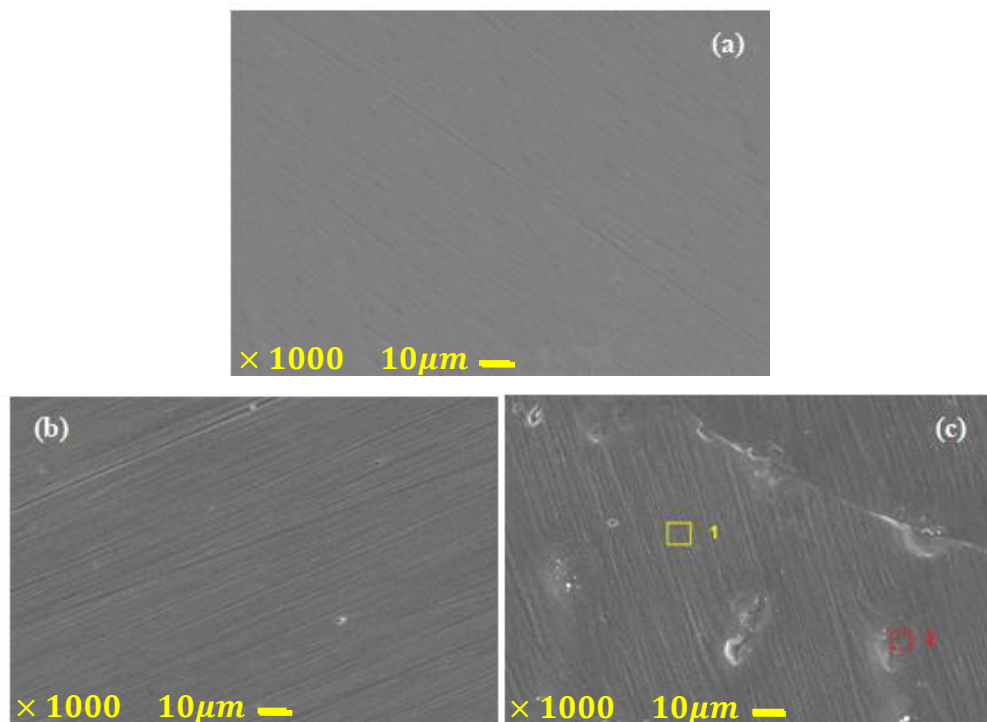


Figure III. 24. Images de la surface 904L avant immersion, (b) après 2 semaines d'immersion dans la solution de H_3PO_4 pollué sans HF, et (c) en présence de 2% en HF.

Cependant, nous pouvons conclure que la présence des ions fluorures dans la solution empêche la formation du film passif sur toute la surface métallique. En conséquence, les ions halogénures attaquent les zones de défaillance et augmentent la corrosion localisée (Figure III. 24-c). Cela conduit à une augmentation de la formation du complexe métallique qui s'est dissout dans la solution, comme le confirment les spectres d'absorbance correspondants (Figure III. 23) et l'analyse SDE (Tableau III. 8).

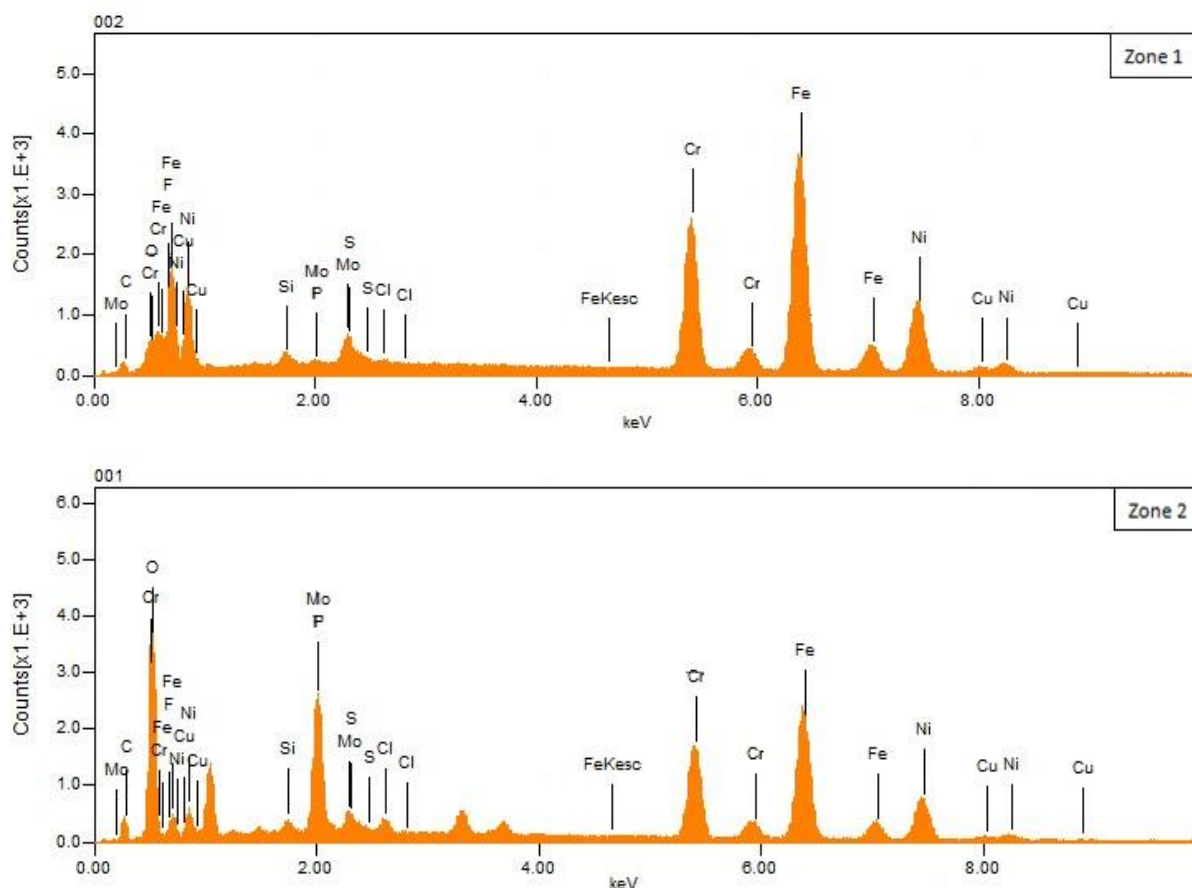


Figure III. 25. Analyses SDE de la surface de 904L après immersion de H_3PO_4 pollué et avec ajout de 2% en HF.

Tableau III. 8. Analyses SDE (% en masse) de la surface de 904L après immersion dans H_3PO_4 pollué et avec ajout de 2% en HF.

Éléments (% en masse)	C	O	F	Si	P	Cl	Cr	Fe	Ni	Cu	Mo
Zone 1	1,89	0,01	2,08	0,68	0,12	0,18	21,62	45,40	21,68	1,65	4,68
Zone 2	7,42	23,09	nd	0,59	9,18	0,83	14,10	27,30	13,31	0,95	3,23

III.2.2. Effet d'un ajout de 2 % en HF sur la corrosion de l'alliage 904L à 80°C

III.2.2.1. Polarisation potentiodynamique

Les courbes de polarisation de l'acier inoxydable austénitique 904L sont tracées après 30 min d'immersion dans la solution d'acide phosphorique pollué afin d'étudier l'effet de 2% HF à 80 ° C (Figure III. 26). Les paramètres électrochimiques extraits sont rassemblés dans le Tableau III. 9.

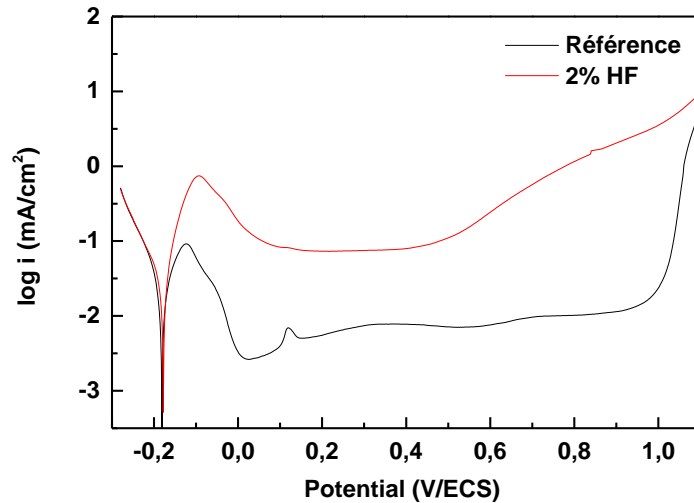


Figure III. 26. Effet des ions fluorures sur le tracé de polarisation de l'acier inoxydable austénitique 904L à 80 ° C, dans la solution d'acide phosphorique pollué.

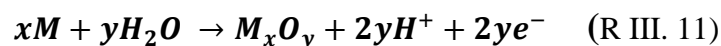
Le graphique montre clairement que les ions fluorures affectent le domaine anodique, ce qui modifie considérablement les paramètres liés à ce domaine.

Tableau III. 9. Effet des ions fluorures sur les paramètres électrochimiques de l'acier inoxydable austénitique 904L à 80 ° C, dans la solution d'acide phosphorique pollué.

% HF	E_{corr} (mV/ECS)	R_p (Ω/cm^2)	i_{crit} ($\mu A/cm^2$)	i_p ($\mu A/cm^2$)	E_{piq} (mV/ECS)	$(E_{piq} - E_{cor})$ (mV/ECS)
0,0	-181,1	558,28	95,99	7,40	950	1131,1
2,0	-177,8	362,67	769,87	75,26	450	627,8

Dans les deux cas, la polarisation anodique montre que lorsque le potentiel devient plus positif, le courant de dissolution atteint la valeur la plus élevée (I_{cr}) puis diminue brusquement jusqu'à atteindre une valeur faible (Figure III. 26).

Ce comportement est dû au processus de passivation : réaction du matériau avec la solution pour former des oxydes [87] (R III.11) :



D'après les résultats du Tableau III. 9, nous constatons, d'une part, qu'en présence des ions fluorures, la densité de courant critique est 8 fois supérieure et la densité de courant passive 9 fois supérieure à celles en absence des ions fluorures. D'autre part, la valeur de la résistance à la nucléation de piqûre ($E_{piq} - E_{cor}$) est considérablement réduite, passant de 1131,1 à 627,8

mV/ECS. Le potentiel critique de passivation du film d'oxyde (E_p) est légèrement modifié. Nous remarquons aussi que les valeurs du courant de passivation critique ont considérablement augmenté.

Donc, nous pouvons dire que ce paramètre dépend fortement de la composition de la solution, en particulier de la présence des ions fluorures qui rendent la passivation de l'alliage plus difficile. La densité du courant de passivation commence à augmenter énormément au potentiel de piqûre, ce qui suggère que les fluorures induisent le processus de dissolution du film passif. Par conséquent, il y a une corrélation entre la densité du courant de passivation et la résistance à la nucléation de piqûres.

Cependant, il est connu que les Cr et Mo sont les principaux éléments de passivation formant Cr_2O_3 et MoO_3 qui enrichissent la surface des alliages de fer lors de la dissolution active [137]. En conséquence, les fluorures peuvent affecter ces éléments, entraînant ainsi une augmentation de l'activité du fer dans l'alliage. Habituellement, la capacité de protection du film passif est mesurée par la densité du courant passif qui le traverse. Ce courant augmente considérablement en présence de HF, ce qui montre bien que le fluor affecte le processus de passivité.

De nombreux chercheurs ont discuté l'effet du chlorure, à savoir, son effet sur la corrosion par piqûres [8], [138-139]. D'après différents auteurs [42], [140-141] l'adsorption et la pénétration sont les mécanismes essentiels permettant à l'ion halogénure d'agir sur l'interface film / solution. La grande électronégativité et le petit rayon ionique des fluorures l'ont amené à entrer en compétition avec l'eau adsorbée et l'oxygène dissous [142].

Ces processus peuvent augmenter les paramètres électrochimiques du système, en particulier la dissolution anodique, conduisant ainsi à la rupture de la passivité. Cependant, la température augmente l'adsorption des fluorures et des chlorures sur le film passif [100], [143-144], ce qui entraîne une modification du comportement du film passif et une diminution de la résistance à la corrosion par piqûres.

En outre, en absence des fluorures (Figure III. 26), la dissolution du film passif commence à partir d'un potentiel inférieur à 950 mV/ECS, ce qui peut être attribué à la formation d'ion bichromate $Cr_2O_7^{2-}$ résultant de la transformation de Cr^{3+} en Cr^{6+} . La présence de Mo est responsable de la stabilité du film passif jusqu'à la dissolution transpassive du chrome [137].

Une étude publiée par Jabs et col [145], utilisant à la fois le XPS et la spectrométrie de masse des ions secondaires, a montré que le molybdène est l'un des principaux éléments empêchant la dissolution du film passif à des potentiels supérieurs de 500 mV/ECS. Dans notre cas, cette valeur est réduite à une valeur moins noble d'environ 450 mV/ECS en présence des fluorures (Tableau III. 9). Ceci indique que les fluorures affectent cet élément. Cette suggestion trouve son explication dans l'analyse de la surface de l'alliage utilisé après le test de polarisation dans la solution avec les ions fluorures (Figure III. 27).

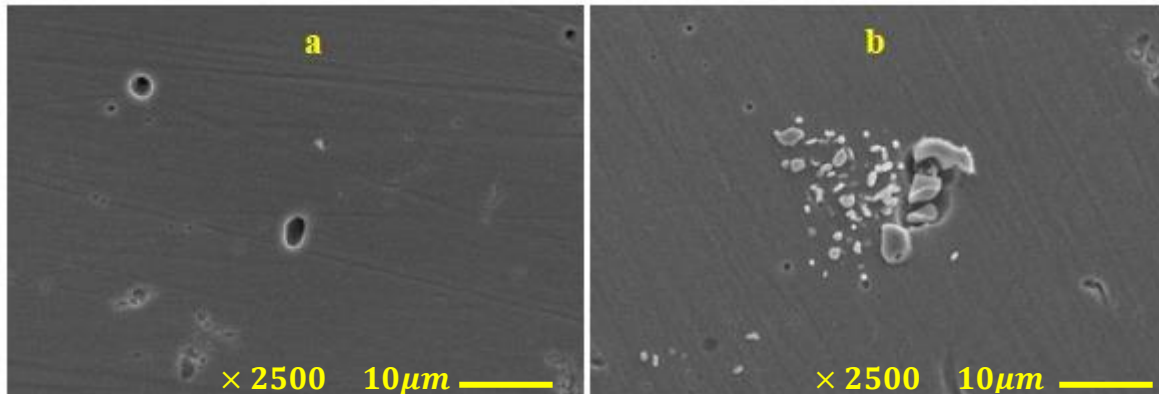


Figure III. 27. Micrographies de la surface d'acier inoxydable austénitique 904L après les tests de polarisation:(a) solution sans HF, (b) avec 2% en HF.

La Figure III. 28 représente les analyses SDE de différentes zones de la surface de l'alliage 904L après le test de polarisation en présence de 2% en HF. L'analyse SDE a montré que la concentration en Mo à la surface de l'alliage (Figure III. 28-a1) est inférieure à celle dans les produits de corrosion (Figure III. 28-a2-4).

Guenbour et col [12], [36], ont conclu que la présence du Mo dans l'alliage Fe-Cr-Ni augmente sa résistance à l'attaque des ions chlorures dans le milieu phosphorique. Ilievbare et Burstein ont étudié le rôle du Mo dans l'inhibition de la corrosion par piqûres dans une solution de chlorure acidifiée [146]. L'effet particulièrement bénéfique du molybdène peut s'expliquer par sa capacité à former des composés stables et protecteurs [36] et par son influence sur la cinétique d'auto-passivation des aciers inoxydables [147].

Les résultats de l'analyse par MEB montrent que la morphologie des piqûres est modifiée en présence de HF. Les différents types de piqûres sont détectés avec des formes irrégulières et des petites piqûres (Figure III. 27-b). En absence de HF, une forme simple de creux est observée (Figure III. 27-a). A partir de ces observations, de nombreuses propositions sont possibles pour expliquer cet effet. Premièrement, en présence des fluorures l'activation localisée des piqûres larges et peu profondes peut être davantage prise sur les bords des piqûres, indiquant une

réactivation partielle. Deuxièmement, ce changement peut aussi être dû au fait que les fluorures influencent sur l'acidité dans la piqûre (Figure III. 27-b).

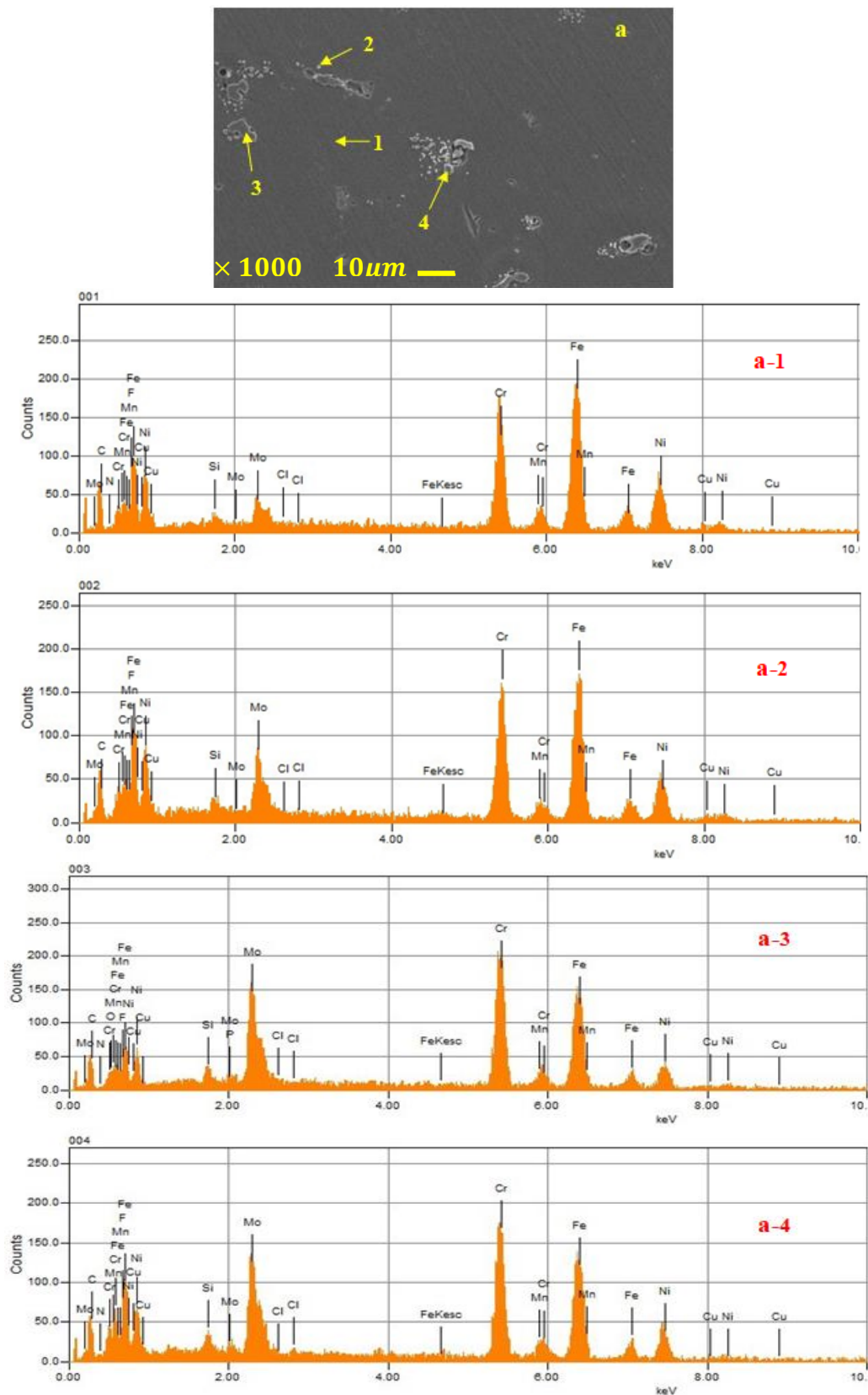


Figure III. 28. Analyses SDE des différentes zones de la surface de l'alliage 904L après le test de polarisation en présence de 2% en HF.

III.2.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les mesures par SIE ont été utilisées pour étudier l'effet de 2% en HF et la température 80°C sur la corrosion de l'alliage 904 L en milieu d'acide phosphorique pollué. La Figure III. 29 illustre les courbes de Nyquist de l'impédance de l'acier inoxydable austénitique en milieu d'acide phosphorique pollué, sans et avec addition de 2% en HF.

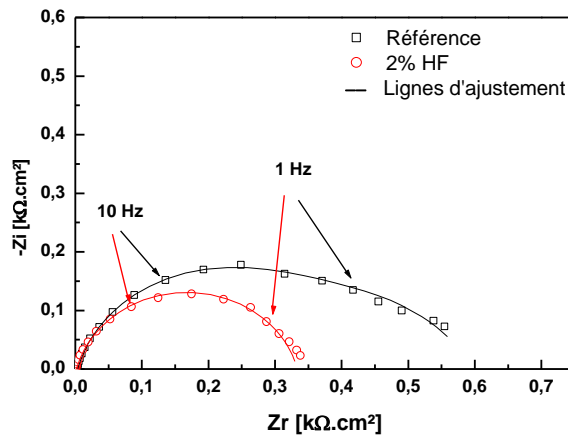


Figure III. 29. Diagrammes de Nyquist : effet des ions fluorures sur l'impédance de l'alliage 904L dans la solution de 40% H₃PO₄ pollué sans et avec addition de 2% en HF à 80 °C.

Les tracés présentent une boucle capacitive individuelle aplatie, qui caractérise l'intervention de plusieurs processus, à savoir le transfert de charge, la relaxation des espèces intermédiaires, et la formation d'un film poreux [101], [148]. Le diamètre du demi-cercle représente la résistance de polarisation, qui est utilisé pour estimer la résistance de l'alliage 904L à la corrosion vis-à-vis de l'environnement agressif. La diminution de sa valeur indique la déficience du système étudié. Une allure différente est observée dans les deux cas, suggérant ainsi un mécanisme distinct qui contrôle la corrosion de l'alliage 904L.

Les données d'impédance sont ajustées à l'aide du circuit électrique équivalent illustré sur la Figure III.30, où R_e caractérise la résistance de l'électrolyte, R_f la résistance du film poreux, R_1 la résistance du film passif et Q l'élément à phase constante. La constante de phase élémentaire (CPE) est utilisée pour décrire la réponse capacitive non idéale. Elle a été converti en une capacité pure (C) par l'équation suivante [100]:

$$C = \frac{(QR)^{1/\alpha}}{R} \quad (\text{E.III.5})$$

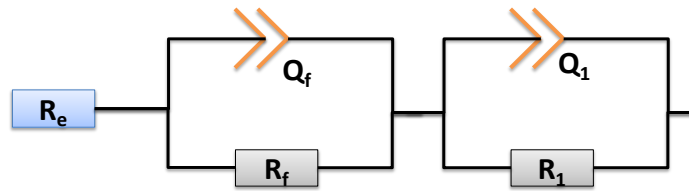


Figure III. 30. Circuit électrique équivalent proposé du système à 80 °C, dans la solution de 40% H_3PO_4 pollué, sans et avec addition de 2% en HF.

Les valeurs d'ajustement sont présentées dans le Tableau III. 10. D'après ces résultats, nous remarquons une diminution significative de la résistance de film poreux, et une importante augmentation de la capacité de double couche. Ces observations suggèrent que le film devient plus poreux en présence des ions fluorures. Cette diminution de R_f peut être due aux ions fluorures qui favorisent la dissolution du film poreux. Nous constatons aussi que la résistance de polarisation diminue d'environ 44%, ce qui signifie que les fluorures affectent légèrement la résistance à la corrosion de l'alliage 904L.

Tableau III. 10. Effet des ions fluorures sur les paramètres d'impédance de l'acier inoxydable austénitique 904L dans la solution de 40% H_3PO_4 pollué à 80 °C.

	R_e ($\Omega \text{ cm}^2$)	α_f	R_f ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_f ($F.\text{cm}^{-2}$) $\times 10^4$	α_1	R_1 ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_1 ($F.\text{cm}^{-2}$) $\times 10^4$
Blanc	3,53	0,731	269,1	8,31	0,862	321,4	0,75
2% HF	2,12	0,639	43,74	393,6	0,859	316,6	1,099

III.2.2.2.Spectroscopie UV-Vis-NIR

La spectroscopie UV-Vis-NIR de la surface de l'alliage 904L et de la solution est présentée, respectivement, dans les Figure III. 31 et Figure III.32 . Les résultats des spectres sont utilisés pour révéler l'effet des ions fluorures sur les oxydes métalliques formés sur la surface de l'alliage 904L et exposer l'existence des ions métalliques dans les solutions après le temps d'immersion.

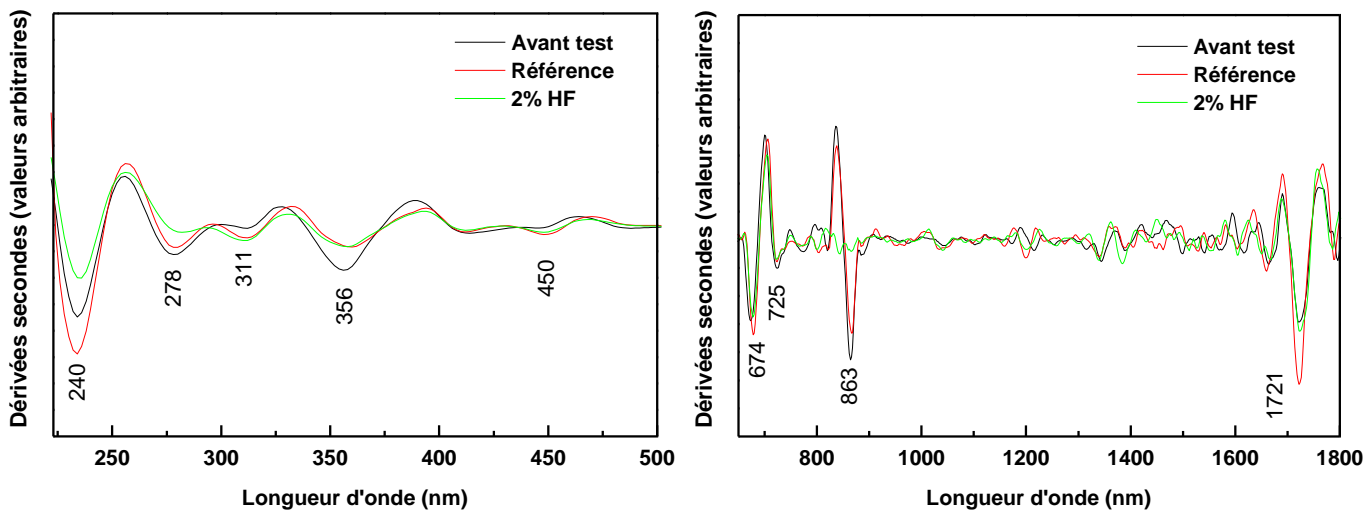


Figure III. 31. Spectres de réflectance en dérivée seconde des échantillons, avant essai, et après 48h d'immersion à 80 ° C dans la solution de 40% H_3PO_4 pollué (Référence), et avec addition de 2% en HF.

L'effet des ions fluorures sur l'alliage 904L est mesuré par modification de l'intensité ou de l'amplitude des pics. Les spectres de la Figure III. 31 révèlent une modification de l'amplitude de la composition de la surface en présence des ions fluorures et aucune apparition de nouveaux pics. Par contre, les spectres des solutions indiquent que les bandes d'amplitude augmentent en présence des fluorures, ce qui signifie que la surface de l'alliage conserve ses compositions tout en étant sous l'attaque de la dissolution. Ce phénomène peut être décrit par la réaction suivante (E III.6)[131]:

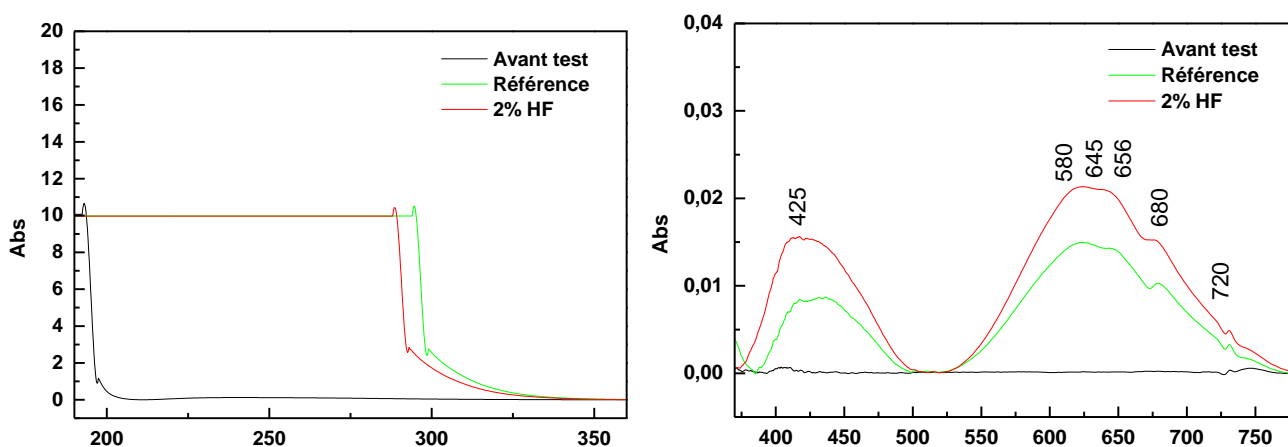
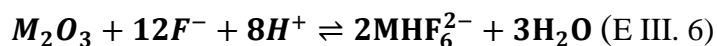


Figure III. 32. Spectres d'absorption des solutions, avant essai, et après 48h d'immersion à 80°C de l'alliage 904L dans la solution de 40% H_3PO_4 pollué (Blanc), et avec addition de 2% en HF.

L'identification des oxydes de Fe et de Cr sur la surface sont vérifiées par cette méthode, ainsi que les complexes de métaux de transition dans les solutions [104-106], [149]. Les résultats des solutions testées ont montré une importante absorbance dans le domaine UV (Figure III.32), ceci peut être attribué à la présence de complexe de phosphate de fer en grande quantité. D'autres pics de phosphate de fer sont apparus à 645 et 680 nm, le complexe de chrome est également détecté par des bandes à 425 nm et 580 nm [113], et le complexe de nickel à 656nm, 720 nm [133].

En conséquence, les fluorures agissent comme un agent de dissolution qui réagit avec le métal dans cet ordre Fe > Cr > Ni. Pour étudier l'effet des fluorures sur les autres éléments de l'alliage, nous avons effectué une analyse de spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (SEA-PCI).

III.2.2.3. Spectrométrie d'émission atomique à Plasma à couplage inductif

SEA-PCI est utilisé pour identifier les métaux de transitions comme Cu et Mo, Ni, Mn qui n'ont pas été détectés par la spectroscopie UV-Vis-NIR. Les résultats de cette analyse sont regroupés dans le Tableau III. 11. D'après les résultats obtenus, nous remarquons que les teneurs en Cu, Mn, Ni augmentent dans la solution en présence de 2 % en HF, par contre la teneur en Mo reste inférieure à 10^{-3} mg/L.

Tableau III. 11. Concentration des métaux de transitions Cu et Mo, Ni, Mn, après 48h d'immersion à 80 ° C de l'alliage 904L dans la solution de 40% H₃PO₄ pollué, et avec addition de 2% en HF.

Concentration (mg/l)	Cu	Mn	Mo	Ni
Blanc	0,2615	0,2078	<=0,001	<=0,001
2% HF	11,0219	2,0642	<=0,001	33,0722

Ces remarques nous permettent de confirmer que les fluorures affectent également les autres éléments Cu et Mn et les transfèrent dans la solution sous forme de complexes. L'importance de ces éléments dans la résistance de l'alliage 904L à la corrosion est très connue. Le cuivre améliore la résistance à la corrosion dans certains environnements acides et favorise la structure austénitique[35].

Le manganèse favorise la structure austénitique et augmente la solubilité de l'azote [150]. Parmi les effets négatifs de cet élément, dans un environnement qui contient du sulfure, il peut

réagir avec ce dernier pour former le sulfure de manganèse (MnS). Ce dernier est l'un des responsables de la corrosion par piqûres pour les aciers inoxydables austénitiques[151].

III.2.2.4. Microscopie électronique à balayage et spectroscopie à dispersion d'énergie

La Figure III.33 présente l'analyse de la SDE de la surface de l'alliage 904L, avant essai et après 48h d'immersion à 80 ° C, dans une solution de 40% H₃PO₄ pollué seul, et avec addition de 2% en HF. En absence de HF, l'analyse SDE du substrat révèle un spectre typique de l'acier inoxydable austénitique (Figure III.33-b). En présence de 2% en HF, l'aspect des pics est similaire à celui du spectre de référence, sauf que leurs intensités diminuent (Figure III.33-c).

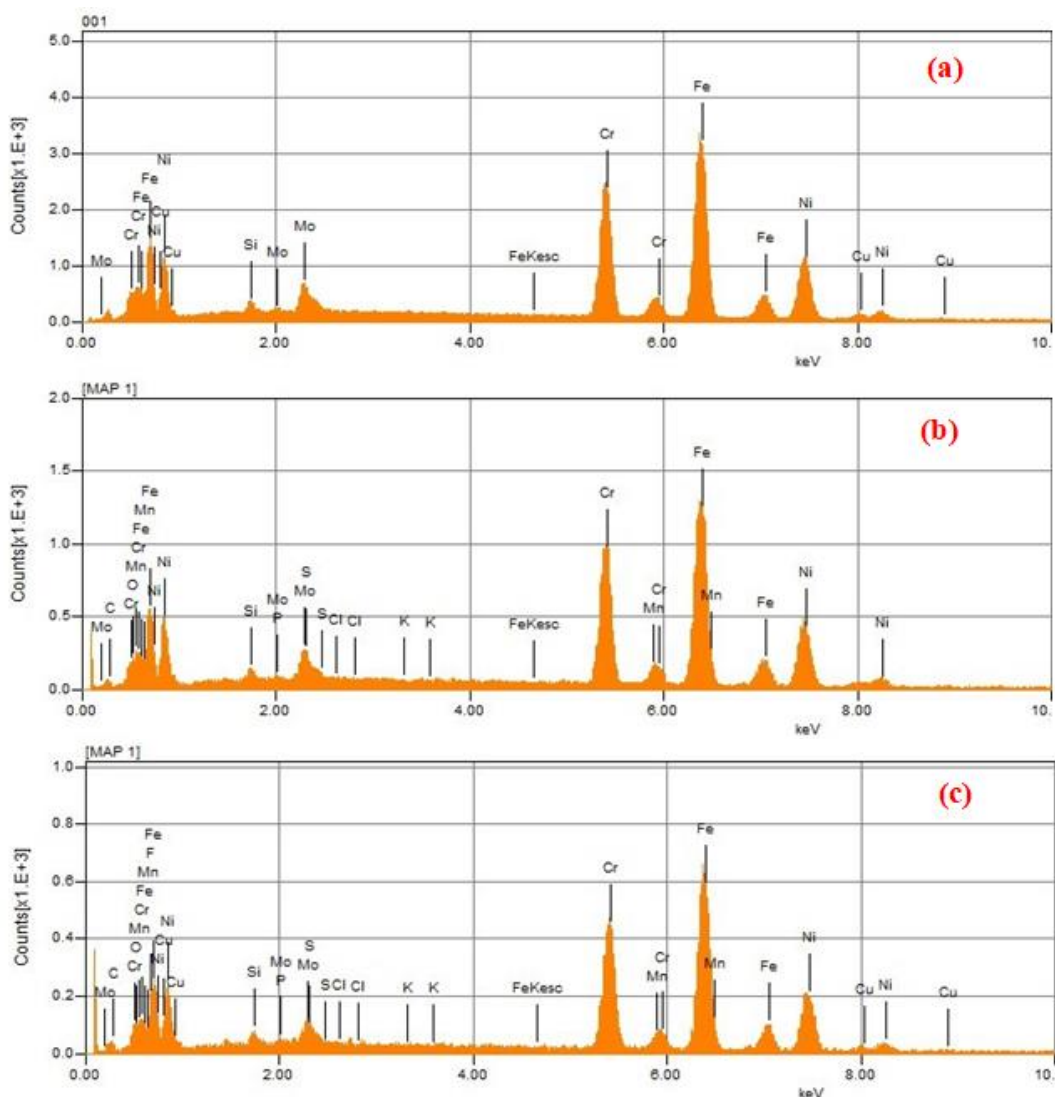
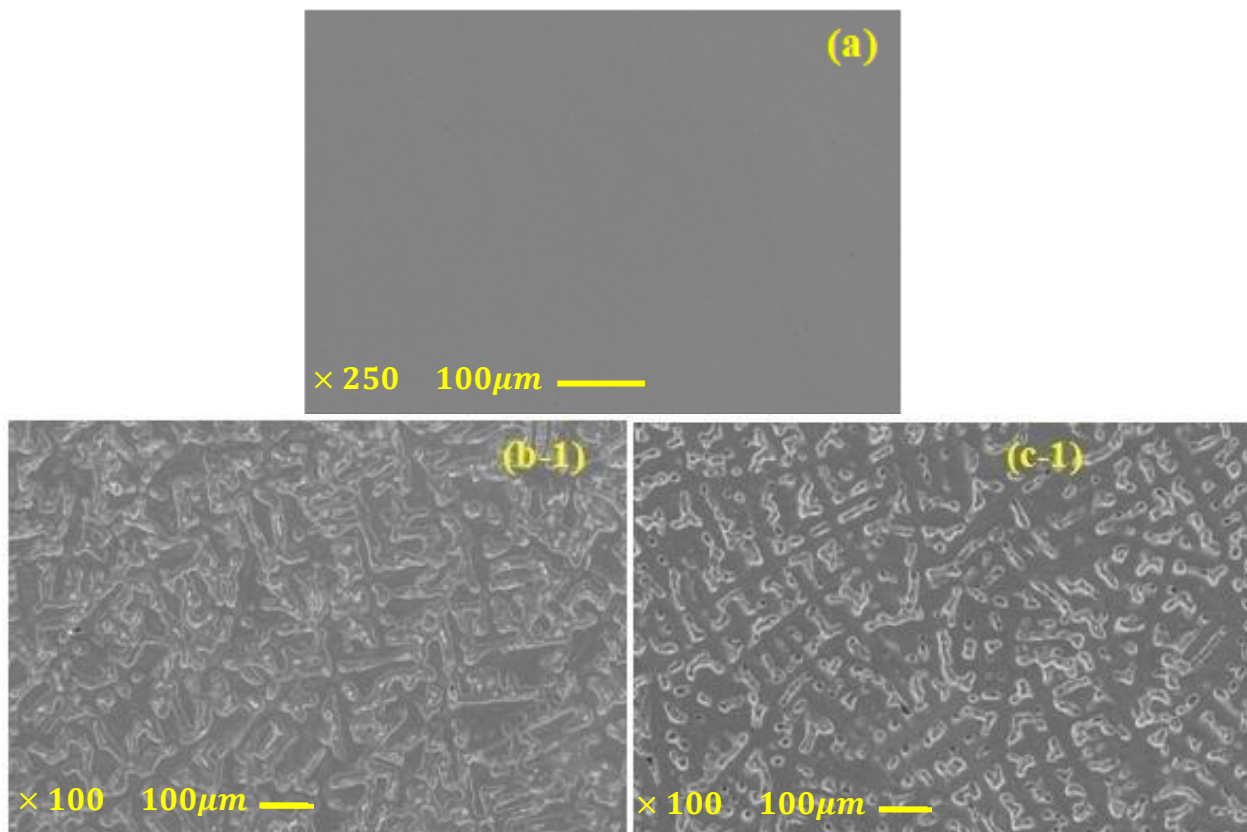


Figure III. 33. Analyses SDE de la surface de l'alliage, après 48h d'immersion à 80 ° C: (a) avant essai (b) dans la solution de 40% H₃PO₄ pollué sans HF, (c) avec addition 2% HF.

Les pics des éléments de base sont détectés sur la surface, indiquant l'absence de formation d'un nouveau film sur le substrat. Cette surface semble être constituée d'un mélange du film

d'oxydes de base de Cr, Fe, Ni, Mo. Afin d'étayer l'analyse SDE, les images au MEB sont également examinées (Figure III. 34), et le phénomène de corrosion localisée est observé. Il semble que la diminution d'intensité est due à l'apparition de ce type de corrosion sur la surface de l'alliage. La Figure III. 34, montre que la surface de l'alliage est influencée par la présence des anions fluorures. Ces derniers inhibent la formation du film passif et attaquent la couche passive protectrice préexistante sur l'alliage, ainsi des corrosions localisées sont induites (Figure III. 34-c3).

Afin de mieux comprendre cet effet particulier des fluorures, nous avons effectué l'analyse par la SDE des produits de corrosion et de la surface dans différentes zones ainsi que la cartographie SDE (Figure III. 35 et Figure III. 36). Le résultat de cette analyse montre une distribution homogène des ions fluorures et une distribution hétérogène des chlorures et des sulfates (Figure III. 36-b). En revanche, la distribution uniforme de ces éléments est détectée en absence des fluorures (Figure III. 36-a).



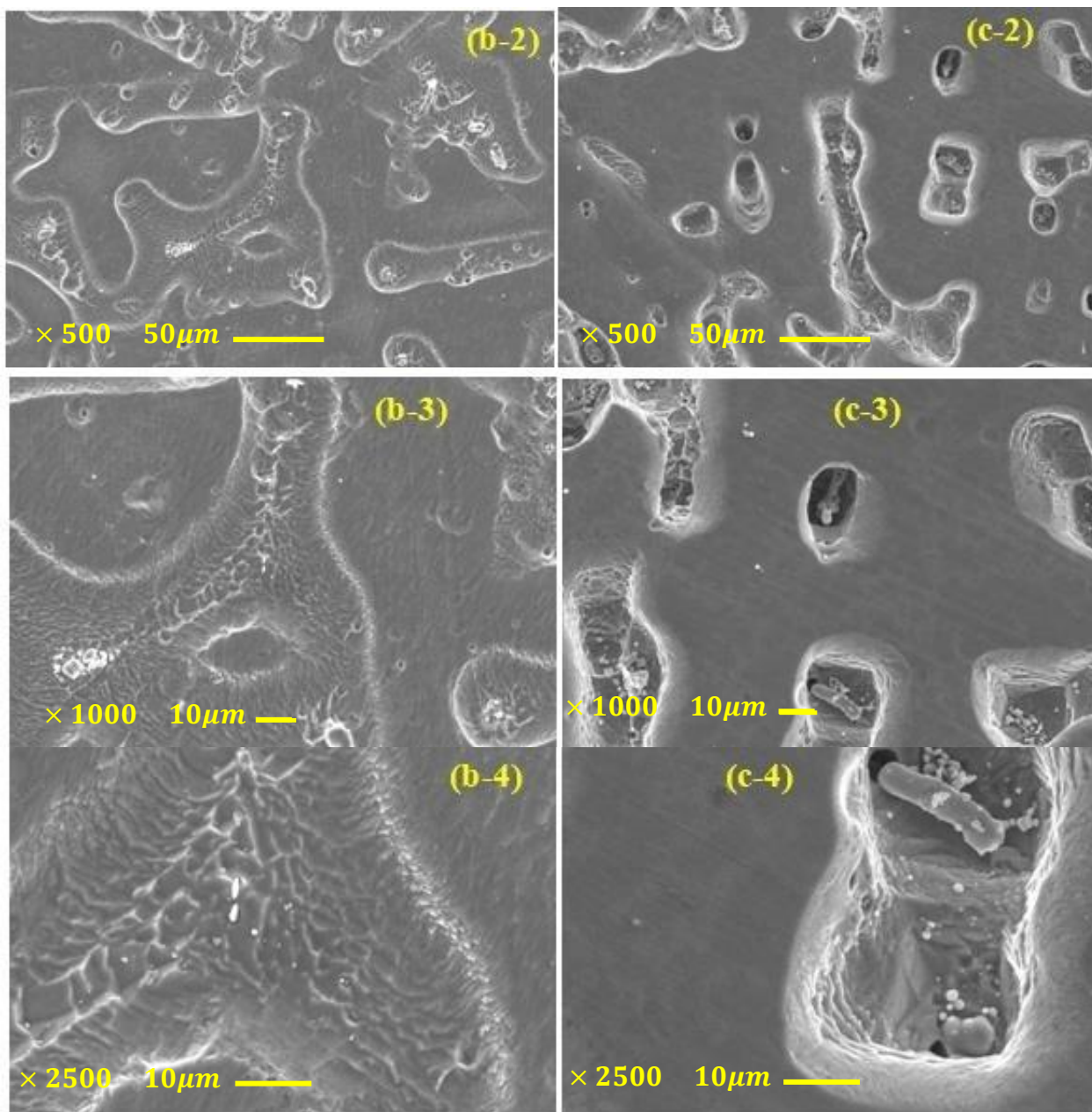


Figure III. 34. Micrographies de la surface d'alliage 904L, après 48h d'immersion à 80 ° C: (a) avant essai (b), dans la solution de 40% H_3PO_4 pollué seul, (c) avec addition 2% en HF.

Les Figure III. 35.(a) et (e) montrent la formation des produits de corrosion à base de chrome et de cuivre. Le manganèse et le molybdène sont également apparus dans les produits de corrosion, mais en quantités réduites.

Plusieurs auteurs [152], [153], [154], ont étudié le rôle du molybdène sur la résistance de l'acier inoxydable austénitique à la corrosion, tel que la forte énergie de la liaison Mo-Mo, et la formation des composés insolubles du chlorure de molybdène, qui évitent la dissolution de l'alliage. Pour cela, les alliages contenant du Mo ont été utilisés dans l'environnement agressif qui contient les chlorures.

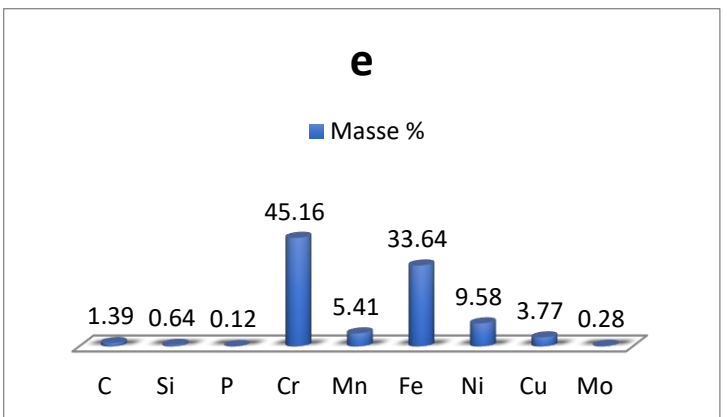
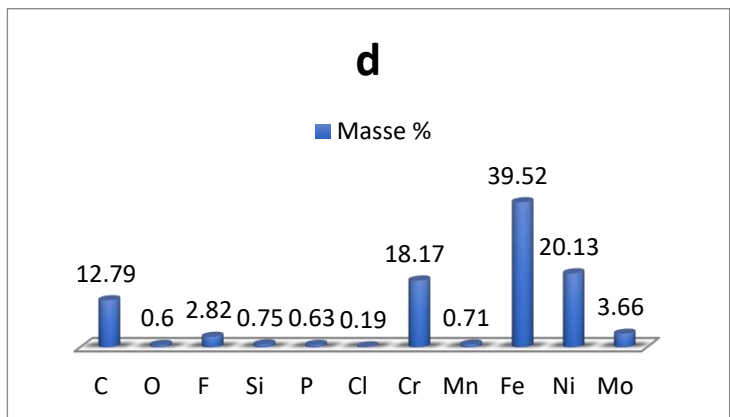
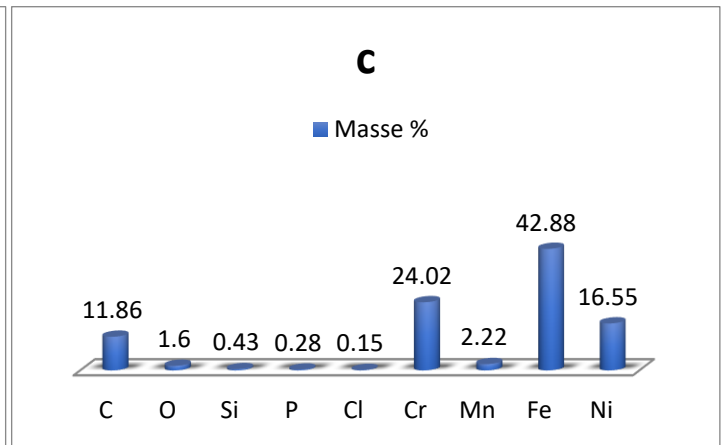
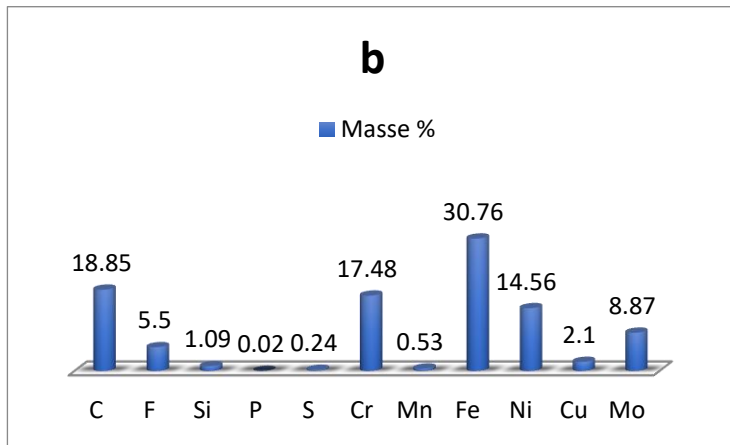
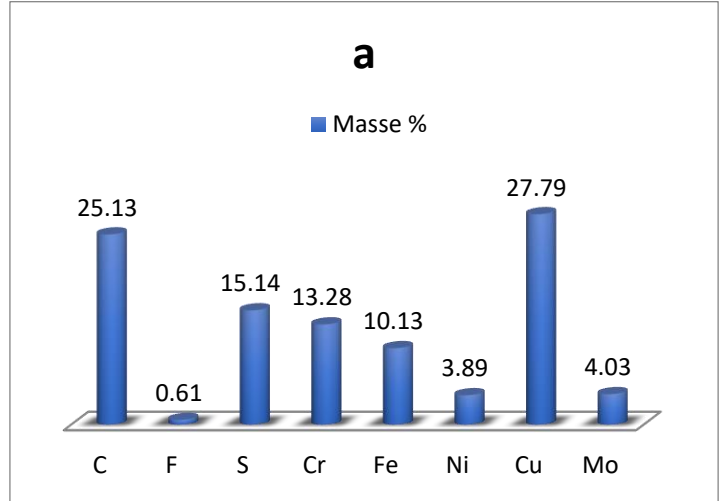
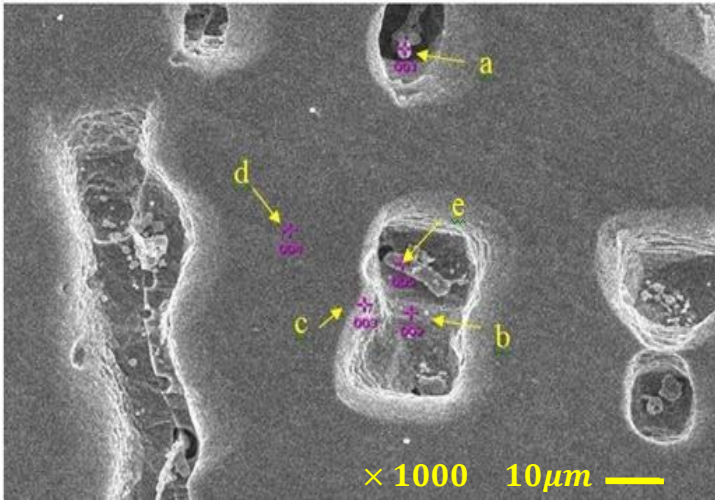


Figure III. 35. Fractions de masse des éléments chimiques de la surface de l'alliage 904L, après 48h d'immersion à 80 ° C, dans la solution de 40% H₃PO₄ pollué avec addition de 2% en HF.

La cartographie SDE montre aussi une distribution uniforme du molybdène en absence des fluorures (Figure III. 36-a). Par contre, en présence de ces derniers, nous remarquons que la distribution est hétérogène et que son intensité a augmenté dans certaines zones (Figure III. 36-b). Nous avons également identifié le molybdène dans le produit de corrosion (Figure III. 35-a et b), ce qui montre encore une fois l'influence des ions fluorures sur la répartition des composés du molybdène dans les produits de corrosion.

Les résultats de l'analyse par MEB montrent qu'en absence de HF, le mécanisme de dissolution est réparti horizontalement et non en profondeur sur la surface et qu'aucune piqûre n'est observée (Figure III. 34-b).

En revanche, le mécanisme de dissolution verticale et horizontale est observé en présence des fluorures. La corrosion localisée se présente sous différentes formes, passant de simples piqûres à des zones et formes irrégulières (Figure III.34-c). Ce phénomène est probablement dû aux imperfections du film d'oxyde dans certaines régions, conduisant ainsi à l'activation locale de l'alliage.

Nous pouvons conclure que le spectre SDE et la cartographie montrent, en présence des fluorures, une diminution spectaculaire de la densité des éléments chimiques sur la surface de l'alliage. Le spectre SDE montre également l'absence des ions fluorures dans les produits de corrosion (Figure III. 35-a et e). Par conséquent, ce résultat peut être expliqué par l'effet catalytique des ions fluorures sur la dissolution des métaux de base et des éléments résiduels de l'acier inoxydable.

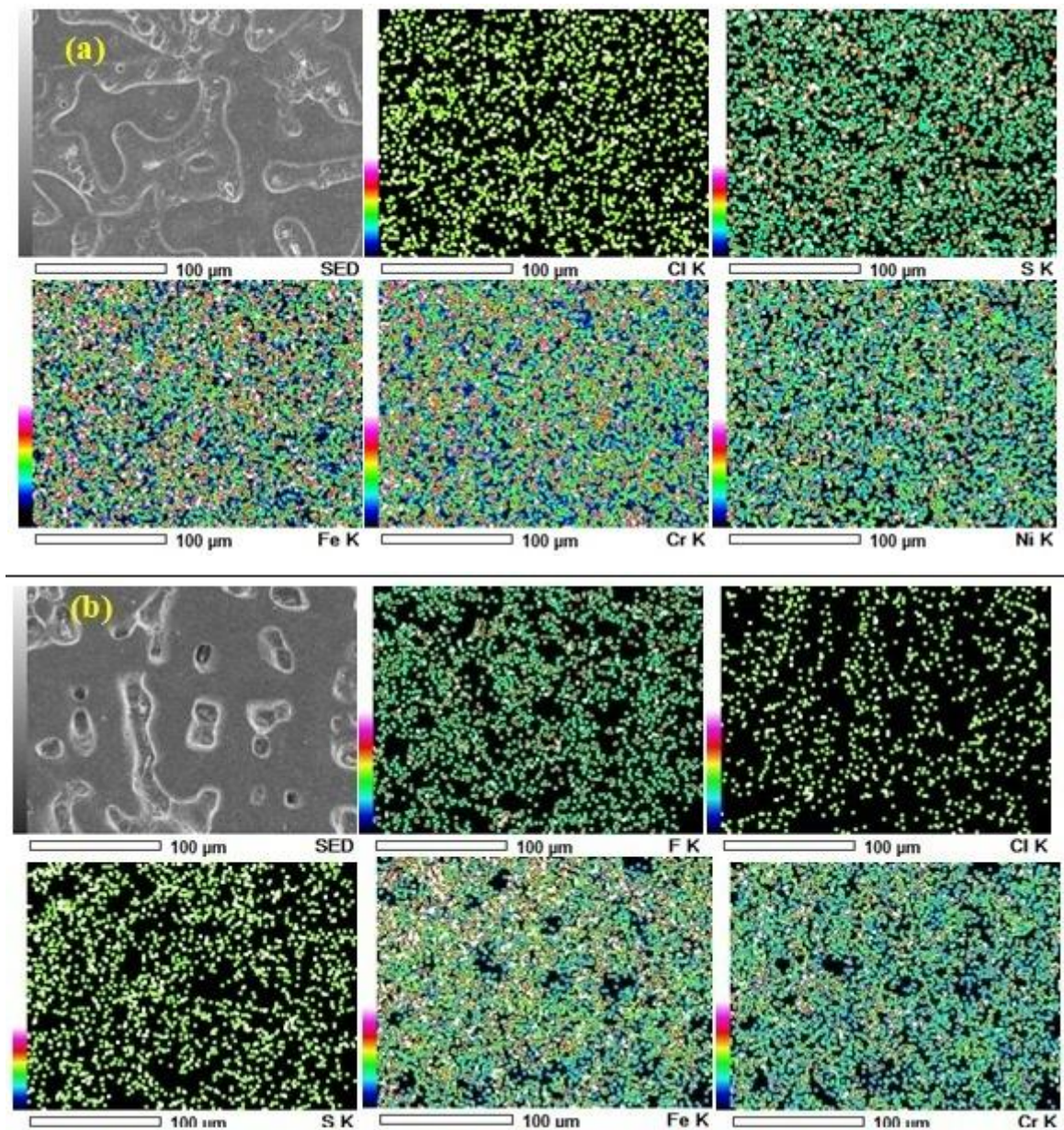


Figure III. 36. Cartographies de SDE de la surface d'alliage 904L, après 48h d'immersion à 80 ° C: (a) dans la solution de 40% H_3PO_4 pollué sans HF, (b) avec addition 2% en HF.

III.2.2.5. Diffraction des rayons X (DRX)

La Figure III. 37 illustre les diagrammes de diffraction des rayons X produits à partir de trois échantillons d'alliage 904L après une immersion de 48 heures à une température de 80°C.

Le premier échantillon de référence est analysé avant immersion, le deuxième échantillon après immersion dans la solution agressive sans HF, et le troisième échantillon après immersion dans la solution agressive avec de 2% HF. Pour l'échantillon de référence, nous observons cinq pics de diffraction. Les pics (110) c, (200) c, (220) c, (311) c et (400) c reflètent la structure

cristalline de l'acier inoxydable austénitique. Ce matériau présente une structure monophasée cubique à faces centrées (FCC) (Figure III. 37).

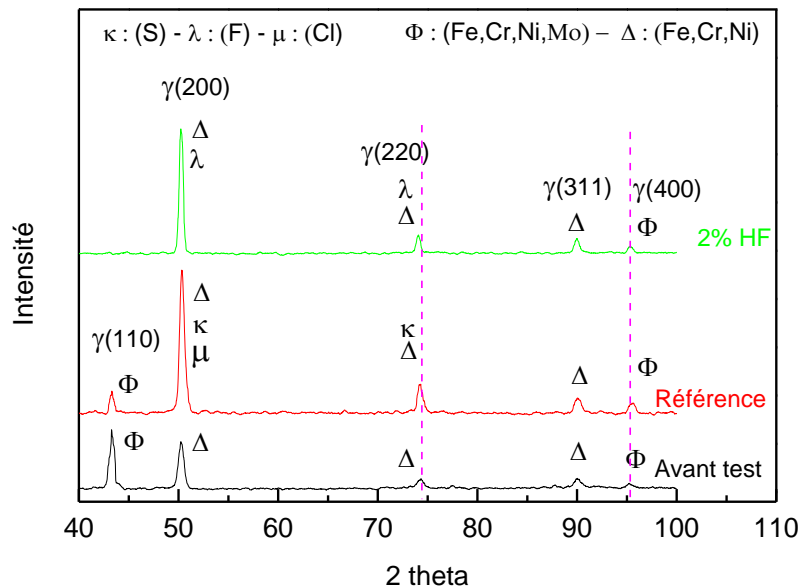


Figure III. 37. Diagrammes de diffraction des rayons X de la surface d'alliage 904L, après 48h d'immersion à 80 ° C, avant essai, dans la solution de 40% H3PO4 pollué sans HF, et avec addition de 2% en HF.

Dans le cas de la solution avec de 2% en HF, le diagramme de DRX n'enregistre pas le pic de réflexion à 44,44 °, ce qui indique que le plan 110 en FCC a une faible valeur énergétique sous l'effet des fluorures. Ce dernier peut influencer l'énergie de défaut d'empilement de la structure cristalline, dans lequel le métal de base et les éléments d'alliage qui contrôlent ce paramètre [155]–[158]. Par conséquent, l'effet des fluorures sur les éléments d'alliage peut entraîner le développement des déformations ou des contraintes internes qui accompagnent son adsorption à la surface de l'alliage. Cela pourrait fournir une force motrice importante pour la décomposition et la déformation de l'austénite. En conséquence, la stabilité de la phase γ est diminuée. Cette suggestion peut être prouvée par le décalage de pointe noté sur le plan (220) provenant du plan de cisaillement de (110).

Par ailleurs, il est assez courant que les principales compositions chimiques de l'acier inoxydable austénitique sont le fer, le chrome, le nickel et le molybdène. En présence des fluorures, le pic (110) contenant Fe, Cr, Ni, Mo a disparu, mais le diagramme de diffraction de l'intensité (200) contenant Fe, Cr, Ni a augmenté (Figure III. 37). Cela nous amène à proposer que l'alliage est sous l'influence de la corrosion localisée. Une étude a été publiée sur la fonte au chrome [159], elle a révélé que la diminution et la disparition de certains pics de l'alliage est due à la corrosion sélective. Les images du MEB peuvent confirmer cette suggestion (Figure

III. 34). En outre, l'augmentation du pic (200) contenant Fe, Cr, Ni peut être également interprétée comme résultat de l'accroissement de la fraction massique du nickel dans la zone non affectée (Figure III. 37).

Dans une recherche récente, Guobo Zou et col. [160] ont étudié l'effet de la solution d'HF sur le comportement de l'acier inoxydable austénitique à la corrosion. Ils ont remarqué la formation d'une couche de NiF_2 , Fe_2O_3 et Cr_2O_3 couvrant le métal de base et que le composé responsable de l'inhibition de la passivation de l'alliage est NiF_2 .

Dans notre cas, l'expérience est effectuée à une température de 80°C , dans la solution d'acide phosphorique pollué par des ions sulfates, chlorures et de 2% en HF. Ces conditions peuvent mener à la formation d'une couche d'oxyde insoluble qui ne couvre pas toute la surface. Cette couche contient les éléments métalliques dans l'ordre suivant $\text{Fe} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{Mo}$, engendrant ainsi l'apparition des zones actives qui résulte de l'attaque par les ions halogénures (Figure III. 38).

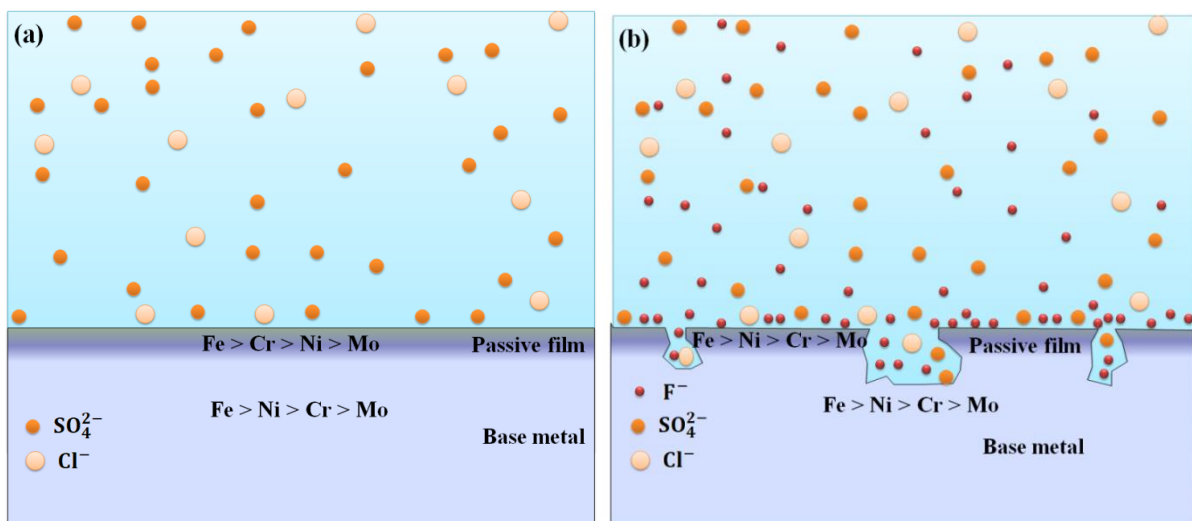


Figure III. 38. Représentation schématique des corrosions localisées sur la surface de l'alliage 904L après 48h d'immersion à 80°C dans la solution d'acide phosphorique polluée et avec addition de 2% en HF.

III.2.3. Conclusion

L'effet des ions fluorures sur le comportement de l'acier inoxydable 904L contre la corrosion dans une solution d'acide phosphorique polluée a été étudié, à température ambiante et à 80 °C, par des méthodes électrochimiques, des analyses spectroscopiques, et la microscopie électronique à balayage couplée à SDE.

Dans cette partie, les résultats obtenus nous ont permis de conclure ce qui suit :

❖ Effet de la concentration :

- Les résultats de polarisation potentiodynamique ont montré que les fluorures accélèrent les processus anodiques en augmentant la densité de courant critique et la densité de courant de passivité. La formation du film passif devient plus difficile et sa dissolution commence à un potentiel de +500 mV/ECS, notamment en présence de 2% HF. Les résultats par MEB ont révélé que l'alliage est sous l'action d'une corrosion localisée.
- Les résultats de la SIE ont démontré que l'augmentation de la concentration d'HF affecte les propriétés des couches protectrices contre la corrosion de l'alliage 904 L.
- L'immersion de l'alliage pendant deux semaines en milieu acide phosphorique pollué en absence et présence de 2% en HF a été effectuée à une température ambiante. L'analyse par spectroscopie UV – Vis-NIP de la surface a montré que les ions fluorures augmentent la dissolution du phosphate de fer (III) et les oxydes métalliques dans la solution. D'autre part, l'analyse des solutions testées par spectroscopie UV – Vis-NIP a exhibé que le nickel est affecté mais moins que le fer et le chrome. Ces résultats expliquent aussi l'augmentation drastique du développement prononcé de la corrosion localisée, comme le montre la MEB et la SDE.

❖ L'effet de 2% en HF à la température de 80 °C.

- L'effet des ions fluorures sur l'alliage 904L à une température de 80 ° C en milieu d'acide phosphorique pollué a été également étudié. Les méthodes électrochimiques ont montré un effet drastique des fluorures sur les paramètres électrochimiques, notamment i_{crit} , i_{pass} et E_{pit} , causés par la diminution des éléments d'alliage dans le film de passivité, notamment le molybdène. En particulier, le processus de dissolution qui a été observé à un potentiel plus bas.
- L'immersion de 48 h a été réalisée dans les mêmes conditions. Les résultats des analyses spectroscopiques ont dévoilé que les fluorures renforcent le mécanisme de dissolution de

l'alliage par l'augmentation de la teneur des ions métalliques de base (Fe > Cr > Ni) et des éléments d'alliage (Cu > Mn) dans la solution. Les résultats de l'EDS ont prouvé que les fluorures affectent également le molybdène qui donne des produits de corrosion insolubles. La diffraction des rayons X a dévoilé la disparition du plan (110) de la structure cristalline de l'alliage, qui est traduit par la diminution la stabilité de la phase γ . Différents types de corrosion localisées ont été détectés par MEB.

III.3. Conclusion

L'effet des fluorures sur la corrosion de la fonte au chrome et l'alliage 904L en milieux phosphoriques a été étudié à température ambiante et à la température de 80°C. Nous avons montré que ces ions ont un impact significatif sur la corrosion de ces alliages, notamment leurs effets sur la microstructure et les éléments d'alliages.

Au potentiel libre, les ions fluorures ont affaibli la résistance à la corrosion de la fonte au chrome, en attaquant d'une manière agressive la structure de la ferrite (cubique centré) en comparaison avec la structure de carbure. Cela implique que le matériau est soumis à une corrosion sélective. Nous avons expliqué cet effet par la tendance des ions fluorures à réagir avec le fer. Pour l'alliage 904L, la structure austénitique (cubique à faces centrée) n'a pas résisté à l'effet des ions fluorures. Les éléments d'alliages ont subi une attaque par des ions fluorures, ce qui a déstabilisé la structure austénitique, en favorisant la formation de différentes formes de corrosion localisées. L'effet de la température de 80°C en présence de 2% en HF a accéléré la dégradation des deux alliages.

En ce qui concerne l'effet des ions fluorures sur le domaine de passivité, nous avons remarqué un changement drastique des paramètres électrochimiques. Nous avons suggéré que cet effet pourrait être lié au changement de la nature chimique de la surface où le film passif devient plus défectueux. Cette corrélation entre l'agressivité des fluorures et les propriétés chimiques et électroniques du film de passivité sera traité dans le chapitre suivant.

CHAPITRE IV

EFFET DES IONS FLOURURES SUR LES PROPRIETES DES FILMS DE PASSIVITE

La passivation des alliages de fer en milieu acide a été examinée par plusieurs auteurs dans divers conditions surtout sous l'effet des ions halogénures [52], [86], [141], [161,162]. Le film passif formé sur la surface constitue une barrière vis-à-vis des effets néfastes des agents corrosifs, mais dans certaines conditions, ce film perd sa résistance et la corrosion par piqûres se propage sur la surface.

Le phénomène de la corrosion par piqûres des alliages de fer, notamment la fonte au chrome et les aciers inoxydables austénitiques, est l'un des dégâts le plus rencontré dans l'industrie de fabrication de l'acide phosphorique. Dans d'autres milieux, plusieurs auteurs ont lié ce phénomène de corrosion localisée au changement des propriétés semi-conductrices et de la densité des lacunes du film passif [100], [163–166].

La plupart des recherches ont traité l'effet des ions halogénures[163,164], mais peu de travaux abordent ce sujet en présence des ions fluorures [100], [148]. Dans ce cadre, nous avons examiné d'une façon approfondie les propriétés électroniques des couches de passivité formées en milieux phosphoriques afin d'élucider le mécanisme d'action des ions fluorures.

IV .1. Effet des fluorures sur le film passif de la fonte au chrome

IV.1.1. Spectroscopie UV-Vis-NIR

La Figure IV. 1 illustre l'effet de la concentration de HF sur les spectres d'absorbance UV-Vis-NIR de la fonte au chrome (FC) en milieu acide phosphorique après 30 minutes de passivation à 0,5V / ECS. Sur ces figures, nous avons ajouté les spectres d'analyses réalisés en présence de 6 % HF pour exalter les effets des fluorures.

Le principal composé chimique formé à la surface est le phosphate de fer qui présente quatre pics identifiables à 286, 867, 1464 et 1944 nm (Figure IV. 1-b)[127]. En outre, la plupart des bandes supérieures à 1000 nm proviennent principalement du groupement hydroxyle des molécules d'eau ou des hydroxydes métalliques [107-110].

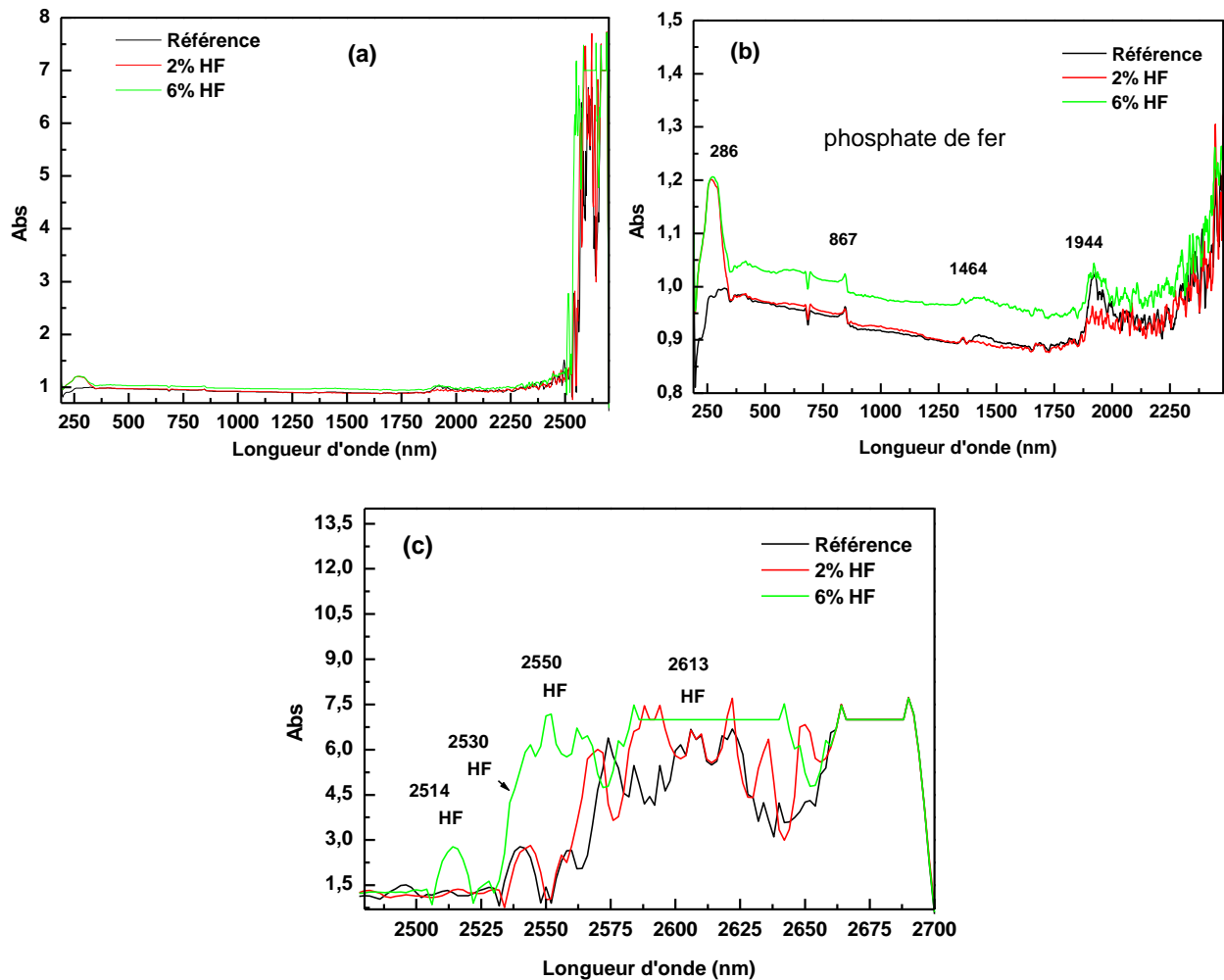
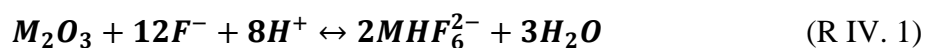


Figure IV. 1. Spectres d'absorption UV-Vis-NIR de la FC après passivation à 0,5V / ECS dans une solution polluée de H_3PO_4 (Référence), et en présence de 2% et 6% en HF.

En effet, le changement d'amplitude de ces pics peut indiquer que les ions fluorures affectent la composition chimique de la surface de l'alliage, notamment l'apparition des pics à 2514 nm, 2530 nm, 2556 nm, 2613 nm (Figure IV. 1-c), et l'intense pic au-dessous 330 nm (Figure IV. 1-b), qui peuvent être attribuées aux ions fluorures adsorbés ou aux complexes métal-F [134-135].

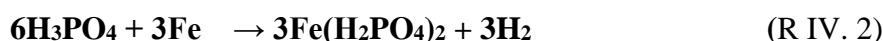
En effet, la présence des fluorures dans la solution peut transformer les oxydes formés à la surface de l'alliage en fluorures métalliques moins protecteurs selon la réaction suivante[131]:



Avec M = Fe ou Cr

En général, dans les solutions d'acide phosphorique, la formation de phosphates métalliques et en particulier celle du phosphate de fer constitue la composition principale

des produits de corrosion [128]. Les réactions de précipitation suggérées par Almeida [129] sont :



Pour révéler les faibles bandes d'absorption et éliminer l'effet de la ligne de base, la dérivée seconde de la courbe d'absorbance est réalisée (Figure IV.2). Le minimum de cette courbe indique la position d'une bande d'absorption, tandis que la différence entre le minimum et le maximum suivant détermine son amplitude, qui peut être utilisée pour l'analyse quantitative [89], [106].

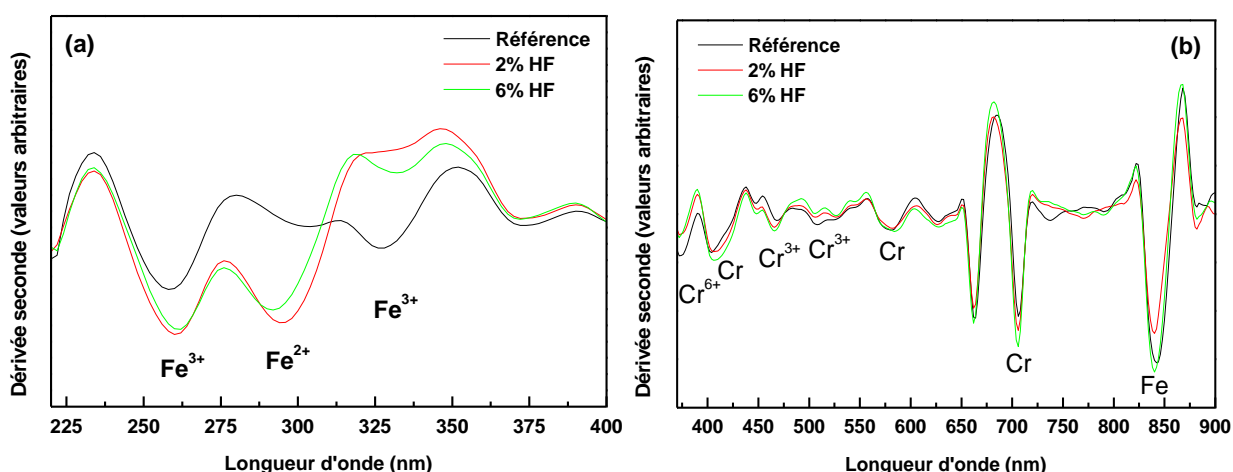


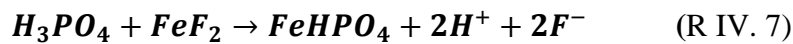
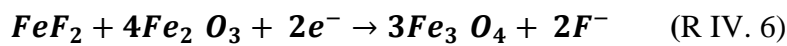
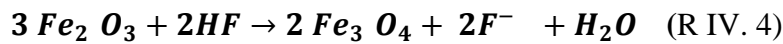
Figure IV. 2. Dérivée seconde des spectres d'absorption UV-Vis-NIR de la FC après passivation à 0,5V / ECS dans une solution polluée de H_3PO_4 (Référence), et en présence de 2% et 6% en HF.

D'après l'analyse de ces résultats, nous pouvons distinguer les compositions chimiques des oxydes métalliques. Pour les oxydes de fer, les pics intenses de 260 nm, 327 nm sont attribués aux oxydes de fer qui contiennent Fe^{3+} (maghémite Fe_2O_3), et le pic 300 nm montre la présence des oxydes de fer qui incluent Fe^{2+} (magnétite Fe_3O_4) (Figure IV.2-a)[104], [106]. Par contre, les faibles bandes d'absorption entre 370 nm et 900 nm peuvent être attribuées aux ions Cr^{3+} dans l'oxyde de Cr_2O_3 et Cr^{6+} dans CrO_4^{2-} , et de Cr métallique (Figure IV.2-b) [105],[130].

Donc, nous pouvons conclure que la surface est recouverte de phosphate de fer et d'un oxyde de valence mixte dans lequel Fe (III) est le composant majeur, et une quantité de Fe (II) et de très petites quantités de Cr (III).

De plus, les pics de Fe et Cr métalliques sont toujours présents, ce qui indique que l'oxyde est très mince.

En présence des ions fluorures, nous avons remarqué que les amplitudes des pics Fe³⁺ ont diminué, par contre l'amplitude de pic Fe²⁺ a augmenté, ainsi qu'un changement léger des pics de chrome, ce qui indique que les ions fluorures ont influencé surtout le degré d'oxydation de fer. Pour interpréter cet effet, nous pouvons proposer ces mécanismes réactionnels :



Ces réactions expliquent que les ions fluorures favorisent la formation de la magnétite Fe₃O₄, et du phosphate de fer (II), en modifiant le degré d'oxydation de Fe³⁺ au Fe²⁺ ce qui déstabilise la présence de la maghémite γ Fe₂O₃ dans le film passif. Ce changement peut impacter les propriétés protectrices et électroniques du film passif.

IV.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les propriétés du film passif de la fonte au chrome (notée FC) sont étudiées, via la spectroscopie d'impédance électrochimique, après 30 min de passivation à 0,5V / ECS, dans les solutions d'acide phosphorique polluées en absence et en présence de 2% d'ions fluorures. Les spectres d'impédance (présentation de Nyquist) sont présentés sur la Figure IV. 3. Le tracé pour les deux cas présente un comportement capacitif non idéal du film de passivité.

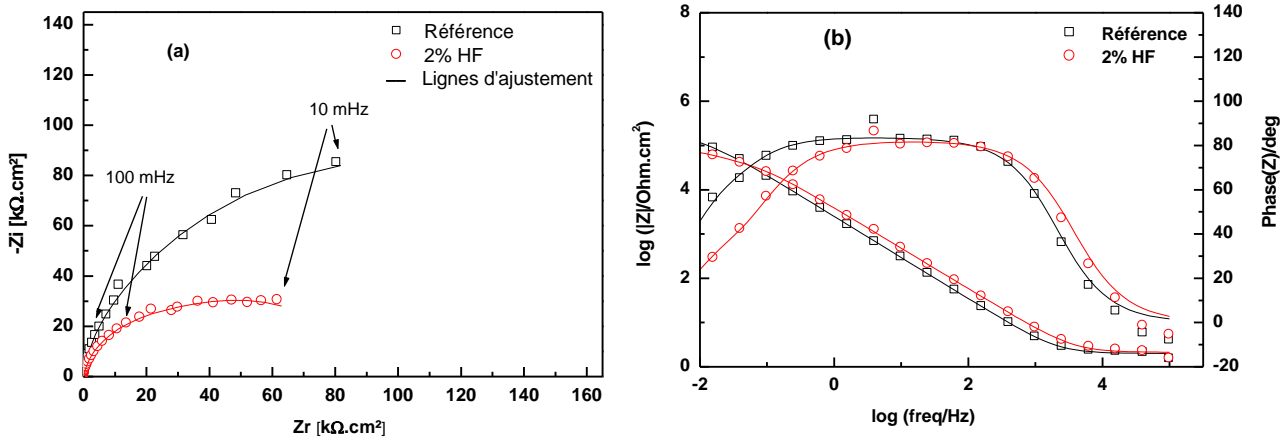


Figure IV. 3. (a) Diagrammes de Nyquist de la FC dans la solution polluée de H₃PO₄, sans et avec addition de 2% en HF à 0,5 V / ECS, (b) Diagrammes de Bode.

En présence des ions fluorures, le diamètre du demi-cercle a diminué, ce qui indique une altération de la résistance à la corrosion du film passif. En conséquence, les ions fluorures affaiblissent les propriétés protectrices du film, et accélèrent le processus de corrosion. Cet effet peut être interprété par différents mécanismes, selon les conditions expérimentales.

Ces diagrammes sont modélisés par un circuit électrique équivalent (Figure IV. 4). Dans ce modèle, R_e reflète la résistance de l'électrolyte, (R₁, Q₁) représentent la résistance de transfert de charge et la capacité de l'interface film passif / électrolyte. W est un composant de Warburg utilisé pour interpréter le transport des lacunes dans le film passif, dans le cadre du Point Defect Model[163].

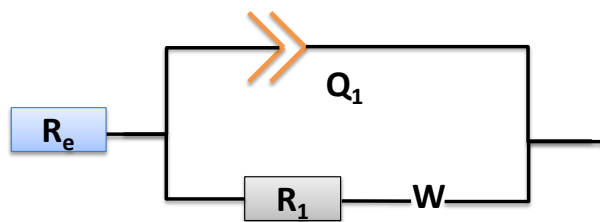


Figure IV. 4. Circuit électrique équivalent proposés de la FC dans une solution polluée de H₃PO₄, en absence et en présence 2% en HF à 0,5 V / ECS.

L'élément à phase constante (Q) utilisé dans les circuits électriques équivalents de la Figure IV. 4 est converti en une capacité pure (C) par l'équation suivante [100]:

$$C = \frac{(QR)^{1/\alpha}}{R} \quad (\text{E IV. 1})$$

Le Tableau IV. 1 regroupe les données extraites après ajustement des courbes d'impédances en utilisant le circuit équivalent illustré sur la Figure IV. 4.

Tableau IV. 1. Paramètres d'impédance de la FC dans une solution polluée de H₃PO₄ en absence et en présence 2% en HF à 0,5 V / ECS.

	R_e ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q₁ ($\Omega^{-1} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2}$) $\times 10^6$	α_1	R₁ ($\text{K}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C₁ (F/cm^2) $\times 10^6$	R_w ($\text{K}\Omega \cdot \text{cm}^2$)
Blanc	2,00	71,81	0,931	142,20	85,30	8,65
2 % HF	2,12	47,52	0,914	52,63	51,80	4,82

En absence des ions fluorures, la résistance de transfert de charge du film passif est élevée, ce qui indique que la protection de l'alliage est due à la présence d'une couche barrière [100]. Par contre, en présence des ions fluorures, les résultats du tableau montrent que la résistance de transfert de charge du film passif a diminué d'une manière significative. Cela montre que la vitesse des réactions a augmenté à l'interface passive film / électrolyte.

Ainsi que, l'impédance de Warburg, R_w, a diminué considérablement en présence de 2% en HF. La diminution de R_w pourrait s'expliquer par la transformation du film passif compact en un film poreux. Ceci en accord avec les résultats d'absorbance UV-Vis-NIR.

En conséquence, la couche barrière qui se forme sur la surface est affectée par la présence des ions fluorures, ce qui endommage la surface de l'alliage (Figure IV. 5-c, d). Cela, dépend de plusieurs paramètres qui influencent le système étudié, et la nature chimique des composés de fluor. Ces paramètres permettent à ces ions d'intervenir par différents mécanismes : soit par adsorption, soit par pénétration ou rupture du film passif. Ainsi que, pendant la formation du film passif l'incorporation des ions fluorures peut se produire, et induire un changement de la structure du film.

D'une manière générale, le rôle catalytique des ions fluorures peut influencer la nature et la répartition des produits chimiques résultant de la passivation, et par la suite modifier les propriétés protectrices du film passif, ce qui est en corrélation avec les résultats obtenus par l'analyse de l'absorbance UV-Vis-NIR du film passif.

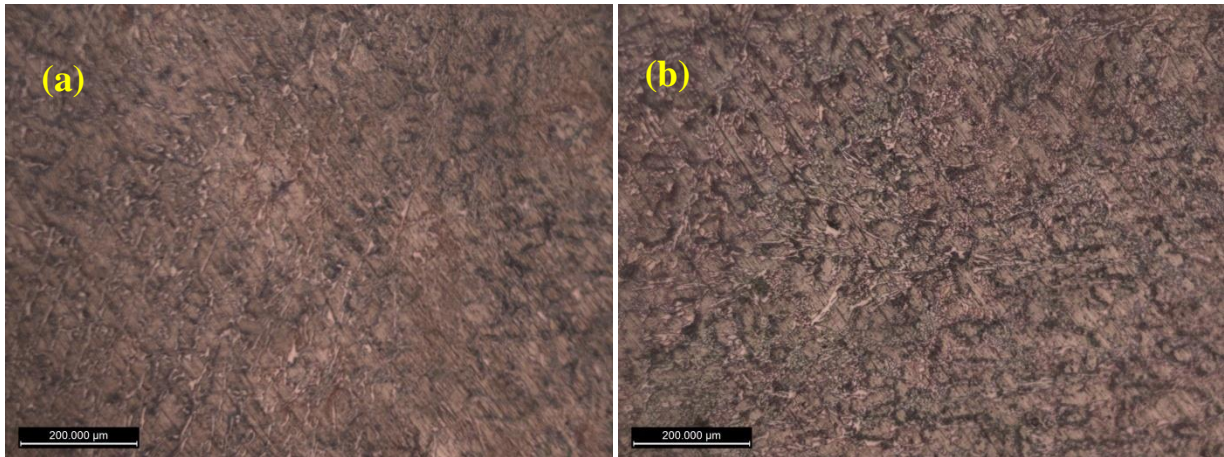


Figure IV. 5. Micrographies de la surface de la FC par microscope optique, après 30 min de passivation à 0,5V / ECS, (a)Référence, (b) 2% en HF.

IV.1.3. Analyse Mott – Schottky

Afin de déterminer l'effet des ions fluorures sur les propriétés semi-conductrices du film passif, l'analyse Mott-Schottky a été réalisée. Cette analyse consiste à examiner l'évolution de la capacité de l'interface métal/solution en fonction du potentiel appliqué, après la formation d'un film passif stable.

Les résultats sont représentés selon la variation de $1/C^2$ en fonction du potentiel (Figure IV. 6). Selon l'analyse Mott-Schottky, les caractéristiques d'un film passif tel que le type du semi-conducteur et la densité des dopants peuvent être extraites à partir de la relation entre la couche de charge d'espace et le potentiel de l'électrode:

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \pm \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 q N_x} \left(E - E_{fb} - \frac{kT}{q} \right) \quad (E IV. 2)$$

Où ϵ est le constant diélectrique relatif du film passif et ϵ_0 est la permittivité du vide, N_x représente la densité de l'accepteur ou du donneur, q est la charge élémentaire, E_{fb} est le potentiel de bande plate, k est la constante de Boltzmann ($1,389 \cdot 10^{-23}$ J/K), et T est la température absolue.

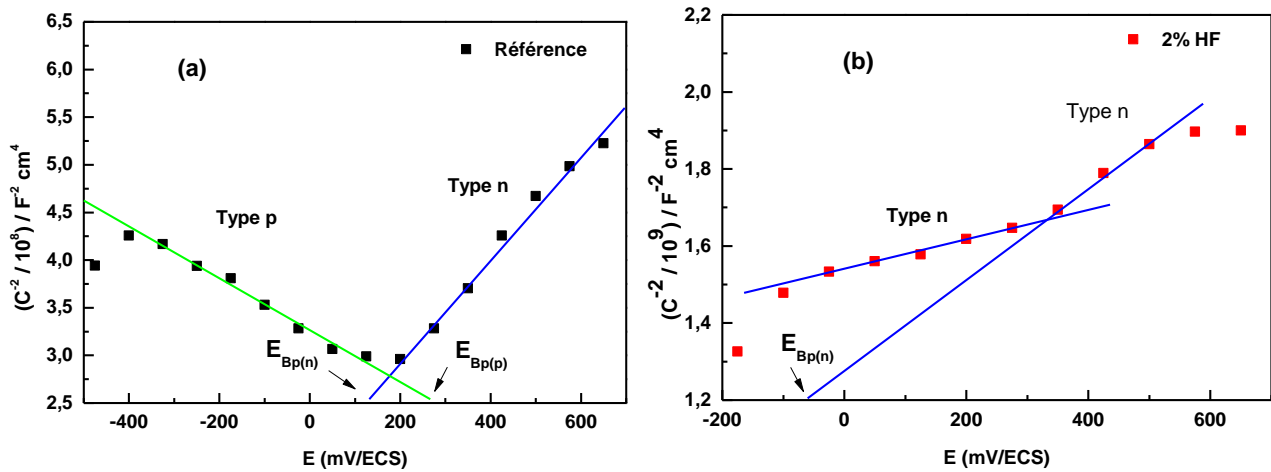


Figure IV. 6. Tracés des courbes Mott-Schottky du film passif formé sur la FC dans une solution polluée de H₃PO₄, (a) en absence, (b) et en présence de 2% en HF à 0,5 V / ECS.

Tableau IV. 2. Densités d'accepteurs N_A et de donneurs N_D du film passif formé à 0,5 V/ECS.

	N _D (10 ²² cm ⁻³)	N _A (10 ²² cm ⁻³)
Référence	1,65	
2 % HF	1,09	-
	2,15	

L'analyse de ces courbes (Figure IV. 6) dévoile le caractère semi-conducteur du film passif formé en milieu phosphorique. En absence des ions fluorures (Figure IV. 6-a), nous remarquons l'apparition de deux variations linéaires (pentes négative et positive). La pente négative indique la présence d'un défaut de type p, par contre, la pente positive indique l'existence d'un défaut de type n.

Selon le modèle du défaut ponctuel[169], le défaut de type p caractérise les lacunes de cations générés à l'interface film passif-solution, tandis que, le défaut de type n indique les lacunes des anions générées à l'interface film passif-métal. Dans le cas d'un alliage de fer contenant un pourcentage important de chrome, les espèces accepteurs sont des lacunes de cations Cr³⁺, et les espèces donneurs sont les cations interstitielles Cr³⁺ et les lacunes d'anion O²⁻[164].

Ceci nous permet de suggérer qu'en absence des ions fluorures, le film passif est composé d'une couche interne riche en chrome et une couche externe riche en fer, et ce sont les oxydes de chrome qui améliorent la résistance à la corrosion. Par contre, la Figure IV. 6b. exhibe qu'en présence des ions fluorures l'existence de deux types de défaut de type n. Ce constat peut être lié à l'augmentation des ions fluorures dans le film passif, et par conséquent une modification de la composition chimique du film. En outre, la forte diminution de l'impédance du film passif et le changement de la propriété semi-conductrice vers le type n suggère la prédominance du mécanisme de pénétration des ions fluorures par création des lacunes anioniques à cause de la forte électronégativité de ces ions.

La non-linéarité dans le graphique Mott-Schottky est observée. Ce phénomène peut être lié à la stabilité de la magnétite Fe_3O_4 , dans la région inférieure à 300 mV/ECS, et la stabilité de la maghémite γFe_2O_3 dans la deuxième région, supérieures à 300 mV/ECS, même phénomène a été mentionné par Simões[170], et il a été détecté pour les films passifs de $\alpha-Fe_2O_3$ cristallin et de fer [184-185]. De plus, le résultat de la spectroscopie UV-Vis-NIR a confirmé ce changement. Ces résultats, nous permettent de suggérer que les ions fluorures influencent l'oxydation du fer par l'intercalation des ions fluorures dans les couches d'oxyde de fer. Comme ils peuvent participer au changement radical dans les compositions chimiques du film passif, ce qui conduit à la modification du type de semi-conducteur.

Les densités d'accepteur et de donneur dans la couche passive sont également calculées, respectivement, à partir de la pente de la région linéaire des semi-conducteurs de type p et de type n, en absence et en présence d'ions fluorures (Tableau IV. 2). Les résultats montrent que les densités de donneurs N_D augmentent en présence de 2 % en fluorures, ce qui indique que les ions fluorures génèrent des défauts structuraux de type n.

Selon le modèle de défaut ponctuel, l'augmentation de la densité des donneurs est due à la prédominance des lacunes anioniques notamment des lacunes en oxygène et les interstitiels cationiques. En présence des ions fluorures, cette élévation suggère que les ions fluorures favorisent la création des lacunes de type anioniques au cours de leur migration dans le film passif, en catalysant la formation des produits de corrosion de type n de lacune en oxygène ou la formation des fluorures métalliques de lacunes en fluorures. Ceci est en accord avec les propositions que nous avons suggéré dans la partie spectroscopie UV-Vis-NIR.

Nous avons remarqué également, que le potentiel de bande plate de type n est déplacé vers les potentiels cathodiques, ceci signifie que la différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction a diminué, ce qui renforce la mobilité des électrons et la migration des

porteurs de charges à l'interface. Par conséquent, ceci provoque la diminution de la résistance à la corrosion du film passif, ce qui explique les valeurs élevées de la densité de courant de passivité observées lors de l'étude électrochimique.

IV.2. Effet des fluorures sur le film passif de l'alliage 904L

IV.2.1. Spectroscopie UV-Vis-NIR

La spectroscopie UV-Vis-NIR est utilisée dans cette partie afin de caractériser la surface de l'alliage 904L après 30 min de passivation au potentiel de + 500mV/ECS. La Figure IV. 7 représente les spectres d'absorption de la surface de l'alliage en absence et en présence différentes pourcentage en HF. Sur ces figures, nous avons ajouté les spectres d'analyse réalisés en présence de 6 % HF pour exalter les effets des fluorures.

Nous avons identifié sur la Figure IV. 7-a, quatre pics à 286, 867, 1464 et 1944 nm attribués au phosphate de fer [127], et sur la Figure IV. 7-b, en présence de HF, nous avons noté l'apparition des pics à 2530 nm, 2556 nm, 2613 nm, ainsi qu'un pic intense au-dessous 330nm. Ces pics peuvent être liés à l'effet des ions fluorures adsorbés ou à la formation des complexes métal-F [134,135]. En outre, la plupart des bandes intenses qui existent entre 2500 et 2700 nm proviennent principalement du groupement hydroxyle des molécules d'eau ou des hydroxydes métalliques [107-110].

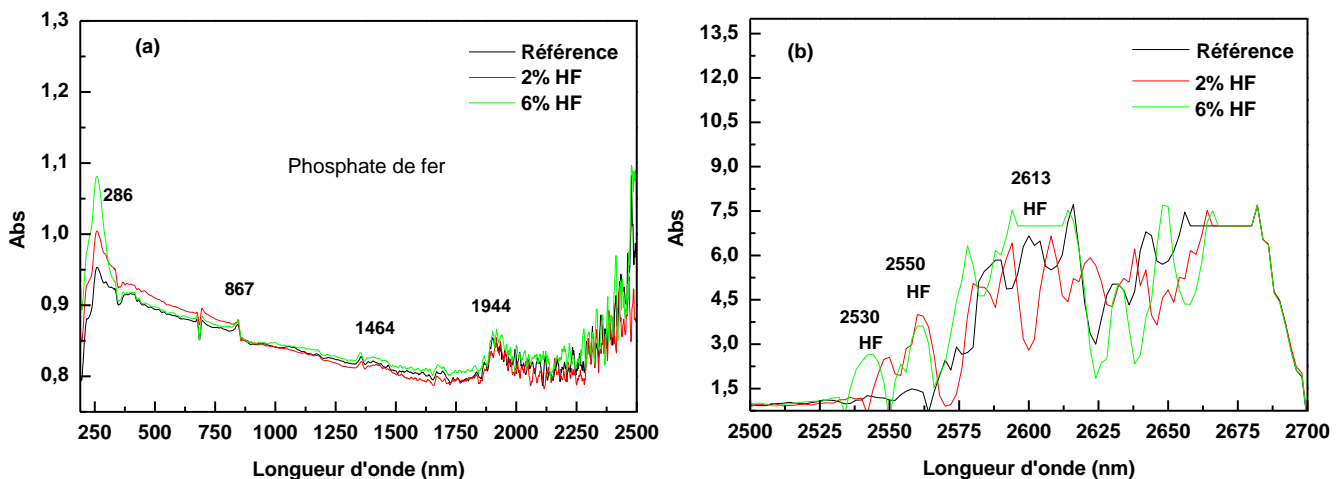


Figure IV. 7. Spectres d'absorption UV-Vis-NIR de l'alliage 904L après une passivation de 30 minutes au potentiel de + 500mV/ECS dans une solution polluée de H_3PO_4 (référence), et en présence de 2% et 6% en HF.

Afin d'améliorer les bandes d'absorption et éliminer l'effet de la ligne de base, nous avons tracé la dérivée seconde de la courbe d'absorbance (Figure IV. 8). L'amplitude des pics peut

être utilisée pour comparer quantitativement les compositions chimiques des constituants des couches superficielles des matériaux [89], [106].

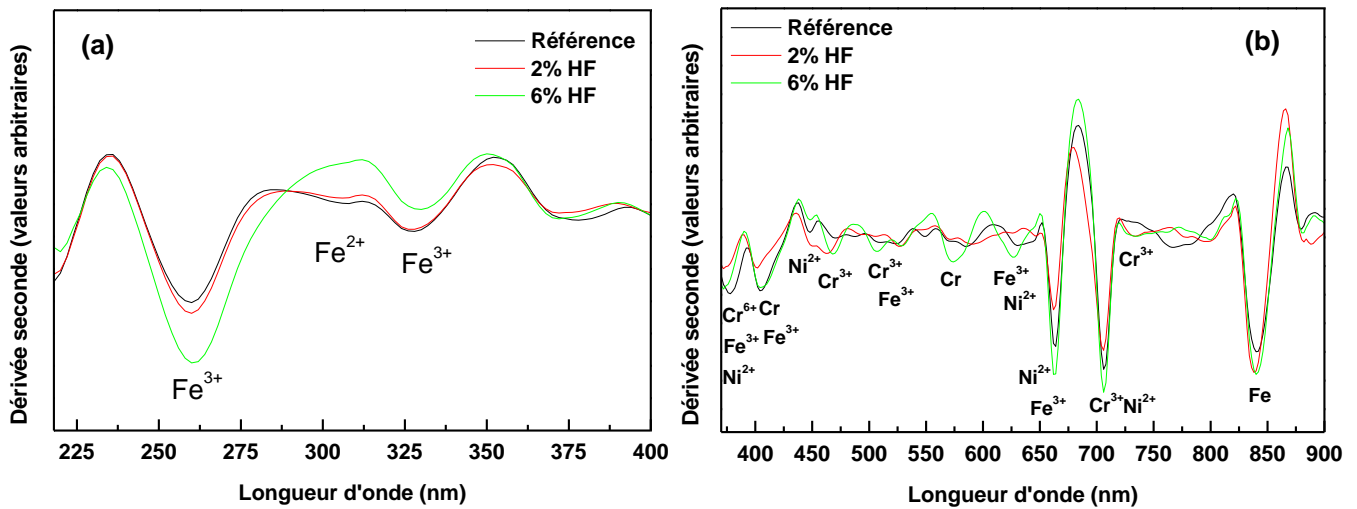
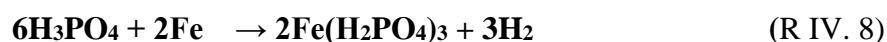


Figure IV. 8. Dérivée seconde des spectres d'absorption UV-Vis-NIR de l'alliage 904L après une passivation de 30 minutes au potentiel de + 500mV/ECS dans une solution polluée de H₃PO₄ (référence), et en présence de 2% et 6% en HF.

Ainsi, nous pouvons distinguer les différents constituants chimiques de la surface (Figure IV. 8). Les résultats obtenus (Figure IV. 8-a) montrent la présence des pics intenses de 260 nm, 327 nm qui sont attribués aux oxydes de fer essentiellement la maghémite γ Fe₂O₃ [104], [106]. Les faibles bandes d'absorption entre 370 nm et 900 nm (Figure IV. 8-b) peuvent être attribuées aux ions Cr³⁺ dans l'oxyde de Cr₂O₃ et Cr⁶⁺ dans CrO₄²⁻, et de Cr métallique ainsi que de Ni²⁺ dans NiO et NiCr₂O₄ [105], [130].

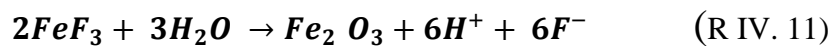
En présence de 2% HF, nous avons remarqué l'augmentation de la teneur en Fe³⁺ et la diminution de la teneur des ions Cr³⁺ et Ni²⁺, ce qui nous indique que la présence des fluorures dans la solution modifie la répartition et la nature des oxydes formés à la surface de l'alliage.

En général, dans les solutions d'acide phosphorique, la formation de phosphates métalliques sur la surface de l'alliage constitue la composition principale des produits de corrosion [129]. D'après les résultats de notre analyse les réactions de précipitation que nous pouvons suggérer sont :



Donc, nous pouvons conclure qu'en présence de 2% HF, la surface est recouverte de phosphate de fer III et d'un oxyde de valence mixte dans lequel Fe (III) est le composant majeur, et de petites quantités de Cr (III) et Ni (II), ce qui indique que les ions fluorures favorisent la formation des ions de fer (III).

La formation des composés de fer (III) sous forme d'oxyde peut être également favorisée par la présence des fluorures selon les mécanismes réactionnels suivants :



Ces réactions expliquent que les ions fluorures favorisent la formation de la maghémite γ Fe_2O_3 dans le film passif. Ce changement peut influencer les propriétés protectrices et électroniques du film passif.

IV.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Après une passivation de 30 minutes au potentiel de + 500mV/ECS à température ambiante, les propriétés du film passif de l'alliage 904L sont étudiées, au moyen de la spectroscopie d'impédance électrochimique, dans les solutions d'acide phosphorique pollués sans et avec addition 2% d'ions fluorures. Les spectres d'impédance sont présentés sur la Figure IV. 9 sous forme de diagrammes de Nyquist et Bode.

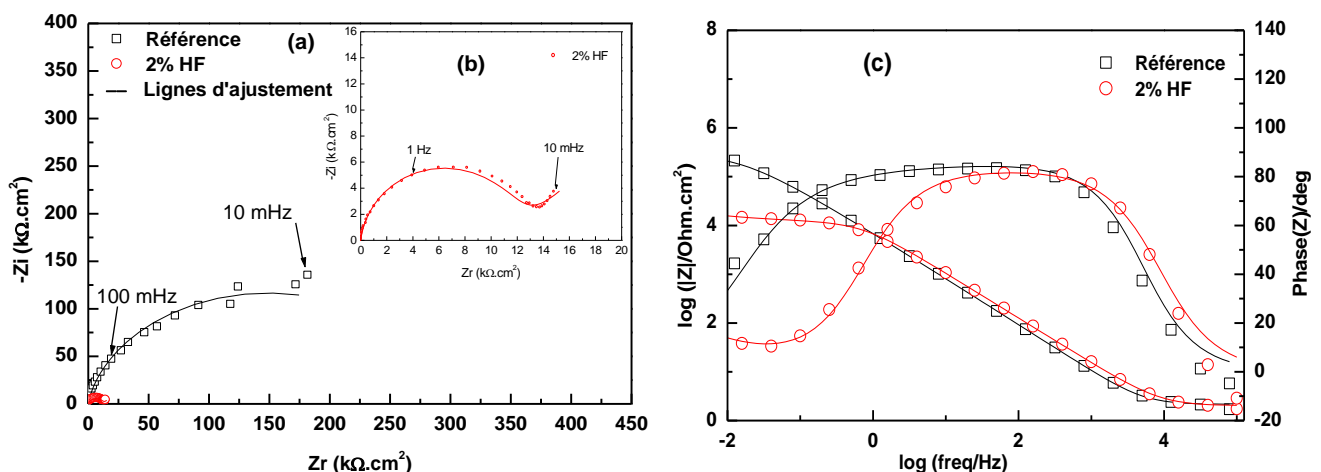


Figure IV. 9. (a) Diagrammes de Nyquist pour l'alliage 904L dans la solution polluée de H_3PO_4 , sans et avec addition de 2% en HF à 0,5 V / ECS, (b) zoom du diagramme de 2% HF, (c) Diagrammes de Bode.

Le tracé de Nyquist en absence des ions fluorures présente un comportement capacitif non idéal caractérisé par un demi-cercle non fini, ce qui suggère qu'un film passif hautement stable s'est formé à la surface de l'électrode. En présence des ions fluorures, le diamètre du demi-cercle diminue considérablement, ce qui indique une diminution de la résistance contre la corrosion du film passif. Pour les tracés de Bode, les valeurs du module d'impédance dans la région basse fréquence diminuent en présence des ions fluorures, ce qui signifie l'affaiblissement de la stabilité du film passif. D'autre part, en absence des ions fluorures, le graphique de la Figure IV. 9-c montre la présence d'un large domaine de fréquences qui se caractérise par des valeurs d'impédance élevées avec des valeurs d'angle de phase proches de 90 degrés révélant l'existence d'un film très stable[163].

Le circuit électrique équivalent est utilisé pour analyser les spectres d'impédance (Figure IV. 10). Dans ce modèle, R_e reflète la résistance de l'électrolyte, (R_1 , Q_1) représentent, respectivement, la résistance de transfert de charge et la capacité de l'interface film passif / électrolyte. W est un composant de Warburg qui caractérise la diffusion des défauts structuraux en surface du film passif, selon du Point Defect Model[163].

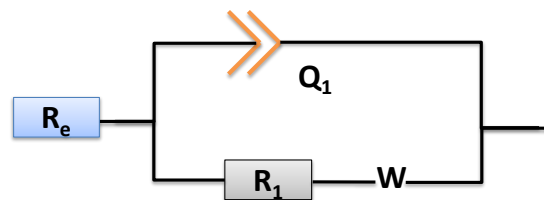


Figure IV. 10. Circuits électriques équivalents utilisés, en absence et en présence de 2% HF.

Le Tableau IV. 3 regroupe les paramètres d'ajustement. Nous remarquons que la résistance de transfert de charge du film passif diminue, de façon spectaculaire, en présence des ions fluorures, ce qui suggère que l'existence des ions fluorures en solution augmente les défauts du film de passivité. De même, l'impédance de Warburg, R_w , diminue considérablement en présence de 2% en HF, indiquant ainsi que le film passif devient poreux. Ceci influence sur la propriété protectrice de ce dernier contre la corrosion, ce qui est en accord avec les résultats d'absorbance UV-Vis-NIR (Figure IV. 8) et la micrographie de la surface de l'alliage par microscope optique (Figure IV. 11).

Tableau IV. 3. Paramètres d'impédance du film passif formé sur l'alliage 904L à 0,5 V / ECS, dans la solution polluée de H₃PO₄, sans et avec addition de 2% en HF.

	R_e ($\Omega.cm^2$)	Q_1 ($\Omega^{-1}.s^n.cm^{-2}$) $\times 10^6$	α_1	R_1 ($K\Omega.cm^2$)	C_1 (F/cm^2) $\times 10^6$	R_w ($K\Omega.cm^2$)
Référence	2,02	26,45	0,937	170,74	29,27	18,38
2 % HF	1,93	20,53	0,924	11,97	18,29	0,87

Pour un alliage austénitique dans un environnement acide comme l'acide phosphorique, il est connu que le film passif est constitué de deux couches : une interne et l'autre externe. La couche interne est riche en oxydes de chrome et elle est responsable de la haute résistance à la corrosion du système. Par contre, la couche externe riche en phosphates de fer et de chrome [36].

D'après cette analyse, nous pouvons constater que les ions fluorures attaquent le film passif par deux mécanismes ; adsorption et pénétration. Autrement dit, l'adsorption des ions fluorures à la surface peut participer à la formation d'un film poreux des phosphates métalliques spécialement les phosphates de fer. La pénétration des ions fluorures peut accélérer le processus de diffusion, ce qui inhibe la croissance de la couche interne comme montré par la spectroscopie UV-Vis-NIR. Par conséquence, les défauts dans le film passif pourraient alors augmenter, expliquant ainsi la diminution observée de la résistance de polarisation.

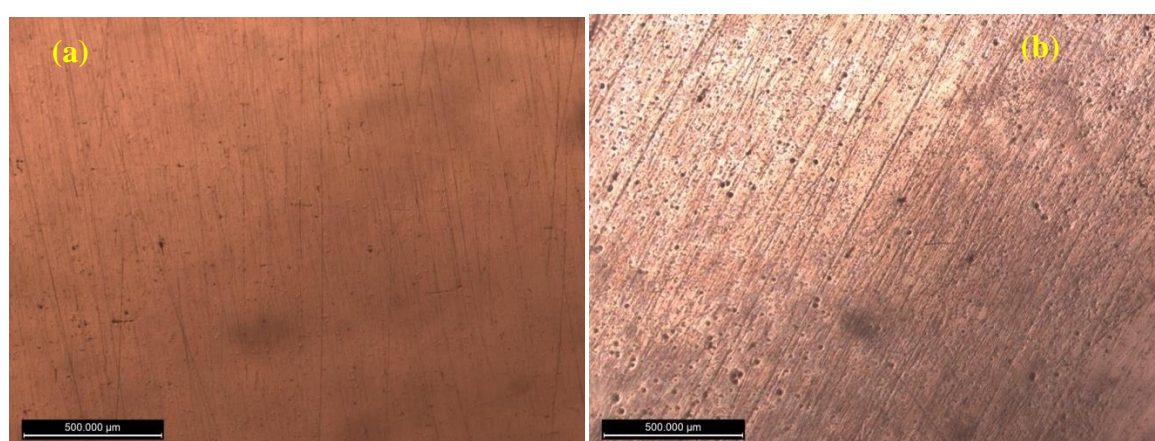


Figure IV. 11. Micrographies de la surface de l'alliage 904L par microscope optique, après 30 min de passivation à 0,5V / ECS, (a) Référence, (b) 2% en HF.

IV.2.3. Analyse Mott – Schottky

Pour mieux comprendre la relation entre la propriété des défauts qui existent dans le film passif et la résistance à la corrosion, les mesures de capacité sont effectuées après 30 min de polarisation à 0.5V/ECS, dans la solution d'acide phosphorique pollué, sans et avec addition 2% HF (Figure IV. 12). Des caractéristiques semi-conductrices du film de passivité peuvent être déduites de la relation de Mott-Schottky:

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \pm \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 q N_x} \left(E - E_{fb} - \frac{kT}{q} \right) \quad (E IV.3)$$

où ϵ est la constante diélectrique relative du film passif et ϵ_0 est la permittivité du vide, N_x représente la densité de l'accepteur ou du donneur, q est la charge élémentaire, E_{fb} est le potentiel de bande plate, k est la constante de Boltzmann ($1,389 \cdot 10^{-23}$ J/K), et T est la température absolue.

La Figure IV. 12 représente les tracés de Mott-Schottky en absence et en présence de 2% HF. En absence des ions fluorures, nous avons noté la présence de deux régions linéaires de pentes positive et négative. La pente positive est liée à la présence du semi-conducteur de type n, et la pente négative est liée à la présence du semi-conducteur de type p. En général, les semi-conducteurs de type n et p reflètent l'existence des lacunes qui agissent comme des éléments dopants. Les lacunes en oxygène et les interstitiels cationiques sont des espèces donneurs qui caractérisent le semi-conducteur de type n. Les lacunes de cations Cr^{3+} sont des espèces accepteurs caractérisant le semi-conducteur de type p [148], [169], [173].

Le modèle qui décrit l'interface de l'acier inoxydable austénitique dans la solution acide est une structure bicouche. La couche interne est constituée d'oxyde mixte Fe-Cr-Ni anhydre, à structure spinelle. Cette couche est enrichie en Cr près du métal caractérisé par un semi-conducteur de type p, et la couche externe enrichie en Fe_2O_3 , $FeOOH$, $Fe(OH)_3$, $CrOOH$ et $Cr(OH)_3$ correspondant au semi-conducteur de type n [163].

La relation entre la résistance à la corrosion et les propriétés électroniques des films passifs formés sur les alliages et les métaux a été étudiée de manière approfondie dans différents environnements et conditions. La plupart d'entre eux démontrent que les films passifs présentent un comportement semi-conducteur en fonction du défaut prédominant présent dans les couches d'oxydes [81]. Les conditions environnementales, telles que la nature des solutions, la température et le pH, affectent la contribution de chaque oxyde, et la concentration de chacune

des lacunes cationiques ou anioniques qui déterminent les propriétés anti-corrosion du film passif.

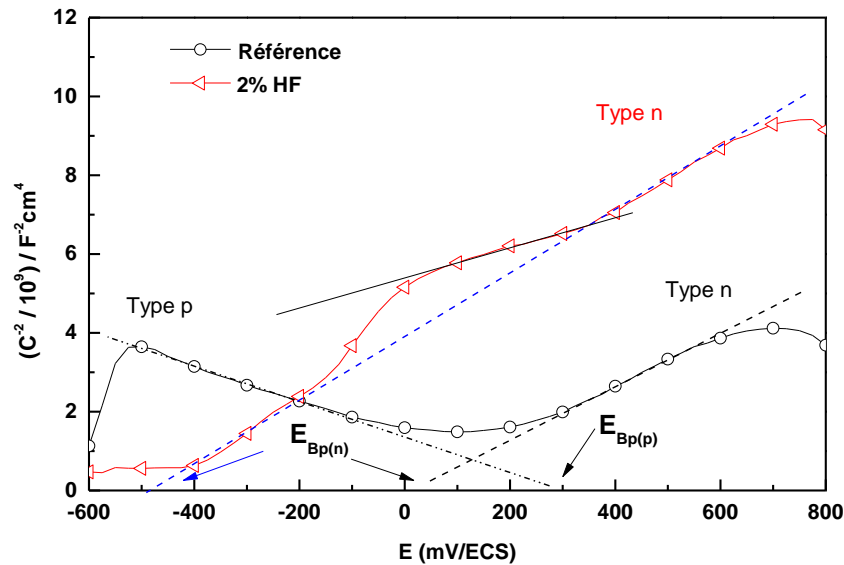


Figure IV. 12. Tracés de Mott-Schottky du film passif formé sur l'alliage 904L à 0,5 V / SCE, dans la solution polluée de H₃PO₄, sans et avec addition de 2% des ions fluorure.

En ce qui concerne la solution qui contient 2% des ions fluorures, la Figure IV. 12 montre la disparition de la réponse capacitive de type p, ce qui suggère une modification de la propriété semi-conductrice du film passif. La présence du semi-conducteur de type n signifie que le film passif est dominé par des lacunes en oxygène et les interstitiels cationiques. Ceci peut être expliqué par l'augmentation de maghémite γ Fe₂O₃, comme nous l'avons prouvé par la spectroscopie UV-Vis-NIR. Ce changement peut avoir un impact sur la résistance à la corrosion de l'alliage.

Les densités des accepteurs et donneurs du film passif en absence et en présence de 2% en HF sont regroupés dans le Tableau IV. 4. Les résultats dévoilent que la densité de donneurs N_D augmente en présence de 2 % en ions fluorures, ce qui s'est traduit lors de l'étude électrochimique par l'augmentation de la densité du courant passif et la diminution de la résistance de polarisation.

Tableau IV. 4. Densités d'accepteurs N_A et de donneurs N_D du film passif de l'alliage 904L.

	N _D (10 ²¹ cm ⁻³)	N _A (10 ²¹ cm ⁻³)
Blanc	1,45	1,79
2 % HF	3,44	-

D'après les analyses de Mott-schottky (Figure IV. 12), nous avons remarqué une diminution du potentiel de bande plate de type n, et la densité de donneurs augmente considérablement (Tableau IV. 4). Ceci signifie que la mobilité des électrons et la migration des porteurs de charges à l'interface ont été renforcées par la diminution de la différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction. Par conséquent, ceci provoque la diminution de la résistance du film passif, qui conduit à des valeurs élevées de la densité de courant de passivité.

IV.3. Modèles proposés

L'effet des ions fluorures sur la résistance à la corrosion du film passif de la FC et de l'alliage 904L a été étudié. Nous avons remarqué que les ions fluorures engendrent une diminution la résistance à la corrosion du film passif, provoquant un changement de propriété semi-conductrice et l'augmentation des porteurs de charge. L'interprétation de cette variation peut être illustrée par un modèle qui explique les différents mécanismes avancés.

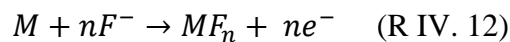
En outre, la valeur du potentiel de bandes plates est essentielle. Ce potentiel nous permet de connaître les niveaux d'énergie auxquels se font les transferts de charge entre le semi-conducteur et l'électrolyte, et de calculer les densités des porteurs de charge disponibles à la surface des alliages.

D'après les analyses de Mott-schottky de deux alliages (Figure IV. 6 et Figure IV. 12), nous avons remarqué que le potentiel de bande plate de type n est déplacé vers les potentiels cathodiques, et la densité de donneurs a augmenté fortement (Tableau IV. 2 et Tableau IV. 4). Ceci signifie que la différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction a diminué, renforçant ainsi la mobilité des électrons et la migration des porteurs de charges à l'interface. En plus, cette modification est due à l'augmentation des ions fluorures dans le film passif, ce qui influence la formation des oxydes métalliques, notamment les oxydes de fer (Figure IV. 2Figure IV. 8).

Les courbes de la Figure IV. 6 et la Figure IV. 12 montrent que la présence des fluorures provoque une inversion du type de conductivité de film passif du type p et n au type n. Généralement, la formation du film passif de l'acier inoxydable et la fonte au chrome dans un milieu acide se caractérise par la formation de deux couches [139], [163], [174]. La couche interne du type p prédominé par la présence des oxydes de chrome et de fer (FeO). Par contre, la couche externe de type n caractérisée par la prédominance des oxydes de fer notamment la maghémite γ Fe₂O₃.

D'après les résultats de la spectroscopie UV-Vis-NIR, dans le cas de la FC, nous avons remarqué que les ions fluorures favorisent la formation de la magnétite Fe_3O_4 (Figure IV. 2). Par contre, dans le cas de l'alliage 904L, nous avons observé que les ions fluorures augmentent la formation de maghémite γFe_2O_3 et diminuent la présence de chrome et nickel (Figure IV. 8). En plus, l'apparition des nouveaux pics qui caractérisent la présence des ions fluorures sur la surface. Ceci nous permet de suggérer que les ions fluorures contribuent au changement de la composition chimique de la couche passive, qui devient dominée par des lacunes anioniques.

En outre, la forte diminution de l'impédance du film passif et le changement de la propriété semi-conductrice vers le type n suggère la prédominance du mécanisme de pénétration des fluorures, en générant des lacunes anioniques. Autrement dit, à cause de la forte électronégativité des ions fluorures, ces derniers peuvent remplacer les ions O^{2-} , et le degré d'oxydation de métal d'oxyde peut diminuer afin de respecter l'électro-neutralité, donc Fe^{3+} devient Fe^{2+} . Ceci peut entraîner une augmentation du fer dans la couche interne d'oxyde de chrome ce qui impose une conductivité de type n. En générale, l'intercalation ou la migration des ions des fluorures dans le film passif peut favoriser la formation des fluorures métalliques sous forme MF_n (R IV. 12), qui donnent des défauts de type n.



Selon le modèle de défaut ponctuel « **Point Defect Model** », l'augmentation de la densité des donneurs est due à la prédominance des lacunes anioniques notamment des lacunes en oxygène et les interstitiels cationiques. En présence des ions fluorures, cette élévation suggère que les ions fluorures favorisent la création des lacunes de type anioniques au cours la migration dans le film passif, en catalysant la formation des produits de corrosion de type n, de lacune en oxygène ou la formation des fluorures métalliques de lacunes en fluorure[175]. L'accumulation de ces lacunes à l'interface métal/film passif peut ioniser les métaux, ce qui peut faciliter la dégradation de film passif par la suite (Figure IV. 13 et Figure IV. 14).

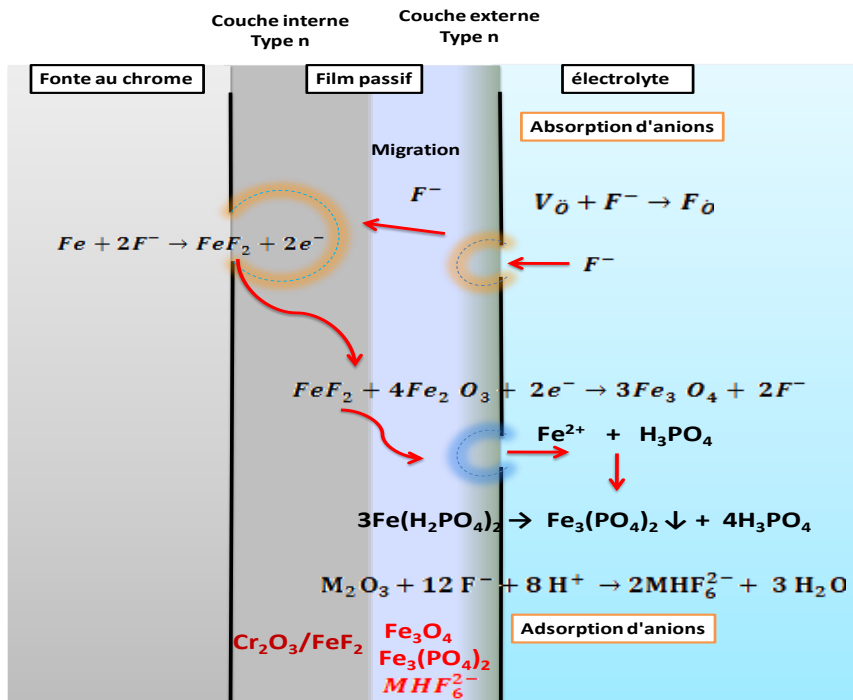


Figure IV. 13. Proposition d'un modèle qui interprète la dégradation de film passif de la FC en présence de 2% HF, selon les résultats de la spectroscopie UV-Vis-NIR, SIE et analyse de Mott-schottky. $V_{\dot{O}}$: Lacune de l'oxygène (anion).

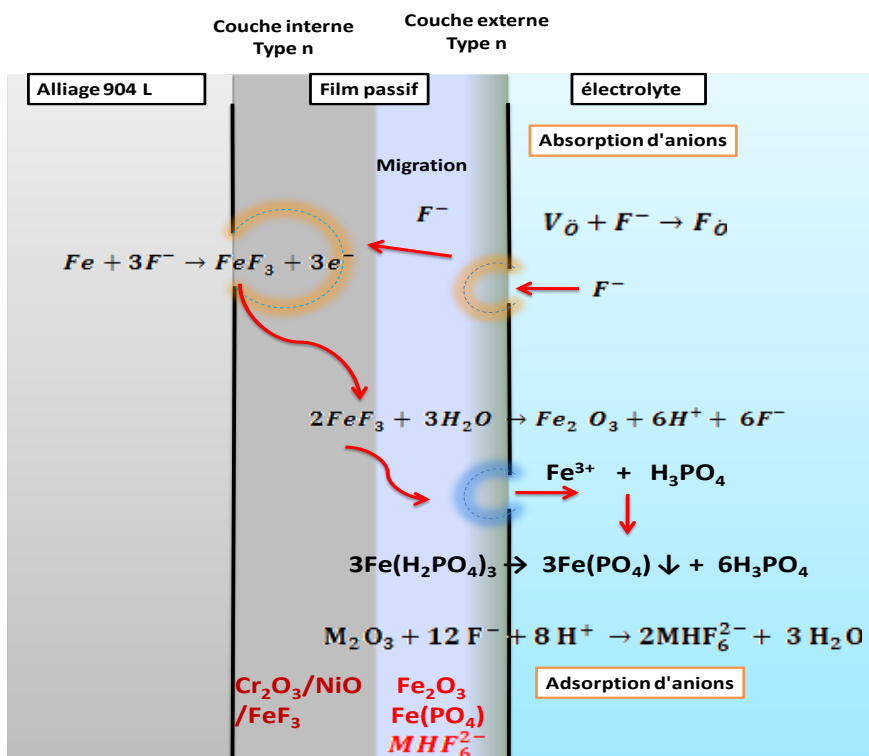


Figure IV. 14. Proposition d'un modèle qui interprète la dégradation de film passif de l'alliage 904L en présence de 2% HF, selon les résultats de la spectroscopie UV-Vis-NIR, SIE et analyse de Mott-schottky. $V_{\dot{O}}$: Lacune de l'oxygène (anion).

IV.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons examiné l'effet des ions fluorures sur les propriétés du film passif de la FC et l'alliage 904L formé à 0,5 V/ECS, en milieu d'acide phosphorique pollué. Ainsi, nous avons élucidé la corrélation entre la résistance à la corrosion, le caractère semi-conducteur du film de passivité et la densité des lacunes ou des défauts.

D'après les résultats de la spectroscopie UV-Vis-NIR, dans le cas de la FC, nous avons montré que les ions fluorures favorisent la formation de la magnétite Fe_3O_4 . Pour l'alliage 904L, nous avons démontré que les ions fluorures favorisent la formation de maghémite γFe_2O_3 et diminuent la présence du chrome et nickel. En outre, l'amplification des pics inférieurs à 300 nm et l'apparition de nouvelles bandes dans le domaine d'infrarouge proche caractérisent la présence des composés fluorés sur la surface.

En outre, la forte diminution de l'impédance du film passif et le changement de la propriété semi-conductrice p vers le type n suggère la prédominance du mécanisme de pénétration des fluorures, en générant des lacunes anioniques. Dans le domaine de passivité, nous avons montré que le processus de corrosion est prédominé par la pénétration et la migration des ions fluorures vers le métal. Ce mécanisme a causé une forte diminution de la résistance de polarisation et un changement des propriétés électroniques du film passif, qui se traduit par la variation de sa composition chimique.

Pour cela et afin de mieux expliquer l'action des ions fluorures, nous avons proposé un modèle, pour chaque alliage de fer, qui montre la corrélation entre le caractère semi-conducteur et la dégradation de film passif. Nous avons constaté que les ions fluorures favorisent la formation des composés chimiques en donnant des électrons occupant les niveaux donneurs. Par la suite, nous avons proposé un mécanisme de la dégradation du film passif selon le modèle de défaut ponctuel. Dans ce modèle, nous avons suggéré que la mobilité des ions fluorures de l'interface film passif/solution vers l'interface substrat/film passif se réalise à travers les flux des lacunes anioniques, par remplacement des ions d'oxygène. L'action des ions fluorures à l'interface substrat/film passif, crée des composés chimiques et des fluorures métalliques caractérisés par des lacunes en oxygène et en fluorure respectivement. L'accumulation de ces lacunes entraîne des contraintes qui facilitent la dégradation du film passif par la suite.

CONCLUSION GENERALE

Le prochain défi du géant groupe marocain l'Office Chérifienne du Phosphate vise à capter 50% de la croissance du marché mondial d'ici 2030 et à porter sa part de marché dans le segment engrais à plus de 40%. Ceci ne pourra pas se réaliser sans la maîtrise de l'agilité commerciale et l'optimisation des processus.

L'optimisation des processus permet d'augmenter la capacité de production mais aussi à réduire les coûts opérationnels, notamment, les coûts de corrosion. Cependant, l'efficacité de ce processus impose l'analyse et la compréhension des origines de la corrosion, afin de maîtriser et de réduire l'ensemble des coûts générés par ce phénomène. Les alliages inoxydables utilisés dans l'industrie de production de l'acide phosphorique (fabrication, stockage et de transport), en présence de HF présentent l'un des principaux problèmes de corrosion.

De ce fait, le mécanisme d'action des ions fluorures sur la corrosion et la passivité de la fonte au chrome et de l'alliage 904L en milieux phosphoriques polluées a été étudié de façon originale et approfondie, par des méthodes électrochimiques et des techniques d'analyse de surface et de solutions.

Pour la fonte au chrome, à température ambiante, les ions fluorures diminuent sa résistance à la corrosion, et reste presque inchangée au-delà de 1% en HF. Les ions fluorures augmentent donc la dissolution des oxydes métalliques et limitent l'enrichissement de la surface en fer et en chrome, notamment au niveau de la matrice qui est riche en fer (la ferrite). À une température de 80 °C, l'effet de 2% en HF accroît la valeur de la densité de courant de corrosion et de la passivité et réduit le domaine de passivité, tout en provoquant la dégradation chimique partielle du film passif à un potentiel proche de 500 mV/ECS. La SIE dévoile que les fluorures changent le mécanisme d'interaction de la fonte au chrome avec son environnement, ce qui diminue sa résistance à la corrosion. Ces résultats peuvent être expliqués par la corrosion sélective qui augmente l'activité de la ferrite par rapport au carbure, favorisant ainsi la dissolution de la matrice de ferrite. Ces résultats ont été confirmés par les analyses DRX et UV-Vis NIR, et la topographie de la surface réalisée par MEB.

En ce qui concerne l'effet des ions fluorures sur la tenue à la corrosion de l'acier inoxydable 904L, à température ambiante, les résultats électrochimiques ont montré que les fluorures accélèrent les processus anodiques en augmentant la densité de courant critique et la densité de courant de passivité. La formation du film passif devient plus difficile et sa dissolution commence à un potentiel de 500 mV/ECS, notamment en présence de 2% HF.

Les résultats de MEB ont révélé que l'alliage était sous l'action d'une corrosion localisée. L'immersion de l'alliage pendant deux semaines a montré que les ions fluorures augmentent la dissolution des phosphates et des oxydes métalliques dans la solution. Les résultats issus de cette immersion ont aussi dévoilé que le nickel est affecté mais pas autant que le fer et le chrome, ce qui explique le développement drastique de la corrosion localisée.

L'effet de la température de 80°C sur l'alliage 904L en présence de 2% en HF a été également étudié. Les méthodes électrochimiques ont montré un effet spectaculaire des fluorures sur les paramètres électrochimiques, causés par la diminution des éléments d'alliage en surface, notamment le molybdène. En particulier, le processus de dissolution qui a été observé à la fin du test de polarisation, ce qui signifie que les fluorures favorisent ce processus.

L'immersion de 48 h a été réalisée dans les mêmes conditions. Les résultats des analyses spectroscopiques ont dévoilé que les fluorures renforcent le mécanisme de dissolution de l'alliage par l'augmentation de la teneur des ions métalliques de base (Fe > Cr > Ni) et des éléments d'alliage (Cu > Mn) dans la solution. Les résultats de l'analyse EDS ont montré que les fluorures affectent également le molybdène qui donne des produits de corrosion insolubles. La diffraction des rayons X a dévoilé la disparition du plan (110) de la structure cristalline de l'alliage, qui est traduit par la diminution de la stabilité de la phase γ . Différents types de corrosion localisées ont été détectés par MEB.

Les propriétés du film passif ont été également étudiées, tel que la résistance à la corrosion, le caractère semi-conducteur et la densité des lacunes. D'après les résultats de la spectroscopie UV-Vis-NIR, dans le cas de la FC, nous avons remarqué que les ions fluorures favorisent la formation de la magnétite Fe_3O_4 . Par contre, dans le cas de l'alliage 904L, nous avons observé que les ions fluorures augmentent la formation de maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et diminuent la présence du chrome et nickel. En outre, l'apparition de nouveaux pics qui caractérisent la présence des ions fluorures sur la surface. Par ailleurs, la forte diminution de l'impédance du film passif et le changement de la propriété semi-conductrice vers le type n suggère la prédominance du mécanisme de pénétration des fluorures, en générant des lacunes anioniques.

Finalement, nous avons montré que le mode d'action des ions fluorures change selon les paramètres qui décrivent le système étudié. En général, le mécanisme de dissolution prédomine la dégradation des matériaux, en favorisant la dissolution de fer en ions ferreux et ions ferriques, ainsi que la dissolution du chrome en Cr^{3+} . Dans le cas de l'alliage 904 L, les ions fluorures agissent aussi sur le nickel, le manganèse, le cuivre et le molybdène. L'action des ions fluorures sur ces éléments s'amplifient avec l'augmentation de la température (80 °C). Les résultats de

l'étude des ions fluorures en milieu phosphorique nous ont permis de déterminer le type de corrosion, à savoir celle sélective pour la fonte au chrome, et celle localisée pour l'alliage 904 L.

Dans le domaine de passivité, nous avons montré que le processus de corrosion est prédominé par la pénétration et la migration des ions fluorures vers le métal. Ce mécanisme a causé une forte diminution de la résistance à la corrosion et un changement des propriétés semi conductrices du film passif. Ainsi nous avons élucidé la corrélation entre la résistance à la corrosion, le caractère semi-conducteur de film de passivité et la densité des lacunes ou des défauts. Un modèle qui tient compte de l'ensemble des résultats obtenus, en particuliers ceux des analyses Mott-Schottky et analyses UV-Vis-NIR, a été proposé.

Nous avons constaté que les ions fluorures favorisent la formation des composés chimiques de défaut de type n qui fournit des électrons à la bande de conduction, par la suite, l'accumulation de ces lacunes entraîne des contraintes qui facilitent la dégradation du film passif.

En perspectives :

- Approfondir l'étude des modèles de corrosion et de ruptures de passivité des alliages inoxydables en milieux phosphoriques, ce qui permettra d'élucider le rôle spécifique des différentes impuretés sur ces phénomènes.
- Diversifier les approches expérimentales et théoriques d'étude de la corrosion en milieux phosphoriques.
- Exploiter les méthodes d'intelligence artificielle pour modéliser la corrosion par piqûres et le taux de corrosion des alliages inoxydables en milieux phosphoriques.
- Examiner des moyens de protection contre la corrosion, en particulier l'utilisation des inhibiteurs minéraux et des revêtements organiques (polymères).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] “Rapport Annuel 2011 | Groupe OCP.” [Online]. Available: <https://www.ocpgroup.ma/fr/rapport-annuel-2011>.
- [2] International Fertilizer Industry Association (IFA), “Fertilizer outlook 2018-2022,” *86th IFA Annu. Conf. Prod. Int. Trade Agric. Serv.*, no. June, pp. 1–8, 2018.
- [3] “Rapport Annuel 2017|Groupe OCP.” [Online]. Available: <https://www.ocpgroup.ma/en/investors/annual-report>.
- [4] “OCP: 50% du budget de maintenance pour lutter contre la corrosion | L’Economiste.” [Online]. Available: <https://www.leconomiste.com/article/ocp-50-du-budget-de-maintenance-pour-lutter-contre-la-corrosion>.
- [5] M. Schorr and B. Valdez, “The phosphoric acid industry: Equipment, materials, and corrosion,” *Corros. Rev.*, vol. 34, no. 1–2, pp. 85–102, 2016.
- [6] S. Bakour *et al.*, “Corrosion de l’alliage 31 soudé dans l’acide phosphorique industriel,” *Ann. Chim. Sci. des Matériaux*, vol. 38, no. 1–2, pp. 59–69, Jun. 2013.
- [7] A. Guenbour and A. Ben Bachir, “Etude du mécanisme de passivité d’aciers 17-13 à teneur variable en molybdène dans des solutions d’acide phosphorique à 30% en P₂O₅,” *Thin Film. Sci. Technol.*, pp. 625–630, 1983.
- [8] A. Guenbour, M.-A. Hajji, E. M. Jallouli, and A. Ben Bachir, “Study of corrosion–erosion behaviour of stainless alloys in industrial phosphoric acid medium,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 5, pp. 2362–2366, 2006.
- [9] A. Bellaouchou, A. Guenbour, and A. Benbachir, “Corrosion behavior of stainless steel in phosphoric acid polluted by sulfide ions,” *Corrosion*, vol. 49, no. 8, pp. 656–662, Aug. 1993.
- [10] H. Iken, R. Basseguy, A. Guenbour, and A. Ben Bachir, “Classic and local analysis of corrosion behaviour of graphite and stainless steels in polluted phosphoric acid,” *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 7, pp. 2580–2587, 2007.
- [11] M. Boudalia, A. Guenbour, A. Bellaouchou, R. M. Fernandez-Domene, and J. Garcia-Anton, “Corrosion behaviour of a highly alloyed austenitic alloy UB6 in contaminated phosphoric acid,” *Int. J. Corros.*, vol. 2013, pp. 1–9, 2013.
- [12] A. Guenbour, J. Faucheu, A. Ben Bachir, F. Dabosi, and N. Bui, “Electrochemical study of corrosion-abrasion of stainless steels in phosphoric acids,” *Corrosion*, vol. 23, no. 4, pp. 234–238, Jan. 1988.
- [13] A. Bellaouchou, B. Kabkab, A. Guenbour, and A. Ben Bachir, “Corrosion inhibition under heat transfer of 904L stainless steel in phosphoric acid by benzotriazole,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 41, no. 1–3, pp. 121–127, 2001.
- [14] European Fertilizer Manufacturers’ Association, “Production of Phosphoric Acid,” *Best Available Tech. Pollut. Prev. Control Eur. Fertil. Ind.*, no. 4, pp. 14–22, 2000.
- [15] J. Cathcart, “World phosphate reserves and resources,” *role phosphorus Agric.*, pp. 1–18, 1980.
- [16] OCP, “Annual Report,” pp. 1–50, 2016.
- [17] R. Gilmour, “Phosphoric acid: Purification, uses, technology, and economics,” pp. 1–327, 2013.
- [18] A. Bellaouchou, “Contribution à l’étude de mécanisme d’action des ions sulfures sur la corrosion de l’alliage UB6 en milieux phosphoriques,” Thèse, Univ. Mohammed V, Fac. Sciences, Rabat, 1993.
- [19] E. Wiberg, N. Wiberg, and A. F. Holleman, “Inorganic chemistry,” p. 1884, 2001.
- [20] V. S. Pakhomov and A. G. Parshin, “Corrosion resistance of some stainless steels in phosphoric acid,” *Chem. Pet. Eng.*, vol. 9, no. 5, pp. 429–431, May 1973.
- [21] C. Louis and J. Bessiere, “Concentrated phosphoric acid media: acid-base, oxidation-

- reduction, and solvation properties,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 31, no. 4, pp. 472–474, Oct. 1986.
- [22] R. Schwesinger, R. Link, P. Wenzl, and S. Kossek, “Anhydrous phosphazanium fluorides as sources for extremely reactive fluoride ions in solution,” *Chem. - A Eur. J.*, vol. 12, no. 2, pp. 438–445, Jan. 2005.
- [23] H. S. Jennings, “Corrosion by Hydrogen Fluoride and Hydrofluoric Acid,” *Corros. Environ. Ind.*, pp. 690–703, 2006.
- [24] J. G. Speight, “Environmental inorganic chemistry for engineers,” *Environ. Inorg. Chem. Eng.*, pp. 1–580, 2017.
- [25] R. Dalefield, “Veterinary toxicology for Australia and New Zealand,” *Elsevier Sci.*, p. 628, 2017.
- [26] P. A. Giguere and S. Turrell, “The nature of hydrofluoric acid. A spectroscopic study of the proton-transfer complex $\text{H}_3\text{O}^+\cdot\cdot\cdot\text{F}^-$,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 102, no. 17, pp. 5473–5477, Aug. 1980.
- [27] R. Iftimie, V. Thomas, S. Plessis, P. Marchand, and P. Ayotte, “Spectral Signatures and Molecular Origin of Acid Dissociation Intermediates,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 18, pp. 5901–5907, May 2008.
- [28] M. B. Hocking, “Handbook of chemical technology and pollution control (Third Edition),” *Choice Rev. Online*, p. 785, Oct. 1998.
- [29] J. . Bee, G. L. . Powell, and B. Bednarz, “A substructure within the austenitic matrix of high chromium white irons,” *Scr. Metall. Mater.*, vol. 31, no. 12, pp. 1735–1736, Dec. 1994.
- [30] A. Wiengmoon, J. T. H. Pearce, and T. Chairuangstri, “Relationship between microstructure, hardness and corrosion resistance in 20wt.%Cr, 27wt.%Cr and 36wt.%Cr high chromium cast irons,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 125, no. 3, pp. 739–748, Feb. 2011.
- [31] E. Zumelzu, I. Goyos, C. Cabezas, O. Opitz, and A. Parada, “Wear and corrosion behaviour of high-chromium (14–30% Cr) cast iron alloys,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 128, no. 1–3, pp. 250–255, Oct. 2002.
- [32] L.-E. Svensson, B. Greftoft, B. Ulander, and H. K. D. H. Bhadeshia, “Fe-Cr-C hardfacing alloys for high-temperature applications,” *J. Mater. Sci.*, vol. 21, no. 3, pp. 1015–1019, Mar. 1986.
- [33] A. Reynaud, “Corrosion of Cast Irons,” *Shreir’s Corros.*, vol. 3, pp. 1737–1788, 2010.
- [34] T. Oshima, Y. Habara, and K. Kuroda, “Efforts to Save Nickel in Austenitic Stainless Steels,” *ISIJ Int.*, vol. 47, no. 3, pp. 359–364, 2007.
- [35] A. Iversen and B. Leffler, “Aqueous Corrosion of Stainless Steels,” *Shreir’s Corros.*, pp. 1802–1878, 2010.
- [36] A. Guenbour, J. Faucheu, and A. Ben Bachir, “On the mechanism for improved passivation by addition of molybdenum to austenitic stainless steels in o-phosphoric acid,” *Corrosion*, vol. 44, no. 4, pp. 214–221, Apr. 1988.
- [37] A. Veluchamy, D. Sherwood, B. Emmanuel, and I. S. Cole, “Critical review on the passive film formation and breakdown on iron electrode and the models for the mechanisms underlying passivity,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 785, pp. 196–215, 2017.
- [38] C. Y. Chao, “A Point Defect Model for Anodic Passive Films,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 128, no. 6, p. 1187, 1981.
- [39] E. Barsoukov and J. R. Macdonald, “Impedance spectroscopy theory, experiment, and applications,” p. 595, 2005.
- [40] C.-O. . Olsson and D. Landolt, “Passive films on stainless steels—chemistry, structure and growth,” *Electrochim. Acta*, vol. 48, no. 9, pp. 1093–1104, Apr. 2003.
- [41] B. Emmanuel, “A Variant of the Point Defect Model for Passivity of Metals,” *arXiv*

- Prepr. arXiv1208.1096*, 2012.
- [42] J. Soltis, "Passivity breakdown, pit initiation and propagation of pits in metallic materials – Review," *Corros. Sci.*, vol. 90, pp. 5–22, 2015.
- [43] ASM International. Handbook Committee., "ASM handbook," vol. 13A, p. 2597, 1983.
- [44] D. D. Macdonald, "The Point Defect Model for the Passive State," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 139, no. 12, p. 3434, 1992.
- [45] B. D. Craig, "Fundamental aspects of corrosion films in corrosion science," p. 192, 1991.
- [46] J. M. Kolotyrkin, "Pitting corrosion of metals," *Corrosion*, vol. 19, no. 8, p. 261t–268t, Aug. 1963.
- [47] T. P. Hoar and W. R. Jacob, "Breakdown of passivity of stainless steel by halide ions," *Nature*, vol. 216, no. 5122, pp. 1299–1301, Dec. 1967.
- [48] H. H. Uhlig and J. R. Gilman, "Pitting of 18-8 stainless steel in ferric chloride inhibited by nitrates," *Corrosion*, vol. 20, no. 9, p. 289t–292t, Sep. 1964.
- [49] J. M. Kolotyrkin, "Effects of Anions on the Dissolution Kinetics of Metals," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 108, no. 3, p. 209, 1961.
- [50] H. H. Uhlig, "Adsorbed and Reaction-Product Films on Metals," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 97, no. 11, p. 215C, 1950.
- [51] Z. A. Foroulis, "On the Kinetics of the Breakdown of Passivity of Preanodized Aluminum by Chloride Ions," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 122, no. 10, p. 1296, 1975.
- [52] W. Khalil, S. Haupt, and H.-H. Strehblow, "The thinning of the passive layer of iron by halides," *Mater. Corros. und Korrosion*, vol. 36, no. 1, pp. 16–21, Jan. 1985.
- [53] T. Okada, "Halide Nuclei Theory of Pit Initiation in Passive Metals," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 131, no. 2, p. 241, 1984.
- [54] T. Okada, "A two-step initiation hypothesis of pitting corrosion in passive metals," *Corros. Sci.*, vol. 31, no. 3, pp. 453–458, Jan. 1990.
- [55] H. Böhni, "Breakdown of Passivity and Localized Corrosion Processes," *Langmuir*, vol. 3, no. 6, pp. 924–930, 1987.
- [56] U. R. Evans, "CXL.—The passivity of metals. Part I. The isolation of the protective film," *J. Chem. Soc.*, no. 1020, pp. 1020–1040, 1927.
- [57] D. D. Macdonald and X. Lei, "Theoretical Interpretation of Anion Size Effects in Passivity Breakdown," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, no. 13, pp. C738–C744, Sep. 2016.
- [58] C. B. Barger and R. B. Givens, "Precursive Blistering in the Localized Corrosion of Aluminum," *Corrosion*, vol. 36, no. 11, pp. 618–625, Nov. 1980.
- [59] N. Sato, "A theory for breakdown of anodic oxide films on metals," *Electrochim. Acta*, vol. 16, no. 10, pp. 1683–1692, Oct. 1971.
- [60] K. Videm, "The Electrochemistry of Uniform Corrosion and Pitting of Aluminium," pp. 37–49, 1974.
- [61] J. R. Galvele, "Transport Processes and the Mechanism of Pitting of Metals," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 123, no. 4, p. 464, 1976.
- [62] S. P. M. G.T. Burstein, "The nucleation and early stages of growth of corrosion pits," *Crit. Factors Localised Corros. II*, pp. 1–14, 1996.
- [63] Y. L. Wang, Q. Wang, H. J. Liu, and C. L. Zeng, "Effects of the oxidants H₂O and CrF₃ on the corrosion of pure metals in molten (Li,Na,K)F," *Corros. Sci.*, vol. 103, pp. 268–282, Feb. 2016.
- [64] R. Sánchez-Tovar, M. T. Montañés, J. García-Antón, and A. Guenbour, "Influence of temperature and hydrodynamic conditions on the corrosion behavior of AISI 316L stainless steel in pure and polluted H₃PO₄: Application of the response surface

- methodology,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 133, no. 1, pp. 289–298, Mar. 2012.
- [65] P. Becker, “Phosphates and phosphoric acid. raw materials, technology, and economics of the wet process,” *Fert. Sci. Technol.*, vol. 6, p. 752, 1989.
- [66] J. Asensio, J. . Pero-Sanz, and J. . Verdeja, “Microstructure selection criteria for cast irons with more than 10 wt.% chromium for wear applications,” *Mater. Charact.*, vol. 49, no. 2, pp. 83–93, Sep. 2002.
- [67] K. Abd El-Aziz, K. Zohdy, D. Saber, and H. E. M. Sallam, “Wear and Corrosion Behavior of High-Cr White Cast Iron Alloys in Different Corrosive Media,” *J. Bio-Tribo-Corrosion*, vol. 1, no. 4, p. 25, Dec. 2015.
- [68] J. Dodd, “Recent developments in abrasion resistant high chromium-molybdenum irons, low-alloy manganese steels and alloyed nodular irons of importance in the extraction and utilization of energy resources,” *J. Mater. Energy Syst.*, vol. 2, no. 2, pp. 65–76, 1980.
- [69] E. Zumelzu, C. Cabezas, O. Opitz, E. Quiroz, L. Goyos, and A. Parada, “Microstructural Characteristics and Corrosion Behaviour of High-Chromium Cast Iron Alloys in Sugar Media,” *Prot. Met.*, vol. 39, no. 2, pp. 183–188, 2003.
- [70] H. Idrissi, “Corrosion behaviour of two stainless steels and a chromium cast iron in phosphoric acid contaminated with S²⁻ ions,” *J. Mater. Sci.*, vol. 31, no. 17, pp. 4599–4602, 1996.
- [71] A. Alon, J. Yahalom, and M. Schorr, “Influence of halides in phosphoric acid on the corrosion behavior of stainless steels,” *Corrosion*, vol. 31, no. 9, pp. 315–319, Sep. 1975.
- [72] M. A. Hajji, A. Guenbour, E. M. Jallouli, A. Ben Bachir, and S. Belcadi, “Influence des chlorures et des sulfures sur la corrosion des alliages inoxydables en milieu phosphorique,” *Ann. Chim. Sci. des Matériaux*, vol. 27, no. 4, pp. 27–38, 2002.
- [73] R. W. Kirchner, “An Evaluation of Nickel-rich Alloys In Wet Process Phosphoric Acid,” *Mater. Corros. und Korrosion*, vol. 22, no. 7, pp. 581–592, Jul. 1971.
- [74] J. A. Richardson, “Corrosion in hydrogen halides and hydrohalic acids,” *Shreir’s Corros.*, pp. 1207–1225, 2010.
- [75] S. R. Pillai, “High Temperature Corrosion of Austenitic Stainless Steels,” *Corros. Austenitic Stainl. Steels*, vol. 45, pp. 265–286, Feb. 2002.
- [76] T. Piao, “Spectroelectrochemical Studies of Passivation and Transpassive Breakdown Reactions of Stainless Steel,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, no. 10, p. 3371, 2006.
- [77] A. Fattah-alhosseini, A. Saatchi, M. A. Golozar, and K. Raeissi, “The transpassive dissolution mechanism of 316L stainless steel,” *Electrochim. Acta*, vol. 54, no. 13, pp. 3645–3650, 2009.
- [78] M. Bojinov, G. Fabricius, T. Laitinen, and T. Saario, “Transpassivity mechanism of iron-chromium-molybdenum alloys studied by AC impedance, DC resistance and RRDE measurements,” *Electrochim. Acta*, vol. 44, no. 24, pp. 4331–4343, 1999.
- [79] M. Bojinov, “The Mechanism of the Transpassive Dissolution of Chromium in Acidic Sulfate Solutions,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, no. 6, p. 2043, 2006.
- [80] I. Betova, M. Bojinov, T. Laitinen, K. Mäkelä, P. Pohjanne, and T. Saario, “The transpassive dissolution mechanism of highly alloyed stainless steels I. Experimental results and modelling procedure,” *Corros. Sci.*, vol. 44, no. 12, pp. 2675–2697, 2002.
- [81] N. Sato, “Basics of Corrosion Chemistry,” in *Green Corrosion Chemistry and Engineering: Opportunities and Challenges*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011, pp. 1–32.
- [82] B. Hirschorn, M. E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, and M. Musiani, “Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters,” *Electrochim. Acta*, vol. 55, pp. 6218–6227, 2009.

- [83] S. Ziajahromi, M. Khanizadeh, and F. Nejadkoorki, "Total effective dose equivalent assessment after exposure to high-level natural radiation using the RESRAD code," *Environ. Monit. Assess.*, vol. 186, no. 3, pp. 1907–1915, Mar. 2014.
- [84] BioLogic Science Instruments, "BT-Lab & EC-Lab Software Analysis and Data Process," no. January. pp. 1–109, 2017.
- [85] N. Li, Y. Li, S. Wang, and F. Wang, "Electrochemical corrosion behavior of nanocrystallized bulk 304 stainless steel," *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 3, pp. 760–765, 2006.
- [86] C. Escrivà-Cerdán, E. Blasco-Tamarit, D. M. García-García, J. García-Antón, and A. Guenbour, "Passivation behaviour of Alloy 31 (UNS N08031) in polluted phosphoric acid at different temperatures," *Corros. Sci.*, vol. 56, pp. 114–122, 2012.
- [87] S. Skal *et al.*, "Effect of abrasive particles on electrochemical behaviour of passive film formed on Alloy 59 in contaminated phosphoric acid," *J. Mater. Environ. Sci.*, vol. 8, no. 9, pp. 3234–3246, 2017.
- [88] "Integrating Spheres - Jasco Integrating Spheres - Jasco," 2008. [Online]. Available: <https://jascoinc.com/products/spectroscopy/uv-visible-nir-spectrophotometers/accessories/integrating-spheres/>.
- [89] N. Leone, M. Mercurio, E. Grilli, A. P. Leone, A. Langella, and A. Buondonno, "Potential of vis-NIR reflectance spectroscopy for the mineralogical characterization of synthetic gleys: A preliminary investigation," *Period. di Mineral.*, vol. 80, no. 3, pp. 433–453, 2011.
- [90] "Modern analytical techniques in failure analysis of aerospace, chemical, and oil and gas industries," pp. 39–54, 2016.
- [91] P. J. Worsfold and E. A. G. Zagatto, "Spectrophotometry: Overview ☆," in *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, Elsevier, 2017, pp. 244–248.
- [92] T. Wang, "Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry," *Anal. Instrum. Handbook, Second Ed.*, pp. 57–74, 2010.
- [93] A. Guenbour, H. Iken, N. Kebkab, A. Bellaouchou, R. Boulif, and A. Ben Bachir, "Corrosion of graphite in industrial phosphoric acid," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, no. 24, pp. 8710–8715, 2006.
- [94] H. Zhao, Z. Zhang, H. Zhang, J. Hu, and J. Li, "Effect of aging time on intergranular corrosion behavior of a newly developed LDX 2404 lean duplex stainless steel," *J. Alloys Compd.*, vol. 672, pp. 147–154, 2016.
- [95] Z. Salarvand, M. Amirnasr, M. Talebian, K. Raeissi, and S. Meghdadi, "Enhanced corrosion resistance of mild steel in 1M HCl solution by trace amount of 2-phenyl-benzothiazole derivatives: Experimental, quantum chemical calculations and molecular dynamics (MD) simulation studies," *Corros. Sci.*, vol. 114, pp. 133–145, 2017.
- [96] T. Pajkossy, "Impedance of rough capacitive electrodes," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 364, no. 1–2, pp. 111–125, Jan. 1994.
- [97] U. Rammelt and G. Reinhard, "The influence of surface roughness on the impedance data for iron electrodes in acid solutions," *Corros. Sci.*, vol. 27, no. 4, pp. 373–382, Jan. 1987.
- [98] U. Rammelt and G. Reinhard, "On the applicability of a constant phase element (CPE) to the estimation of roughness of solid metal electrodes," *Electrochim. Acta*, vol. 35, no. 6, pp. 1045–1049, Jun. 1990.
- [99] J. Gou, Y. Wang, X. Li, and F. Zhou, "Effect of rare earth oxide nano-additives on the corrosion behavior of Fe-based hardfacing alloys in acid, near-neutral and alkaline 3.5 wt.% NaCl solutions," *Appl. Surf. Sci.*, Jun. 2017.
- [100] C. Escrivà-Cerdán, E. Blasco-Tamarit, D. M. García-García, J. García-Antón, R. Akid,

- and J. Walton, "Effect of temperature on passive film formation of UNS N08031 Cr–Ni alloy in phosphoric acid contaminated with different aggressive anions," *Electrochim. Acta*, vol. 111, pp. 552–561, 2013.
- [101] J. J. Noel, "Effects of Metallurgical Variables on Aqueous Corrosion," in *Corrosion Fundamentals, Testing, and Protection*, Volume 13A., ASM Handbook, ASM International, 2003, pp. 258–265.
- [102] M. C. Li, C. L. Zeng, H. C. Lin, and C. N. Cao, "Electrochemical corrosion behaviour of type 316 stainless steel in acid media containing fluoride ions," *Br. Corros. J.*, vol. 36, no. 3, pp. 179–183, 2001.
- [103] Y. Yu, P. Yang, L. Yang, and C. Liang, "Research on acoustic emission signal characteristics of local corrosion on Q235 steel," vol. 40, no. 4, pp. 546–554, Jul. 2015.
- [104] R. M. Cornell, U. Schwertmann, and John Wiley & Sons., *The iron oxides : structure, properties, reactions, occurrences, and uses*. Wiley-VCH, 2003.
- [105] M. Le Calvar and M. Lenglet, "UV-Vis-NIR and FTIR Reflectance Studies of the Initial Stage of Oxidation of 80 Ni-20 Cr Alloy," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 48, no. C, pp. 575–580, 1989.
- [106] Z. Szalai, K. Kiss, G. Jakab, P. Sipos, B. Belucz, and T. Németh, "The use of UV-VIS-NIR reflectance spectroscopy to identify iron minerals," *Astron. Nachrichten*, vol. 334, no. 9, pp. 940–943, Nov. 2013.
- [107] D. Ishikawa *et al.*, "Application of a newly developed portable NIR imaging device to monitor the dissolution process of tablets," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 405, no. 29, pp. 9401–9409, 2013.
- [108] M. Takeuchi, G. Martra, S. Coluccia, and M. Anpo, "Investigations of the Structure of H₂O Clusters Adsorbed on TiO₂ Surfaces by Near-Infrared Absorption Spectroscopy," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 15, pp. 7387–7391, 2005.
- [109] S. R. Araújo, J. A. M. Demattê, and S. Vicente, "Soil contaminated with chromium by tannery sludge and identified by vis-NIR-mid spectroscopy techniques," *Int. J. Remote Sens.*, vol. 35, no. 10, pp. 3579–3593, 2014.
- [110] D. Ishikawa, H. Shinzawa, T. Genkawa, S. G. Kazarian, and Y. Ozaki, "Recent progress of near-infrared (NIR) imaging--development of novel instruments and their applicability for practical situations--," *Anal. Sci.*, vol. 30, no. January, pp. 143–50, 2014.
- [111] M. Din, Ö. Metin, and S. Özkar, "Water soluble polymer stabilized iron(0) nanoclusters: A cost-effective and magnetically recoverable catalyst in hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride and ammonia borane," *Catal. Today*, vol. 183, no. 1, pp. 10–16, 2012.
- [112] Z. Khan, S. Ahmed AL-Thabaiti, and S. Hussain, "Nanoscale water soluble self-assembled zero-valent iron: role of stabilizers in their morphology," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 9, pp. 7267–7278, 2016.
- [113] L. Leita, A. Margon, A. Pastrello, I. Arçon, M. Contin, and D. Mosetti, "Soil humic acids may favour the persistence of hexavalent chromium in soil," *Environ. Pollut.*, vol. 157, no. 6, pp. 1862–1866, Jun. 2009.
- [114] A. C. Lloyd, J. J. Noël, S. McIntyre, and D. W. Shoesmith, "Cr, Mo and W alloying additions in Ni and their effect on passivity," *Electrochim. Acta*, vol. 49, no. 17–18, pp. 3015–3027, Jul. 2004.
- [115] B. Stypuła, D. Kasprzyk, and M. Hajos, "Corrosion behaviour of stainless steel in hot concentrated sulfuric acid - Effect of fluoride impurities," *Arch. Metall. Mater.*, vol. 54, no. 2, pp. 305–317, 2009.
- [116] A. F. Zhang, J. D. Xing, L. Fang, and J. Y. Su, "Inter-phase corrosion of chromium white cast irons in dynamic state," *Wear*, vol. 257, no. 1–2, pp. 198–204, Jul. 2004.

- [117] A. C. Scheinost, " A Chavernas, V. Barron, and J. Torrent, "Use and limitations of second-derivative diffuse reflectance spectroscopy in the visible to near-infrared range to identify and quantify Fe oxide minerals in soils," *Clays Clay Miner.*, vol. 46, no. 5, pp. 528–536, 1998.
- [118] X.-X. Zhang, S.-S. Tang, M.-L. Chen, and J.-H. Wang, "Iron phosphate as a novel sorbent for selective adsorption of chromium(iii) and chromium speciation with detection by ETAAS," *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 27, no. 3, p. 466, 2012.
- [119] S. Todorovic *et al.*, "Resonance Raman study of the superoxide reductase from *Archaeoglobus fulgidus*, E12 mutants and a 'natural variant'.,", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 11, pp. 1809–15, 2009.
- [120] V. M. Norwood and J. J. Kohler, "Characterization of fluorine-, aluminum-, silicon-, and phosphorus-containing complexes in wet-process phosphoric acid using nuclear magnetic resonance spectroscopy," *Fertil. Res.*, vol. 28, no. 2, pp. 221–228, May 1991.
- [121] P. Marcus, "The role of alloyed elements and adsorbed impurities in passivation of metal surfaces," *J. Chim. Phys.*, vol. 88, pp. 1697–1711, May 1991.
- [122] D.-S. Kong, "The influence of fluoride on the physicochemical properties of anodic oxide films formed on titanium surfaces.," *Langmuir*, vol. 24, no. 10, p. 5324, 2008.
- [123] S. R. Moraes, D. Huerta-Vilca, and A. J. Motheo, "Corrosion protection of stainless steel by polyaniline electrosynthesized from phosphate buffer solutions," *Prog. Org. Coatings*, vol. 48, no. 1, pp. 28–33, Nov. 2003.
- [124] A. Kocijan, D. K. Merl, and M. Jenko, "The corrosion behaviour of austenitic and duplex stainless steels in artificial saliva with the addition of fluoride," *Corros. Sci.*, vol. 53, no. 2, pp. 776–783, Feb. 2011.
- [125] C. Valero Vidal and A. Igual Muñoz, "Study of the adsorption process of bovine serum albumin on passivated surfaces of CoCrMo biomedical alloy," *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 28, pp. 8445–8452, 2010.
- [126] H.-H. Strehblow, B. Titze, and B. P. Loechel, "The breakdown of passivity of iron and nickel by fluoride," *Corros. Sci.*, vol. 19, no. 7, pp. 1047–1057, Jan. 1979.
- [127] I. Bogrekci and W. S. Lee, "SPECTRAL MEASUREMENT OF COMMON SOIL PHOSPHATES," *Trans. ASAE*, vol. 48, no. 6, pp. 2371–2378, 2005.
- [128] M. Reffass, R. Sabot, M. Jeannin, C. Berziou, and P. Refait, "Effects of phosphate species on localised corrosion of steel in NaHCO₃+NaCl electrolytes," *Electrochim. Acta*, vol. 54, no. 18, pp. 4389–4396, 2009.
- [129] E. Almeida, D. Pereira, M. O. Figueiredo, V. M. M. Lobo, and M. Morcillo, "The influence of the interfacial conditions on rust conversion by phosphoric acid," *Corros. Sci.*, vol. 39, no. 9, pp. 1561–1570, Sep. 1997.
- [130] S. T. Liang *et al.*, "Colour performance investigation of a Cr₂O₃ green pigment prepared via the thermal decomposition of CrOOH," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 3, pp. 4367–4373, Apr. 2014.
- [131] J. Porcayo-Calderon, M. Casales-Diaz, V. M. Salinas-Bravo, and L. Martinez-Gomez, "Corrosion Performance of Fe-Cr-Ni Alloys in Artificial Saliva and Mouthwash Solution," *Bioinorg. Chem. Appl.*, vol. 2015, pp. 1–14, 2015.
- [132] G. Lothongkum, S. Chaikittisilp, and A. . Lothongkum, "XPS investigation of surface films on high Cr-Ni ferritic and austenitic stainless steels," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 218, no. 1, pp. 203–210, 2003.
- [133] N. Zhang, J. Brugger, B. Etschmann, Y. Ngothai, and D. Zeng, "Thermodynamic modeling of poorly complexing metals in concentrated electrolyte solutions: An X-ray absorption and UV-Vis spectroscopic study of Ni(II) in the NiCl₂-MgCl₂-H₂O system," *PLoS One*, vol. 10, no. 4, p. e0119805, Apr. 2015.
- [134] M. Stancheva and M. Bojinov, "Influence of fluoride content on the barrier layer

- formation and titanium dissolution in ethylene glycol–water electrolytes,” *Electrochim. Acta*, vol. 78, pp. 65–74, 2012.
- [135] H.-H. Huang, “Effects of fluoride concentration and elastic tensile strain on the corrosion resistance of commercially pure titanium,” *Biomaterials*, vol. 23, pp. 59–63, 2002.
- [136] W. Wilhelmsen and A. P. Grande, “The influence of hydrofluoric acid and fluoride ion on the corrosion and passive behaviour of titanium,” *Electrochim. Acta*, vol. 32, no. 10, pp. 1469–1474, Oct. 1987.
- [137] R. Goetz and J. Laurent, “The influence of minor alloying elements on the Passivation behaviour of iron - chromium alloys in HCl,” *Corrosion*, vol. 25, no. 12, pp. 1115–1126, 1985.
- [138] G. T. Burstein, “Passivity and Localized Corrosion,” *Shreir’s Corros.*, vol. 1, pp. 731–752, 2010.
- [139] H. Luo, H. Su, C. Dong, and X. Li, “Passivation and electrochemical behavior of 316L stainless steel in chlorinated simulated concrete pore solution,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 400, pp. 38–48, 2017.
- [140] F. E. T. Heakal and K. A. Awad, “Electrochemical corrosion and passivation behavior of titanium and its Ti-6AL-4V alloy in low and highly concentrated HBr solutions,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 6, no. 12, pp. 6483–6502, 2011.
- [141] F. Di Quarto and M. Santamaria, “Semiconductor electrochemistry approach to passivity and passivity breakdown of metals and metallic alloys,” *Corros. Eng. Sci. Technol.*, vol. 39, no. 1, pp. 71–81, 2004.
- [142] K. Govindan, S. Murugesan, and P. Maruthamuthu, “Photocatalytic degradation of pentachlorophenol in aqueous solution by visible light sensitive NF-codoped TiO₂ photocatalyst,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 48, no. 5, pp. 1913–1919, May 2013.
- [143] F. Gossenberger, T. Roman, and A. Groß, “Hydrogen and halide co-adsorption on Pt(111) in an electrochemical environment: a computational perspective,” *Electrochim. Acta*, vol. 216, pp. 152–159, 2016.
- [144] M. Habuda-Stanić, M. Ravančić, and A. Flanagan, “A Review on Adsorption of Fluoride from Aqueous Solution,” *Materials (Basel)*, vol. 7, no. 9, pp. 6317–6366, 2014.
- [145] T. Jabs, P. Borthen, and H. -H. Strehblow, “X-Ray Photoelectron Spectroscopic Examinations of Electrochemically Formed Passive Layers on Ni-Cr Alloys,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, no. 4, p. 1231, Apr. 1997.
- [146] “Phosphates-and-Phosphoric-Acid-Raw-Materials-Technology-and-Economics-of-the-Wet-Process-1983.” .
- [147] K. Ogura and T. Ohama, “Pit Formation in the Cathodic Polarization of Passive Iron Iv. Repair Mechanism By Molybdate, Chromate and Tungstate.,” *Corrosion*, vol. 40, no. 2, pp. 47–51, 1984.
- [148] M. BenSalah, R. Sabot, E. Triki, L. Dhouibi, P. Refait, and M. Jeannin, “Passivity of Sanicro28 (UNS N-08028) stainless steel in polluted phosphoric acid at different temperatures studied by electrochemical impedance spectroscopy and Mott–Schottky analysis,” *Corros. Sci.*, vol. 86, pp. 61–70, 2014.
- [149] S.-T. Liang *et al.*, “Preparation of Cr₂O₃-based pigments with high NIR reflectance via thermal decomposition of CrOOH,” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 25, pp. 2646–2647, 2015.
- [150] L. cong AN, J. CAO, L. cai WU, H. huan MAO, and Y. tao YANG, “Effects of Mo and Mn on Pitting Behavior of Duplex Stainless Steel,” *J. Iron Steel Res. Int.*, vol. 23, no. 12, pp. 1333–1341, 2016.
- [151] Y. T. Zhou, B. Zhang, S. J. Zheng, J. Wang, X. Y. San, and X. L. Ma, “Atomic-scale

- decoration for improving the pitting corrosion resistance of austenitic stainless steels.,” *Sci. Rep.*, vol. 4, p. 3604, Jan. 2014.
- [152] R. C. Newman, “The dissolution and passivation kinetics of stainless alloys containing molybdenum—1. Coulometric studies of Fe–Cr and Fe–Cr–Mo alloys,” *Corros. Sci.*, vol. 25, no. 5, pp. 331–339, Jan. 1985.
- [153] P. Marcus, “On some fundamental factors in the effect of alloying elements on passivation of alloys,” *Corros. Sci.*, vol. 36, no. 12, pp. 2155–2158, Dec. 1994.
- [154] A. Schneider, D. Kuron, S. Hofmann, and R. Kirchheim, “AES analysis of pits and passive films formed on Fe–Cr–Mo and Fe–Cr–Mo alloys,” *Corros. Sci.*, vol. 31, pp. 191–196, Jan. 1990.
- [155] D. Qi-Xun, W. A.-D. C. Xiao-Nong, and L. Xin-Min, “Stacking fault energy of cryogenic austenitic steels,” *Chinese Phys.*, vol. 11, no. 6, p. 315, Jun. 2002.
- [156] L. Mosecker and A. Saeed-Akbari, “Nitrogen in chromium-manganese stainless steels: a review on the evaluation of stacking fault energy by computational thermodynamics.,” *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 14, no. 3, p. 33001, Jun. 2013.
- [157] W. Reick, M. Pohl, and A. F. Padilha, “Determination of stacking fault energy of austenite in a duplex stainless steel,” *Steel Res.*, vol. 67, no. 6, pp. 253–256, Jun. 1996.
- [158] P. Rozenak and D. Eliezer, “Nature of the γ and γ^* phases in austenitic stainless steels cathodically charged with hydrogen,” *Metall. Trans. A*, vol. 19, no. 3, pp. 723–730, Mar. 1988.
- [159] Y. Kerroum, A. Guenbour, A. Bellaouchou, H. Idrissi, J. García-Antón, and A. Zarrouk, “The Corrosion of White Cast Iron in Polluted Phosphoric Acid Medium Contains Fluoride Ions,” 2019.
- [160] G. Zou, W. Shi, S. Xiang, X. Ji, G. Ma, and R. G. Ballinger, “Corrosion behavior of 904L austenitic stainless steel in hydrofluoric acid,” *RSC Adv.*, vol. 8, no. 5, pp. 2811–2817, 2018.
- [161] E. A. Abd El Meguid and A. A. Abd El Latif, “Critical pitting temperature for Type 254 SMO stainless steel in chloride solutions,” *Corros. Sci.*, vol. 49, no. 2, pp. 263–275, 2007.
- [162] T. Laitinen, M. Bojinov, I. Betova, K. Makela, and T. Saario, *The properties of and transport phenomena in oxide films on iron, nickel, chromium and their alloys in aqueous environments*, no. January. 1999.
- [163] R. M. Fernández-Domene, E. Blasco-Tamarit, D. M. García-García, and J. García-Antón, “Passive and transpassive behaviour of Alloy 31 in a heavy brine LiBr solution,” *Electrochim. Acta*, vol. 95, pp. 1–11, 2013.
- [164] M. V. Cardoso, S. T. Amaral, and E. M. A. Martini, “Temperature effect in the corrosion resistance of Ni–Fe–Cr alloy in chloride medium,” *Corros. Sci.*, vol. 50, no. 9, pp. 2429–2436, Sep. 2008.
- [165] N. E. Hakiki, “Semiconducting Properties of Passive Films Formed on Stainless Steels,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, no. 11, p. 3821, 1998.
- [166] L. Q. Guo, S. X. Qin, B. J. Yang, D. Liang, and L. J. Qiao, “Effect of hydrogen on semiconductive properties of passive film on ferrite and austenite phases in a duplex stainless steel.,” *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, p. 3317, 2017.
- [167] H. Lignell, L. Khriachtchev, A. Lignell, and M. Räsänen, “Local formation of HArF in solid argon: Low-temperature limit and thermal activation,” *Low Temp. Phys.*, vol. 36, no. 5, pp. 400–406, 2010.
- [168] C. Fouassier, “Optical properties of fluorides,” *Inorg. Solid Fluorides*, pp. 477–487, 1985.
- [169] K. Oh, S. Ahn, K. Eom, and H. Kwon, “A Study on the localized corrosion and repassivation kinetics of Fe-20Cr-xNi (x=0–20wt%) stainless steels via electrochemical

- analysis,” *Corros. Sci.*, vol. 100, pp. 158–168, 2015.
- [170] A. M. P. Simões, M. G. S. Ferreira, B. Rondot, and M. Da Cunha Belo, “Study of Passive Films Formed on AISI 304 Stainless Steel by Impedance Measurements and Photoelectrochemistry,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 137, no. 1, pp. 82–87, 1990.
- [171] J. H. Kennedy, “Flatband Potentials and Donor Densities of Polycrystalline α -Fe₂O₃ Determined from Mott-Schottky Plots,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 125, no. 5, p. 723, May 2006.
- [172] U. Stimming and J. W. Schultze, “A semiconductor model of the passive layer on iron electrodes and its application to electrochemical reactions,” *Electrochim. Acta*, vol. 24, no. 8, pp. 859–869, Aug. 1979.
- [173] J. Lv, W. Guo, and T. Liang, “The effect of pre-deformation on corrosion resistance of the passive film formed on 2205 duplex stainless steel,” *J. Alloys Compd.*, vol. 686, pp. 176–183, 2016.
- [174] Y. Gui, Z. J. Zheng, and Y. Gao, “The bi-layer structure and the higher compactness of a passive film on nanocrystalline 304 stainless steel,” *Thin Solid Films*, vol. 599, pp. 64–71, 2016.
- [175] A. Tressaud, “Electronic Conduction in Fluorides,” *Inorg. Solid Fluorides*, pp. 415–422, 1985.

LISTE DES FIGURES

Figure I. 1. Résumé des réactions de génération de défauts et d'annihilation prévues aux interfaces Métal/ Film/Solution[44].	19
Figure I. 2. Effet des défauts des donneurs et des accepteurs sur le transport des électrons à travers la bande interdite[45]. Eg : énergie de la bande interdite.	20
Figure I. 3 .Mécanisme d'adsorption avec une augmentation de transfert local d'ions métalliques et densité de courant de corrosion associée, ic, provoqués par la complexation d'anions agressifs conduisant à l'amincissement de la couche passive et à l'augmentation de l'intensité du champ et de la densité de courant de corrosion libre finale ic,h dans la piqûre [55].	22
Figure I. 4. Mécanisme de pénétration d'un film passif [55].	22
Figure I. 5 Mécanisme de rupture de film passif [55].	23
Figure II. 1. Principe du montage électrochimique.ET: électrode de travail, ER: électrode de référence(ECS), CE: contre électrode(Pt).	30
Figure II. 2. Allure de la courbe de polarisation d'un acier inoxydable.	31
Figure II. 3. Exemple de présentation de Nyquist, où R_s, R_p et C_{dl} représentent respectivement la résistance de la solution, la résistance de polarisation et la capacité de la double couche de l'interface métal-solution.	33
Figure II. 4. Exemple de tracé de Bode pour le circuit équivalent de Randles.	34
Figure II. 5. Circuit équivalent de Randles, où R_s, R_p et C_{dl} représentent respectivement la résistance de la solution, la résistance de polarisation et la capacité de la double couche de l'interface métal-solution.	34
Figure II. 6. Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges et diffusion par diagramme d'impédance et circuit équivalent correspondant.	35
Figure II. 7. Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges et adsorption par diagramme d'impédance et circuit équivalent correspondant.	35
Figure II. 8. Circuits équivalents électriques qui peuvent modéliser les processus de corrosion[84].	36
Figure II. 9. Courbe de Mott-Schottky.	37
Figure II. 10. Dispositif utilisé pour les expériences électrochimiques, où ET: électrode de travail, ER: électrode de référence, et CE: contre électrode.	38
Figure II. 11. Spectrophotomètre UV-Vis-NIR (modèle Jasco V670).	39
Figure II. 12. Sphère d'intégration de 150 mm (modèle ILN-925).	39
Figure II. 13. Diffractomètre Shimadzu 6100.	40
Figure II. 14 : Microscope électronique à balayage (MEB) JEOL JSM-IT 100.	41
Figure II. 15. Spectrophotomètre UV-Vis (modèle Jasco V-730).	42
Figure II. 16. Spectrométrie d'Emission Atomique ICP Ultima2 Jobin Yvon(UATRS-CNRST).	43
Figure III. 1. Courbes de polarisation potentiodynamique de la FC dans une solution d'acide phosphorique pollué à différents pourcentages en HF.	46
Figure III. 2. (a) Diagrammes de Nyquist ; (b) et (c) Représentations de Bode, de la FC dans une solution polluée de H_3PO_4 contenant différents pourcentages en HF, au potentiel en circuit ouvert.	47
Figure III. 3. Circuits électriques équivalents proposés.	48
Figure III. 4. Spectres d'absorption UV-Vis-NIR de la FC dans une solution polluée de H_3PO_4 , sans et avec 2% en HF.	50
Figure III. 5. Spectres d'absorption en dérivée seconde de la FC dans une solution de H_3PO_4 , sans et avec 2% en HF.	51
Figure III. 6. Dérivée seconde de spectres d'absorption d'une solution polluée de H_3PO_4 , sans et avec 2% en HF, avant et après l'immersion.	52

Figure III. 7. Micrographies de la surface de la FC, (a) avant essai, (b) après 1h d'immersion dans une solution de H_3PO_4 pollué sans HF, et (c) en présence de 2% en HF.	52
Figure III. 8. Analyses de SDE de la surface de la FC après un essai d'immersion dans une solution d'acide phosphorique en présence de 2% en HF.	53
Figure III. 9. Courbes de polarisation de la FC dans une solution polluée de H_3PO_4 en absence et en présence de 2% en HF à 80 ° C.	54
Figure III. 10. Diagrammes de Nyquist de la FC dans la solution d'acide phosphorique pollué sans et avec addition de 2% en HF à 80 ° C.	56
Figure III. 11. Circuits électriques équivalents proposés.	57
Figure III. 12. Diagrammes de diffraction des rayons X de la FC avant et après test, sans et avec addition de 2% en HF à 80 ° C.	58
Figure III. 13. Spectres UV-Vis-NIR de la surface de la FC avant et après immersion pendant 30 min dans la solution polluée de H_3PO_4 , sans et avec addition de 2% en HF à 80 ° C.	59
Figure III. 14. Spectres d'UV-Vis de la solution après immersion de la FC pendant 30 min dans H_3PO_4 polluée, sans et avec addition de 2% en HF à 80 ° C.	59
Figure III. 15. Micrographies de la surface de la FC, a) avant le test, b) après 30 min d'immersion dans la solution de H_3PO_4 polluée sans HF, et c) en présence de 2% en HF à 80 ° C.	60
Figure III. 16. Analyses de SDE de la surface de la FC, a) avant le test, b) après 30 min d'immersion dans la solution de H_3PO_4 pollué seul, et c) en présence de 2% en HF à 80°C.	61
Figure III. 17. Courbes de polarisation potentiodynamique de l'alliage 904L dans la solution de 40% H_3PO_4 polluée à différents pourcentages en HF.	64
Figure III. 18. Micrographies de la surface de l'alliage 904L (a) avant l'essai, (b) à la fin de l'essai de polarisation dans la solution de H_3PO_4 polluée sans HF et (c) en présence de 2% en HF.	66
Figure III. 19. (a) Diagrammes de Nyquist et (b) Représentations de Bode de l'alliage 904L dans une solution polluée de H_3PO_4 à potentiel de circuit ouvert contenant différents pourcentages en HF.	67
Figure III. 20. Circuit électrique équivalent proposé.	68
Figure III. 21. Spectres d'absorption UV-Vis-NIR de la surface l'alliage 904L dans la solution polluée de H_3PO_4 , sans et avec addition 2% en HF.	69
Figure III. 22. Dérivée seconde des spectres d'absorption de la surface de l'alliage 904L dans la solution contaminée de H_3PO_4 , sans et avec addition de 2% en HF.	70
Figure III. 23. (a) Spectres d'absorption de la solution pure de H_3PO_4 de l'alliage et de la solution polluée 40% H_3PO_4 sans et avec addition de 2% en HF après 2 semaines d'immersion de l'alliage 904L, et (b), (c), (d) zoom des spectres pour différents domaines.	72
Figure III. 24. Images de la surface 904L avant immersion, (b) après 2 semaines d'immersion dans la solution de H_3PO_4 pollué sans HF, et (c) en présence de 2% en HF.	73
Figure III. 25. Analyses SDE de la surface de 904L après immersion de H_3PO_4 pollué et avec ajout de 2% en HF.	74
Figure III. 26. Effet des ions fluorures sur le tracé de polarisation de l'acier inoxydable austénitique 904L à 80 ° C, dans la solution d'acide phosphorique pollué.	75
Figure III. 27. Micrographies de la surface d'acier inoxydable austénitique 904L après les tests de polarisation: (a) solution sans HF, (b) avec 2% en HF.	77
Figure III. 28. Analyses SDE des différentes zones de la surface de l'alliage 904L après le test de polarisation en présence de 2% en HF.	78
Figure III. 29. Diagrammes de Nyquist : effet des ions fluorures sur l'impédance de l'alliage 904L dans la solution de 40% H_3PO_4 pollué sans et avec addition de 2% en HF à 80 ° C.	79
Figure III. 30. Circuit électrique équivalent proposé du système à 80 ° C, dans la solution de 40% H_3PO_4 pollué, sans et avec addition de 2% en HF.	80
Figure III. 31. Spectres de réflectance en dérivée seconde des échantillons, avant essai, et après 48h d'immersion à 80 ° C dans la solution de 40% H_3PO_4 pollué (Reference), et avec addition de 2% en HF.	81
Figure III. 32. Spectres d'absorption des solutions, avant essai, et après 48h d'immersion à 80°C de l'alliage 904L dans la solution de 40% H_3PO_4 pollué (Blanc), et avec addition de 2% en HF. ..	81
Figure III. 33. Analyses SDE de la surface de l'alliage, après 48h d'immersion à 80 ° C: (a) avant essai (b) dans la solution de 40% H_3PO_4 pollué sans HF, (c) avec addition 2% HF.	83

Figure III. 34. Micrographies de la surface d'alliage 904L, après 48h d'immersion à 80 ° C: (a) avant essai (b), dans la solution de 40% H ₃ PO ₄ pollué seul, (c) avec addition 2% en HF.....	85
Figure III. 35. Fractions de masse des éléments chimiques de la surface de l'alliage 904L, après 48h d'immersion à 80 ° C, dans la solution de 40% H ₃ PO ₄ pollué avec addition de 2% en HF.	86
Figure III. 36. Cartographies de SDE de la surface d'alliage 904L, après 48h d'immersion à 80 ° C: (a) dans la solution de 40% H ₃ PO ₄ pollué sans HF, (b) avec addition 2% en HF.	88
Figure III. 37. Diagrammes de diffraction des rayons X de la surface d'alliage 904L, après 48h d'immersion à 80 ° C, avant essai, dans la solution de 40% H ₃ PO ₄ pollué sans HF, et avec addition de 2% en HF.....	89
Figure III. 38. Représentation schématique de la corrosion par piqûres de la surface de l'alliage 904L après 48h d'immersion à 80 ° C dans la solution d'acide phosphorique polluée et avec addition de 2% en HF.	90
Figure IV. 1. Spectres d'absorption UV-Vis-NIR de la FC après passivation à 0,5V / ECS dans une solution polluée de H ₃ PO ₄ (Référence), et en présence de 2% et 6% en HF.	96
Figure IV. 2. Dérivée seconde des spectres d'absorption UV-Vis-NIR de la FC après passivation à 0,5V / ECS dans une solution polluée de H ₃ PO ₄ (Référence), et en présence de 2% et 6% en HF.	97
Figure IV. 3. (a) Diagrammes de Nyquist de la FC dans la solution polluée de H ₃ PO ₄ , sans et avec addition de 2% en HF à 0,5 V / ECS, (b) Diagrammes de Bode.....	99
Figure IV. 4. Circuit électrique équivalent proposés de la FC dans une solution polluée de H ₃ PO ₄ , en absence et en présence 2% en HF à 0,5 V / ECS.....	99
Figure IV. 5. Micrographies de la surface de la FC par microscope optique, après 30 min de passivation à 0,5V / ECS, (a) Référence, (b) 2% en HF.....	101
Figure IV. 6. Tracés des courbes Mott-Schottky du film passif formé sur la FC dans une solution polluée de H ₃ PO ₄ , (a) en absence, (b) et en présence de 2% en HF à 0,5 V / ECS.	102
Figure IV. 7. Spectres d'absorption UV-Vis-NIR de l'alliage 904L après une passivation de 30 minutes au potentiel de + 500mV/ECS dans une solution polluée de H ₃ PO ₄ (référence), et en présence de 2% et 6% en HF.....	104
Figure IV. 8. Dérivée seconde des spectres d'absorption UV-Vis-NIR de l'alliage 904L après une passivation de 30 minutes au potentiel de + 500mV/ECS dans une solution polluée de H ₃ PO ₄ (référence), et en présence de 2% et 6% en HF.	105
Figure IV. 9. (a) Diagrammes de Nyquist pour l'alliage 904L dans la solution polluée de H ₃ PO ₄ , sans et avec addition de 2% en HF à 0,5 V / ECS, (b) zoom du diagramme de 2% HF, (c) Diagrammes de Bode.....	106
Figure IV. 10. Circuits électriques équivalents utilisés, en absence et en présence de 2% HF.....	107
Figure IV. 11. Micrographies de la surface de l'alliage 904L par microscope optique, après 30 min de passivation à 0,5V / ECS, (a) Référence, (b) 2% en HF.....	108
Figure IV. 12. Tracés de Mott-Schottky du film passif formé sur l'alliage 904L à 0,5 V / SCE, dans la solution polluée de H ₃ PO ₄ , sans et avec addition de 2% des ions fluorure.....	110
Figure IV. 13. Proposition d'un modèle qui interprète la dégradation de film passif de la FC en présence de 2% HF, selon les résultats de la spectroscopie UV-Vis-NIR, SIE et analyse de Mott-schottky. VO : Lacune de l'oxygène (anion).	113
Figure IV. 14. Proposition d'un modèle qui interprète la dégradation de film passif de l'alliage 904L en présence de 2% HF, selon les résultats de la spectroscopie UV-Vis-NIR, SIE et analyse de Mott-schottky. VO : Lacune de l'oxygène (anion).	113

LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau I. 1. Composition chimique de l'acide phosphorique MAROC-PHOSPHORE I [18].</i>	14
<i>Tableau II. 1 Composition massique des alliages étudiés.</i>	29
<i>Tableau III. 1. Paramètres électrochimiques de la FC dans une solution d'acide phosphorique pollué, à différents% en HF.</i>	46
<i>Tableau III. 2. Paramètres d'impédance de la FC dans une solution polluée de H₃PO₄, à différents % en HF.</i>	49
<i>Tableau III. 3. Analyses SDE (% en masse) de la surface de la FC après immersion dans une solution d'acide phosphorique en présence de 2% en HF.</i>	54
<i>Tableau III. 4. Paramètres d'impédance de la FC dans une solution polluée de H₃PO₄, sans et avec addition de 2% en HF à 80 ° C.</i>	57
<i>Tableau III. 5. Paramètres électrochimiques de l'alliage 904L dans la solution polluée de H₃PO₄, à différents pourcentages en HF.</i>	65
<i>Tableau III. 6. Paramètres d'impédance de l'alliage 904L dans la solution polluée de H₃PO₄, à différents pourcentages en HF.</i>	68
<i>Tableau III. 7. Analyses SDE (% en masse) de la surface de 904L après immersion dans H₃PO₄ pollué et avec ajout de 2% en HF.</i>	74
<i>Tableau III. 8. Effet des ions fluorures sur les paramètres électrochimiques de l'acier inoxydable austénitique 904L à 80 ° C, dans la solution d'acide phosphorique pollué.</i>	75
<i>Tableau III. 9. Effet des ions fluorures sur les paramètres d'impédance de l'acier inoxydable austénitique 904L dans la solution de 40% H₃PO₄ pollué à 80 ° C.</i>	80
<i>Tableau III. 10. Concentration des métaux de transitions Cu et Mo, Ni, Mn, après 48h d'immersion à 80 ° C de l'alliage 904L dans la solution de 40% H₃PO₄ pollué, et avec addition de 2% en HF.</i>	82
<i>Tableau IV. 1. Paramètres d'impédance de la FC dans une solution polluée de H₃PO₄ en absence et en présence 2% en HF à 0,5 V / ECS.</i>	100
<i>Tableau IV. 2. Densités d'accepteurs N_A et de donneurs N_D du film passif formé à 0,5 V/ECS.</i>	102
<i>Tableau IV. 3. Paramètres d'impédance du film passif formé sur l'alliage 904L à 0,5 V / ECS, dans la solution polluée de H₃PO₄, sans et avec addition de 2% en HF.</i>	108
<i>Tableau IV. 4. Densités d'accepteurs N_A et de donneurs N_D du film passif de l'alliage 904L.</i>	110