

N° d'ordre : 3321

# 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 : Électrochimie-Corrosion-Matériaux

Présentée et soutenue le 23/07/2020 par :

**Siham SKAL**

## **ÉTUDES ÉLECTROCHIMIQUES ET SPECTROSCOPIQUES DE LA CORROSION-ABRASION DES ACIERS INOXYDABLES EN MILIEUX PHOSPHORIQUES**

### **JURY**

Abdelkbir BELLAOUCHOU	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat	Président
Abdellah GUENBOUR	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat	Directeur de Thèse
Mohammed EL ACHOURI	PES, Université Mohammed V, École Normale Supérieure de Rabat	Rapporteur/Examineur
Hassane OUDDA	PES, Université Ibn Tofail, Faculté des Sciences de Kenitra	Rapporteur/Examineur
Mouloud EL MOUDANE	PH, Université Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat	Rapporteur/Examineur
Hassane IDRISSE	PES, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon	Examineur
Mohammed TABYAOUI	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat	Examineur
Abdelkader ZARROUK	PH, Université Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat	Examineur

*Année Universitaire : 2019/2020*



# Dédicaces

Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour, le respect, la reconnaissance. Je dédie ce travail A :

## **A la mémoire de ma tante Rabiaa**

Que ce travail soit l'expression de mon éternel attachement au souvenir de tes sacrifices, que Dieu, le miséricordieux, vous accueille dans son éternel paradis.

## **A mes très chers parents**

Il me faudra du temps pour vous trouver la formule magique pour vous remercier, un Merci qui vous conviendra.

Merci pour vos sacrifices pour que vos enfants grandissent et prospèrent, merci de trimer sans relâche pour notre bien-être, malgré les épreuves de la vie,

Merci pour vos prières, vos soutiens tant moralement que matériellement pour que je puisse atteindre mon but,

Merci d'avoir toujours cru en moi et m'avoir toujours épaulé et pour vos bénédictions ont été pour moi le meilleur et le grand secours pour mener à bien tous mes études.

Aucun mot ne pourra exprimer mon amour pour vous et mon immense reconnaissance.

Veillez trouver dans mon modeste travail l'expression de mes sentiments les plus forts, mon profond respect et ma plus grande gratitude.

Que Dieu vous bénisse et vous prête bonne santé et longue vie.

Et enfin, j'ai pu réaliser l'un de vos rêves :

Devenir un docteur

## **A mon cher Grand frère et à ma petite sœur**

Merci d'avoir supporté ma mauvaise humeur les jours de préparation, je vous dédie ce travail en témoignage de mon amour et mon affection.

Que Dieu vous protège.

**A ma Grand-Mère Mima**

**A mon cher oncle Karim**

**A mes tantes Latifa, Zhor**

**A mes cousins et cousines,**

Je tiens à vous remercier pour tous les moments de joie et de fêtes que nous avons partagés,  
je vous dédie ce travail et je vous souhaite beaucoup de bonheur.

**A mes meilleurs amis**

**Chorouk Tiouali, Amina Bilil, Aisha EL jai, Ayoub Nfissi, Walid El Ouarti, Ayoub Reda**

Vous étiez toujours présents pour moi,

Merci pour votre générosité, votre bonté, votre soutien, votre solidarité et tous ces beaux  
moments qu'on a vécu ensemble et qui restent mémorables.

Merci d'être ce que vous êtes.

# Remerciement

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), de m'avoir permis de travailler sous sa direction et au sein de son équipe. Son souci de rigueur, sa direction attentive et ses conseils m'ont été d'une grande utilité pour mener cette étude. Ses qualités professionnelles se doubles de qualités humaines auxquelles j'ai été particulièrement sensible. 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 son aide efficace. Sa contribution était primordiale tout au long de ce travail.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur **Mohammed EL ACHOURI** Professeur à École Normale Supérieure de Rabat, d'avoir accepté 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 remercier chaleureusement Monsieur **Hassane OUDDA**, Professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Kénitra, pour la bienveillante attention qu'il a accordé à ce travail et la participation à ce jury, et pour avoir accepté d'être rapporteur et examinateur de ce manuscrit.

Que Monsieur **Mouloud El MOUDANE**, Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, soit assuré de ma sincère reconnaissance pour avoir accepté d'être rapporteur et examinateur de ce travail, ainsi que pour les critiques fructueuses quant à la teneur de cette thèse.

Je tiens 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 et d'avoir accepté d'examiner mon travail. Je lui exprime également toute ma reconnaissance pour ses remarques et ses questions pertinentes et enrichissantes.

Je tiens à exprimer ma plus sincère reconnaissance à Monsieur **Mohammed TABYAOUI** Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, malgré ses lourdes charges, d'avoir accepté avec enthousiasme de participer à examiner mon travail. Je lui suis également reconnaissance pour la confiance et la chance qu'il m'offre en me permettant d'enrichir mes expériences académiques et pédagogiques.

Je voudrais remercier infiniment Monsieur **Abdelkader ZARROUK** Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, pour son aide constante qu'il m'a apporté tout au long de mes travaux de thèse, toujours alliée à une grande gentillesse et disponibilité. Je le remercie également d'être examinateur de ce travail.

Je tiens à témoigner ma plus profonde gratitude et toute ma sympathie à mes collègues, qui ont toujours été là pour moi. Leur soutien inconditionnel et leurs encouragements ont été d'une grande aide. Mention spéciale pour **Younes KERROUM** et **Yasmina EL AOUFIR** 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, pour ces échanges qui m'ont aidé à faire avancer mon travail.

## *Résumé*

Le but de ce travail est d'étudier l'effet de l'abrasion et de la température sur la résistance à la corrosion des alliages Nicrofer 3127 et 5923 en milieu acide phosphorique pollué, et enfin l'étude de l'action des inhibiteurs de corrosion sur la résistance d'alliage Nicrofer 3127. Ces études ont été réalisées par des méthodes électrochimiques et spectroscopiques. Les essais électrochimiques ont montré que l'effet de la corrosion-abrasion sur le comportement des matériaux conduit à la diminution de la résistance et une augmentation des densités de courant de corrosion et de passivité. Dans le domaine de passivité, les analyses Mott-Schottky, ont dévoilé que le processus de la corrosion-abrasion induit des lacunes anioniques de type n. La résistance des alliages est remarquablement dégénérée par l'augmentation de la température à 80°C avec un accroissement de la rugosité de surface des matériaux. Les analyses spectroscopiques, à savoir MEB, UV-Vis-PIR, DRX, et ICP-AES, dévoilent que la présence des particules abrasives favorise la dissolution des oxydes de chrome, nickel, fer et molybdène, ce qui explique la rupture du film passif formé sur la surface des alliages. Cet effet s'accroît après un temps d'immersion et aussi par l'augmentation de la température à 80°C. L'alliage Nicrofer 3127, rencontre le plus de dégât dans les conditions hydrodynamiques et à des températures plus élevées dans l'acide phosphorique pollué. Pour cela la protection de ce matériau contre la corrosion-abrasion a été obtenue par l'ajout de montmorillonite intercalée par  $\text{Ca}^{2+}$ . Les essais électrochimiques et gravimétriques ainsi que les observations microscopiques, ont tous confirmé le caractère inhibiteur de ce composé à une concentration de 1g/L par une efficacité de 90%.

Mots clés : Corrosion-abrasion, Passivité, Alliage Nicrofer 3127, Alliage 5923, Acide phosphorique.

## *Abstract*

The aim of this work is to study the effect of abrasion and temperature on the corrosion resistance of Nicrofer 3127 and 5923 alloys in polluted phosphoric acid medium, and to examine the effect of an ecological inhibitor on corrosion resistance of Nicrofer 3127 alloy. These studies were examined by electrochemical and spectroscopic methods. The electrochemical tests have shown that the effect of corrosion-abrasion on the behavior of materials leads to a decrease in resistance and an increase in the current densities of corrosion and passivity. In the passivity domain, Mott-Schottky analyzes have revealed that the corrosion-abrasion process induces n-type anionic vacancies. The resistance of the alloys is remarkably degenerated by increasing the temperature to 80 ° C, with an increase in the surface roughness. Spectroscopic analyzes, namely SEM, UV-Vis-NIR, XRD, and ICP-AES, reveal that the presence of abrasive particles promotes the dissolution of the oxides of chromium, nickel, iron and molybdenum, which explains the rupture of the passive film formed on the surface of the alloys. This effect is accentuated after a period of immersion and also by increasing the temperature to 80 ° C. The Nicrofer 3127 alloy suffers the most damage under these conditions. For this, the protection of this material against corrosion-abrasion was obtained by the addition of a modified ecological inhibitor. Electrochemical and gravimetric tests as well as microscopic observations have all confirmed the inhibitory nature of this compound at a concentration of 1g/L with an efficiency of 90%.

Keywords: Abrasion-corrosion, Passivity, Alloy Nicrofer 3127, Alloy 5923, Phosphoric acid.



# TABLE DE MATIERES

<b>Dédicaces .....</b>	<b>ii</b>
<b>Remerciement .....</b>	<b>iv</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I.....</b>	<b>3</b>
<b>Bilan Bibliographique -Position du Problème .....</b>	<b>3</b>
<i>I.1. Introduction.....</i>	<i>4</i>
<i>I.2. Production de l'acide phosphorique .....</i>	<i>4</i>
I.2.1. Procédé thermique.....	5
I.2.2. Procédé humide.....	5
I.2.2.1. Effet des impuretés contenues en milieu phosphorique par voie humide .....	8
I.2.2.2. Effet des conditions d'exploitation .....	9
I.2.2.2.1. Effet de la concentration d'acide .....	9
I.2.2.2.2. Effet de la température .....	9
I.2.2.2.3. Effet de l'agitation .....	10
<i>I.3. La corrosion-abrasion.....</i>	<i>10</i>
I.3.1. Mécanismes de la corrosion-abrasion .....	11
I.3.1.1. Effet de la vitesse .....	11
I.3.1.2. Effet de de l'attaque d'impact .....	12
I.3.1.3. Effet des particules abrasives .....	12
I.3.1.4. Effet de la nature du métal ou de l'alliage .....	13
<i>I.4. Généralité sur la corrosion des aciers inoxydables : .....</i>	<i>14</i>
I.4.1. Les aciers inoxydables : .....	14
I.4.2. Passivité des aciers inoxydables.....	15
1.4.2.1 Le film passif des alliages à base de nickel .....	16
1.4.2.2 Le film passif de l'acier inoxydable austénitique .....	16
1.4.2.3. Etude des couches de passivité par ses propriétés semi-conductrices.....	16
<i>I.5. Protection contre la corrosion-abrasion : Inhibiteurs.....</i>	<i>18</i>
I.5.1. Définition et classification d'inhibiteur.....	18
1.5.1.1 Inhibiteurs inorganiques ou minéraux .....	18
I.5.2. Les argiles .....	19
1.5.2.1. La structure de l'argile .....	19
<i>I.6. Types d'argile les plus utilisés .....</i>	<i>20</i>
I.6.1. Minéraux d'argile de kaolin .....	20
I.6.2. Minéraux d'argile d'illite .....	21

1.6.3. Minéraux d'argile de smectite.....	21
<i>1.7. Propriétés physicochimiques des argiles smectites .....</i>	<i>22</i>
<i>1.8. Utilisation des argiles en Chimie et la relation argile/Inhibition de corrosion : .....</i>	<i>23</i>
<i>1.9. Conclusion.....</i>	<i>23</i>
<b>Chapitre II .....</b>	<b>25</b>
<b>Matériaux, Méthodes d'études.....</b>	<b>25</b>
<b>et conditions expérimentales .....</b>	<b>25</b>
<i>II.1. Matériaux.....</i>	<i>26</i>
<i>II.2. Milieux d'étude .....</i>	<i>27</i>
II.2.1. Electrolytes .....	27
II.2.2. Inhibiteurs de corrosion .....	27
II.2.2.1. Procédure d'échange cationique de l'argile.....	28
<i>II.3. Protocole de l'étude de la corrosion-abrasion :.....</i>	<i>28</i>
<i>II.4. Méthodes et techniques expérimentales.....</i>	<i>30</i>
II.4.1. Méthode gravimétrique.....	30
II.4.2. Techniques d'étude électrochimique .....	30
II.4.2.1. Méthodes stationnaires .....	31
II.4.2.1.1. Courbes de polarisation .....	31
II.4.2.2. Méthodes transitoires.....	32
II.4.2.2.1. Spectroscopie impédance électrochimique (SIE) .....	32
II.4.2.2.2. Mott-Schottky .....	37
II.5. Conditions expérimentales.....	38
II.6. Techniques d'analyse de surface et de caractérisation.....	39
II.6.1. Microscopie électronique à balayage couplée à la dispersion d'énergie par rayons X... 39	
II.6.1.1. Principe.....	39
II.6.2. Spectroscopie UV-Visible-PIR : .....	40
II.6.3. Diffraction des rayons X : .....	41
II.6.4. Spectroscopie infrarouge : .....	43
II.7. Techniques d'analyse de solution : .....	43
II.7.1. Spectrométrie d'émission atomique à Plasma à couplage inductif.....	43
<b>Chapitres III .....</b>	<b>45</b>
<b>Effet des particules abrasives sur le comportement des alliages Nicrofer 3127 et 5923 en milieu acide phosphorique brute .....</b>	<b>45</b>
<i>III.1.Effet des particules abrasives sur la corrosion de l'alliage Nicrofer 3127 .....</i>	<i>46</i>
III.1.1. Etude du comportement de l'alliage Nicrofer 3127 en condition de corrosion -abrasion. 46	
III.1.1.1. Courbes de polarisation .....	46

III.1.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique .....	49
III.1.2. Etude de comportement de l'alliage Nicrofer 3127 dans le domaine de passivité .....	51
III.1.2.1. Mesure de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	51
III.1.2.2. Spectroscopie UV-Vis-PIR .....	54
III.1.2.3. Mesure de la capacitance (Mott-Schottky).....	56
III.1.3. Effet du temps d'immersion .....	58
III.1.3.1. Perte de masse .....	58
III.1.3.2. Diffraction des rayons X .....	59
III.1.3.3. La spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS).....	60
<i>III.2. Effet des particules abrasives sur la corrosion d'alliage 5923 à base de nickel .....</i>	<i>62</i>
III.2.1. Etude du comportement de l'alliage 5923 à base de nickel dans les conditions de corrosion abrasion .....	62
III.2.1.1. Courbes de polarisation .....	62
III.2.1.2. Mesure de spectroscopie d'impédance électrochimique .....	65
III.2.2. Etude de comportement de l'alliage 5923 à base de nickel dans le domaine de passivité .	67
III.2.2.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique .....	67
III.2.2.2. Spectroscopie UV-Vis-PIR .....	70
III.2.2.3. Mesure de la capacitance (Mott-Schottky).....	72
III.2.3. Effet du temps d'immersion .....	75
III.2.3.1. Perte de masse .....	75
III.2.3.2. Diffraction des rayons X .....	76
III.2.3.3. La spectrométrie de masse à plasma (ICP-MS).....	77
<i>III.3. Conclusion .....</i>	<i>80</i>
<b>Chapitre IV : .....</b>	<b>81</b>
<b>Influence de la température sur la corrosion-abrasion des deux nuances d'aciers inoxydables en milieu acide phosphorique brute .....</b>	<b>81</b>
<i>IV.1. Effet de la température sur la corrosion-abrasion de l'alliage Nicrofer 3127 .....</i>	<i>82</i>
IV.1.1. Courbes de polarisation.....	82
IV.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique .....	87
IV.1.3. Spectroscopie UV-Vis-PIR .....	89
IV.1.4. Diffraction des rayons X .....	91
<i>IV.2. Effet de la température sur la corrosion-abrasion de l'alliage 5923 à base de nickel</i>	<i>93</i>
IV.2.1. Courbes de polarisation.....	93
IV.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique .....	98
IV.2.3. Spectroscopie UV-Vis-PIR .....	100
IV.2.4. Diffraction des rayons X .....	102

<i>IV.3. Conclusion</i> .....	104
<b>Chapitre V :</b> .....	<b>105</b>
<b>Effet de l'argile intercalée par les ions Ca<sup>2+</sup> sur la corrosion-abrasion de l'alliage Nicrofer 3127 en milieu acide phosphorique brute</b> .....	<b>105</b>
<i>V.1. Effet de l'argile purifiée sur l'alliage Nicrofer 3127 dans les conditions hydrodynamiques</i> .....	106
V.1.1. Caractérisation de l'argile.....	106
V.1.1.1. Diffraction des rayons X.....	106
V.1.1.2. Spectroscopie d'infrarouge (IR) .....	107
V.1.2. Etude électrochimique .....	109
V.1.2.1. Courbes de polarisation .....	109
V.1.2.2. Spectroscopie impédance électrochimique.....	111
<i>V.2. Effet de l'argile intercalée sur l'alliage Nicrofer 3127 dans les conditions hydrodynamiques</i> .....	113
V.2.1. Courbes de polarisation .....	114
V.2.2. Spectroscopie impédance électrochimique.....	116
V.2.3. Effet de temps d'immersion de l'argile intercalée sur la corrosion-abrasion de l'alliage Nicrofer 3127 .....	119
V.2.3.1. Perte de masse .....	119
V.2.3.2. Microscopie électronique à balayage couplée par EDX.....	120
V.2.3.3. Diffraction des rayons X.....	122
<i>V.3. Conclusion</i> .....	124
<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	<b>126</b>
<b>REFERENCES :</b> .....	<b>129</b>
<b>LISTE DES FIGURES</b> .....	<b>148</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX</b> .....	<b>151</b>

# INTRODUCTION GENERALE

L'industrie de fabrication de l'acide phosphorique a connu depuis plusieurs années une croissance rapide et continue liée notamment à la demande croissante en engrais. L'Office Chérifien de Phosphate (OCP) représente le leader mondial des produits phosphatés et un acteur clé sur le marché international depuis sa création en 1920. Il est le premier producteur et exportateur mondial de roche phosphate, d'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ) et l'un des plus grands producteurs d'engrais au monde, d'où il extrait, valorise et commercialise l'acide phosphorique et les engrais. Ainsi, l'OCP exporte de 11,3Mt de roche phosphatée, 2,1Mt de  $P_2O_5$  et 8,4Mt d'engrais phosphatés [1]. L'acide phosphorique est le produit intermédiaire entre la roche phosphatée et les engrais. Il résulte principalement de l'attaque de la roche phosphatée par l'acide sulfurique.

L'acide phosphorique obtenu par voie humide contient plusieurs impuretés, y compris des agents agressifs solubles comme les chlorures « $Cl^-$ », les fluorures « $F^-$ », les sulfates « $SO_4^{2-}$ » et des impuretés insolubles en particulier le gypse qui peut augmenter le risque de destruction des aciers inoxydables soumis à l'action simultanée de la corrosion, et de l'abrasion [2–4].

Les caractéristiques mécaniques d'abrasion, en général, l'abrasion est provoquée par la projection des particules solides (alumine, quartz, carbure de silicium) transportées dans le fluide gazeux sur le matériau. Le phénomène de corrosion-abrasion des aciers inoxydables varie avec l'angle d'impact et la vitesse des particules solides [5–7].

En général, le rôle spécifique de l'abrasion se manifeste par l'accélération du processus de corrosion conduisant à une diminution de la résistance du matériau et une augmentation de la vitesse de dissolution des aciers inoxydables [8,9]. Souvent, la résistance des aciers inoxydables est due à la formation du film de passivité à leur surface qui empêche le métal de réagir avec des environnements agressifs tels que l'acide phosphorique.

Il existe plusieurs méthodes de protection d'un métal dans tels environnements, à savoir la protection cathodique, anodique ou l'utilisation des revêtements et des inhibiteurs de corrosion.

En ce qui concerne le choix d'inhibiteur approprié dépend du type de l'acide, de sa concentration, de la température, de la présence de substances organiques ou inorganiques dissoutes et surtout du type de matériaux métalliques exposés à l'action de la solution acide.

Dans ce sens, nous avons réalisé, une étude dans le but d'élucider l'effet de l'abrasion et de la température sur le comportement de deux nuances inoxydables, alliage 59 à base de nickel et alliage Nicrofer 3127, dans le milieu phosphorique brute constituée par les chlorures et les sulfates. Et enfin, nous examinerons l'action de l'ajout d'inhibiteur inorganique sur l'alliage Nicrofer 3127 dans le cas de la corrosion-abrasion.

Pour la présentation de ce rapport nous avons adopté au plan suivant :

**Le premier chapitre** consiste à définir la corrosion-abrasion, citer les facteurs qui régissent ce phénomène, et à présenter des généralités sur la corrosion des aciers inoxydables, sur les inhibiteurs inorganiques cationiques et sur les argiles.

Dans **le deuxième chapitre**, nous décrivons le protocole de corrosion-abrasion, les matériaux, le milieu testé, les techniques électrochimiques et les méthodes de caractérisation utilisées dans cette étude.

**Le troisième chapitre** concerne l'étude du comportement électrochimique des alliages Nicrofer 3127 et 5923 en présence et en absence des particules abrasives en milieu acide phosphorique brute brute.

Dans **Le quatrième chapitre**, nous examinons l'effet de la température dans les conditions hydrodynamiques des deux alliages en milieu acide phosphorique brute par des méthodes électrochimiques et spectroscopiques.

**Le cinquième chapitre** traite les caractéristiques de l'argile et son effet inhibiteur sur la résistance de l'alliage Nicrofer 3127 en cas de corrosion-abrasion.

**Enfin** nous terminerons par une conclusion générale qui dresse le bilan des principaux résultats obtenus dans ce travail. Ainsi, nous proposerons quelques perspectives.

# **Chapitre I**

## **Bilan Bibliographique -Position du Problème**

## **I.1. Introduction**

Les aciers inoxydables sont des matériaux utilisés dans de nombreux domaines industriels tels que la production de l'acide phosphorique, du fait de leur très grande résistance à la corrosion. Celle-ci est due à la formation d'une couche protectrice, appelé film passif, de quelques nanomètres d'épaisseur à la surface de l'alliage. Cependant ces aciers peuvent être sensibles à la corrosion-abrasion avec des conséquences néfastes sur le plan économique, environnemental et sécuritaire.

Le processus de corrosion dans les milieux phosphoriques dépend d'un grand nombre de facteurs (la nature et la composition du matériau, l'environnement et ses caractéristiques chimiques, sa température, etc.....) qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexe les uns avec les autres. De ce fait, la corrosion-abrasion a donné et donne toujours lieu à de nombreuses études car ce phénomène rencontré à l'échelle industrielle est complexe et souvent spécifique.

Dans ce premier chapitre, une synthèse bibliographique a été abordé concernant la production de l'acide phosphorique ainsi les facteurs produisant la corrosion-abrasion. Nous présentons également une mise au point sur l'effet des inhibiteurs inorganiques intercalés afin de protéger les aciers inoxydables contre la corrosion-abrasion.

## **I.2. Production de l'acide phosphorique**

La fabrication de l'acide phosphorique, appelé aussi acide orthophosphorique  $H_3PO_4$ , est la principale production de l'industrie des phosphates. Cet acide joue le rôle d'intermédiaire quasi-indispensable pour l'élaboration de la plupart des produits phosphorés et en premier lieu les engrais qui constituent de loin la production principale à l'échelle mondiale (90% du phosphate mondial) [10].

La demande mondiale en engrais (un secteur central de cette industrie) s'est basée sur la reprise des marchés traditionnels et aussi sur la consommation dans les marchés émergents. Au cours des prochaines années, la capacité mondiale et la production d'acide phosphorique (AP) augmenteront davantage. Le Maroc est le plus grand producteur et exportateur de produits de roches phosphatés (RP). Cette industrie est gérée par l'Office Cherifien des Phosphates, qui traite à la fois le minerai extrait et la production de ses dérivés pour maintenir sa position de leader dans l'industrie des AP.

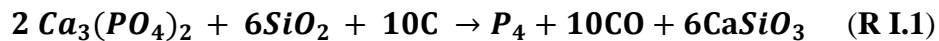
L'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ) est produit à partir de la roche phosphatée par deux méthodes commerciales : voie humide et voie thermique. L'acide phosphorique produit par voie



humide est utilisé dans la production d'engrais. En revanche, l'acide phosphorique obtenu par traitement thermique est d'une pureté bien supérieure que le premier. Celui-ci est utilisé dans la fabrication des produits chimiques de haute qualité, des produits pharmaceutiques, des détergents, des produits alimentaires, des boissons et autres produits sans engrais [11,12]. Ces deux procédés sont présentés avec plus de détails dans la partie suivante.

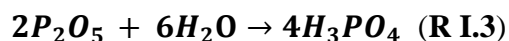
### **I.2.1. Procédé thermique**

Les matières premières utilisées dans la production d'acide phosphorique par le procédé thermique sont le phosphore élémentaire, l'air et l'eau. La réduction du phosphate naturel se fait en présence de coke et de la silice, dans un four électrique chauffé à une température de 1200°C. La réaction de réduction s'exprime par l'équation suivante [13] :



La fabrication d'acide phosphorique par procédé thermique, comporte deux étapes principales : la combustion et l'hydratation.

Dans l'étape de la combustion, le phosphore élémentaire liquide est brûlé (oxydé) dans l'air ambiant dans une chambre de combustion à une température de 1200° C pour former du pentoxyde de phosphore (R I.2). Ce dernier est ensuite hydraté avec de l'eau pour produire un acide phosphorique fort  $\text{H}_3\text{PO}_4$  de haute pureté (R I.3) [10].



La concentration de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  produite par un procédé thermique se situe normalement entre 55% et 60%. Cette concentration élevée est requise pour la production de produits chimiques de haute qualité et la fabrication d'autres produits non fertilisants. Les problèmes de corrosion sont peu sévères dans ce processus, mais ce procédé consomme beaucoup d'énergie en raison de la fabrication du phosphore lui-même.

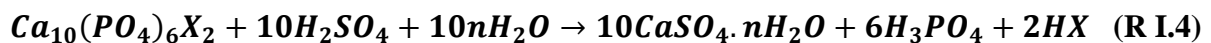
### **I.2.2. Procédé humide**

Ce procédé demeure le plus utilisé industriellement. L'expansion rapide de la fabrication d'acide phosphorique par voie humide résulte de la demande accrue en engrais de haute qualité et des économies d'énergie réalisées dans les processus par voie humide par rapport au procédé thermique. Le choix du type de procédé par voie humide dépend d'un certain nombre de facteurs tels que le coût du phosphate naturel, le coût et la disponibilité de l'acide sulfurique et

l'utilisation prévue de l'acide phosphorique produit. L'acide produit est d'une pureté suffisante pour de nombreuses applications [11].

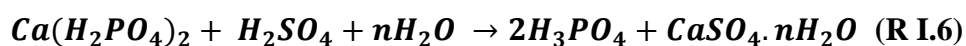
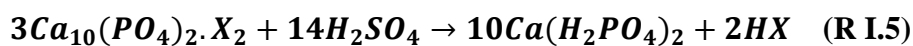
L'acide phosphorique est principalement produit par digestion du minerai de phosphate (fluorapatite) avec de l'acide sulfurique concentré [14]. Cela donne de l'acide phosphorique en tant que produit et du sulfate de calcium hydraté, couramment appelé le gypse, en tant que sous-produit. D'autres éléments peuvent également intervenir dans leur composition chimique qui peut causer de graves problèmes environnementaux. Le processus par voie humide comprend trois étapes principales: acidulation, filtration et concentration [10,15] :

**-Acidulation** : L'acide phosphorique est produit à partir de minerai de phosphate par addition d'acide sulfurique concentré (93%) dans une série de réacteurs bien agités. Il en résulte de l'acide phosphorique et du sulfate de calcium (gypse) plus d'autres impuretés insolubles. Pendant l'acidulation, il se forme une suspension épaisse contenant des particules solides, principalement du gypse ( $\text{CaSO}_4$ ) et environ 29%  $\text{P}_2\text{O}_5$  (soit 40%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Cette formation s'effectue en impliquant du dihydrogénophosphate de calcium selon la réaction globale suivante :



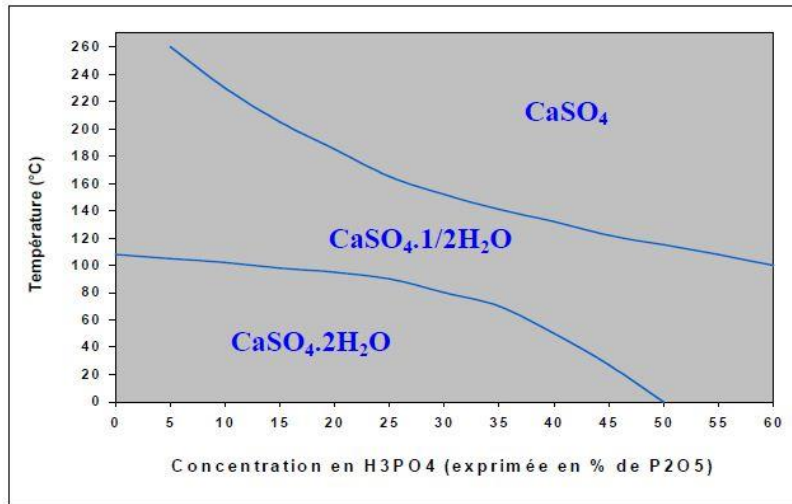
Avec X= Cl ou F.

Cette réaction représente le résultat d'une réaction en deux étapes [16,17]:



La forme sous laquelle le sulfate de calcium se cristallise dépend de la température de réaction et de la concentration en acide dans le système de réaction lui-même. On peut obtenir :

- n = 0 : formation d'anhydrite  $\text{CaSO}_4$  (40-50%  $\text{P}_2\text{O}_5$  à 86-202°C) ;
- n = 1/2 : formation de semihydrate  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  (35-50%  $\text{P}_2\text{O}_5$  à 77-84°C) ;
- n = 2 : formation de dihydrate  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (28-32%  $\text{P}_2\text{O}_5$  à 60-72°C).



**Figure I. 1 Diagramme de Nordengren (Lieto [1998]) [18]**

Au cours de la première étape, l'acide phosphorique (issu d'un courant de suspension recyclé) attaque les particules de minerai de phosphate pour former du phosphate monocalcique soluble. Dans la seconde étape, ce phosphate monocalcique formé réagit avec l'acide sulfurique dans la solution pour former de l'acide phosphorique et du sulfate de calcium insoluble. Généralement, ces deux étapes ont généralement lieu simultanément dans un seul réacteur.

Au niveau de ces deux étapes, la dégradation des matériaux est favorisée par la présence des matières en suspension (en particulier le gypse) et par les impuretés contenues dans le minerai telles que les chlorures (0,03 à 0,2%) ; les fluorures (2 à 5%) et la silice (3 à 6%) [3,9]. Il en résulte que les matériaux sont soumis à l'action conjuguée de la corrosion (Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>...) et de l'abrasion (gypse).

Au stade de l'attaque acide, les aciers les mieux adaptés à ce type de conditions sévères sont les alliages inoxydables et en particuliers les aciers inoxydables austénitiques ou des alliages à base de nickel à forte résistance à la corrosion et dont la tenue à l'abrasion a été améliorée par des additions appropriées.

**-Filtration :** Une opération essentielle dans le procédé nécessite la séparation sous vide partiel des cristaux de sulfate de calcium (le gypse) par filtration en continu. La rétention du liquide dans le gâteau de gypse est considérable, ce qui implique un lavage méthodique. L'eau de lavage, chargée d'acide phosphorique, est renvoyée au réacteur d'attaque. Les conditions de travail sont généralement moins agressives, qu'au niveau de l'étape précédente, du fait que les températures de fonctionnement et les vitesses fluides-matériaux sont plus faibles.

- **Concentration de l'acide:** afin de passer d'une gamme de 29% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> à une gamme de 54% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, il est nécessaire de concentrer l'acide par une technique usuelle d'évaporation sous vide. Les conditions de cette étape sont caractérisées par des températures et des vitesses de fluide plus élevées et par des taux de particules solide et d'impuretés plus faibles. Ceci engendre une dégradation importante des structures métalliques.

### **I.2.2.1. Effet des impuretés contenues en milieu phosphorique par voie humide**

D'après la section précédente, il apparaît clairement que la roche de phosphate est la principale source d'impuretés dissoutes ou en suspension, de l'acide phosphorique issu du procédé humide. L'acide obtenu par cette voie est chargé en diverses impuretés notamment les composés fluorés, les chlorures et l'acide sulfurique en excès ainsi que les cations de métaux lourds (Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>....) [19–21]. Les principales impuretés qui augmentent l'agressivité chimique du milieu phosphorique sont décrites comme suit :

- Les composés fluorés : la roche de phosphate contient de la fluorapatite qui réagit avec l'acide sulfurique durant l'étape d'acidulation pour produire de l'acide hydrofluorique. La réaction globale avec la fluorapatite est généralement exprimée par l'équation suivante [22] :



- Les chlorures : L'ion chlorure provient également du minerai des phosphates où il est présent comme chlorure métallique alcalin tel que NaCl. Selon sa concentration et la température de la solution, l'ion chlorure peut provoquer une corrosion localisée. Plusieurs travaux [3,23,24] ont été consacrés à l'étude du caractère agressif des ions chlorures. Ainsi, il a été démontré que les ions Cl<sup>-</sup> ont un effet corrosif qui s'accroît avec l'accroissement de la concentration du milieu Cl<sup>-</sup>.

- L'acide sulfurique en excès diminue le pH d'une part, ce qui est néfaste sur la passivation, et affecte d'autre part l'équilibre entre F<sup>-</sup> et Si<sup>4+</sup>, Al<sup>3+</sup>. Plusieurs auteurs [25–27] ont dévoilé que la présence des ions sulfates dans la solution électrolytique entraîne également une augmentation importante de la densité de courant de passivité (I<sub>p</sub>) des alliages qui est due à l'adsorption des sulfates à la surface du métal. Mais d'une façon générale, cela ne présente pas un danger pour les aciers inoxydables, tout au moins aux teneurs résiduelles de 2 à 4%.

- Les cations métalliques présentent un caractère inhibiteur à savoir Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Si<sup>4+</sup> et Mg<sup>2+</sup> en réduisant l'effet agressif du milieu phosphorique pollué par les agents agressifs. L'ion Fe<sup>3+</sup> diminue la corrosion des aciers inoxydables en renforçant la stabilité des couches passives par

la création des liaisons avec les oxydes. Ainsi, les oxydants  $Al^{3+}$ ,  $Si^{4+}$  et  $Mg^{2+}$  forment des complexes qui sont moins agressifs que l'ion  $F^-$  dans un milieu phosphorique riche en fluorure.

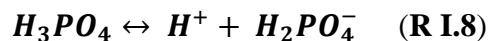
Vu les proportions relatives entre impuretés agressives et inhibitrices, les aciers inoxydables sont passivables dans les milieux industriels et la vitesse de dissolution reste faible [28]. Cependant, la présence des facteurs physiques et en particulier l'abrasion provoque une rupture mécanique du film passif, et par conséquent favorise l'adsorption des ions agressifs [9]. En effet les essais industriels ont montré que les matériaux les plus attaqués sont ceux soumis à une forte abrasion (agitateurs, pompes,...).

### **I.2.2.2. Effet des conditions d'exploitation**

Les usines de fabrication de l'acide phosphorique par voie humide (APH) fonctionnent dans des conditions sévères qui incluent des températures élevées et un transfert de chaleur rapide, une forte concentration d'acide, une agitation et circulation de liquides contenant des solides abrasifs en suspension, une aération, une formation de mousse et une volatilisation de vapeurs acides corrosives sur les surfaces métalliques plus froides. La corrosion destructive résulte de la combinaison de ces facteurs dans lesquelles leur action combinée est supérieure à la somme de leurs actions séparées (effet de synergie).

#### **I.2.2.2.1. Effet de la concentration d'acide**

L'acide phosphorique (AP) est un acide minéral non oxydant; sa première dissociation suit l'équilibre [10]:



La corrosivité des solutions d'AP pur augmente avec une augmentation de la concentration à environ 60% de  $H_3PO_4$ , puis décroît avec l'augmentation de la concentration. Ce comportement est parallèle à la concentration en ions hydrogène, qui augmente avec l'accroissement de la concentration en acide à environ 50% de  $H_3PO_4$ , puis diminue lorsque l'équilibre dans l'acide concentré se déplace vers la gauche avec une augmentation supplémentaire de la concentration en acide. Les solutions  $H_2SO_4$  se comportent de la même manière. Dans les deux solutions  $H_3PO_4$  et  $H_2SO_4$ , il y a une assez bonne corrélation entre la concentration en ions hydrogène et la vitesse de corrosion [29].

#### **I.2.2.2.2. Effet de la température**

Pendant la fabrication d'acide phosphorique [10], l'acide filtrant (30%  $P_2O_5$ ) est concentré et converti en produit AP (52%  $P_2O_5$ ). Ces acides sont très corrosifs, en particulier pour les

surfaces d'échange de chaleur où les températures et les vitesses sont élevées. Pendant la concentration, des parties des sels, telles que des composés de fluorure, précipitent et forment une échelle sur les surfaces de l'évaporation ou restent en suspension. Les fluorures sont dégagés avec la vapeur d'eau. L'altération de l'état passif peut se produire à des températures élevées [30,31].

#### **I.2.2.2.3. Effet de l'agitation**

L'agitation produite de la vélocité, de la turbulence, de l'impact et de l'abrasion, augmente la corrosion. L'effet destructeur résultant de la combinaison de l'usure mécanique et de la corrosion électrochimique est généralement plus grand que les deux facteurs agissant séparément.

Les solides abrasifs, les cristaux de gypse, la silice et l'acide phosphorique n'ayant pas réagi dans la boue du réacteur, contenant environ 35% de solides, attaquent sévèrement les agitateurs, les turbines et les tubulures des pompes et les canalisations [32].

### **I.3. La corrosion-abrasion**

Le terme "abrasion" s'applique à la détérioration due à la force mécanique. Quand les facteurs contribuant à l'abrasion accélèrent la vitesse de corrosion d'un métal, l'attaque est appelée corrosion-abrasion.

La corrosion-abrasion est un problème fréquent dans les usines de traitement des produits chimiques et des minéraux, ce qui entraîne des défaillances des équipements fonctionnant dans des conditions hydrodynamiques sévères. De nombreux métaux et alliages, tels que les alliages à base de fer ou de nickel, sont sensibles à la corrosion-abrasion. Tous les types d'équipements qui manipulent des fluides en mouvement, tels que les agitateurs, les pompes, les vannes, les buses, les centrifugeuses, les hélices et les broyeurs à boulets, sont susceptibles de subir la corrosion-abrasion. L'interaction entre les facteurs chimiques et mécaniques, et leur effet continu sur la surface du métal, provoque la corrosion-abrasion.

L'accélération de cette attaque est due à la destruction partielle ou totale du film protecteur par des forces mécaniques, exposant ainsi des surfaces métalliques anodiques au film voisin non modifié. Un film dur, dense, adhérent, tel que sur l'acier inoxydable, est plus résistant qu'un film mince cassant, tel que celui sur le plomb. La nature du film protecteur dépend en grande partie de la corrosion elle-même [33,34].

Pour la plupart des métaux et alliages, les taux de corrosion augmentent avec la vitesse, mais une augmentation marquée ne se produit que lorsqu'une vitesse critique est atteinte. Par exemple, l'eau qui est transportée dans des tuyaux en acier inoxydable est généralement protégée par un film d'oxyde, les taux de corrosion sont généralement inférieurs à 1 mm / an (ou 40 mPy). L'élimination du film par érosion entraîne des taux de corrosion de l'ordre de 10 mm / an (400 MPa) en plus de l'érosion du métal sous-jacent [35].

L'abrasion (E) des matériaux varie selon l'angle d'impact ( $\theta$ ) et la vitesse (V) à travers la relation [9]:

$$E = K \cdot V^n \cdot f(\theta) \quad (\text{Eq I.1})$$

où K et n sont des constantes qui dépendent du système.

### **I.3.1. Mécanismes de la corrosion-abrasion**

Parmi les nombreux facteurs qui participent directement aux processus de la corrosion-abrasion, on cite [36–38] :

- (i) Les conditions d'écoulement et d'environnement: l'angle d'impact, la vitesse des particules, la température, les particules d'impact par unité de temps et la présence d'agents corrosifs.
- (ii) Les propriétés des particules d'impact (quartz, alumine, carbure de silicium...): taille, forme, densité et dureté.
- (iii) Les propriétés de surface: topologie, rugosité, niveau de contrainte et dureté, etc.

#### **I.3.1.1. Effet de la vitesse**

Lorsque la vitesse devient extrêmement élevée, un effet mécanique est ajouté aux processus de corrosion. L'abrasion peut éliminer complètement le film protecteur ou les couches de produits de corrosion et maintenir la corrosion à un taux élevé via des processus électrochimiques ou chimiques [39]. La turbulence, les vibrations et d'autres conditions peuvent entraîner des dommages mécaniques très graves et rapides. Ces faits permettent de comprendre que la vitesse en elle-même a peu d'effet direct sur la corrosion. Ils exercent son influence indirectement par son effet sur des facteurs qui jouent un rôle majeur dans la détermination de la configuration et des vitesses de corrosion.

Certains métaux résistent à la corrosion dans certains environnements en raison de la formation d'un film protecteur épais et facilement visible à la surface.

Ces métaux exposés à une vitesse élevée, à des dommages mécaniques ou à l'enlèvement de films peuvent se produire et provoquer une attaque accélérée.

L'augmentation de la vitesse dans différentes conditions métaux-environnements a pour effet initial d'augmenter la vitesse de corrosion et a été étudiée par plusieurs chercheurs.

Guenbour et col. [9] ont montré que l'augmentation de la vitesse induit une apparition d'un pic actif et trois potentiels de corrosion pour les aciers inoxydables et la fonte testés dans l'acide phosphorique industriel. Ce comportement résulte l'effet d'augmenter la corrosion en raison de la dégradation subséquente des films protecteurs à la surface du métal. Lopez et col. [40] ont révélé une influence marquée de la corrosion sur les mécanismes de la dégradation du matériau qui dépend de la vitesse et de l'angle d'impact. Pour une incidence normale et une faible vitesse d'impact, l'acier a montré un régime de dégradation doux. Tandis qu'un régime de dégradation sévère a été mis en place pour une incidente oblique et une vitesse d'impact élevée. De plus, il a été observé que l'impact des particules et la vitesse de l'érosion jouent un rôle majeur dans le processus d'érosion.

#### **I.3.1.2. Effet de de l'attaque d'impact**

De nombreuses défaillances dues à la corrosion-abrasion sont directement attribuées à une attaque par impacts. Dans la majorité des cas d'attaque par impacts, les caractéristiques géométriques du système entraînent des turbulences sur une ou plusieurs parties de la surface métallique. L'attaque peut se produire de cette manière avec une solution exempte de bulles de gaz, d'air ou de solides en suspension, mais elle est prise en compte de manière marquée quand ils sont présents [41]. D'après l'étude réalisée par Sasaki et col. [42], les méthodes électrochimiques révèlent que le débit du fluide a des effets marqués sur le comportement en circuit ouvert de l'acier inoxydables 304L dans une solution de chlorure de sodium. Sous l'effet d'un jet de fluide dans une solution NaCl, le potentiel en circuit ouvert augmente avec le temps jusqu'à ce que le potentiel de piqûres soit atteint. Ceci est principalement dû à l'accélération de la réaction cathodique sous écoulement du fluide en augmentant le taux de transfert de masse de l'oxygène dissous et en réduisant l'épaisseur de la couche de diffusion.

#### **I.3.1.3. Effet des particules abrasives**

L'effet des solides en suspension dans un environnement corrosif est lié à la turbulence. La présence des solides en suspension provoque différents mécanismes de dégradation.



Elle peut entraîner une telle dégradation de la passivité, à savoir une réduction ou une oxydation électrochimique, qui se détériorent par une attaque du métal sous-jacent au niveau des imperfections du film ou de la rupture mécanique [43,44].

L'écoulement turbulent est l'une des principales causes de la corrosion-abrasion. De telles particules peuvent également éroder le métal et contribuer à la perte de masse. Cela est dû au fort impact des particules solides sur l'objet à travers lequel le fluide passe. Les particules solides entraînées dans un écoulement liquide endommagent les deux types de films superficiels.

L'étude systématique de l'abrasion, par l'interaction film passif-particules solides, a fait l'objet de plusieurs travaux. L'étude réalisée par Guenbour et col. [8] a mis en évidence l'impact de l'abrasion sur la corrosion et la cinétique électrochimique. En milieu phosphorique, l'abrasion active la dissolution anodique de l'acier inoxydable en favorisant la piqûration en milieu pollué par les ions  $\text{Cl}^-$  et en modifiant l'épaisseur des couches passives. Bermudez et col. [45] évaluent l'interaction entre la corrosion électrochimique et l'abrasion mécanique dans des suspensions acide-solides sur des matériaux inoxydables. Ce comportement subit une corrosion-abrasion avec une perte des dépôts d'oxyde et une attaque du métal par le mécanisme d'abrasion affecté par la corrosion.

#### **I.3.1.4. Effet de la nature du métal ou de l'alliage**

Les performances de différents matériaux dans des conditions de la corrosion-abrasion dépendent de la composition chimique, de la résistance à la corrosion, de la dureté et des antécédents métallurgiques des métaux et alliages. La composition du métal détermine en grande partie sa résistance à la corrosion. Si le métal est actif ou un alliage composé de métaux actifs, sa résistance à la corrosion est due à sa capacité de former et maintenir des films protecteurs. Si le métal est noble, il possède une bonne résistance inhérente à la corrosion.

La nature et les propriétés des couches superficielles protectrices qui se forment sur certains métaux ou alliages sont très importantes du point de vue de la résistance à la corrosion-abrasion [6,46,47]. La capacité de ces films à protéger le métal dépend de la rapidité ou de la facilité avec laquelle ils se forment lorsqu'ils sont exposés à l'environnement, de leur résistance aux dommages ou de l'usure et de leur vitesse de reformage lorsqu'ils sont détruits ou endommagés.

Les métaux souples comme le cuivre, l'aluminium et le plomb, sont particulièrement sensibles à la corrosion par abrasion, tout comme les métaux et les alliages qui sont intrinsèquement moins résistants à la corrosion, tel que les aciers au carbone.

Par contre les aciers inoxydables sont généralement résistants à la corrosion par abrasion [45,48]. L'ajout du nickel, du chrome ou du molybdène améliore encore leur performance et réduit les taux de corrosion [49]. Par exemple, un alliage à 80% de Ni et à 20% de Cr est supérieur à un alliage à 80% de fer et à 20% de Cr en raison de la meilleure résistance inhérente au nickel que le fer.

Un film dense, adhérent et continu offrirait une meilleure protection qu'un film facile à enlever par des moyens mécaniques. Un film fragile qui se fissure ou se déforme sous l'effet de l'abrasion peut ne pas être protecteur. Parfois, la nature du film protecteur qui se forme sur un métal donné dépend des environnements spécifiques auxquels il est exposé, ce qui détermine sa résistance à la corrosion-abrasion au fluide.

Diomidis et col. [50], ont utilisé des mesures électrochimiques afin d'évaluer la tribocorrosion de l'acier inoxydable 316 immergé dans une solution diluée d'acide sulfurique à 25°C. Une modification des caractéristiques de surface et de la perte de masse résulte de la dégradation ou de l'enlèvement mécanique périodique combiné du film de surface pendant l'interaction entre des processus chimiques, électrochimiques et mécaniques.

Les alliages employés dans le service de fabrication de l'acide phosphorique par voie humide, sont principalement des aciers inoxydables austénitiques et des alliages à base de nickel, car ils présentent une résistance à la corrosion et à la corrosion-abrasion basée sur leur état passif en raison de la présence d'un film protecteur d'oxydes métalliques.

## **I.4. Généralité sur la corrosion des aciers inoxydables :**

### **I.4.1. Les aciers inoxydables :**

L'acier inoxydable est une réalisation remarquable de la métallurgie moderne et a été découvert au début de l'identification du chrome en tant qu'élément passivant [51]. L'acier inoxydable est un alliage à base de fer contenant au minimum 11% en masse de chrome, qui peut également contenir plusieurs autres éléments d'alliage. En raison de la résistance élevée à la corrosion des aciers inoxydables, combinée à leurs bonnes propriétés mécaniques, ils sont utilisés dans une large gamme d'application.

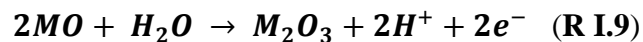
Un acier inoxydable résiste à la corrosion en formant un film passif, très mince riche en chrome, sur la surface. Ce film est formé naturellement lorsque le métal est exposé à l'air pendant une certaine période. Il peut également être formé plus rapidement par traitement chimique.

Par exemple, l'acide phosphorique, s'il est appliqué sur l'acier inoxydable austénitique, formera ce film protecteur. Un tel film est en réalité une corrosion, mais une fois formé, il empêche une dégradation supplémentaire du métal, à condition que le film reste stable. Il ne fournit pas une résistance globale à la corrosion car elle peut être soumise à une attaque chimique. La stabilité du film à l'attaque est en fonction de la composition du film, de la température et de l'agressivité du produit chimique.

D'après la littérature, le film d'oxyde formé contient deux couches: une couche interne, contenant principalement des oxydes de fer et de chrome, et une couche externe contenant des hydroxydes et/ ou des oxyhydroxydes de chrome et de fer [52,53]. Toutefois, en fonction des conditions environnementales, des oxydes de molybdène et de nickel peuvent également être présents dans les oxydes de surface de certaines nuances d'acier inoxydables [54–56].

#### **I.4.2. Passivité des aciers inoxydables**

Le processus général de la passivation peut être décrit par l'équation suivante [57]:



Avec M est l'atome du métal et  $M_2O_3$  est l'oxyde passif.

Il existe plusieurs éléments dans la composition d'un acier inoxydable qui est responsable de sa passivité, parmi eux on trouve :

- Le chrome : c'est l'élément principal qui améliore la résistance à la corrosion de l'alliage en formant le film passif à la surface. Le chrome offre une résistance aux environnements oxydants ainsi qu'une résistance aux piqûres et aux attaques par crevasses. D'autres éléments de l'alliage peuvent influencer l'efficacité du chrome dans la formation ou le maintien du film superficiel.
- Le nickel : est responsable de la stabilisation de la structure austénitique de l'acier inoxydable et de l'amélioration des propriétés mécaniques et des caractéristiques de fabrication. Le nickel favorise également la re-passivation si le film est endommagé.
- Molybdène: fournit l'augmentation la plus importante de la résistance à la corrosion de l'acier inoxydable. Le molybdène, associé au chrome, est très efficace pour stabiliser le film passif en présence de chlorures. Il est efficace dans la prévention des fissures et des crevasses.

### **1.4.2.1 Le film passif des alliages à base de nickel**

L'épaisseur du film d'oxyde sur le nickel est comprise entre 0,9 et 1,2 nm. Il y a deux théories concernant le film de passivité du nickel [58]. Il est soit entièrement NiO avec une petite quantité de non stœchiométrie, donnant lieu à des vacances de cation  $Ni^{3+}$  ou elle est constituée d'une couche interne de NiO et d'une couche externe de Ni (OH)<sub>2</sub> anhydre.

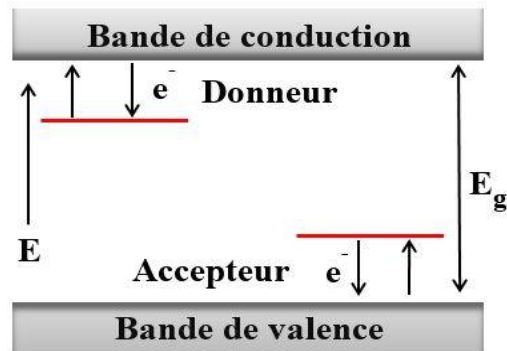
Une fois le film d'oxyde est formé, il ne peut pas être facilement éliminé ni par traitement cathodique ni par dissolution chimique. Lorsqu'il est allié avec du chrome, un film beaucoup amélioré, stable, produisant une plus grande résistance à la corrosion dans une variété de milieux oxydants. L'ajout du molybdène ou du tungstène améliorera la résistance à la corrosion. Cependant, ces alliages sont sujets d'attaque dans des environnements contenant des chlorures ou d'autres halogénures, en particulier si des agents oxydants sont présents [59–61].

### **1.4.2.2 Le film passif de l'acier inoxydable austénitique**

Les mécanismes de formation des films passifs sont encore à controverses, mais dans tous cas, le film passif qui se forme sur la surface des aciers inoxydables austénitiques est de nature duplex, constitué d'un film d'oxyde barrière interne et d'un dépôt externe d'hydroxyde [19,44]. La passivation a lieu par la formation rapide de complexes hydratés absorbés en surface de métaux qui sont suffisamment stables sur la surface d'alliage. Une réaction ultérieure avec l'eau permet la formation d'une phase d'hydroxyde qui se déprotone rapidement pour former un film d'oxyde de surface insoluble. Les trois stabilisateurs d'austénite les plus couramment utilisés sont le nickel, le manganèse et l'azote qui contribuent tous à la passivité. Le chrome, un ingrédient principal d'alliage, est en soi résistant à la corrosion et se trouve en plus grande abondance dans le film passif que le fer, qui est l'élément principal de l'alliage [62,63].

### **1.4.2.3. Etude des couches de passivité par ses propriétés semi-conductrices**

Les couches passives formées sur la surface de l'acier inoxydables ont un comportement semi-conducteur qui contrôle les défauts électroniques du film. Il existe deux régions de l'état des électrons dans les semi-conducteurs, à savoir les bandes de conduction et de valence (Figure I) [64].



**Figure I. Effet des défauts des donneurs et des accepteurs sur le transport des électrons à travers la bande interdite.  $E_g$  : énergie de la bande interdite**

Pour les aciers inoxydables austénitiques et les alliages à base de nickel, on trouve souvent dans les tracés M-S une pente positive et une (deux) pente négative (s) [65–67]. Ceci est lié à la structure spinelle des oxydes formés sur ces matériaux. Les films d'oxydes à structure cristalline parfaite peuvent être considérés comme des isolants à condition qu'ils soient stoechiométriques. Cependant la présence de défauts ponctuels dans la structure des films passifs [68], laisse réagir ces films d'oxydes comme des semi-conducteurs extrinsèques lorsqu'ils sont exposés à une solution aqueuse. Les principaux défauts ponctuels sont les lacunes de cations ( $V_M^{\chi'}$ ), les lacunes d'anions (lacunes en oxygène,  $V_O^{\bullet\bullet}$ ) et / ou les interstitiels de cations  $M_i^{\chi'}$ . La notation de Kroger-Vink est utilisée, respectivement, pour les charges effectives positives ( $\bullet\bullet$ ) et négatives ( $\chi'$ ) dans les lacunes en oxygène et en cations [69].

Le tracé de Mott – Schottky refléterait deux différents types d'accepteur et de donneur disponibles dans la structure spinelle. Le comportement semi-conducteur extrinsèque de ces films passifs peut être de type n (donneur) et / ou de type p (accepteur), en fonction du nombre relatif de défauts dans le film [70–72]. Ainsi, une prédominance des lacunes de cations sur les lacunes d'oxygène et / ou les interstitiels de cations conduit à une semi-conductivité de type p, tandis que la situation inverse conduit à une semi-conductivité de type n.

Certaines études utilisant l'analyse de Mott – Schottky [69,73–75] ont affirmé que les films passifs formés sur les aciers inoxydables sont des semi-conducteurs de type n dus à une couche barrière protectrice en  $Cr_2O_3$ . Selon Sato [76,77], le film passif comprend une couche interne semi-conductrice de type n et de type anion sélectif, ainsi qu'une couche externe semi-conductrice de type p et de type cationique. Dans d'autres études [78–81], la structure électronique du film passif formé sur des aciers inoxydables a été décrite comme une couche interne de type p (riche en espèces Cr) et une couche externe de type n (riches en espèces de Fe).

## **I.5. Protection contre la corrosion-abrasion : Inhibiteurs**

Plusieurs modifications environnementales peuvent être mises en œuvre pour minimiser les risques de la corrosion-abrasion [82]. Par exemple, les particules abrasives dans les fluides peuvent être éliminées par filtration ou décantation, et des pièges à eau peuvent être utilisés dans les systèmes à vapeur et à air comprimé afin de réduire les risques d'impact par les gouttelettes. La protection cathodique et l'application de revêtements protecteurs peuvent également réduire le taux d'attaque. Les inhibiteurs de désaération et de corrosion sont des mesures prises en compte.

Dans ce travail, nous avons choisi d'agir sur l'électrolyte par l'ajout des argiles intercalées tant qu'inhibiteur inorganique.

### **I.5.1. Définition et classification d'inhibiteur**

L'inhibiteur de corrosion est une substance chimique qui, ajoutée à une solution (généralement en petites quantités), augmente la résistance à la corrosion. Les inhibiteurs de corrosion modifient les réactions électrochimiques par leur action du côté solution de l'interface métal / solution [58].

Un inhibiteur de corrosion, doit être actif et efficace à faible concentration (0,1g/L à 1g/L), stable en présence d'autres constituants et à une température d'utilisation. Il doit être aussi facile à mettre en œuvre.

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être classés de plusieurs manières telles que leur fonctionnalité chimique. On trouve des inhibiteurs organiques qui offrent un large domaine d'application [83–85] et des inhibiteurs inorganiques qui font partie de l'objectif de notre travail.

#### **1.5.1.1 Inhibiteurs inorganiques ou minéraux**

Les inhibiteurs minéraux se distinguent en deux types, à savoir les anions et les cations. On trouve les chromates, les molybdates, les silicates et les phosphates, qui font l'objet de plusieurs travaux dans le domaine de corrosion [86–90], pour les inhibiteurs anioniques. En ce qui concerne les inhibiteurs cationiques, on peut citer l'ion calcium  $\text{Ca}^{2+}$  [91], l'ion magnésium  $\text{Mg}^{2+}$  [92] qui sont les plus mentionnés.

Les inhibiteurs minéraux agissent en tant que des inhibiteurs passivants. Ces inhibiteurs provoquent un important déplacement anodique du potentiel de corrosion amenant à une valeur dont laquelle il y a formation d'un film passif protecteur, ou en renforçant une couche d'oxyde homogène et isolante formée à la surface métallique dans le domaine de passivation.

Ce type d'inhibiteur ralentit la vitesse de la réaction d'oxydation du métal par la diminution de la densité de courant de dissolution de ce dernier.

En général, les inhibiteurs de passivation peuvent, en réalité, causer des piqûres et accélérer la corrosion lorsque les concentrations tombent en dessous des limites minimales. Pour cette raison, il est essentiel de surveiller la concentration en inhibiteur.

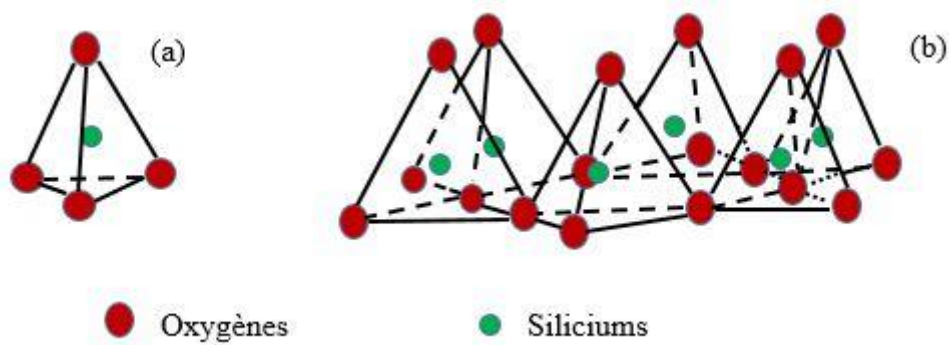
### **I.5.2. Les argiles**

Les argiles font parties d'un groupe de minéraux silicatés qui se composent d'aluminium et / ou d'hydroxydes de magnésium avec de la silice. Chimiquement, les minéraux argileux sont des aluminosilicates hydratés plus d'autres ions métalliques, dont les granulométries sont inférieures à deux micromètres. La majorité des minéraux argileux ont des structures de couche (ou structure lamellaire) et donc appelés phyllosilicates [93,94]. Les minéraux argileux sont liés entre eux par des liaisons de natures très diverses, en formant des agrégats de tailles beaucoup plus grandes [95]. Les minéraux argileux naturels sont bien connus et familiers à l'humanité dès les premiers jours de la civilisation. En raison de leur faible coût, de leur abondance sur la plupart des continents, leurs propriétés de sorption élevées et leur potentiel de modifier leur structure stratifiée par intercalation d'échange d'ions [96,97], les matériaux argileux sont très utilisés dans l'industrie de fabrication de l'acide phosphorique. Ils possèdent une structure lamellaire et sont considérés comme des matériaux hôtes [98].

#### **I.5.2.1. La structure de l'argile**

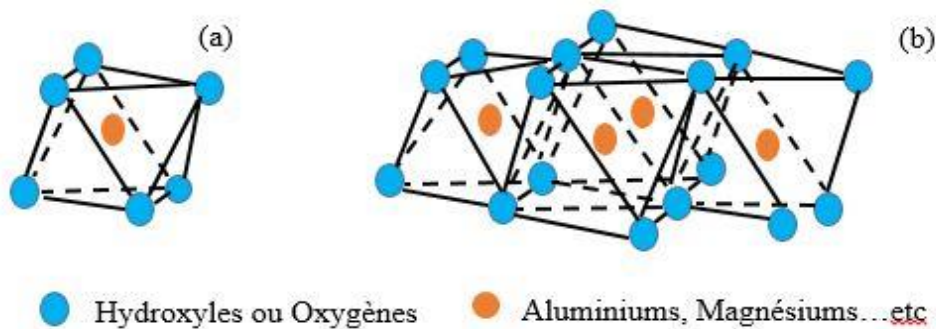
Il y a deux éléments de base dans les minéraux argileux, à savoir, des feuilles tétraédriques ou de silice et des feuilles d'octaèdre ou d'alumine [95].

La feuille tétraédrique est une combinaison d'unité tétraédrique de silice dans laquelle quatre atomes d'oxygène entourent un seul atome de silicium comme représenté sur la **figure I.2**. Cette figure montre que les atomes d'oxygène à la base de chaque tétraèdre sont combinés pour former une structure en feuille.



**Figure I. 2 Tétrahédre simple de silice (b) Feuille tétraédrique en minéraux argileux**

La feuille octaédrique est une combinaison d'unités octaédriques dans laquelle six atomes d'oxygène ou hydroxyles renferment de l'aluminium, du magnésium, du fer ou un autre atome qui est représenté sur la **figure I.3**. Un seul octaèdre est représenté dans la **figure I.3 (a)** et la **figure I.3 (b)** montre la combinaison des octaèdres pour former la structure en feuille. Les atomes d'oxygène ou d'hydroxyle dans la feuille se trouvent dans deux plans.



**Figure I. 3 (a) Octaèdre simple en aluminium ou en magnésium (b) Feuille octaédrique en argile minérale**

## I.6. Types d'argile les plus utilisés

Les minéraux argileux les plus communs sont classés sur les bases de la structure dans les groupes kaolinite, smectite (montmorillonite) et illite, qui trouvent des applications industrielles.

### I.6.1. Minéraux d'argile de kaolin

Le kaolin est une argile minérale d'une structure de deux couches ; une feuille tétraédrique de silice et une feuille octaédrique d'alumine [99,100]. Puisqu'il n'y a pas de tendance à la substitution dans le kaolin, il n'y a donc aucune charge et aucun cation n'est trouvé entre les couches. Les couches adjacentes sont liées ensemble par liaison hydrogène entre les



oxygènes basiques de la feuille tétraédrique et les hydroxyles du plan extérieur de la feuille octaédrique adjacente. La formule structurale pour la kaolinite est  $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ .

### I.6.2. Minéraux d'argile d'illite

L'illite a une structure en trois couches. Dans ce type de structure, une feuille octaédrique prise entre deux feuilles tétraédriques de silice [101,102]. Dans cette structure,  $\text{Al}^{3+}$  dans la couche tétraédrique et  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$  dans la couche octaédrique peut être substitué. Dans l'illite, le cation entre les couches est généralement  $\text{K}^+$ . La formule structurale pour l'illite est  $\text{K}_2\text{Al}_4(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ .

### I.6.3. Minéraux d'argile de smectite

Les minéraux argileux smectites se composent de deux feuilles tétraédriques de silice, avec une feuille octaédrique centrale et sont désignées comme minéraux de couche 2: 1 [103]. Les molécules d'eau et les cations échangeables occupent l'espace entre les couches 2: 1. Ce type de minéraux argileux peut être dioctaédrique tels que montmorillonite, beidellite et nontronite ou trioctaédrique : hectorite et saponite.

L'argile montmorillonite possède la plus grande surface et la plus grande capacité d'échange des espèces chargées positivement. Cette charge négative donne à l'argile la capacité d'adsorber. L'argile de Montmorillonite a une structure en trois couches. Dans cette structure, une feuille octaédrique prise entre deux feuilles tétraédriques de silice [104]. Il y a beaucoup de substitution de  $\text{Mg}^{2+}$  pour  $\text{Al}^{3+}$  dans les couches octaédriques de l'argile. La charge négative en raison de cette substitution est équilibrée par un cation intermédiaire, tel que  $\text{Ca}^{2+}$  ou parfois  $\text{Na}^+$ .

La distance séparant les feuillets (espace interfoliaire) dépend, à la fois, de la nature des cations compensateurs de charge et de leurs degrés d'hydratation (Figure I.4).

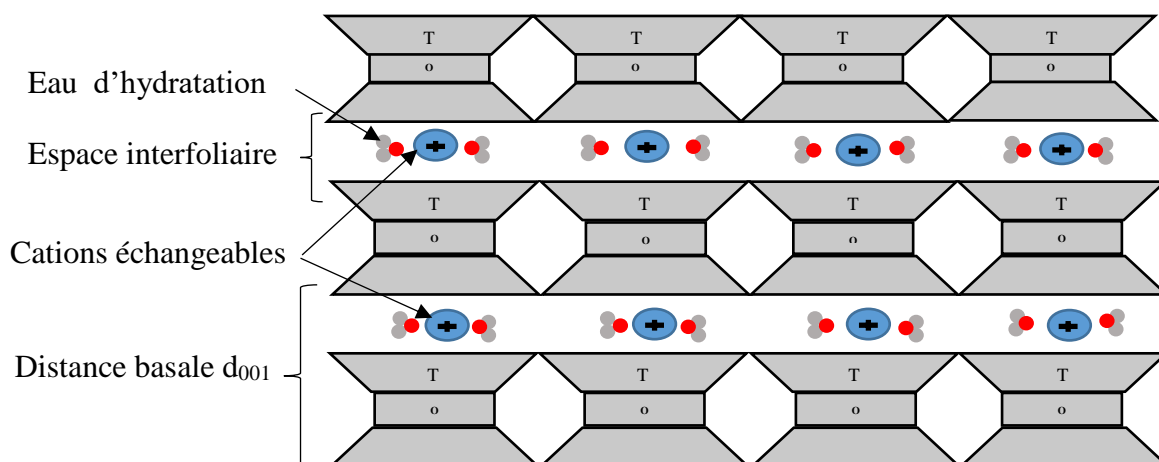


Figure I. 4 Particules de smectite

## I.7. Propriétés physicochimiques des argiles smectites

Les smectites se caractérisent par plusieurs propriétés dont les principales sont :

### - Surface spécifique :

La surface spécifique est la somme de deux types de surfaces externe et interne par unité de masse ( $\text{m}^2/\text{g}$ ). La surface externe correspond à la surface de la particule et les bords, tandis que la surface interne correspond aux surfaces basales.

La surface spécifique peut être déterminée soit théoriquement à partir des paramètres de maille par la relation suivante [105]:

$$S = \frac{2abN}{M} \quad (\text{Eq I.2})$$

D'où a et b sont les paramètres de la maille projetée sur le plan basal, N : Nombre d'Avogadro et M est masse molaire du minéral argileux. Pour une montmorillonite idéale :  $M=720 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $a = 5,2 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,9 \text{ \AA}$ ,  $S = 774 \text{ m}^2 / \text{g}$ .

On peut la calculer expérimentalement par le principe d'adsorption d'une monocouche d'une substance. On peut évaluer la surface, à partir de la quantité d'adsorbat et les dimensions des molécules adsorbées et leurs possibilités d'arrangement [106]. La valeur de la surface spécifique dépend du prétraitement auquel a été soumis l'échantillon (broyage, température de séchage, ..) et de la nature des cations interfoliaires [107,108].

### - Charge électrique :

Le phénomène de rétention des ions par les minéraux argileux de type smectite a été expliqué par la charge électrique que présentent leurs surfaces interne et externe. Cette charge a trois origines : les substitutions isomorphiques au niveau des couches tétraédriques et/ou octaédriques, les lacunes à l'intérieur du réseau et finalement les phénomènes de bords des feuillets [106].

### - Capacité d'échange cationique (CEC) :

Les smectites ont la capacité d'échanger les cations pour fixer et libérer d'une manière réversible des cations contenus dans leur environnement. La capacité d'échange cationique des argiles est définie comme étant la quantité de cations susceptible d'être échangés dans des conditions de pH données. Cette grandeur est exprimée en milliéquivalent pour 100 g d'argile calcinée. La capacité d'échange cationique de smectites est de 80-120 (még/100g) [109].

## **I.8. Utilisation des argiles en Chimie et la relation argile/Inhibition de corrosion :**

Les argiles sont des substances de grand intérêt dans la chimie et surtout dans le domaine de la corrosion. Elles sont connues par ses propriétés inhibitrices dans différents milieux alcalins ou acides. Elles sont en général des inhibiteurs minéraux oxydants. Les argiles autant inhibitrices de corrosion agissent soit par le mécanisme de passivation ou par précipitation par l'ajout des cations métalliques. Elles se comportent soit en provoquant une passivation spontanée du métal par renforcement de la couche d'oxyde/hydroxyde formée naturellement à la surface du métal ou par la formation d'un film superficiel constitué de complexes métalliques insolubles à la surface du métal. Des études antérieures ont mené sur l'étude d'utilisation des inhibiteurs minéraux. Guenbour [86] a étudié l'action de la bentonite sur la diminution de l'agressivité des solutions phosphoriques polluées par les ions sulfures. L'efficacité inhibitrice de la bentonite atteint 92,5% pour une concentration de 8g/L. Boudalia [110] a étudié l'action d'une argile comme inhibiteur minéral sur les aciers inoxydables en milieu phosphorique pollué. Les résultats obtenus montrent que la tenue à la corrosion des deux nuances s'est remarquablement améliorée en présence de l'argile. Elle suggère que l'inhibiteur ajouté dans la solution agit par l'adsorption des sites actifs de l'argile sur la surface du matériau en formant une couche protectrice. L'efficacité augmente avec la concentration de l'argile et atteint une valeur maximale de 80% pour une teneur de 8g/L.

Dans cette étude, nous avons utilisé une argile intercalée par les cations  $\text{Ca}^{2+}$ , pour augmenter la surface spécifique et le volume poreux afin d'améliorer leurs propriétés adsorbantes.

## **I.9. Conclusion**

La production de l'acide phosphorique cause de nombreux problèmes pour les équipements soumis à la corrosion. Cette dernière est due aux teneurs élevées des éléments agressifs dans les minerais, la nature des acides utilisées et les températures de fonctionnement. Parmi les impuretés présentes dans l'acide phosphorique produit, on trouve les matières en suspension. Celles-ci causent la corrosion-abrasion. Ce phénomène représente une force mécanique induisant une destruction partielle ou totale de la surface du matériau. Ces conséquences engendrent des dégâts considérables pour les entreprises industrielles, au niveau de la charge financière par le remplacement de pièces abrasées.

Dans ce premier chapitre, nous avons commencé par l'introduction des étapes de production de l'acide phosphorique et l'influence des impuretés chimiques et solides résidus lors de sa fabrication sur les matériaux. Ainsi, nous avons identifié les causes principales des mécanismes de la corrosion-abrasion dans ce type d'environnement ; à savoir les conditions d'écoulement et d'environnement, les propriétés des particules d'impact et les propriétés de surface. Afin de mieux cerner ces problèmes de corrosion-abrasion rencontrés dans l'industrie phosphorique, nous avons modifié l'environnement par l'ajout des inhibiteurs inorganiques de corrosion.

Dans ce cadre, notre étude vise l'exploitation de différents matériaux de l'alliage de 31%Ni-27%Cr et l'alliage 59 à base de nickel, en milieu acide phosphorique brute vis-à-vis de la corrosion-abrasion et à différentes températures. Pour cela, nous avons sélectionné un inhibiteur inorganique : une argile smectite de type Montmorillonite intercalée par les  $\text{Ca}^{2+}$  afin de minimiser les effets de la corrosion-abrasion sur les matériaux.

**Chapitre II**  
**Matériaux, Méthodes d'études**  
**et conditions expérimentales**

La complexité des phénomènes de corrosion nécessite l'utilisation d'un grand nombre de méthodes expérimentales afin de déterminer la vitesse de corrosion et la nature des mécanismes intervenant lors de l'attaque des aciers.

Ce chapitre a pour but de présenter les matériaux, les méthodes électrochimiques et les techniques d'analyses, utilisées lors de cette étude. Une présentation des montages utilisés permet, dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats. La description des techniques électrochimiques permet, à son tour, de montrer leur intérêt et leur pertinence dans l'étude de la corrosion-abrasion et l'étude de l'effet d'inhibiteur dans ces conditions. Les méthodes d'analyse ou de caractérisation de surface utilisées permettent de compléter et d'interpréter les résultats issus des techniques électrochimiques.

## II.1. Matériaux

Dans l'industrie de production de l'acide phosphorique, les aciers inoxydables sont des matériaux les plus présents dans toutes les unités de fabrication. Plusieurs types de ces alliages sont utilisés selon l'environnement qui règne dans chaque étape de fabrication. Lors de cette production, ces matériaux sont soumis à de nombreux effets agressifs, ce qui les rend vulnérables face à la corrosion (échauffement en température, hydrodynamique, ...).

Les aciers inoxydables utilisés dans cette étude sont l'acier austénitique (Alliage Nicrofer 3127) et un alliage à base de nickel (Alliage 5923). Leurs compositions chimiques sont présentées dans le **tableau II.1**. Chacun de ces composants a une action positive sur la résistance à la corrosion. En effet, le pourcentage en Ni accroît la résistance à la corrosion en augmentant le potentiel critique, le pourcentage en Cr se traduit par une résistance élevée à la corrosion grâce à la couche d'oxyde protectrice formée à la surface. Enfin, le pourcentage en Mo améliore la résistance à la corrosion et facilite la passivation après la rupture du film passif [111,112].

**Tableau II. 1 Compositions chimiques de l'alliage Nicrofer 3127 et de l'alliage 5923**

Eléments	Cr	Ni	Fe	Mo	C	Mn	P	S	Si	N
Alliage Nicrofer 3127	26,75	31,85	32,983	6,6	0,005	1,5	0,017	0,002	0,1	0,193
Alliage 5923	22,65	61,143	0,58	15,40	0,002	0,15	0,003	0,002	0,03	0,04

Les échantillons doivent subir, avant chaque immersion dans les solutions, un polissage au papier abrasif de granulométrie croissante (Grade : 180-400-600-1200-1500). Ensuite, ils sont rincés à l'eau distillée et séchés à l'air.

Les échantillons testés se présentent sous forme de disques cylindriques mis dans un porte échantillon, dont une face est exposée à l'électrolyte, et l'autre assure le contact électrique. La surface immergée en solution est de 0,5 cm<sup>2</sup>.

## **II.2. Milieux d'étude**

### **II.2.1. Electrolytes**

Les tests de corrosion sont réalisés dans une solution d'acide phosphorique 40% d'H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, avec addition d'impuretés chimiques : 4% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et 0.42wt% KCl.

La température du milieu varie de 25°C à 80°C et elle est assurée par un thermostat à circulation d'eau.

### **II.2.2. Inhibiteurs de corrosion**

Les argiles sont des substances utilisées dans différents domaines. Les propriétés physiques de ces argiles leur permet d'être utilisés pour la purification des solutions liquides par extraction des polluants, des charges pour peinture. Ces propriétés caractéristiques nous ont encouragés à les tester dans le domaine de corrosion-abrasion.

Notre roche minérale est une roche sédimentaire de type montmorillonite. Ce type de roche est largement répandue dans la géologie du Maroc, et il est de plus en plus recherché, actuellement, en tant que matériau industriel [109].

Le choix de cette argile est justifié par le fait qu'elle soit dotée d'une grande capacité d'échange cationique. Cette dernière lui permet de faciliter les réactions d'intercalation des espèces cationiques.

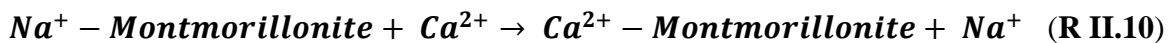
Avant de procéder à l'intercalation de notre argile brute, elle doit être, d'abord, purifiée. Cette purification se fait principalement par la décomposition des carbonates, la dissolution des hydroxydes et oxydes métalliques (Fe, Al), l'élimination de la silice amorphe et finalement l'oxydation de la matière organique [113].

### II.2.2.1. Procédure d'échange cationique de l'argile

Le traitement de cette argile s'est fait mécaniquement par un broyage dans un mortier d'agate et un tamisage à 20 µm. En ce qui concerne le traitement chimique, nous avons utilisé 20g de l'argile obtenue. Cette quantité est dispersée dans l'eau distillée dans un bécher de 1L, sous agitation, pendant 30min. Après, à l'aide d'une burette, nous avons ajouté une solution de 2mol/L d'acide chlorhydrique, en veillant à maintenir un pH supérieur à 4,5, afin d'éviter la destruction des minéraux argileux [114]. L'agitation est, ensuite, maintenue pendant 30min supplémentaire. L'élimination de l'excès d'acide nécessite cinq cycles de lavage-centrifugation à 2500 tours/min pendant 5min.

Après l'obtention d'une argile décarbonatée, elle est dispersée dans une solution de 1mol/L de chlorure de sodium (NaCl) pendant 24 heures, pour homoioniser l'argile avec Na<sup>+</sup> par réaction d'échange des ions compensateurs de charge (Mg<sup>2+</sup> et K<sup>+</sup>). Cette étape a été renouvelée trois fois afin de promouvoir l'achèvement quasi-complet de l'échange cationique. Ultérieurement, le matériau argileux est lavé plusieurs fois à l'eau et centrifugé à 4000 tours/min pendant 5min. L'élimination quasi-totale de NaCl est mise en évidence par le test à AgNO<sub>3</sub>. Ce matériau argileux est enfin séché dans l'étuve à une température de 80°C afin de récupérer Na<sup>+</sup>-Argile.

On pèse 5g de montmorillonite sodique qui sont dispersés sous agitation dans une solution de nitrate de calcium dihydraté Ca (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O de concentration 1mol/L pendant 24 heures. La montmorillonite calcique est récupérée après trois cycles de lavage par l'eau distillée est séchée dans l'étuve à une température de 80°C pendant 24 heures. L'intercalation de montmorillonite sodique par le cation calcium Ca<sup>2+</sup> se fait par la réaction d'échange cationique :



À la fin, le matériau argileux est broyé et utilisé en tant qu'inhibiteur, dans les conditions de la corrosion-abrasion, dans le milieu phosphorique brute. Les concentrations utilisées sont 0,25g/L ; 0,5g/L ; 1g/L et 2g/L.

### II.3. Protocole de l'étude de la corrosion-abrasion :

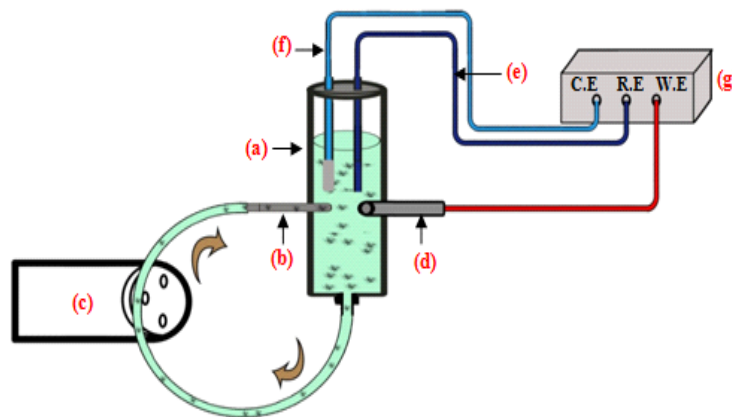
L'abrasion est une érosion causée par frottement des métaux transportés par le milieu dont l'abrasif possède deux caractéristiques : La dureté et la taille des grains (granulométrie).

Au laboratoire, nous avons réalisé un montage permettant de contrôler les différents paramètres dont dépend l'abrasion.



Le principe du montage est illustré dans la **figure II.1**. Il comporte:

- Une cellule (a) avec une ouverture latérale permettant l'introduction d'un gicleur (b) et d'une électrode de travail (d). Ceci nous permet d'étudier l'effet de l'angle de projection ( $90^\circ$ ) de la solution agressive. Le couvercle de la cellule est doté de plusieurs orifices pour l'emplacement de la contre électrode de platine (f) et de l'électrode de référence (e) (électrode au calomel saturé Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/KCl).
- Une pompe péristaltique (c) à vitesse réglable qui contrôle le débit de projection de la solution agressive.
- Un potentiostat (g) qui permet d'imposer un potentiel entre l'électrode de référence et l'électrode de travail, ainsi que de mesurer le courant entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire.

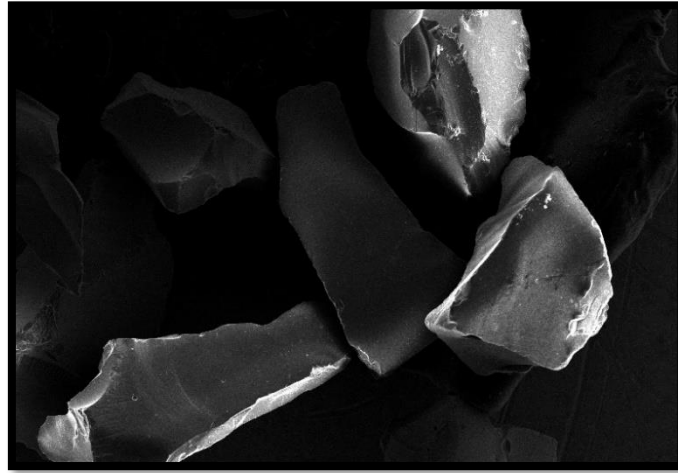


**Figure II. 1 Montage expérimental d'étude de la corrosion-abrasion: (a) cellule (b) gicleur (c) pompe péristaltique (d) électrode de travail (e) électrode de référence (ECS) (f) contre électrode (Pt) et (g) Potentiostat**

Le choix des conditions de notre travail a été effectué sur la base des travaux réalisés par le professeur A. Guenbour [8,9]:

- Le débit de l'électrolyte est fixé de 1,2L/min,
- L'angle d'impact est de  $90^\circ$ ,
- La distance entre le gicleur et la surface du matériau est fixée approximativement à 2mm,
- La concentration en abrasif est fixée à 24g/L et de granulométrie de 1 millimètre. La **figure II.2** montre la géométrie des particules de l'abrasif. Ces dernières sont de carbure

de silicium; elles sont très dures et ont des formes assez aigues pour provoquer une abrasion efficace et reproductible au laboratoire.



**Figure II. 2** Micrographie du MEB montrant la morphologie des particules abrasives de carbure de silicium (1mm)

## **II.4. Méthodes et techniques expérimentales**

### **II.4.1. Méthode gravimétrique**

Les mesures de perte de masse sont une première approche de l'étude de la corrosion d'un acier dans un milieu électrolytique. Cette méthode consiste à déterminer le taux de corrosion. Selon la littérature, ce taux peut être exprimé de différentes manières ; le pourcentage de perte de masse, milligramme par centimètre carré par jour et grammes par pouce carré par heure. Le millimètre par an est l'unité la plus souhaitable pour exprimer le taux de corrosion. Ce paramètre est calculé à partir de la perte de masse du métal ou de l'échantillon d'alliage au cours de l'essai de corrosion. Le taux de corrosion s'exprime par la relation suivante [115] :

$$w_{corr} = \frac{\Delta_m}{S \times t} \quad (\text{Eq II.3})$$

Où  $w_{corr}$  est le taux de corrosion ( $\text{mg} / \text{cm}^2 / \text{j}$ ),  $\Delta_m$  la perte de masse en mg, S est la surface exposée en  $\text{cm}^2$  et t est le temps d'immersion en j.

### **II.4.2. Techniques d'étude électrochimique**

Afin de mieux comprendre les mécanismes impliqués, on fait appel aux méthodes électrochimiques. Celles-ci apportent des indications sur le mécanisme d'action de l'abrasion ou d'inhibiteur et sur la vitesse des processus de corrosion et corrosion-abrasion. Ces méthodes sont largement décrites dans la littérature. Elles peuvent être scindées en deux groupes :

- Les méthodes stationnaires : il s'agit des courbes de polarisation.
- Les méthodes non-stationnaires (transitoires) et en particuliers les méthodes d'impédance électrochimique.

## II.4.2.1. Méthodes stationnaires

### II.4.2.1.1. Courbes de polarisation

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système dans un état d'équilibre thermodynamique en appliquant une rampe de potentiel avec une vitesse de balayage la plus faible possible[116]. Elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution afin de nous renseigner sur les différentes réactions électrochimiques mises en jeu. Ces méthodes sont largement utilisées en laboratoire dans le cadre de l'étude de la corrosion en général.

Les courbes  $E = f(I)$  ou  $E = f(\text{Log}I)$  constituent les courbes de polarisation (**Figure II.3**). Le tracé de ces courbes permet, l'identification, d'une façon précise des paramètres électrochimiques importants, d'un métal au contact d'un électrolyte, à l'aide d'un potentiostat. Ces paramètres sont : la vitesse instantanée de corrosion ( $I_{\text{corr}}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ), la résistance de polarisation ( $R_p$ ), la densité de courant de passivité ( $I_p$ ), le potentiel de passivité ( $E_p$ ) le potentiel de transpassivité ( $E_{tp}$ ).

La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation est étroitement liée à la cinétique électrochimique. On distingue trois principaux types de cinétique tels que la cinétique d'activation pure, de passivation et de transpassivité.

L'allure des courbes de polarisation et les paramètres caractéristiques nous permettent de comparer le comportement électrochimique des alliages et d'effectuer leur classement vis-à-vis de la résistance à la corrosion et à la corrosion-abrasion.

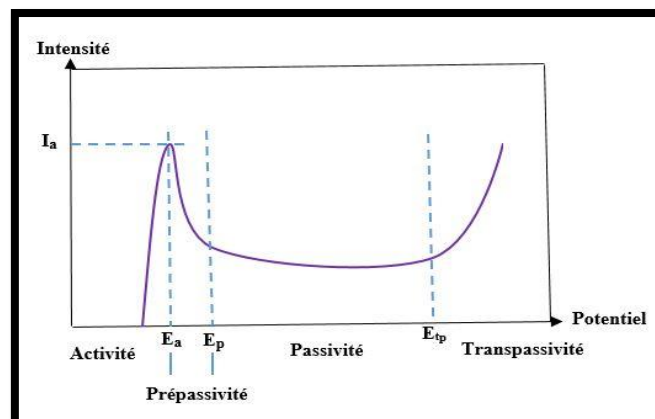


Figure II. 3 Courbes potentiodynamiques d'un acier  $I=f(E)$

### II.4.2.1.1. Résistance de polarisation

A partir de la courbe de polarisation  $I = f(E)$ , la mesure de la résistance de polarisation consiste à faire un balayage au voisinage du potentiel de corrosion à  $\pm 20\text{mV}$  (**Figure II.4**). Elle représente l'inverse de la pente de la tangente à la courbe de polarisation  $\Delta E / \Delta I$  et son unité est exprimée en  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ .

La résistance de polarisation peut être aussi déterminée à partir des coefficients de Tafel ou par la formule de Stern-Geary [115] :

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{b_a \times |b_c|}{2,3(b_a + |b_c|)} \times \frac{1}{I_{corr}} \quad (\text{Eq II.4})$$

La vitesse de corrosion est calculée selon l'expression suivante :

$$I_{corr} = \frac{K}{R_p} \quad (\text{Eq I.5})$$

$$\text{Avec } K = \frac{b_a \times b_c}{2,3(b_a + b_c)}$$

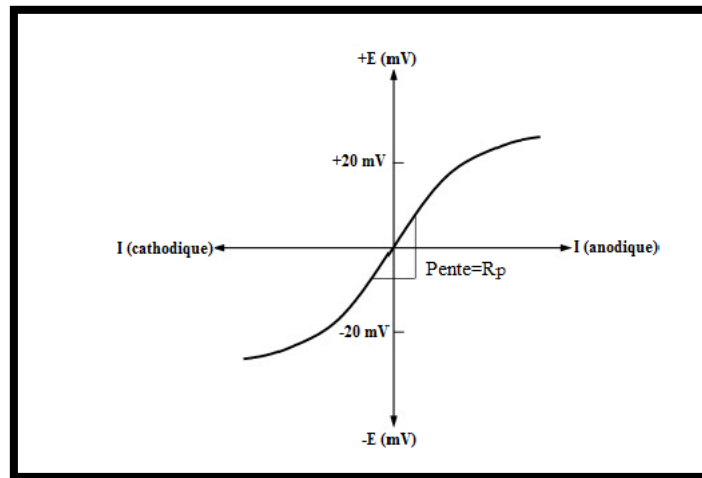


Figure II. 4 Détermination de la résistance de polarisation

## II.4.2.2. Méthodes transitoires

### II.4.2.2.1. Spectroscopie impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique consiste à imposer au système une perturbation de fréquence variable et de faible amplitude. L'analyse de la réponse du système, peut renseigner selon le domaine de fréquence sur :

- L'ensemble des processus élémentaires qui régissent la dissolution anodique du matériau.

- La nature de la couche passive et sa modification lors d'une perturbation mécanique ou chimique.

#### *II.4.2.2.1.1. Principe et représentation graphique de l'impédance*

La mesure d'impédance électrochimique en fonction de la fréquence permet de donner des informations sur la réponse dynamique au voisinage de l'état stationnaire d'un système donné.

Son principe consiste à surimposer, à un potentiel constant  $E_0$ , un potentiel sinusoïdal  $\Delta E(t)$  de faible amplitude afin de conserver la réponse linéaire du système. Elle permet aussi d'enregistrer la réponse du courant du système en fonction du temps et des caractéristiques du signal appliqué (**Figure II.5**). L'expression du potentiel enregistré est comme suit :

$$E(t) = E_0 + \Delta E(t) \quad \text{avec} \quad \Delta E = |\Delta E| \sin(\omega t)$$

Où  $E_0$  : le potentiel électrochimique du métal (libre ou imposé cathodique et anodique)

$|\Delta E|$  : l'amplitude maximale de la perturbation sinusoïdale,

$\omega$  la pulsation en  $\text{rad. s}^{-1}$  (avec  $\omega = 2\pi f$  où  $f$  est la fréquence du signal en Hz)

Dans ces conditions de linéarité, la réponse du courant  $\Delta I(t)$  sera également sinusoïdale avec un déphasage  $\theta$  et peut être imposée au courant  $I_0$  (**Figure II.5**). Ce paramètre ( $\Delta I(t)$ ) est obtenu en fonction de la fréquence du signal d'excitation appliquée au courant ou au potentiel (impédance potentiostatique). Cette réponse peut alors s'exprimer sous la forme suivante:

$$I(t) = I_0 + \Delta I(t) \quad \text{avec} \quad \Delta I(t) = |\Delta I| \sin(\omega t - \theta)$$

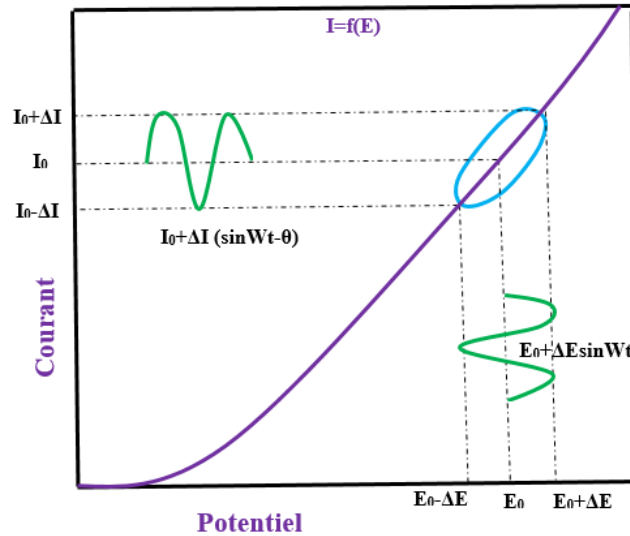
Où  $\theta$  est l'angle de déphasage entre la perturbation en tension et la réponse du courant.

Le comportement non stationnaire se ramène au rapport perturbation-réponse appelé impédance  $Z$  et peut être définie par un nombre complexe :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E}{\Delta I} \exp(j\theta) \quad (\text{Eq II.6})$$

$Z(\omega)$  peut ainsi être représenté en coordonnées polaires par son module  $|Z|$  et sa phase  $\theta$  ou en coordonnées cartésiennes par sa partie réelle et sa partie imaginaire ( $\text{Re } Z, \text{Im } Z$ ) :

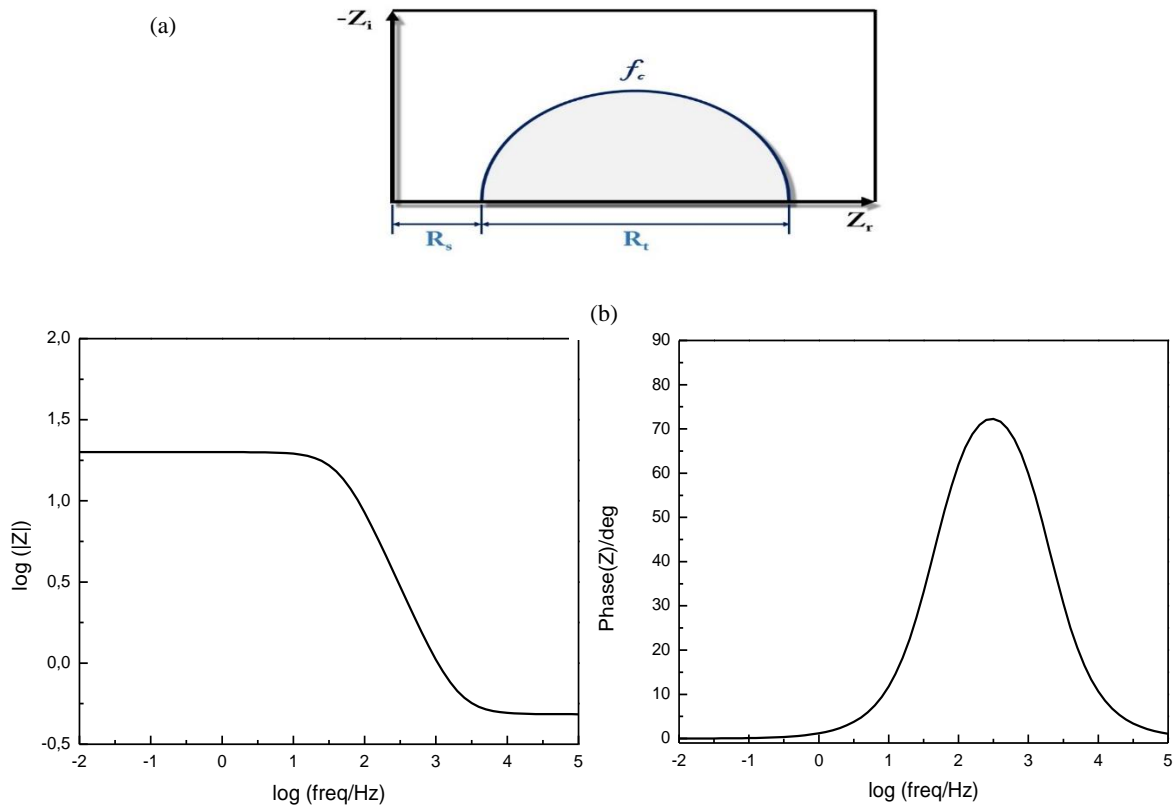
$$Z(\omega) = |Z| \exp(j\theta) = \text{Re } Z + j \text{Im } Z$$



**Figure II. 5 Principe de la détermination de l'impédance électrochimique Z**

Dans ce sens, on peut représenter la variation de  $Z$  en fonction de la fréquence par deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique. Le diagramme de Nyquist (**Figure II.6 (a)**), est une représentation graphique dans le plan complexe  $-jG = f(R)$  et consiste à porter sur un repère orthonormé la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle pour différentes fréquences. Les courbes de Nyquist permettent d'identifier certains phénomènes caractéristiques se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte. De plus, elles permettent de déterminer les résistances de l'électrolyte ( $R_e$ ), de transfert de charge ( $R_c$ ), du film passif ( $R_f$ ) et de calculer la capacité de la double couche ( $C_{dc}$ ) et la capacité du film ainsi l'épaisseur de la couche passive ( $d$ ).

Le tracé de l'évolution du logarithme du module de l'impédance  $|Z|$  et la phase  $\theta$  en fonction du logarithme de la fréquence, représente les diagrammes de Bode (**Figure II.6(b)**). La représentation de Bode révèle des informations observées à haute fréquence qui sont masquées lors de la représentation de Nyquist. Donc, on peut dire que ces deux modes sont complémentaires.



**Figure II. 6 Représentation de l'impédance sous les deux modes : Nyquist (a) et Bode (b)**

L'analyse quantitative et qualitative des diagrammes conduit à la recherche de circuits électriques équivalents susceptibles de traduire le comportement de l'interface métal-solution et compatibles avec les résultats stationnaires.

#### *II.4.2.2.1.2. Modélisation des courbes d'impédances par un circuit électrique équivalent (CEE)*

L'impédance d'un système électrochimique est modélisée par des circuits électriques équivalents. Chaque circuit se compose de plusieurs éléments simples placés en série ou en parallèle qui représente un phénomène physique particulier. Ces circuits électriques équivalents permettent d'ajuster les spectres d'impédance expérimentaux grâce aux logiciels Zview et EC-Lab. Parmi les principaux paramètres utilisés, on cite la résistance  $R$ , la capacité  $C$  et l'inductance  $L$ . D'autres phénomènes peuvent être rencontrés dans le processus électrochimique, à savoir la diffusion qui est liée à l'impédance de Warburg. Ainsi, il y a la présence de l'élément à phase constante (CPE) qui est introduit pour prendre en compte la non-idéalité des capacités [117]. Son impédance est exprimée comme suit :

$$Z_{CPE} = \frac{(j\omega)^{-\alpha}}{Q} \quad (\text{Eq II.7})$$

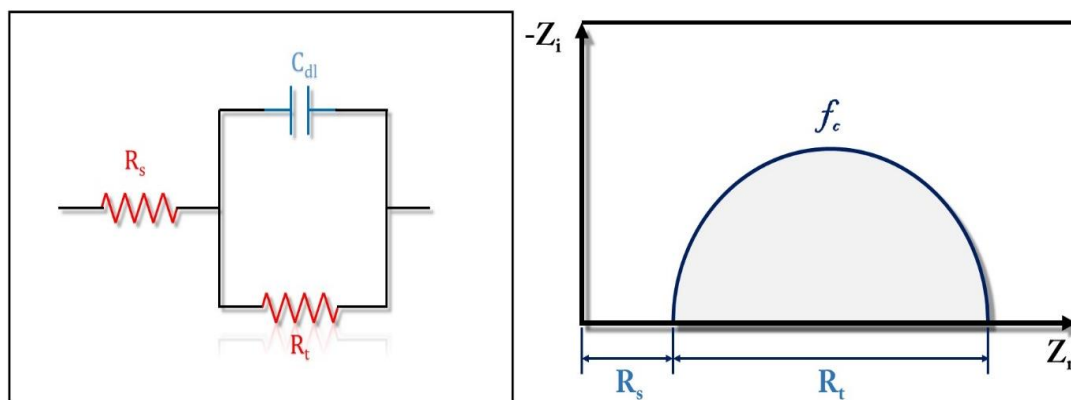
Où  $Q$  est une capacité ayant pour unité  $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{(\alpha-1)}$ ,  $\omega$  la fréquence angulaire (rad/s),  $j^2 = -1$  le nombre imaginaire,  $\alpha$  ( $0 < \alpha < 1$ ) est la puissance CPE, ( $\alpha = 1$ ) traduit à une capacité pure, ( $\alpha = 0,5$ ) pour une impédance de Warburg et ( $\alpha = 0$ ) l'idéalité de la résistance.

L'analyse de ces paramètres électriques permet, particulièrement, la compréhension du système étudié et de son évolution en fonction du temps.

L'interprétation des diagrammes par l'intermédiaire de CEE doit respecter deux conditions primordiales :

- Tous les éléments du circuit doivent avoir une signification physique précise, associée aux propriétés physiques du système ;
- Le spectre simulé à partir du CEE doit être le plus fidèle possible au spectre expérimental.

Le circuit le plus utilisé dans le processus électrochimique est celui de Randles [118]. Ce circuit représente le comportement en régime dynamique d'une réaction redox en absence de concentration des espèces électroactives. Il se compose d'une résistance de solution (l'électrolyte) ( $R_s$ ), et d'une capacité de la double couche ( $C_{dl}$ ) introduite en parallèle avec la résistance de transfert de charge ( $R_t$ ) pour assurer que le courant total traverse l'interface. Le graphe de Nyquist correspondant au circuit Randles est représenté sur la figure suivante :



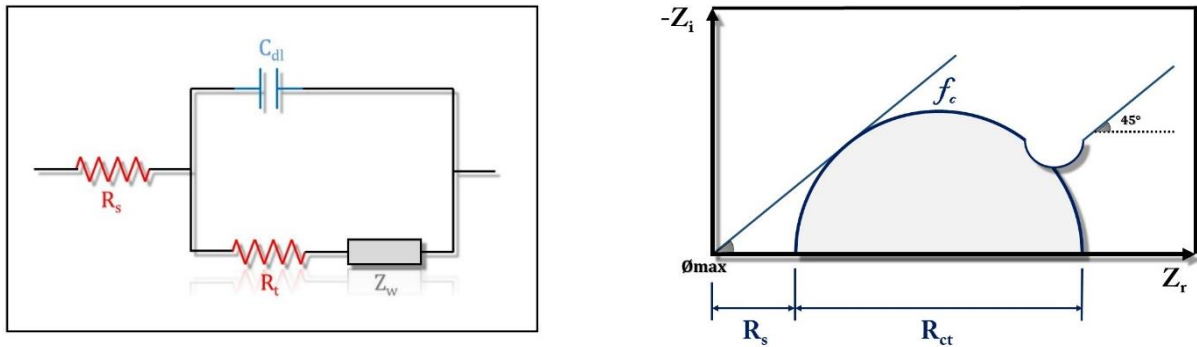
**Figure II. 7 Circuit de Randles et représentation graphique de Nyquist**

Le phénomène de diffusion est un phénomène lent mesuré à basse fréquence. Il se traduit par l'intervention d'une impédance complexe  $Z_w$  dite impédance de Warburg dont l'expression en fonction de la fréquence angulaire est [119]:

$$Z_W = (1 - j)\sigma 2\pi f^{-1/2} \quad (\text{Eq II.8})$$

où  $\sigma$  désigne le coefficient de Warburg. Cette impédance de Warburg se présente dans le plan complexe par une droite formant un angle de  $45^\circ$  avec l'axe des abscisses.

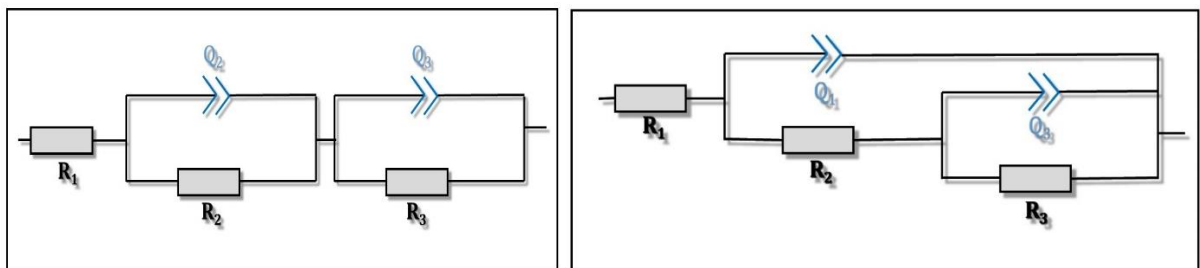




**Figure II. 8 Représentation simplifiée d’une interface électrochimique en cinétique mixte (transfert de charges et diffusion) et diagramme d’impédance correspondant**

Il existe bien d’autres types de circuits équivalents correspondant aux aciers inoxydables dans le milieu acide [120–122]. Chacun d’entre eux décrit un système particulier. La manière dont est branchée chaque composant ainsi que l’ordre de leur apparition sont importants, à la fois pour le calcul de l’impédance et la lisibilité du modèle (figure II.7).

Dans le cas des films avec une adhérence inhomogène, l’électrolyte entre assez rapidement en contact avec le métal, et une nouvelle interface apparaît d’où la formation d’une autre couche. Il faut suivre la logique physique du système ; les processus successifs sont branchés en série alors que les processus simultanés sont branchés en parallèle (représentés sur la figure suivante).



**Figure II. Circuits électriques équivalents des aciers inoxydables**

#### II.4.2.2.2. Mott-Schottky

La capacité électrochimique de l’interface film passif / électrolyte est mesurée en fonction du potentiel appliqué afin d’évaluer les propriétés semi-conductrices des films passifs formés sur les alliages dans la solution de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> contaminée. Puisque la région de charge d’espace développée dans le film passif et la couche de Helmholtz peuvent être considérées comme deux condensateurs en série, la capacité mesurée de l’interface film / électrolyte peut être écrite ainsi [123,124] :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H} \quad (\text{Eq II.9})$$

où  $C_{SC}$  est la capacité de la couche de charge d'espace et  $C_H$  est la capacité de la couche de Helmholtz.

La validité de l'analyse de Mott-Schottky (M-S) repose sur l'hypothèse selon laquelle la capacité de la couche de Helmholtz est si grande que celle de la couche de charge d'espace. La capacité totale mesurée peut être considérée comme étant la capacité de la couche de charge d'espace et la chute du potentiel provoquée par le potentiel appliqué. En revanche, la capacité d'espace ne doit pas être négligée, en particulier dans les semi-conducteurs fortement dopés, tels que les films passifs [123]. Dans ce cas, la relation entre la capacité et le potentiel appliqué est donnée par les équations de Mott-Schottky [125] :

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_H^2} + \frac{2}{e \times N \times \epsilon \times \epsilon_0} \left( E - E_{FB} - \frac{KT}{e} \right) \quad \text{n-type (Eq II.10)}$$

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_H^2} - \frac{2}{e \times N \times \epsilon \times \epsilon_0} \left( E - E_{FB} - \frac{KT}{e} \right) \quad \text{p-type (Eq II.11)}$$

où  $N$  densité de porteurs de charge ( $\text{cm}^{-3}$ ), la densité de donneur pour le type n ou la densité d'accepteur pour les semi-conducteurs est de type p,  $e$  est la charge en électrons ( $1,6 \times 10^{-19}$  C),  $\epsilon_0$  la permittivité dans le vide ( $8,85 \times 10^{-14}$  F  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\epsilon$  la constante diélectrique relative du semi-conducteur,  $k$  la constante de Boltzmann ( $1,38 \times 10^{-23}$  J / K) et  $T$  la température absolue,  $E$  est le potentiel d'électrode appliqué et  $E_{FB}$  le potentiel de bande plate.

Les points de données du graphe  $1 / C_{SC}^2$  vs  $E$  peuvent décrire le comportement semi-conducteur de la région d'appauvrissement.

## II.5. Conditions expérimentales

Les expériences électrochimiques ont été réalisées en utilisant une électrode de travail en alliage de nickel 5923 ou alliage Nicrofer 3127 avec une surface de  $0,5 \text{ cm}^2$  exposée au milieu, une contre-électrode en platine et une électrode au calomel saturé comme électrode de référence (ECS). Les résultats ont été exécutés en utilisant un potentiostat Voltalab PGZ 301. Avant chaque mesure, les électrodes de travail ont été polarisées à  $-600 \text{ mV} / \text{ECS}$  pendant  $60 \text{ s}$  afin d'éliminer les oxydes formés. Les courbes de polarisation ont été enregistrées de manière potentiodynamique en utilisant une vitesse de balayage de  $1 \text{ mV s}^{-1}$  à partir du potentiel de circuit ouvert (OCP) jusqu'à  $1200 \text{ mV} / \text{ECS}$ . La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) a été étudié à l'abondant ou en appliquant un potentiel dans le domaine de passivité. Les mesures de capacité ont été effectuées après des tests de passivation potentiostatique.

Les mesures de la SIE ont été appliquées de 100 kHz à 100 mHz, avec un signal d'amplitude de 10 mV. Des mesures de capacité ont également été effectuées sur les films anodiques formés à une fréquence fixe de 5 kHz avec une vitesse de balayage de  $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

## II.6. Techniques d'analyse de surface et de caractérisation

Vu l'importance de la composition du film de passivité dans sa résistance à la corrosion et à la corrosion-abrasion, plusieurs techniques ont été mises en œuvre :

### II.6.1. Microscopie électronique à balayage couplée à la dispersion d'énergie par rayons X

La microscopie électronique à balayage (MEB) est la technique la plus utilisée à l'échelle microscopique. L'avantage de cette méthode réside dans la capacité de produire des images à haute résolution.

#### II.6.1.1. Principe

Le principe du microscope électronique consiste à balayer la surface de l'échantillon par un faisceau d'électrons qui va interagir avec la matière. La réponse de cette interaction réémet certaines particules qui sont analysées par différents détecteurs permettant de reconstruire la topographie de la surface en trois dimensions. Cette technique utilise un faisceau d'électrons finement localisé pour collecter des électrons secondaires et des électrons rétrodiffusés émis par l'échantillon par détecteurs respectifs [126] (Figure II. 9).

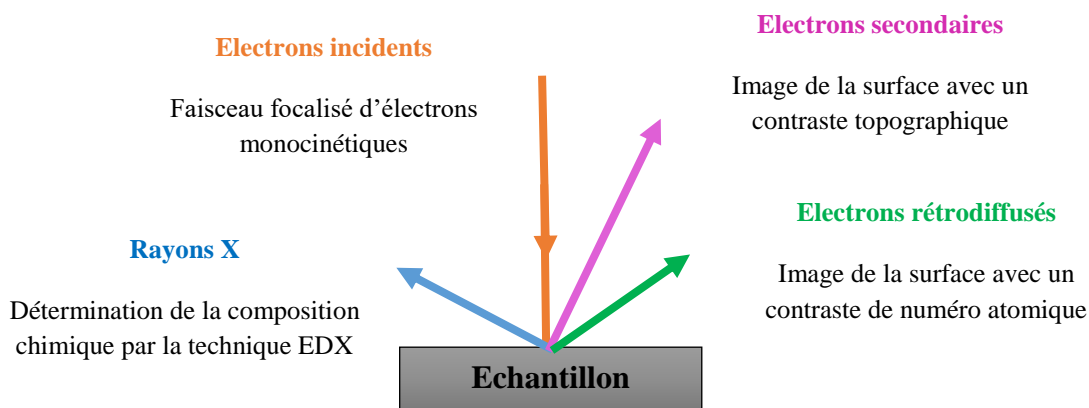


Figure II. 9 Principe physique de la microscopie électronique à balayage

Le matériau analysé doit être conducteur afin d'éviter des phénomènes de charges dus aux électrons : la métallisation peut s'effectuer par exemple au carbone ou encore à l'or.

Le MEB est généralement équipé d'un spectromètre X qui permet de caractériser de manière qualitative la microstructure ainsi que la composition chimique des produits de

corrosion présents sur la surface du matériau en utilisant la technique EDX (Energie Dispersive X-ray).

Dans notre travail, les observations de la surface de l'échantillon sont effectuées à l'aide du microscope électronique à balayage JEOLJSM-IT100 (**Figure II.10**) permettant l'analyse des éléments par dispersion d'énergie des rayons X. Les électrons sont accélérés par une tension de 20 kV. La résolution est de 3 nm et les grandissements peuvent aller de 6x à 10<sup>6</sup>x.



**Figure II. 10** Microscopie électronique à balayage

### **II.6.2. Spectroscopie UV-Visible-PIR :**

La spectroscopie est essentiellement fondée sur le phénomène d'absorption d'énergie lumineuse par une substance. La spectroscopie dans la région ultraviolette (UV), visible (Vis) et proche infrarouge (PIR) du spectre électromagnétique est souvent appelée spectroscopie électronique car les électrons sont transférés par des orbitales atomiques ou moléculaires à haute énergie lorsque le matériau est irradié avec de la lumière [127]. Cet instrument utilise généralement une ou deux sources de lumière et un monochromateur pour balayer le spectre à des intervalles X souhaités.

La relation entre l'énergie absorbée dans une transition électronique et la fréquence ( $\nu$ ), la longueur d'onde ( $\lambda$ ) et le nombre d'onde ( $\bar{\nu}$ ) du rayonnement produisant la transition est donnée par la relation suivante [128]:

$$\Delta E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = h\bar{\nu}c \quad (\text{Eq II.12})$$

Où « h » est la constante de Planck, « c » est la vitesse de la lumière et «  $\Delta E$  » est l'énergie absorbée lors d'une transition électronique dans une molécule d'un état fondamental (énergie inférieure) à un état excité (énergie supérieure).

L'action des conditions de température et hydrodynamiques sur les produits de corrosion formés sur le matériau de surface dans l'acide phosphorique brute a été obtenue par spectroscopie UV-Vis-PIR. La zone d'étude est comprise entre 190 et 2700 nm.

La spectroscopie UV – Vis –PIR a été réalisée pour étudier les propriétés chimiques de la surface à l'aide d'un spectrophotomètre Jasco V-670 dans la longueur d'onde est comprise entre 190 et 2700 nm. Cette technique permet de détecter les transitions électroniques des atomes du métal dans la couche passive. Les régions spectrales où elles se trouvent dans le proche infrarouge sont comprises entre 780 et 2500 nm, visibles entre 380 et 780 nm et la région UV entre 200 et 380 nm. Les spectres sont interprétés en fonction de la dérivée seconde de la courbe d'absorbance.



**Figure II. 11 Spectroscopie UV-Vis-PIR**

Tous les essais ont été réalisés au sein de notre Laboratoire Matériaux, Nanotechnologies et Environnement de la Faculté des Sciences à Rabat.

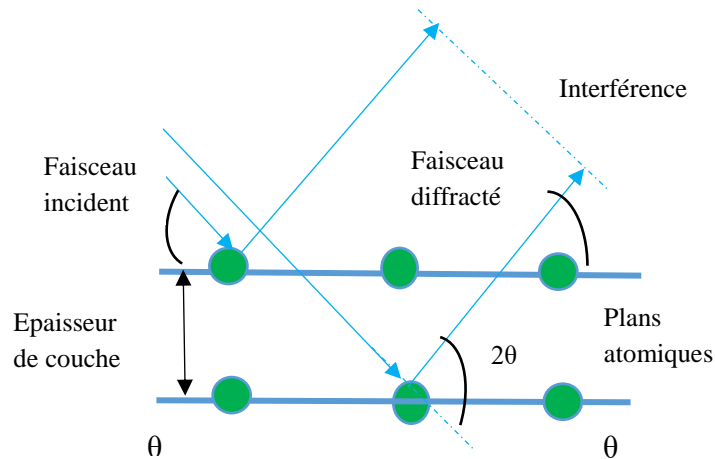
### **II.6.3. Diffraction des rayons X :**

L'utilisation de la technique de diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée afin d'étudier la structure des cristaux formés à la surface du matériau étudié. Tout corps cristallisé, par exemple les minéraux et les métaux, peut être analysé par DRX. En raison de son faible coefficient d'absorption, les rayons pénètrent en profondeur dans la matière.

Lorsqu'une source émettrice de rayons X est incidente sur un plan réticulaire d'un cristal, la radiation incidente, ayant une très faible intensité, est partiellement réfléchi sur le plan d'atomes " $d$ " par un angle d'incidence " $\theta$ " (**Figure II.12**). Ce phénomène résulte des interférences entre les radiations réfléchies par l'ensemble des plans parallèles. En effet, pour

que les ondes réfléchies soient en phase, au moment où elles atteignent le détecteur, il faut que les différents trajets parcourus par la radiation soient égaux à un nombre entier  $n$  de longueur d'onde  $\lambda$ . Donc, le faisceau de rayons X est diffracté sur un réseau de plans cristallins selon la loi de Bragg [129] :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (\text{Eq II.13})$$



**Figure II. 12 Loi de Bragg donnant les directions où les interfaces sont constructives**

Dans notre travail, les mesures DRX ont été conduites avec un diffractomètre Shimadzu 6100, à partir duquel le rayonnement X est fourni par un tube en cuivre anticathode d'une longueur d'onde de  $1,541838 \text{ \AA}$ . Les intensités des raies de diffraction sont mesurées à l'aide d'un compteur monochromateur CM-4121 et d'une fixation de film mince THA-1101. Les échantillons ont été balayés à une vitesse de 2 degrés / min entre  $40$  et  $120$  °(2 $\theta$ ) dans les conditions de 40 kV pour la tension du tube et de 30 mA pour le courant.



**Figure II. 13 Diffraction des rayons X**

#### II.6.4. Spectroscopie infrarouge :

La spectroscopie infrarouge est une technique qui nécessite l'utilisation du rayonnement électromagnétique dans la région infrarouge afin de déterminer et identifier la structure moléculaire. Elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé [127]. Cette absorption est effectuée lorsque la longueur d'onde apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule.

Le domaine infrarouge compris entre  $4000$  et  $400\text{ cm}^{-1}$ , correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Les spectres IR ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier JASCO 4600 FT/IR de type A sur une gamme de fréquence allant de  $400$  à  $4000\text{ cm}^{-1}$  (moyen infrarouge) avec une résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Toutes les analyses ont été effectuées dans la Plateforme d'analyses et de caractérisation physico-chimiques de la Faculté des Sciences, Université Mohammed V-Rabat.



Figure II. 14 Appareillage de spectroscopie infrarouge

#### II.7. Techniques d'analyse de solution :

##### II.7.1. Spectrométrie d'émission atomique à Plasma à couplage inductif

La spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif est une méthode physique d'analyse chimique permettant d'analyser, avec une grande précision, la quasi-totalité des éléments simultanément présents dans l'échantillon. Elle permet de déterminer la concentration de la substance analysée [130].

La méthode consiste à ioniser l'échantillon en l'injectant dans un gaz de type d'argon. Elle consiste à analyser les atomes de la matière en les transformant en ions grâce à une flamme extrêmement chaude qui peut atteindre 10 000 K. Le gaz d'argon est utilisé, dans cette analyse, car il a un potentiel d'ionisation très élevé (15,6 eV), ce qui permet l'excitation de la majorité des ions.

Les analyses de nos échantillons ont été réalisées par la spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif du type Ultima2 Jobin Yvon. Cet appareil se caractérise par une meilleure résolution : 5 pm de 120 à 320 nm, et de 10 pm de 320 à 800 nm, et le spectromètre séquentiel couvrant une gamme spectrale de 120 à 800 nm. Il peut analyser quantitativement 40 éléments et possède un système d'introduction d'échantillon. Les analyses de nos échantillons par la spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif ont été réalisées au sein des laboratoires de UATRS du CNRST.



**Figure II. 15 Spectrométrie d'Émission Atomique ICP Ultima2 Jobin Yvon**



## **Chapitres III**

# **Effet des particules abrasives sur le comportement des alliages Nicrofer 3127 et 5923 en milieu acide phosphorique brute**

Dans l'industrie de production de l'acide phosphorique, les aciers inoxydables sont présents dans toutes les unités de fabrication. Plusieurs types de ces alliages sont utilisés selon l'environnement qui règne dans chaque étape de fabrication.

Le choix des matériaux utilisés dans ce processus industriel joue un rôle important, car ils doivent avoir à la fois une bonne résistance mécanique et chimique. Ces deux caractéristiques ne sont pas toujours faciles à obtenir et un compromis entre ces propriétés doit être atteint. En outre, les aciers inoxydables austénitiques et les alliages à base de nickel trouvent un large domaine d'utilisation dans le milieu phosphorique. Néanmoins, ces matériaux présentent de graves problèmes de corrosion dus à l'agressivité chimique du milieu acide couplé à d'autres contraintes de nature mécanique associées à la corrosion-abrasion.

C'est pour cela, nous avons examiné l'influence des particules abrasives sur le comportement des alliages Nicrofer 3127 et 5923, par des méthodes électrochimiques stationnaires et transitoires afin de caractériser les processus de corrosion-abrasion. Aussi, nous avons analysé les propriétés physicochimiques des films de passivité selon la théorie de Mott-Shottky. L'utilisation des méthodes de surface telles que la microscopie électronique à balayage, la diffraction des rayons X et la spectroscopie UV-Vis-PIR pour identifier les couches formées sur la surface du matériau au cours de ce processus.

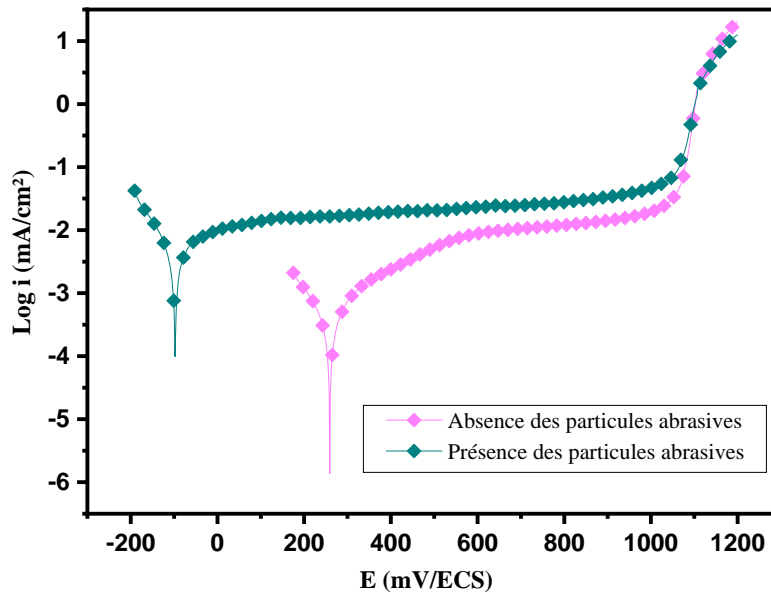
### **III.1.Effet des particules abrasives sur la corrosion de l'alliage Nicrofer 3127**

#### **III.1.1. Etude du comportement de l'alliage Nicrofer 3127 en condition de corrosion -abrasion**

##### **III.1.1.1. Courbes de polarisation**

Des courbes potentiodynamiques pour l'alliage Nicrofer 3127 dans l'acide phosphorique brute ont été obtenues en absence et en présence des particules abrasives afin d'évaluer leurs effets sur la résistance à la corrosion-abrasion du matériau.

La **figure III.1** illustre les tracés de courbes de polarisation anodique de l'alliage Nicrofer 3127 dans 40%  $H_3PO_4$  avec et sans particules abrasives. Les paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation sont résumés dans le **tableau III.1**.



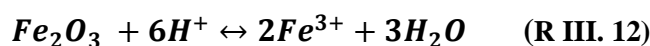
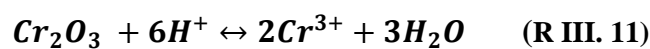
**Figure III. 1** Courbes de polarisation potentiodynamique pour l'alliage Nicrofer 3127 dans 40% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> en présence et en absence des particules abrasives

On observe que le matériau est spontanément passivable dans ces conditions, compte tenue de la formation de larges paliers de passivation. Cependant, l'ajout des particules de carbure de silicium (SiC) en milieu acide phosphorique brute entraîne un important déplacement du potentiel de corrosion vers le domaine cathodique ce qui montre que la corrosion-abrasion conduit à une accélération du processus électrochimique.

**Tableau III. 1** Paramètres électrochimiques pour la corrosion-abrasion de l'alliage Nicrofer 3127

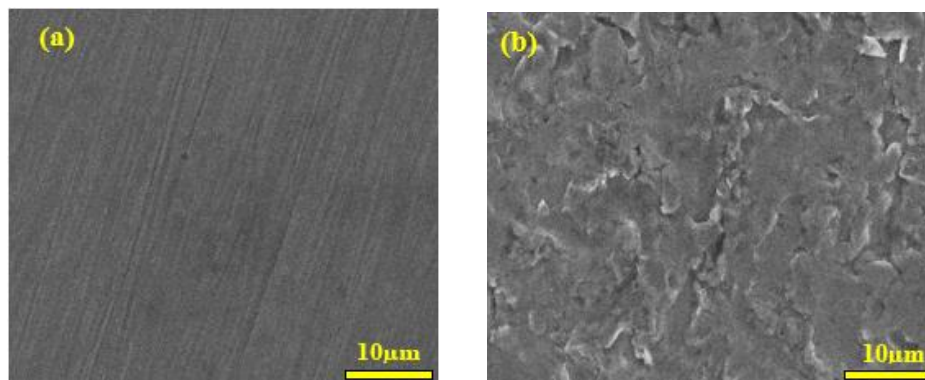
Paramètres	E <sub>corr</sub> (mV/ECS)	i <sub>corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	ΔE (mV/ECS)	i <sub>p</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )
40% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	261	0,322	500	11
40% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 24g/L SiC	-96	3,394	1011	24

D'après les résultats du **tableau III.1**, on remarque que la densité de courant de corrosion augmente en présence des particules abrasives. On note aussi une augmentation de la densité de courant de passivité, ceci révèle une altération des propriétés protectrices du film passif selon les réactions suivantes [131] :



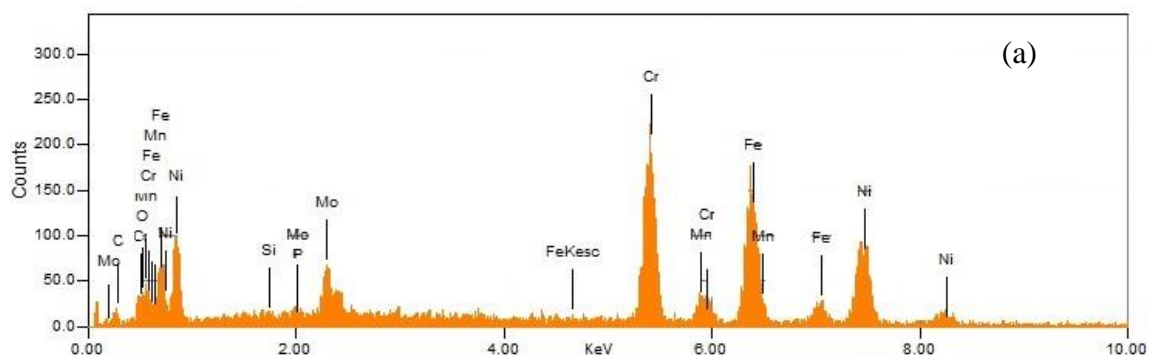
Après les mesures potentiodynamiques, la morphologie des surfaces a été analysée par le microscope électronique à balayage.

Les micrographies MEB de l'alliage Nicrofer 3127 immergé dans l'acide phosphorique brute en absence et en présence des particules abrasives sont représentées respectivement sur les **figures III.2 (a) et (b)**. Sur la **figure III.2 (a)**, nous pouvons observer une grande zone libre de corrosion qui peut être due à la formation d'une couche protectrice. Par contre sur la **figure III.2 (b)**, les résultats de MEB montrent, après l'attaque de la corrosion-abrasion, une hétérogénéité de la surface d'où la distribution aléatoire des impacts.



**Figure III. 2** Micrographies MEB de l'alliage Nicrofer 3127 en absence (a) et présence (b) des particules abrasives

Afin d'obtenir des informations sur la composition de la surface de l'alliage Nicrofer 3127 dans des conditions de corrosion et de corrosion-abrasion, nous avons utilisé la spectroscopie d'énergie à dispersion de rayons X (EDX). La proportion d'éléments indiquée sur les spectres EDX (**Figure III.3**) est représentée dans le **tableau III.2**. En présence des particules abrasives, il y a une légère diminution du pourcentage de Fe, Cr et Ni. Cela peut expliquer la diminution de la résistance de l'alliage Nicrofer 3127 à la corrosion-abrasion.



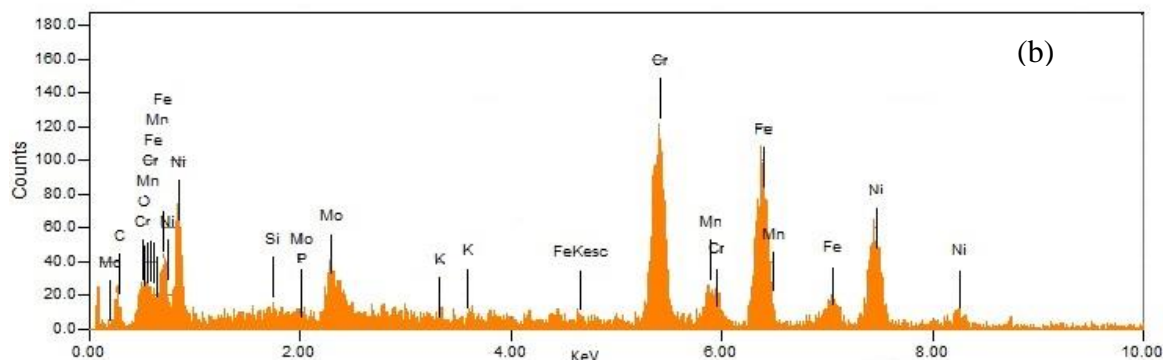


Figure III. 3 Les spectres EDX de l'alliage Nicrofer 3127 immergé dans 40% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> en absence (a) et en présence (b) des particules abrasives

Tableau III. 2 Teneur en pourcentage massique d'éléments obtenus à partir de spectres EDX

Composition	Cr	Ni	Mo	Fe	Si	Mn	C	P	O	K
40% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	27,75	28,21	7,70	31,00	0,26	2,57	1,92	0,08	0,51	---
40% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 24g/l SiC	25,22	25,7	6,17	30,60	0,54	2,97	7,27	0,31	0,96	0,24

### III.1.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La figure III.4 illustre les diagrammes d'impédance électrochimique relatifs au comportement de l'alliage Nicrofer 3127 dans l'acide phosphorique brute en absence et en présence des particules abrasives.

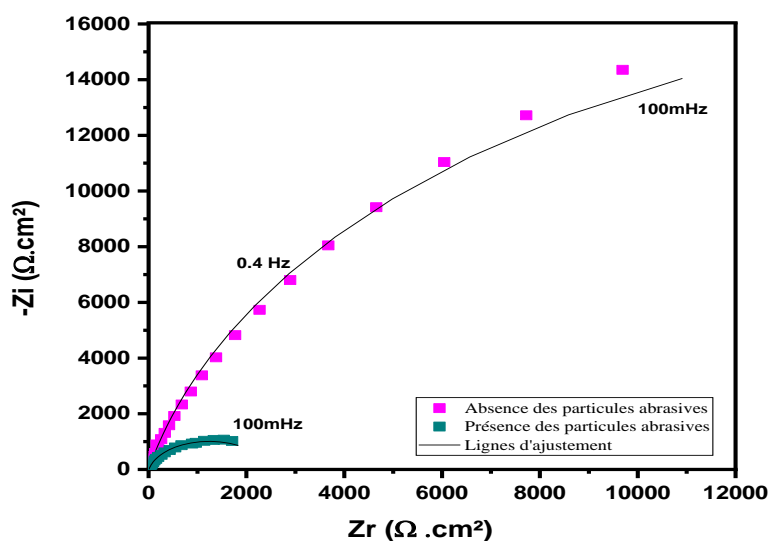


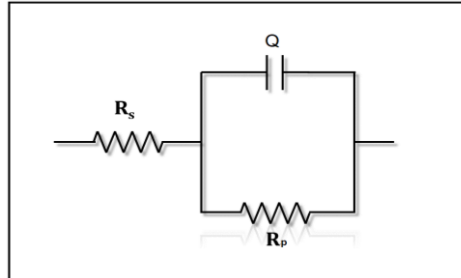
Figure III. 4 Diagrammes de Nyquist de l'alliage Nicrofer 3127 en 40% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> en absence et en présence des particules abrasives

Les tracés de diagrammes de Nyquist présentent une boucle capacitive dans les deux conditions. D'après la **figure III.4**, on remarque que le diamètre du demi-cercle diminue, ceci représente la résistance de l'alliage Nicrofer 3127 à la corrosion-abrasion vis-à-vis de l'acide phosphorique brute. Ce comportement révèle que le film passif formé sur la surface du matériau s'affecte en présence des particules abrasives. Sur cette base, la constance de phase élémentaire (CPE) est utilisée pour décrire la réponse capacitive non idéale et son impédance a été exprimée comme suit [132,133]:

$$Z_{CPE} = \frac{(j\omega)^{-\alpha}}{Q} \quad (\text{E III.14})$$

Où Q est la constante de phase élémentaire CPE,  $\omega$  la fréquence angulaire (rad/s),  $j^2 = -1$  le nombre imaginaire et  $\alpha$  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 résultats expérimentaux ajustés à l'aide du logiciel EC-Lab, en utilisant le circuit électrique équivalent illustré sur la **figure III.5**, sont répertoriés dans le **tableau III.3**. Ce circuit décrit l'interface du matériau vis-à-vis de l'environnement.



**Figure III. 5** Circuit électrique équivalent du comportement de l'alliage Nicrofer 3127 en milieu acide phosphorique brute en présence et en absence des particules abrasives

Ce circuit comprend principalement de la résistance de solution  $R_s$  et de résistance de polarisation  $R_p$  en parallèle avec Q l'élément de phase constante de la double couche. Le QPE utilisé dans le circuit a été converti en une capacité pure (C) par l'équation suivante [134]:

$$C = \frac{(QR)^{1/\alpha}}{R} \quad (\text{E III. 15})$$

**Tableau III. 3 Paramètres d'impédance de l'alliage Nicrofer 3127 dans une solution de 40% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> sans et avec des particules abrasives**

Paramètres	R <sub>s</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	Q (μF.cm <sup>-2</sup> . s <sup>(a-1)</sup> )	α	R <sub>p</sub> (KΩ.cm <sup>2</sup> )	C (μF/cm <sup>2</sup> )
40% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	3,042	68	0,876	38,813	78
40% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 24g/L SiC	2,162	145,2	0,873	2,468	125

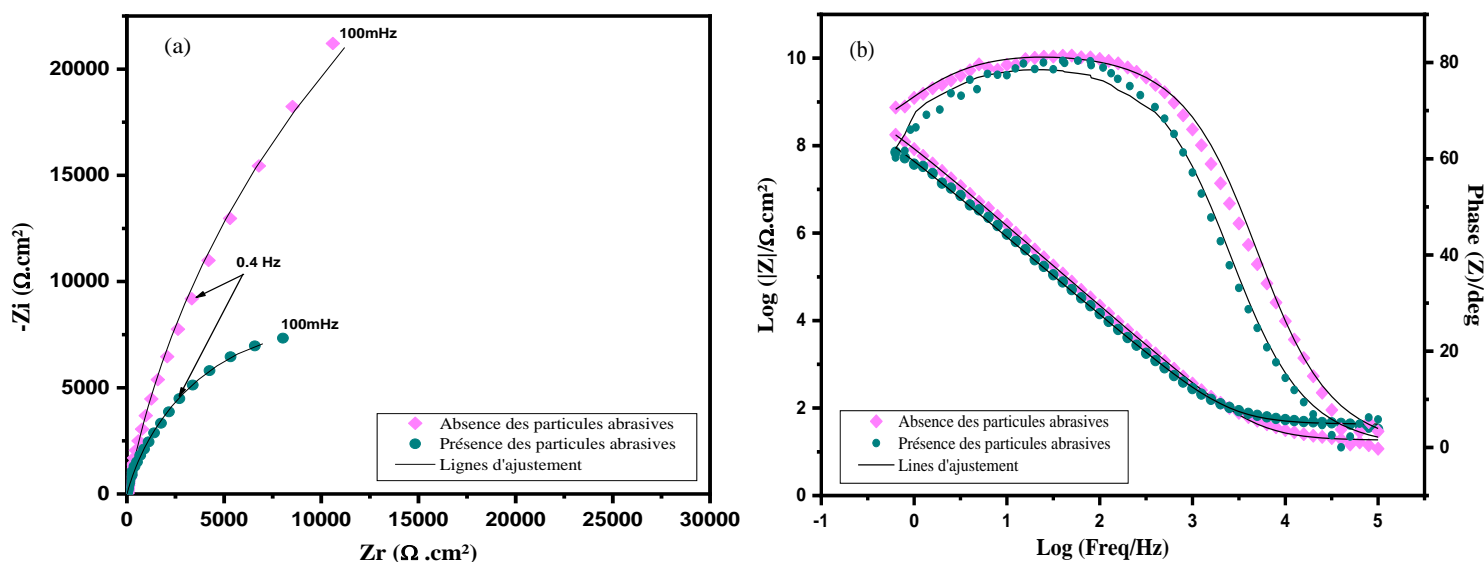
D'après les résultats du **tableau III.3**, nous avons remarqué une diminution significative de la résistance de polarisation et une augmentation de la capacité en condition de la corrosion-abrasion. Nous avons constaté aussi que la résistance de polarisation a diminué de facteur de 17 en présence des particules abrasives. Cet effet peut être expliqué par l'augmentation du processus de corrosion du matériau. D'où révèle de l'altération de la couche passive, ce qui témoigne une intensification de la dissolution de l'alliage Nicrofer 3127 dans l'acide phosphorique brute en présence des particules abrasives. Ces résultats sont compatibles avec les résultats des tests de polarisation (**Figure III.1**) et les micrographes présentés sur la **figure III.2**.

Donc, afin d'évaluer l'impact de l'abrasion sur le comportement du film passif formé sur l'alliage Nicrofer 3127, nous avons réalisé des mesures d'impédance électrochimique complétées par l'analyse de Mott-Schottky, dans le domaine de passivité.

### **III.1.2. Etude de comportement de l'alliage Nicrofer 3127 dans le domaine de passivité**

#### **III.1.2.1. Mesure de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)**

Les mesures d'impédance ont été effectuées après une passivation de 60 minutes au potentiel de +700mV/ECS dans une solution d'acide phosphorique brute, en absence et en présence des particules abrasives. Les résultats de la mesure SIE sont présentés en diagrammes de Nyquist(a) et de Bode (b), comme indiqué sur la **figure III.6**.



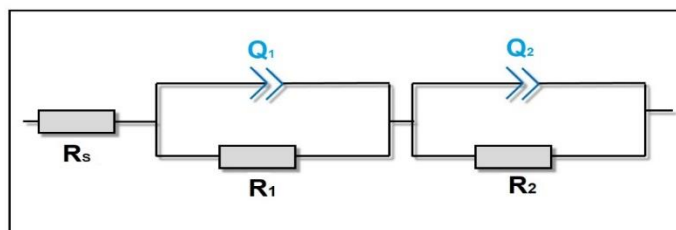
**Figure III. 6** Courbes de Nyquist (a) et Bode (b) de l'alliage Nicrofer 3127 avec et sans particules abrasives dans une solution de 40% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à +700mV/ECS

La **figure III.6 (a)** montre que sous l'effet de l'abrasion, il se produit une diminution systématique des parties réelles et imaginaires de l'impédance à une fréquence donnée. Ceci conduit à un abaissement de la résistance de polarisation, c'est-à-dire un accroissement de la dissolution du matériau ou une formation d'une couche passive moins stable.

Les mesures d'impédance électrochimique effectuées dans des conditions de corrosion et de corrosion-abrasion, ont montré que l'abrasion ne modifie pas de manière significative la forme des diagrammes d'impédance, dans la gamme de fréquences étudiée. Par conséquent, l'abrasion n'entraîne pas une modification des processus électrochimiques, mais seulement une accélération de leur cinétique. En effet, l'action de l'abrasion n'a entraîné qu'une diminution de la résistance et une augmentation de la capacité du film passif comme le montre les courbes de Nyquist (**Fig.III.6.a**). Selon le diagramme de Bode (**Fig. III.6.b**), les valeurs d'angle de phase se rapprochent au maximum à 80 °, indiquant le comportement capacitif du film passif. A basse fréquence, les valeurs de |Z| diminuent, ce qui montre que la résistance du film passif diminue en présence des particules abrasives.

Les résultats de la SIE obtenus ont été ajustés aux données du circuit électrique équivalent illustré sur la figure suivante (**Figure III.7**):





**Figure III. 7** Modèle de circuit équivalent adapté au spectre d'impédance de l'alliage Nicrofer 3127

Ce modèle de circuit électrique équivalent a été cité par plusieurs auteurs dans le cas des aciers inoxydables en milieu acide [73,135,136]. Ce circuit électrique équivalent se compose de la résistance de solution ( $R_s$ ), la résistance et la capacité de la couche poreuse externe ( $R_1$ ,  $CPE_1$ ) en série avec la résistance et la capacité de la couche interne ( $R_2$ ,  $CPE_2$ ). L'élément de phase constante (CPE) est utilisé au lieu de la capacité (C) en raison de la dispersion des données d'impédance. Cette dispersion est attribuée à divers facteurs, dont l'hétérogénéité de la surface, résultant de la rugosité de la surface, des impuretés, de l'adsorption d'espèces et de la formation de couches poreuses [117].

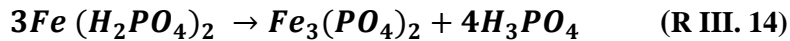
**Tableau III.4** Paramètres électrochimiques de l'alliage Nicrofer 3127 correspondant aux données SIE de l'acide phosphorique brute en absence et en présence d'abrasif

Paramètres	$R_s$ ( $\Omega.cm^2$ )	$R_1$ ( $K\Omega.cm^2$ )	$C_1$ ( $\mu F/cm^2$ )	$d_1$ (nm)	$R_2$ ( $K\Omega.cm^2$ )	$C_2$ ( $\mu F/cm^2$ )	$d_2$ (nm)	$d_T$ (nm)
40% $H_3PO_4$	2,261	4,764	74	0,186	60,10	57,82	0,239	0,425
40% $H_3PO_4$ + SiC 24g/L	3,306	0,732	123	0,113	17,64	88,82	0,156	0,269

Le **tableau III.4** représente les paramètres électrochimiques extraits des courbes d'impédance de l'alliage Nicrofer 3127 dans l'acide phosphorique brute avec et sans particules abrasives. A partir du **tableau III.4**, nous avons remarqué que la résistance polarisation en appliquant le potentiel dans le domaine de passivité est plus élevée que celle obtenue à circuit de potentiel ouvert, ce qui indique que la protection de l'alliage Nicrofer 3127 est due à la présence de la couche d'oxyde formée (couche barrière).

Les résultats de la SIE montrent que l'ajout des particules abrasives influence sur les propriétés de protection des films passifs formés sur l'alliage Nicrofer 3127 en diminuant la résistance de la couche d'oxyde constituée essentiellement de  $Cr_2O_3$ , NiO et de  $FeCr_2O_4$ [135]. Nous avons également une diminution de la résistance de la couche poreuse de  $Fe_3(PO_4)_2$ [137],

ce qui suggère que l'abrasif favorise la formation d'un film défectueux ou la dissolution de cette couche. Dans la solution d'acide phosphorique, les composés du phosphate de fer sont responsables de la formation du film poreux externe. Ils se produisent par l'interaction entre les espèces de phosphate et de fer selon les équations suivantes [138] :



En outre, les capacités augmentent avec l'ajout de l'abrasif pour les deux couches suggérant ainsi une diminution de l'épaisseur. En effet la valeur de l'épaisseur de la couche d'externe ( $d_1$ ) diminue de 0,113 nm et l'épaisseur de la couche interne ( $d_2$ ) devient 0,156 nm d'où la somme de ces épaisseurs en présence des particules abrasives diminue d'une valeur de 0,269nm. En conséquence, la couche barrière formé sur la surface est affectée en corrosion-abrasion et en présence des ions agressifs  $Cl^-$  et  $SO_4^{2-}$ . On peut dire que la présence de ces impuretés ainsi que des particules abrasives altère les propriétés du film passif de l'alliage 31%Ni-27%Cr par l'action sur la nature et la répartition des produits chimiques résultant de la passivation. Pour cela, on a fait appel à l'analyse par la spectroscopie UV-Vis-PIR du film passif.

### III.1.2.2. Spectroscopie UV-Vis-PIR

Afin de connaître l'effet des particules abrasives sur les compositions chimiques du film passif et son influence sur la résistance à la corrosion du matériau, la surface de l'alliage a été analysée par la spectroscopie UV-Vis-PIR après application du potentiel dans le domaine de passivité de +700 mV/ECS. La **figure III.9** montre les spectres UV-Vis-PIR du matériau Nicrofer 3127 dans différentes solutions. D'après la figure, il est facile de différencier entre les spectres de la surface en absence et présence particules abrasives. En fonction des compositions chimiques du matériau, les composants les plus importants du film passif formé dans ces conditions doivent être les oxydes de Fe, Cr, Ni et les phosphates métalliques [139]. Les spectres UV-Vis-PIR de la surface du matériau sans et avec les particules abrasives sont comparés à ceux par des poudres de phosphates.

Ces analyses nous donnent une indication importante du rôle de l'effet mécanique sur la formation de la couche externe. De nombreux pics du phosphate extraits de la **figure III.8** sont présents sur la **figure III.9** et leurs amplitudes ont diminué en présence de particules abrasives. Cela confirme que l'effet mécanique réduit la formation de phosphate métallique dans la couche externe, ce qui accélère le mécanisme de la dissolution.

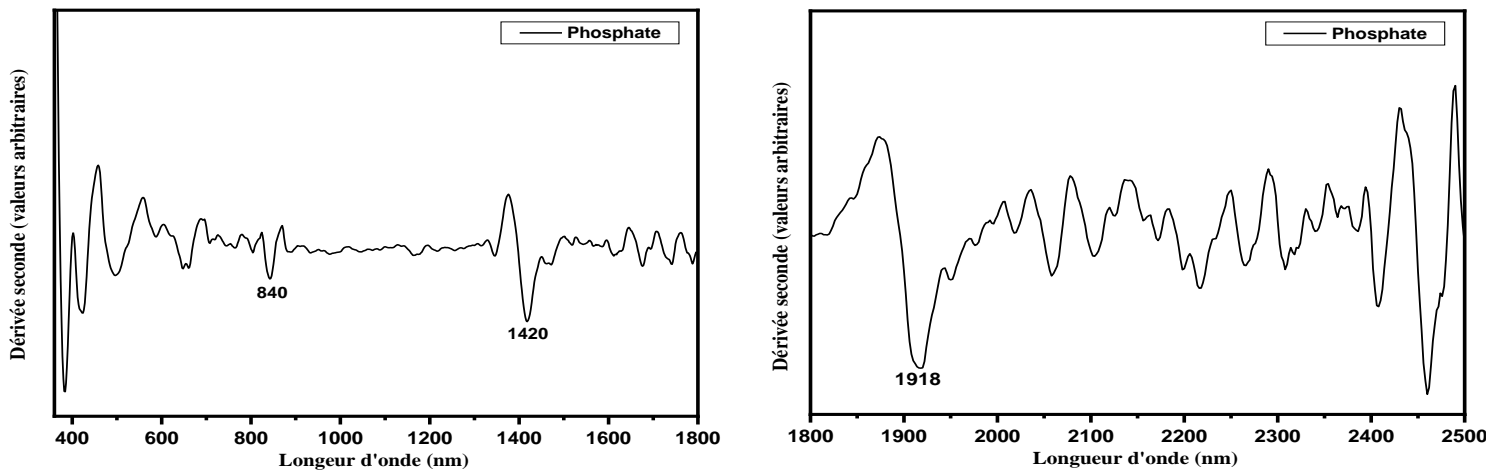


Figure III. 8 Dérivée seconde des spectres d'adsorption de dérivés de phosphates

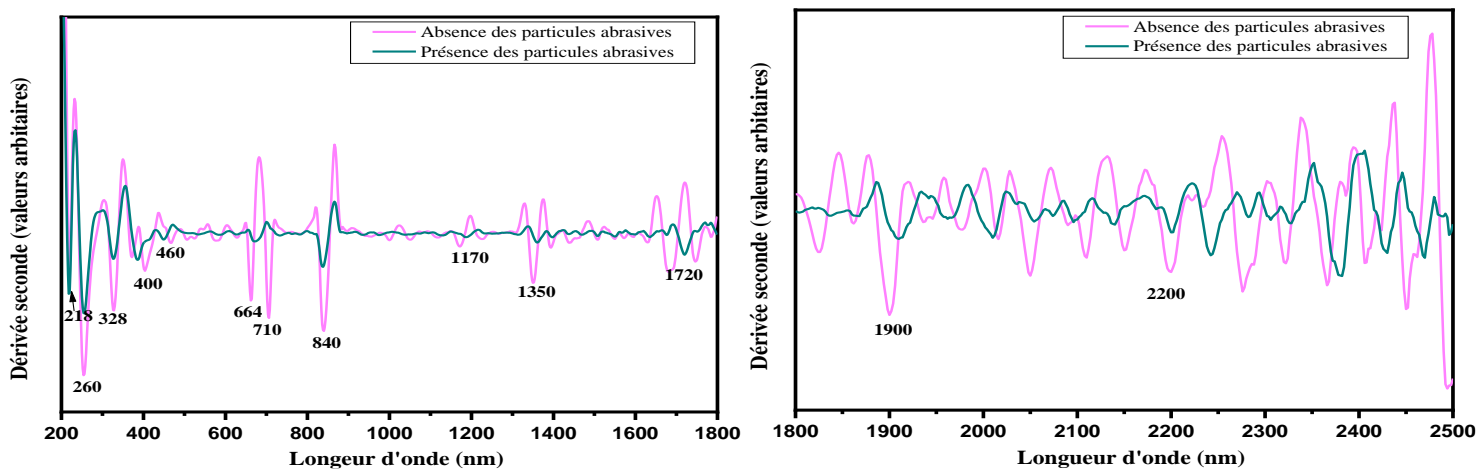


Figure III. 9 Dérivée seconde des spectres d'absorption de la surface de l'alliage NiCrofer 3127 à 700 mV/ ECS dans 40%  $H_3PO_4$  en absence et en présence des particules abrasives

Les pics d'absorption de 664 nm et 710 nm peuvent être attribués à l'oxyde de chrome ( $Cr_2O_3$ ). L'oxyde  $NiCr_2O_3$  est attribué aux bandes de 1170nm et 2200nm [140,141]. De plus, les bandes d'absorption des phosphates de fer formées dans la couche externe sont associées aux quatre pics suivants: 840nm, 1350 nm, 1720 nm et 1900 nm [142,143]. L'oxydation du film riche en fer et nickel conduit à la formation de maghémite, de lépidocrocite et d'oxyde de nickel  $NiO$  [138,144–146]. Leur présence peut être justifiée, respectivement, par les pics de 400nm, 664 nm, 260 nm, 328 nm et 460nm.

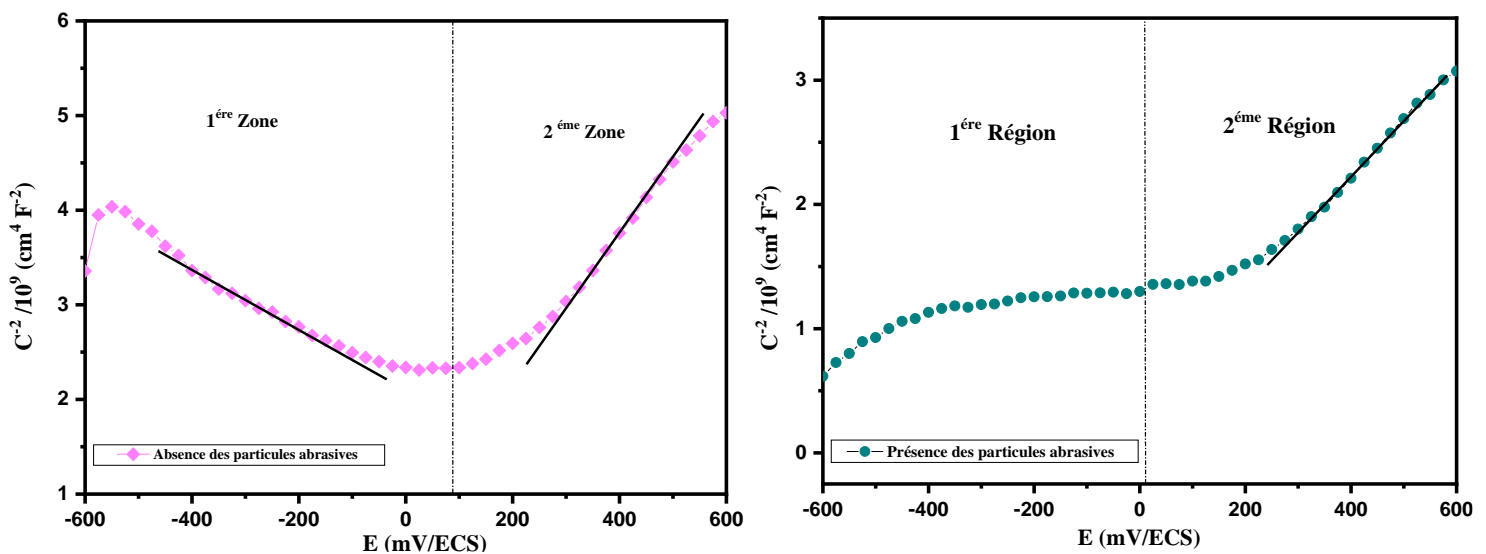
On remarque aussi l'absence des pics de molybdène dans les deux conditions, malgré sa présence dans le film passif. Ces pics de molybdène peuvent se chevaucher avec les pics d'absorption du fer ou de nickel en raison de la faible contribution de ce métal dans la composition du matériau. D'autre part, la présence de particules abrasives dans les solutions entraîne une diminution de l'absorption du film passif avec un léger changement de la position

des bandes, ce qui suggère que les particules abrasives peuvent fortement affecter la formation de la couche passive en augmentant le désordre et influencer la non-stœchiométrie de la formation de film passif. Ces résultats peuvent s'expliquer par la diminution de la résistance à la corrosion du matériau dans ces conditions.

### III.1.2.3. Mesure de la capacitance (Mott-Schottky)

Les propriétés semi-conductrices des films passifs ont souvent été définies en évaluant la capacité de la couche de charge d'espace du film passif en fonction du potentiel d'électrode. L'analyse Mott – Schottky vise à connaître le type semi-conducteur du film d'oxyde formé à la surface et l'influence de l'environnement sur sa résistance. Selon la littérature [147], le film passif formé à la surface de l'acier inoxydable est caractérisé par un caractère semi-conducteur fortement dopé, ce qui peut être influencé par les conditions environnement / interface.

La **figure III.10** présente la variation de  $C^{-2}$  en fonction du potentiel de films passifs formés à 700 mV vs. ECS, en absence et en présence des particules abrasives.



**Figure III. 10** Courbes de Mott-Schottky de l'alliage Nicrofer 3127 dans 40%  $H_3PO_4$  en absence et en présence des particules abrasives

La **figure III.10** illustre le comportement capacitif des films d'oxyde formés sur la surface du matériau 31%Ni-27%Cr. La variation de  $1 / C^{-2}$  en fonction du potentiel appliqué E révèle dans le cas d'absence des particules abrasives, l'existence de deux variations linéaires l'une correspond à la pente négative et l'autre présente une pente positive. Le comportement capacitif des films en oxyde montre une ligne de pente négative dans le champ de potentiel inférieur à 0,2 V/ECS (1<sup>ère</sup> Zone). Ce type de réponse peut être attribué à la présence d'oxyde de chrome (type p). Marcelin et col. [148] ont constaté que le comportement de l'oxyde de chrome en semi-conducteur de type p pouvait être attribué aux lacunes en chrome.

Dans la gamme de potentiels supérieurs à 0,13 V/ECS, la ligne Mott-Schottky présente une pente positive (2<sup>ème</sup> Zone). Elle illustre le comportement d'un semi-conducteur de type n présentant le comportement des oxydes de fer et de nickel dans le cas de films de passivation formés sur des aciers inoxydables [149,150].

Par contre, l'influence des particules abrasives est particulièrement visible dans le cas des films formés sur l'alliage Nicrofer 3127 par l'existence d'une seule droite qui correspond à la présence d'un défaut de type n. Selon la littérature, au niveau du système atomique dans le film passif, le modèle de défaut ponctuel « Point Defect Model » [150,151] montre la germination et la dégradation du film passif dans les ordres de production et de transport des défauts ponctuels. Dans ce modèle, les lacunes de cations sont des accepteurs d'électrons, développées à l'interface film / solution et migrent vers l'interface d'acier inoxydable / film passif, tandis que les lacunes d'oxygène sont des donneurs d'électrons, se produisent à l'interface d'acier inoxydable / film passif, migrent à l'interface film/solution.

La densité de donneurs et d'accepteurs des électrons,  $N_D$  et le  $N_A$  peuvent être obtenus en utilisant l'équation [152]:

$$N_{D,A} = \pm \frac{2}{ek\epsilon\epsilon_0 S^2} \quad (\text{E III.16})$$

Où k est la pente et S est la surface exposée à la solution et les résultats sont résumés dans le **tableau III.5**.

Les densités de dopage évaluées à partir des tracés de Mott-Schottky sont de l'ordre de  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , révélant ainsi la formation d'un film mince et hautement conducteur de l'alliage Nicrofer 3127 [153,154]. Les valeurs de densité de donneurs et d'accepteurs,  $N_D$   $N_A$ , diminuent pour les films formés en absence d'abrasifs. Par contre, les films formés en présence de particules abrasives présentent des densités de donneurs élevées. Cette augmentation de la densité de défauts explique la dégradation du film passif.

**Tableau III. 5 Effet de l'abrasif sur les densités d'accepteurs et de donneurs**

Paramètres	$N_A$ ( $10^{21}.\text{cm}^{-3}$ )	$N_D$ ( $10^{21}.\text{cm}^{-3}$ )
40% $\text{H}_3\text{PO}_4$	4,53	1,13
40% $\text{H}_3\text{PO}_4$ + SiC 24g/L	—	2,51

### III.1.3. Effet du temps d'immersion

#### III.1.3.1. Perte de masse

Afin de calculer le taux de corrosion de l'alliage Nicrofer 3127, dans l'acide phosphorique en présence et en absence des particules abrasives, nous avons procédé à la mesure des pertes de masse après 6 heures d'immersion.

Le **tableau III.6** présente les valeurs de la perte de masse et le taux de corrosion calculé par l'équation suivante dans une solution d'acide phosphorique avec et sans particules abrasives [115]:

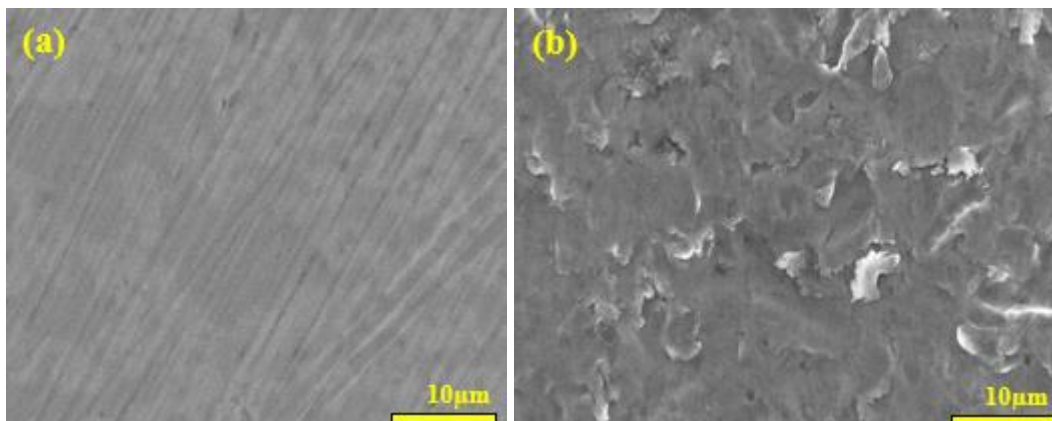
$$w_{corr} = \frac{\Delta_m}{S \times t} \quad (\text{E III.17})$$

Où  $w_{corr}$  est le taux de corrosion (mg /cm<sup>2</sup>/jour),  $\Delta_m$  la perte de masse en mg,  $S$  est la surface exposée en cm<sup>2</sup> et  $t$  le temps d'immersion en jour.

**Tableau III. 6** Perte de masse et vitesse de corrosion de l'alliage Nicrofer 3127 dans 40% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> sans et avec particules abrasives

Paramètres	40% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	40% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 24g/L SiC
$\Delta m$ (mg/cm <sup>2</sup> )	0,4	2,6
$w$ (mg/cm <sup>2</sup> /jour)	1,6	10,4

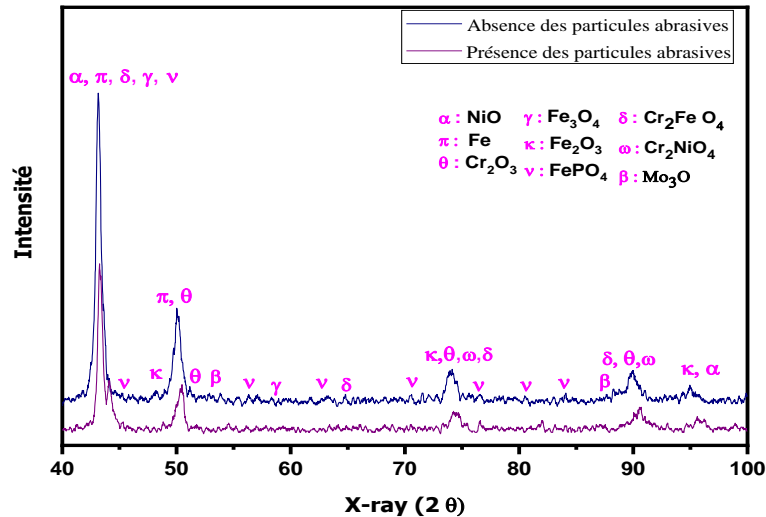
Le **tableau III.6** indique une augmentation du taux de corrosion de facteur plus que 4 après 6 heures d'immersion dans la solution d'acide phosphorique brute en présence des particules abrasives. Cet effet peut être caractérisé par une dissolution du métal qui se produit sur la surface exposée, comme observé sur la **figure III.11**.



**Figure III. 11** Micrographies MEB de l'alliage Nicrofer 3127 après 6h d'immersion dans l'acide phosphorique brute :(a) sans (b) avec des particules abrasives

### III.1.3.2. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet de déterminer l'effet des particules abrasives sur les oxydes formés de l'alliage Nicrofer 3127. La **figure III.12** montre les diagrammes de diffraction des rayons X en acier inoxydable 31%Ni-27%Cr après 6 heures d'immersion dans une solution d'acide phosphorique brute en présence et en absence de particules abrasives.



**Figure III. 12 Diagrammes de diffraction des rayons X de l'alliage Nicrofer 3127 après 6 heures d'immersion dans une solution d'acide phosphorique brute avec et sans particules abrasives**

La corrosion et les autres propriétés mécaniques des aciers inoxydables dépendent directement de leur microstructure. Selon Vignal et col. [155], des informations quantitatives sur les propriétés et le comportement électrochimique de différentes phases de l'acier inoxydable sont des paramètres utiles afin de comprendre et évaluer leurs mécanismes de corrosion.

D'après les diagrammes DRX (**figure III.12**), on remarque que l'échantillon possède cinq pics de diffraction dans les deux cas, ce qui reflète la structure cristalline de l'austénitique d'acier inoxydable. Ce matériau présente une structure monophasée cubique à faces centrées (CFC).

Le comportement passif a été associé à la formation d'un film d'oxyde complexe, sur la surface de l'acier inoxydable, constitué d'une couche interne riche en oxyde de chrome et d'une couche externe riche en oxyde / hydroxyde de fer [123,156]. Selon les diffractogrammes de l'alliage Nicrofer 3127, on observe la présence de différents oxydes de Ni, Mo, des composés de Cr<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>, ainsi que la formation du phosphate de fer.

L'oxyde de molybdène est appauvri dans la couche d'oxyde, quant à l'oxyde de nickel est enrichi dans la couche d'oxyde passive. La composition de la couche externe représente la magnétite  $Fe_3O_4$  et l'hématite  $Fe_2O_3$  [157]. La magnétite ( $Fe_3O_4$ ) est un oxyde mixte composé de  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$ . Elle a une structure spinelle inverse cubique qui consiste en un réseau cubique compact d'ions oxydes où tous les ions  $Fe^{2+}$  occupent la moitié des sites octaédriques. Les ions  $Fe^{3+}$  sont répartis de manière égale entre les sites octaédriques restants et les sites tétraédriques. La magnétite joue un rôle important dans la protection contre la corrosion de l'acier [111].

Par conséquent, l'effet des particules abrasives sur les éléments d'alliage peut entraîner le développement des déformations ou des contraintes internes qui accompagnent l'absorption des chlorures sur la surface de l'alliage. Cet effet pourrait fournir une décomposition ou une déformation de la phase austénite par le décalage des pics des oxydes (Figure III.12). De plus, l'intensité des oxydes diminuent après 6 heures d'immersion. Ces résultats peuvent s'expliquer par la réduction quantitative des couches d'oxydes, qui sont approuvées par la perte de masse mesurée par la méthode gravimétrique.

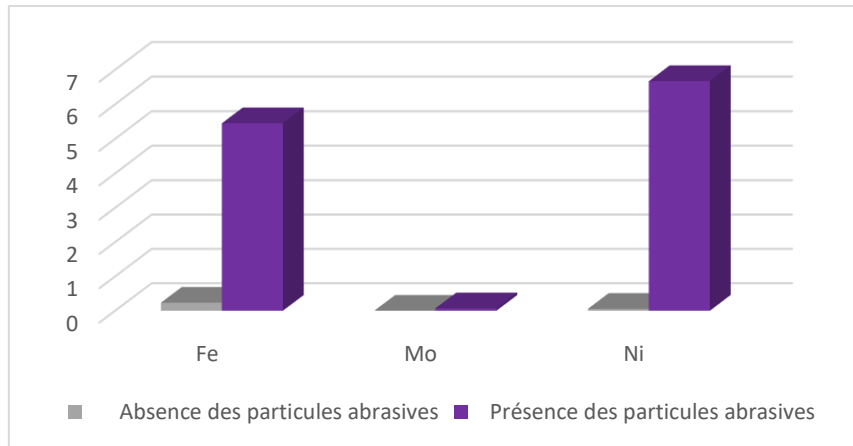
### III.1.3.3. La spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS)

Après 6 heures d'immersion de l'échantillon en présence et en absence des particules abrasives, les ions libérés dans la solution d'acide phosphorique brute ont été analysés à l'unité mg/L, par la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS). Le tableau III.7 et la figure III.13 regroupent les valeurs de concentration massique des ions métalliques dissous dans l'acide phosphorique brute et  $\Delta m$  représente la somme de ces concentrations.

**Tableau III. 7 La concentration massique des ions métalliques dissous de l'acier inoxydable Nicrofer 3127 dans l'acide phosphorique en présence et en absence des particules SiC après 6h d'immersion**

Milieu	Concentrations des éléments en mg/L				$\Delta m$ (mg)
	Cr	Fe	Mo	Ni	
40% $H_3PO_4$	53,9327	0,2320	0,0003	0,0528	54,2178
40% $H_3PO_4$ + 24g/L SiC	64,5502	5,4491	0,0700	6,6685	76,7378





**Figure III. 13 Histogrammes de différentes concentrations massiques du Fe, Mo et Ni en présence et en absence des particules abrasives dans l'acide phosphorique brute**

L'analyse des résultats ainsi obtenus révèle que, dans le cas de la corrosion-abrasion, la concentration en ions chrome augmente légèrement, par contre, le phénomène de dissolution de Ni, Fe et Mo se produit d'une manière significative. Ces résultats impliquent la diminution de la résistance de l'alliage Nicrofer 3127 après 6 heures d'immersion dans l'acide phosphorique brute en présence des particules abrasives.

Dans cette première partie qui consiste l'étude du comportement de l'alliage Nicrofer 3127 dans l'acide phosphorique brute en présence et en absence des particules abrasives, on peut conclure que :

- Les courbes de polarisation potentiodynamique ont montré que l'abrasion provoque une altération des propriétés protectrices du film passif formé sur la surface du matériau par l'augmentation de la densité de courant de passivité, ce qui accélère la dissolution du matériau. Les résultats de MEB montrent, après l'attaque de la corrosion-abrasion, une hétérogénéité de la surface d'où la distribution aléatoire des impacts.

- Les mesures d'impédance électrochimique effectuées au potentiel de corrosion et dans le domaine de passivité, ont montré que l'abrasion n'entraîne pas une modification des processus électrochimiques, mais seulement une accélération de leur cinétique. Dans le domaine de passivité, la valeur de la résistance est plus élevée qu'à celle obtenue au potentiel de corrosion. Ceci indique que la protection de l'alliage Nicrofer 3127 est due à la présence de la couche d'oxyde formée. En présence des particules abrasives, la résistance de cette couche diminue engendrant l'augmentation de sa capacité. Le circuit équivalent qui a été choisi afin de modéliser la surface montre que cet effet est dû à la diminution de l'épaisseur de cette couche.

-La spectroscopie UV – Vis – PIR a montré que les particules abrasives diminuent l'absorption du film passif, ce qui suggère que l'abrasif peut affecter la formation de la couche passive en augmentant la dissolution des éléments d'alliage et le désordre, comme il peut influencer la non-stœchiométrie de la formation de film passif.

- En présence des particules abrasives, l'analyse par la méthode Mott-Schottky révèle que la surface de l'alliage est de semi-conductivité distincte de type n. Ce dernier représente des lacunes d'oxygène qui se traduisent par la densité de donneur d'électrons ( $N_D$ ). L'augmentation de ce paramètre peut être élucidée par la dégradation ou la dissolution du film passif.

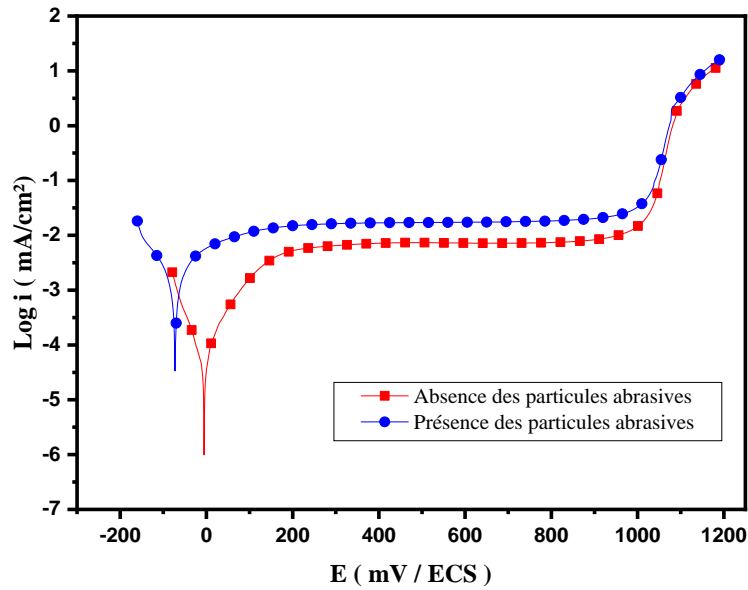
-La projection de particules abrasives après 6 heures d'immersion sur la surface du matériau est responsable de l'augmentation du taux de corrosion de l'alliage Nicrofer 3127 d'un facteur plus de 3. Les résultats de la diffraction des rayons X ont révélé que le film passif formé est affecté par la corrosion-abrasion en raison de la diminution de l'intensité des oxydes formés, ce qui pourrait affecter la phase d'austénite par sa décomposition ou sa déformation. D'autre part, les résultats de l'ICP montrent une dissolution significative des ions de fer, de molybdène et de nickel qui se produit en particulier dans l'acide phosphorique brute en présence des particules abrasives. Ces résultats peuvent s'expliquer par la diminution quantitative des couches d'oxydes, qui sont approuvées par la perte de masse mesurée par la méthode gravimétrique.

## **III.2. Effet des particules abrasives sur la corrosion d'alliage 5923 à base de nickel**

### **III.2.1. Etude du comportement de l'alliage 5923 à base de nickel dans les conditions de corrosion abrasion**

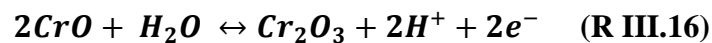
#### **III.2.1.1. Courbes de polarisation**

La figure **III.14** montre les tracés des courbes de polarisation potentiodynamique de l'alliage 5923 à base de nickel dans la solution d'acide phosphorique contaminée avec et sans abrasif.



**Figure III. 14** Courbes de polarisation potentiodynamique de l'alliage 5923 dans une solution contaminée d'acide phosphorique en absence (a) et en présence (b) des particules abrasives

L'alliage 5923 à base de nickel présente des courbes de polarisation similaires pour les deux tests, montrant un domaine de passivité large. En effet, aux potentiels passives, la formation d'oxydes de Ni et de Cr de l'alliage étudié est attendue selon ces réactions [158] :



Cependant, les potentiels de corrosion ( $E_{corr}$ ), les densités de courant de passivité ( $i_p$ ) et les résistances de polarisation ( $R_p$ ) ont été obtenus à partir des courbes de polarisation potentiodynamique. Les valeurs numériques correspondantes sont résumées dans le **tableau III.8**.

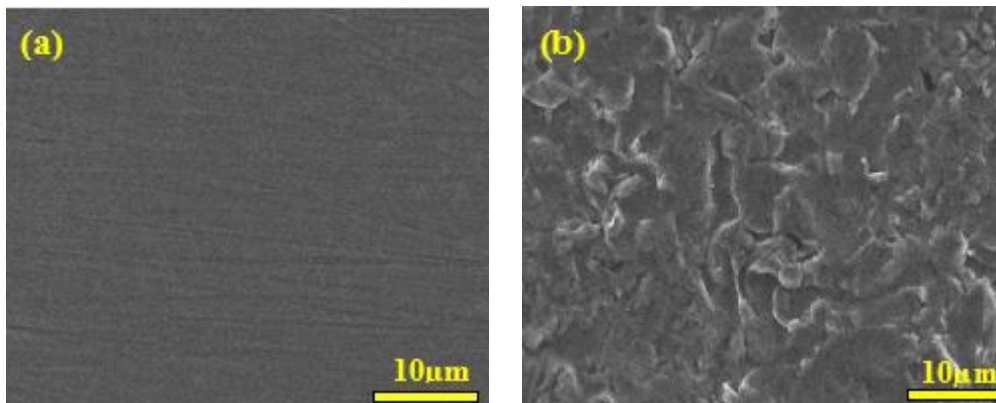
**Tableau III. 8** Paramètres électrochimiques de l'alliage 5923 à base de nickel dans la solution d'acide phosphorique contaminée sans et avec particules abrasives

Paramètres	$E_{corr}$ (mV/ECS)	$\Delta E$ (mV/ECS)	$i_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$i_p$ ( $\mu A/cm^2$ )
40% $H_3PO_4$	-5,5	761	0,054	7,2
40% $H_3PO_4$ + 24g/L SiC	-73	814	1,222	17,3

Il ressort de ce tableau que les particules ajoutées induisent un déplacement des potentiels de corrosion ( $E_{corr}$ ) vers une valeur plus négative, de -5,5 mV / ECS à -73 mV /ECS avec une augmentation des valeurs de densité de courant de corrosion ( $I_{corr}$ ) de 0,054  $\mu A\ cm^{-2}$  à 1,222

$\mu\text{A cm}^{-2}$ . Le décroissement du potentiel de corrosion semble être lié à l'activation de la réaction cathodique avec la présence de particules abrasives. En outre, l'augmentation de la densité de courant de passivité ( $i_{\text{pas}}$ ) peut être associée à l'affaiblissement du film passif en présence des particules abrasives [8,159,160]. En général, l'effet des particules dans la solution est plus important en raison de la présence d'ions agressifs affectant la branche anodique. Ce résultat révèle que les films passifs formés en absence de particules abrasives sont nettement moins défectueux et plus résistants à la dégradation du film que ceux formés en présence de particules abrasives.

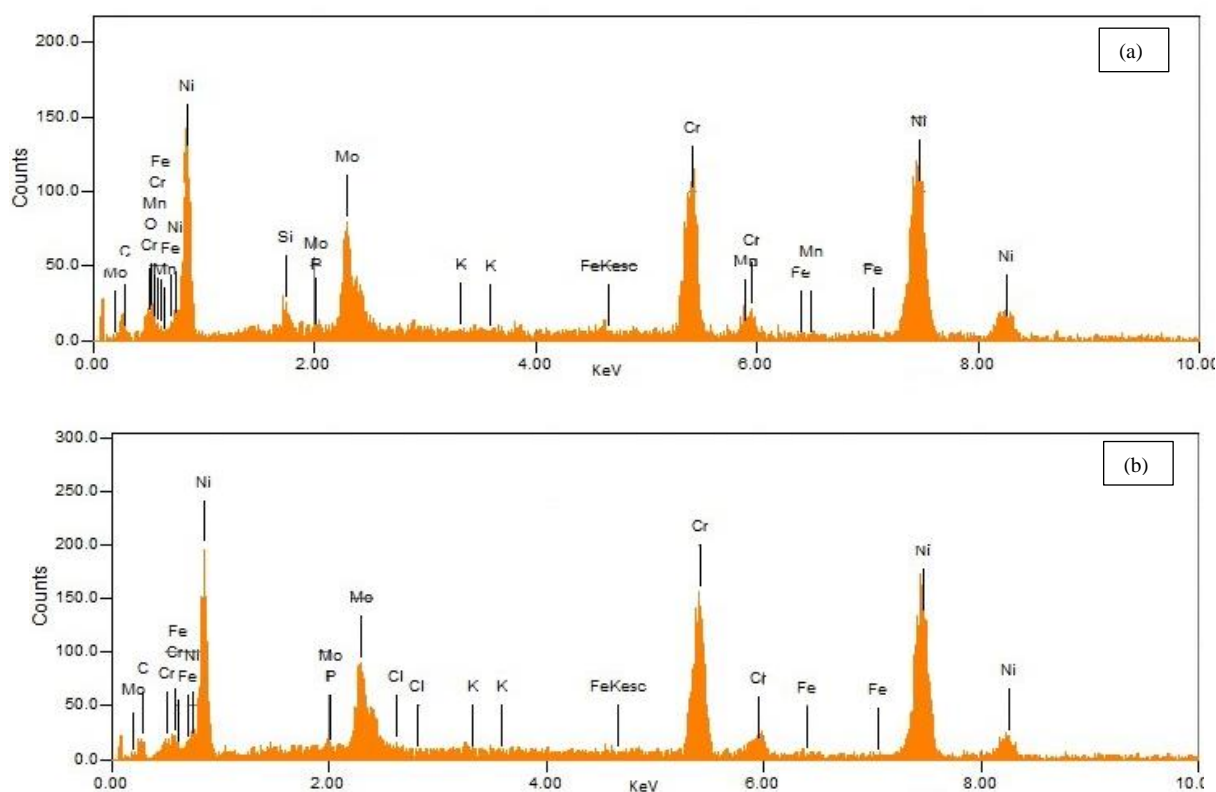
Afin d'examiner la morphologie de la surface du matériau ainsi que sa composition après les tests de courbes de polarisation, nous avons effectué l'analyse à la microscopie électronique à balayage couplée à l'énergie dispersion des rayons X. L'influence des particules abrasives est observée clairement sur la **figure III.15**. Dans les conditions de corrosion-abrasion, la surface devient plus rigoureuse par rapport celle en absence des particules SiC. Ainsi, nous remarquons la diminution du pourcentage massique des éléments majeurs du matériau Cr, Ni et Mo qui sont responsables de la passivation de la surface dans des milieux agressifs. Nous avons remarqué aussi une augmentation du pourcentage massique de l'oxygène et du phosphore. Cet effet peut être expliqué par le fait que la présence des particules abrasives défavorise la formation du film passif. Ce résultat est aussi constaté lors de l'étude potentiodynamique (**figure III.14**).



**Figure III. 15** Micrographies de la surface de l'alliage 5923 en présence et en absence des particules abrasives dans 40%  $\text{H}_3\text{PO}_4$

**Tableau III. 9 Pourcentages massiques de la composition de l'alliage 5923 à base de nickel après des mesures potentiodynamiques en absence et en présence des particules abrasives**

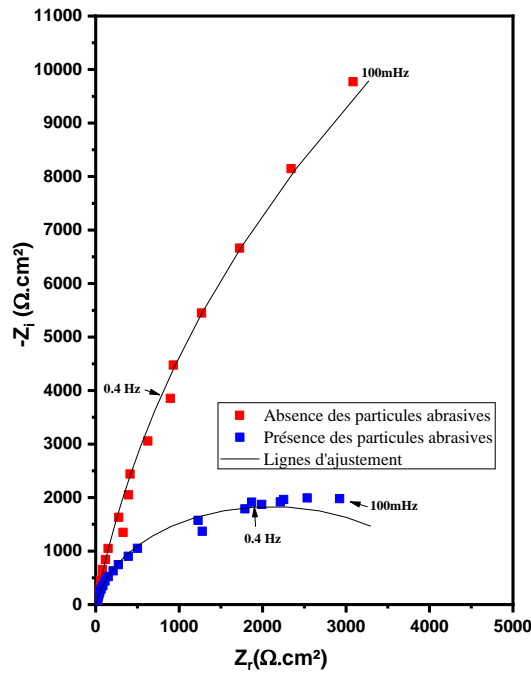
Composition (%mass)	Cr	Ni	Mo	Fe	C	O	Si	Mn	P	Cl	K
(a)	24,22	53,17	16,61	0,53	4,9	–	–	–	0,17	0,13	0,27
(b)	22,68	50,59	15,87	0,23	3,92	2,77	1,43	1,08	0,30	–	0,13



**Figure III. 16 Spectre EDX de l'alliage 5923 à base nickel en absence (a) et en présence (b) des particules abrasives en milieu acide phosphorique brute**

### III.2.1.2. Mesure de spectroscopie d'impédance électrochimique

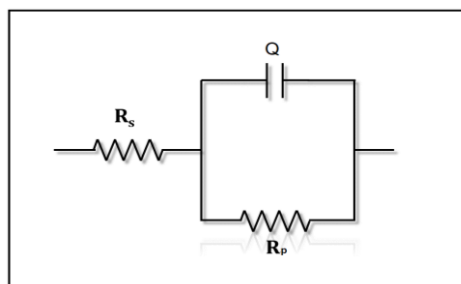
Les diagrammes d'impédance électrochimique sont utilisés afin d'étudier les mécanismes de dégradation de l'alliage 5923 à base de nickel dans l'acide phosphorique brute en absence et en présence des particules abrasives. La **figure III.17** illustre les spectres d'impédance obtenus par les représentations de Nyquist.



**Figure III. 17 Diagrammes de Nyquist de l'alliage 5923 à base de nickel en milieu acide phosphorique brute en absence et en présence des particules abrasives**

D'après la **figure III. 17**, on note que les diagrammes de Nyquist sont des demi-cercles capacitifs. En présence des particules abrasives, le diamètre de demi-cercle diminue révélant l'altération de la résistance du matériau. En conséquence, dans les conditions de la corrosion-abrasion, on note une accélération du processus de corrosion.

Les diagrammes de Nyquist sont modélisés par le circuit électrique équivalent, illustré sur la **figure III.18**.



**Figure III. 18 Circuit électrique équivalent de l'alliage 5923 dans une solution de 40% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> brute en absence et en présence des particules abrasives**

Ce circuit comprend principalement la résistance de solution  $R_s$  et la résistance de polarisation  $R_p$  en parallèle avec l'élément de phase constante de la double couche (ou du film passif)  $Q$ . Ces paramètres sont regroupés dans le **tableau III.10**.

Le Q affiché sur le circuit électrique équivalent de la **figure III.18** a été converti en une capacité pure (C) par l'utilisation de l'équation suivante [134]:

$$C = \frac{(QR)^{1/\alpha}}{R} \quad (\text{E.III.18})$$

**Tableau III. 10 Paramètres électrochimiques issus des courbes de Nyquist de l'alliage 5923 en milieu acide phosphorique brute en absence et en présence des particules abrasives**

Paramètres	R <sub>s</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	Q (μF.cm <sup>-2</sup> . s <sup>(α-1)</sup> )	α	R <sub>p</sub> (KΩ.cm <sup>2</sup> )	C (μF/cm <sup>2</sup> )
40% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	6,14	74,94	0,924	50,839	83,7
40% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 24g/L SiC	5,32	114,54	0,914	4,196	106,9

Les résultats du **tableau III.10** montrent que les paramètres associés l'interface matériau /solution, les valeurs de α sont de 0,9 qui peuvent être liées à la réponse capacitive, typique du comportement passif et les valeurs de C sont modifiées avec l'ajout des particules abrasives. Ainsi, la résistance de polarisation de film passif a diminué d'une manière significative. Cela montre que la vitesse des réactions a augmenté à l'interface passive film / électrolyte d'où le film est affecté en condition de la corrosion-abrasion.

Cela, dépend de plusieurs paramètres qui influencent sur la stabilité du film passif tels que la nature chimique des composés présents dans la solution ainsi la vitesse d'écoulement et les propriétés des particules d'impact. En conséquence, leurs interactions accentuent la dissolution du film passif d'où ce dernier devient plus défectueux.

Enfin, ces résultats nécessitent une étude plus approfondie sur le domaine de passivité afin d'étudier le comportement du film passif dans les conditions d'acide phosphorique brute en présence des particules abrasives. D'où on fait appel aux études électrochimiques et la spectroscopie d'UV-Vis-PIR.

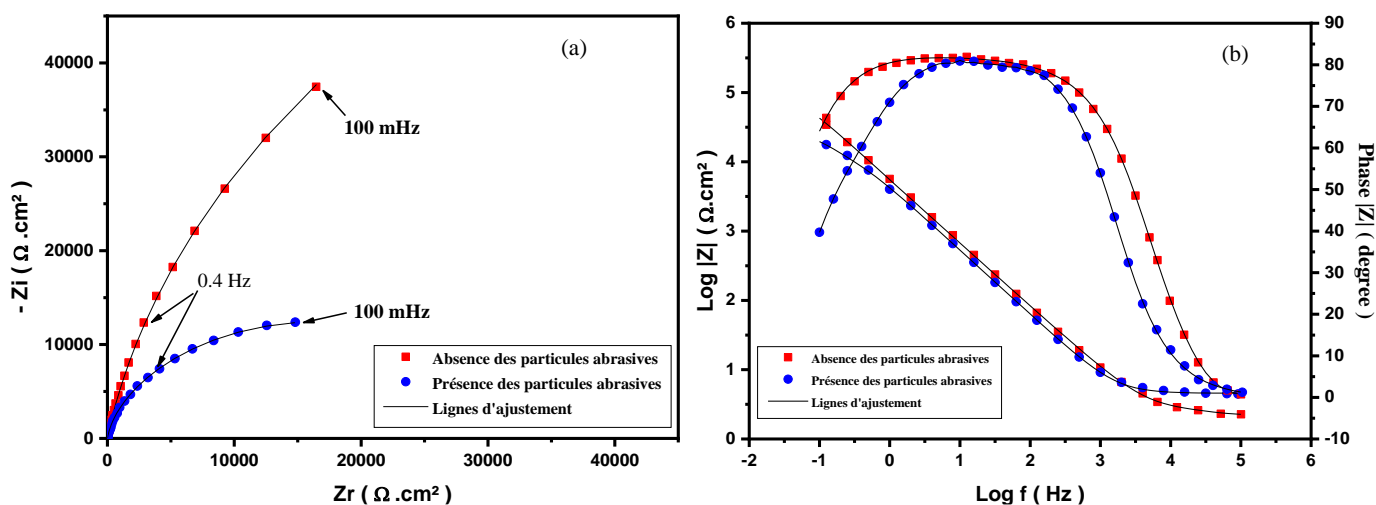
### III.2.2. Etude de comportement de l'alliage 5923 à base de nickel dans le domaine de passivité

#### III.2.2.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les propriétés électrochimiques du film formé à la surface de l'alliage 5923 à base de nickel ont été évaluées par la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) dans la solution d'acide phosphorique brute. En tant que technique, la SIE est aujourd'hui largement utilisé pour

étudier les phénomènes de corrosion et de passivation, et cela en raison de son caractère non destructif approprié pour la surveillance de la corrosion [161,162]. Les réponses d'impédance sont présentées dans le plan Nyquist (**figure III.19 (a)**) et Bode (**figure III.19 (b)**).

Tous les spectres d'impédance présentent un arc capacitif inachevé, comme illustré sur la **figure III.19 (a)**, ce qui montre que les valeurs d'impédance globales diminuent dans l'acide phosphorique brute en présence des particules abrasives. Cela se traduit par une diminution de la résistance de polarisation, montrant une augmentation de la dissolution du matériau. Sur la **figure III.19 (b)**, le diagramme de Bode montre clairement que l'alliage 5923 à base de nickel dans une solution d'acide phosphorique brute présente trois régions distinctes. Aux hautes fréquences, il présente des valeurs d'angle de phase proches de  $0^\circ$  et  $|Z|$  des valeurs comprises entre  $1$  et  $10 \Omega \text{ cm}^2$ , indiquant que l'impédance est dominée par la résistance à l'électrolyte. Aux valeurs intermédiaires, les valeurs des angles de phase atteignent leur maximum et une pente linéaire a été observée, montrant un comportement capacitif et la formation d'un film passif stable dans l'acide phosphorique brute sans et avec des particules abrasives. Aux basses fréquences,  $|Z|$  les valeurs sont comprises entre  $10^4$  et  $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ .



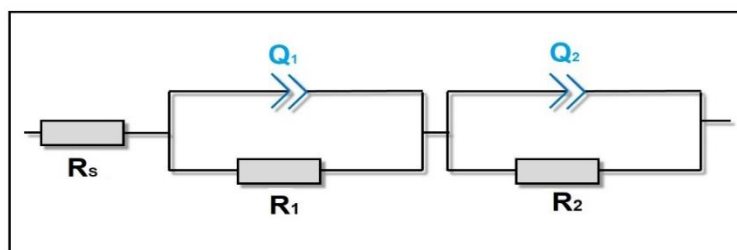
**Figure III. 19 (a) Diagrammes de Nyquist et (b) diagrammes de Bode de l'alliage 5923 à base de nickel dans l'acide phosphorique brute sans et avec des particules abrasives obtenues à 600 mV / ECS**

La technique SIE nous permet d'adapter le système électrochimique à des circuits électriques constitués de composants équivalents aux différents paramètres du système électrochimique. D'après la littérature, différents modèles ont été proposés lors de l'analyse de la SIE du système métal / film passif / solution. Plusieurs circuits équivalents électriques (CEE) couramment utilisés mais le plus adapté aux résultats est sélectionné afin d'interpréter les données de la SIE et illustré sur la **figure III.20**.



La signification physique de ce modèle a été décrite dans la littérature [162–164]. Sur la **figure III.20**, le symbole Q signifie la possibilité d'une capacité non idéale (CPE, élément à phase constante), en raison de la distribution des temps de relaxation associés aux hétérogénéités à la surface de l'électrode.

Le CEE illustré sur la **figure III.20** est utilisée classiquement pour décrire la réaction électrochimique à l'interface électrode / électrolyte d'un système passif. Ce modèle est souvent considéré comme la réponse d'un film passif non homogène, constitué d'une couche externe poreuse et d'une couche interne compacte [165,166]. Les données expérimentales ont été analysées par le logiciel Ec-Lab.

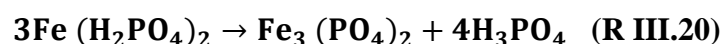
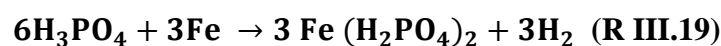


**Figure III. 20** Modèle de CEE d'interprétation des spectres d'impédance sur la surface du métal passif

Dans ce circuit  $R_s$  représente la résistivité de l'électrolyte,  $Q_1$  et  $R_1$  sont liées à la capacité et la résistance de la couche d'oxyde poreux externe. La  $Q_2$  ou la  $CPE_2$  est liée à la capacité de la couche d'oxyde interne et  $R_2$  est la résistance de transfert de charge se produisant au niveau de l'interface de la couche d'oxyde interne. L'utilisation d'un CPE est nécessaire pour prendre en compte le comportement de capacité non idéal des interfaces.

Les paramètres électriques obtenus en ajustant les données expérimentales présentées sur la **figure III.19** sont résumés dans le **tableau III.11**. Selon les paramètres électriques obtenus, la résistance de la couche d'oxyde interne ( $R_2$ ) est supérieure aux valeurs associées à la couche externe ( $R_1$ ), ce qui est compatible avec le modèle physique choisi. Ces résultats indiquent que la protection fournie par le film passif est principalement due à la couche passive interne, appelée couche barrière, composée principalement d'oxydes de chrome.

La résistance de la couche poreuse externe  $R_2$  dépend fortement de la présence de pores dans lesquels l'électrolyte peut pénétrer et formation des phosphates métalliques de type  $Fe_3(PO_4)_2$ ,  $Fe(H_2PO_4)_2$  par les réactions suivantes :



Le **tableau III.11** montre que  $R_1$  diminue à mesure que les particules abrasives sont ajoutées, ce qui suggère que les particules de SiC défavorisent la formation du film externe par l'effet mécanique. D'autre part, le paramètre  $R_2$  associé au film d'oxyde interne est fortement affecté par les particules.  $R_2$  diminue avec l'abrasif, ce qui suggère une perte des propriétés protectrices de la couche interne du film passif. Simultanément, les  $C_1$  et  $C_2$  augmentent avec l'abrasif provoquant ainsi une diminution de l'épaisseur de la couche du film, comme en témoigne les valeurs du **tableau III.11**. De plus, on peut observer que  $C_1 > C_2$ , ce qui suggère que la couche interne du film passif est plus épaisse que la couche externe. On note, l'épaisseur de la couche externe  $d_1$  est de valeur de 0,32 nm et l'épaisseur de la couche interne  $d_2$  est de 0,51 nm en présence des particules abrasives. Les valeurs estimées de  $d_T = d_1 + d_2$  montrent que les couches formées sur l'alliage 5923 avaient typiquement un épaisseur de l'ordre du nm et se situaient dans le type des films passifs formés sur des aciers inoxydables (1-3 nm)[145].

**Tableau III. 11 Paramètres électrochimiques ajustés pour la SIE de l'alliage 5923 à base de nickel dans l'acide phosphorique brute avec et sans abrasif**

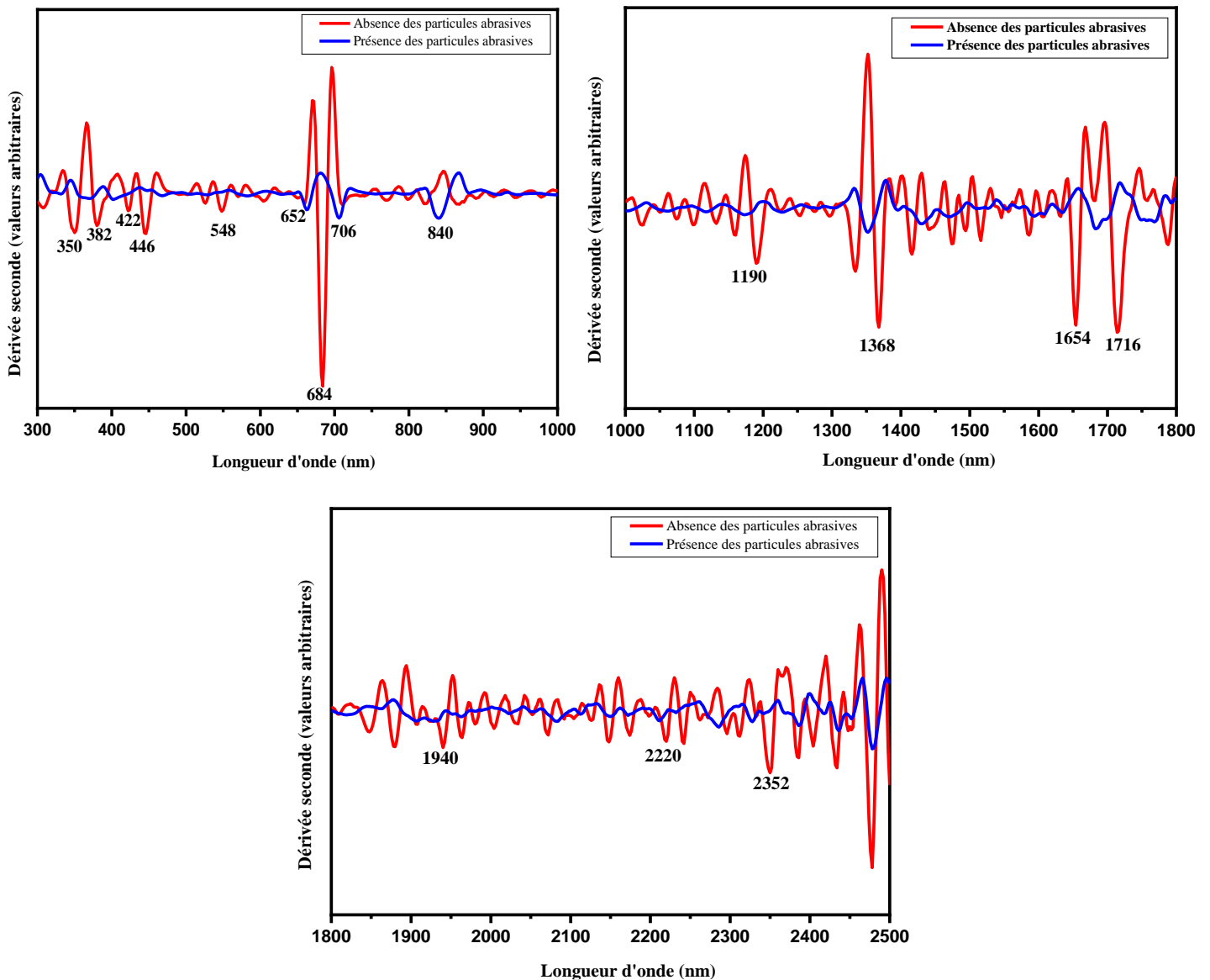
Paramètres	$R_s$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$R_1$ ( $\text{K}\Omega \text{ cm}^2$ )	$C_1$ ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	$d_1$ (nm)	$R_2$ ( $\text{K}\Omega \text{ cm}^2$ )	$C_2$ ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	$d_2$ (nm)	$d_T$ (nm)
40% $\text{H}_3\text{PO}_4$	4,87	1,733	31,1	0,44	217,18	13,02	1,06	1,50
40% $\text{H}_3\text{PO}_4$ + 24g/L SiC	9,22	1,356	53,8	0,32	65,35	27,19	0,51	0,83

### III.2.2.2. Spectroscopie UV-Vis-PIR

L'utilisation de la spectroscopie UV-Vis-PIR a pour but d'analyser la composition du film de passivité formé sur l'alliage à base de nickel afin de comprendre le processus de la corrosion et celui de la corrosion-abrasion.

Les films anodiques de Ni ont généralement une structure multicouche complexe. Ils se composent d'un NiO, NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la couche interne et une partie externe d'hydroxyde NiOOH dans les électrolytes acides [167–169].

La **figure III.21** illustre la dérivée seconde des spectres d'absorption de l'alliage 5923 à base de nickel en présence et en absence des particules abrasives dans l'acide phosphorique brute.



**Figure III. 21 Spectres de dérivée seconde de l’alliage 5923 à base de nickel en présence et en absence des particules abrasives dans l’acide phosphorique brute**

L’effet de présence des particules a été mesuré par le changement d’intensité ou d’amplitude des pics afin de montrer la dégradation ou la dissolution du film d’oxyde de l’alliage 5923 à base de nickel. Comme le dévoile la **figure III.21**, nous observons une diminution des amplitudes des pics (même parfois une disparition de certains pics) tout en ajoutant les particules de carbure de silicium dans la solution d’acide phosphorique brute. Cet effet révèle que la surface est sous l’attaque de dissolution ou d’une formation d’une couche moins stable. De plus, nous remarquons la non apparition de nouveaux pics, ceci reflète que la composition chimique du film passif reste la même dans les conditions de la corrosion-abrasion.

Cependant, dans la région UV-Vis, les bandes d’absorption situées à 382, 422, 706 et 652nm sont attribuées à NiO. Ainsi, l’identification de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et NiOOH sont placés,

respectivement, à 684 et 446nm [157,170]. Le complexe de  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  est observé dans les deux régions UV-Vis et PIR à 652, 1190 et 2220nm [171]. Par conséquent, la réaction entre le matériau et la solution d'acide phosphorique forme d'un pourcentage très bas du phosphate de fer situé à 840 et 1940nm [172].

Cette interprétation des spectres d'absorption d'UV-Vis-PIR implique la diminution de la résistance du film d'oxyde. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par la mesure de l'impédance électrochimique.

### III.2.2.3. Mesure de la capacitance (Mott-Schottky)

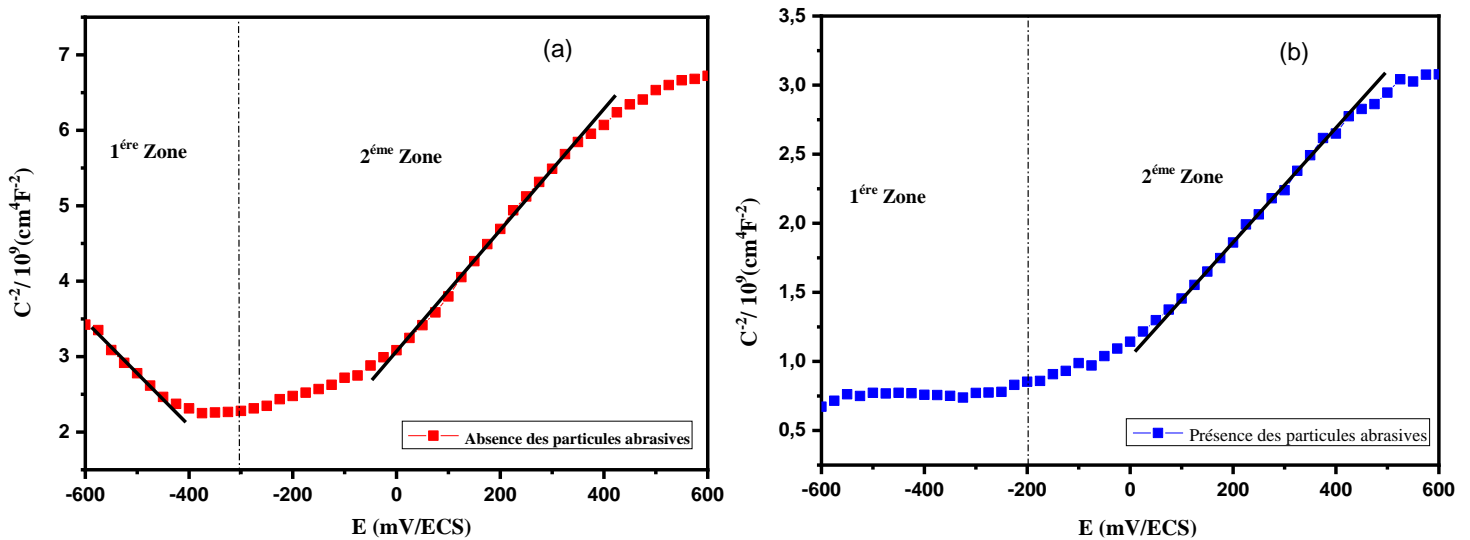
La capacité électrochimique de l'interface film passif / électrolyte a été mesurée en fonction du potentiel appliqué afin d'évaluer les propriétés semi-conductrices des films passifs formés sur l'alliage 5923 à base de nickel dans la solution de 40%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Les points de données sur le graphique  $1 / C_{SC}^2$  en fonction de E peuvent décrire le comportement semi-conducteur de la région d'appauvrissement.

Les **figures III.22 (a)** et **III.22 (b)** présentent les courbes de Mott-Schottky pour les films passifs formés dans la solution d'acide phosphorique contaminée, en absence et en présence des particules abrasives, au potentiel de formation de 600 mV / ECS. Tout d'abord, il est à noter que la capacité accroît visiblement, avec l'ajout de particules, ce qui correspond aux résultats des mesures SIE.

Le diagramme obtenu en absence des particules abrasives (**figure III.22 (a)**) montre deux relations linéaires entre  $C^{-2}$  et E. Dans la 1<sup>ère</sup> zone, la pente du diagramme de Mott-Schottky est négative, ce qui est peut être attribué à un comportement de type p, probablement en raison de la présence de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , FeO et NiO sur les films passifs [173]. Tandis que la 2<sup>ème</sup> zone révèle des pentes positives, indiquant le comportement semi-conducteur de type n des films passifs. D'autre part, le diagramme de Mott – Schottky obtenu en présence de particules abrasives (**figure III.22 (b)**), montre une zone dans laquelle une relation linéaire entre  $C^{-2}$  et E peut être observée.

Cependant, les films passifs des alliages à base de nickel sont considérés comme des semi-conducteurs fortement dopés avec une région interne essentiellement formée de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et une région externe principalement composée d'hydroxydes. Au-dessus du potentiel de bande plate, des lignes droites avec des pentes négatives peuvent être observées (**Figure III.22 (a)**), ce qui indique que le comportement de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en semi-conducteur de type p.

Il est similaire aux différents travaux pour les films passifs anodiques formés sur le fer, les aciers inoxydables et certains alliages [174,175]. Les courbes  $C^{-2}$  vs  $E$  montrent également qu'il y a un changement progressif du signe de la pente de la région linéaire aux potentiels élevés, passant de valeurs positives à négatives dans le cas d'absence de particules abrasives. Ce phénomène indique une modification des propriétés électroniques du film passif, de la semi-conductivité de type n à p, et est lié à une augmentation de la conductivité du film due à l'oxydation à l'état solide du Cr (III) [176,177].



**Figure III. 22 Diagrammes de Mott-Schottky du film passif formé sur l'alliage 5923 à 600mV /ECS dans 40%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  en absence (a) et en présence (b) des particules abrasives**

En revanche, dans la région de potentiel située au-dessus du potentiel de bande plate, la pente de la droite est positive, de sorte que la capacité mesurée correspond à un semi-conducteur de type n avec une caractéristique d'hydroxydes. Selon le PDM (Point Defect Model), le flux d'oxygène à travers le film passif est essentiel au processus de croissance du film. Dans ce concept, les défauts ponctuels dominants dans le film passif sont considérés comme des lacunes en oxygène et / ou des interstitiels de cations agissant en tant que donneurs d'électrons. Cependant, comme il est impossible de séparer la contribution des lacunes en oxygène et des interstitiels cationiques sur la valeur de diffusivité mesurée sur la base du PDM. Cette dernière est considérée comme une dépendance des effets de combinaison de ces deux défauts ponctuel [178].

Selon l'équation suivante, les valeurs de la densité du donneur  $N_D$  et de la densité de l'accepteur  $N_A$  peuvent être déterminées à partir de la pente des courbes expérimentales  $C^{-2}$  vs.  $E$  et les valeurs obtenues sont résumés dans le **tableau III.12**.

$$N_{D,A} = \pm \frac{2}{ek\epsilon\epsilon_0 S^2} \quad (\text{E.III.21})$$

Où  $m$  est la pente du diagramme de Mott-Schottky dans la région d'intérêt linéaire,  $e$  est la charge d'électrons,  $\epsilon$  la constante diélectrique relative du semi-conducteur et  $\epsilon_0$  la permittivité dans le vide.

**Tableau III. 12 Valeurs des densités des donneurs et des accepteurs avec l'ajout de particules calculées à partir des expériences de Mott-Schottky**

Paramètres	$N_A$ ( $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ )	$N_D$ ( $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ )
Absence des particules abrasives	1,42	1,09
Présence des particules abrasives	-	2,24

Les valeurs de  $N_A$  et de  $N_D$  pour l'alliage 5923 sont de l'ordre de  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , en accord avec celles rapportées pour divers aciers inoxydables austénitiques et à base de nickel [74,179]. La valeur de la densité du donneur augmente de facteur de 2 avec la présence des particules abrasives, ce qui signifie que le film passif sur l'alliage 59 a une densité électronique supérieure et une impédance inférieure, comme observé dans les mesures SIE. Toutes ces informations confirment que la capacité de protection des films passifs formés sur l'alliage 5923 diminue avec les particules abrasives. En conséquence, l'effet des particules abrasives en présence des ions agressifs,  $\text{Cl}^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  a une grande influence sur la stabilité des films passifs.

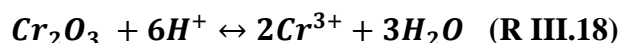
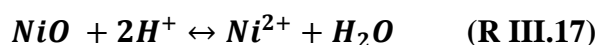
Des résultats similaires sur d'autres aciers inoxydables sont également rapportés [158,160]. Fattah-Alhosseini et col. [180] a conclu que le film passif sur l'alliage 22 (Ni-Cr) peut présenter un comportement à la fois de type n et de type p en milieu acide hydrochlorique, en raison de la structure de la double couche du film. En utilisant le modèle « PDM » les lacunes de cations sont des accepteurs d'électrons (semi-conducteur de type p), tandis que les lacunes d'oxygène et les interstitiels métalliques sont des donneurs d'électrons (semi-conducteur de type n). De plus, Xuan Chen et col. [149], ont étudié la passivité de l'acier inoxydable 254SMO dans une solution à différentes concentrations de chlorures à l'aide de l'analyse de Mott-Schottky. Sur la base de cette analyse, il a été montré que la densité de donneur calculée augmentait avec l'augmentation des concentrations de chlorures, ce qui signifie que les défauts dans le film passif formé à une concentration élevée en  $\text{Cl}^-$  sont supérieurs à ceux formés à faible concentration en  $\text{Cl}^-$ . Ainsi, plus le film passif présente des défauts, plus la résistance à la corrosion du substrat

de matériau est faible. On peut dire que dans le cas de la présence de particules abrasives, la structure de couche dans le film a été affectée sous l'effet des particules abrasives.

### III.2.3.Effet du temps d'immersion

#### III.2.3.1. Perte de masse

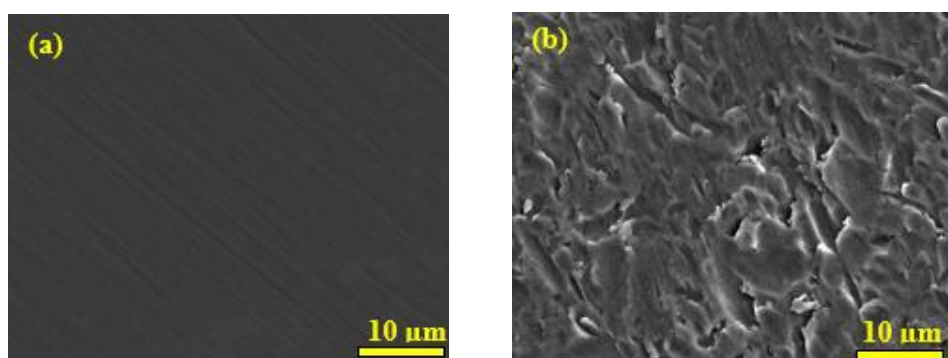
Des mesures gravimétriques ont été effectuées après 6 heures d'immersion en présence et en absence des particules abrasives dans une solution d'acide phosphorique brute. D'après le **tableau III.13**, l'influence de la présence des particules abrasives sur la perte de masse est significative. Cependant, un effet remarquable sur la vitesse de corrosion a été observé après 6 heures d'immersion dans le milieu agressif. L'exposition prolongée du matériau a entraîné une augmentation du taux de corrosion d'un facteur de 2,5 en présence des particules abrasives, ce qui conduit à la dissolution du film d'oxyde du matériau en présence des particules abrasives, selon les réactions suivantes [181]:



Ce comportement est confirmé par les observations de la morphologie de l'alliage 5923 par le microscope électronique à balayage (**figure III.23**).

**Tableau III. 13** Perte de masse et vitesse de corrosion de l'alliage 5923 à base de nickel dans 40% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> sans et avec particules abrasives

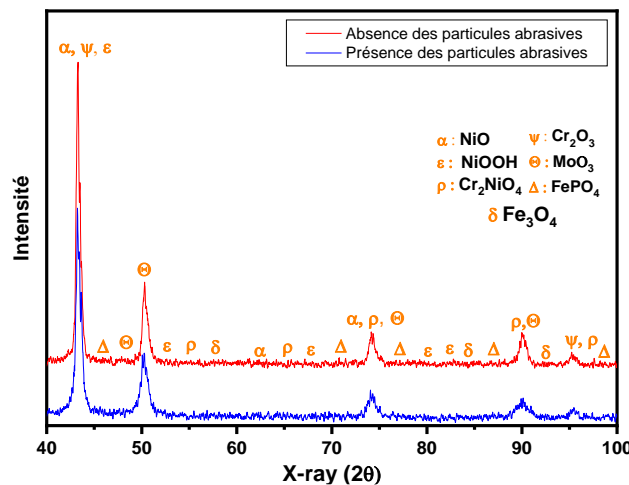
Paramètres	40% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	40% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 24g/L SiC
$\Delta m$ (mg/cm <sup>2</sup> )	0,2	0,5
w (mg/ cm <sup>2</sup> /jour)	0,8	2



**Figure III. 23** Micrographies de l'alliage 5923 après 6h d'immersion (b) avec et (a) sans les particules abrasives

### III.2.3.2 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique utilisée afin d'étudier l'évolution de la microstructure dans l'alliage 5923 à base de nickel lors de 6 heures d'immersion en présence et en absence des particules abrasives dans une solution d'acide phosphorique brute. Les diagrammes de diffraction des rayons X de l'alliage 5923 dans différentes conditions sont illustrés sur la **figure III.24**.

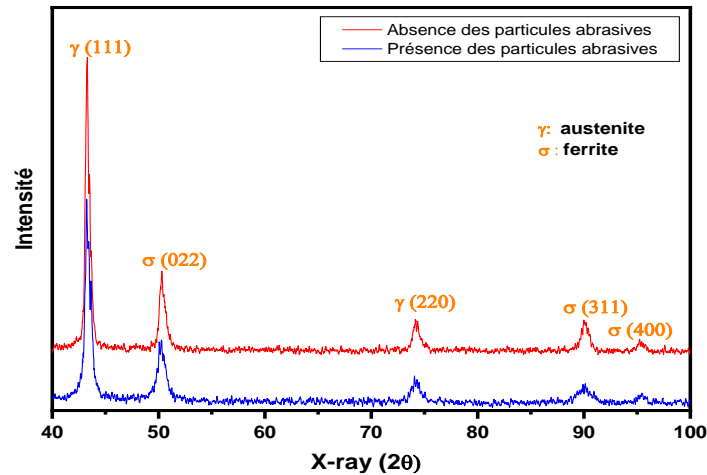


**Figure III. 24 Diagrammes de diffraction des rayons X de l'alliage 5923 en présence et en absence des particules abrasives dans une solution acide phosphorique brute**

Le film passif formée sur l'alliage à base de Ni est constitué, principalement, d'oxyde de chrome et une petite quantité d'oxyde de Fe ( $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ ) dans la partie externe du film [182]. La quantité relative des oxydes illustrés sur la **figure III.24** suggère que le film passif est un mélange des oxydes indépendants NiO,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . De plus, l'analyse par diffraction des rayons X des produits formés sur la surface des alliages après corrosion et corrosion-abrasion dans l'acide phosphorique brute a confirmé la présence de couche d'oxydes  $\text{Cr}_2\text{NiO}_4$ ,  $\text{MoO}_3$  ainsi que les hydroxydes de NiOOH.

Le diffractomètre Shimadzu 6100 avec rayonnement fourni par un tube en cuivre anticathode a été utilisé aussi pour effectuer l'identification de phase (**Figure III.25**).





**Figure III. 25** Les diagrammes de diffraction des rayons X représentant les phases austénites et ferrites de l’alliage 5923 en présence et en absence des particules abrasives

Les pics (111) et (220) ont été collectés pour la phase austénitique dont elle contient une grande quantité de nickel et moins de fer [183]. D’après la littérature, l’alliage à base de nickel favorise plus la phase austénitique. Ceci est confirmé par l’étude réalisé par Potgieter et col.[184]. Ces auteurs ont remarqué, d’après les micrographies, que l’augmentation de la teneur en nickel favorise la formation de phases austénite dans les aciers inoxydables duplex. Ainsi, la phase ferrite représente des pics (022), (311) et (400), et contient des quantités plus élevées de chrome et de molybdène que la phase austénitique [185].

En présence des particules abrasives, l’intensité des pics diminue, ce qui peut être attribué à la déformation et/ ou la diminution de la stabilité des phases austénites et ferrites. Par ailleurs, l’augmentation du taux de corrosion représente la dissolution de la zone enrichie en nickel et en chrome, entraînant une perte de masse plus importante.

### III.2.3.3. La spectrométrie de masse à plasma (ICP-MS)

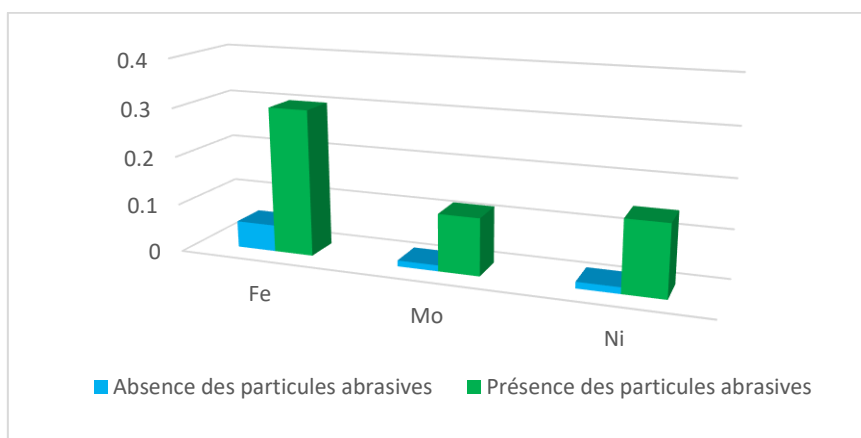
La spectrométrie de masse à plasma (ICP-MS), a été utilisée dans le but d’analyser les produits de corrosion dans la solution d’acide phosphorique brute en présence et en absence des particules abrasives. Cette méthode a pour objectif de déterminer la concentration massique des ions présents dans la solution lors des processus de corrosion et corrosion-abrasion.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le **tableau III.14** et représentés sur la **figure III.26**, montrent que la quantité dissoute de chaque élément d’alliage dans chaque condition en présence et en absence des particules. En corrosion-abrasion la quantité dissoute de chaque élément Fe, Mo et Ni d’alliage a fortement augmenté. Ces derniers (Ni, Fe et Mo) sont responsables à la passivation du matériau, dont leurs concentrations augmentent,

respectivement, d'un facteur de 5, 9 et 11 en présence des particules abrasives. Par contre la concentration massique du Cr est augmentée d'un facteur de 2 en cas de corrosion-abrasion, suggérant ainsi que l'abrasion agit préférentiellement sur la couche externe du film de passivité.

**Tableau III. 14 Les concentrations massiques des ions dissous du matériau en mg/L issus de la méthode ICP-MS**

Milieu	Concentrations des éléments en mg/L				$\Delta m$ (mg)
	Cr	Fe	Mo	Ni	
40% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	47,010	0,0552	0,0122	0,0133	47,0907
40% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 24g/L SiC	51,688	0,3016	0,1172	0,1460	52,2528



**Figure III. 26 Histogrammes de différentes concentrations massiques du Fe, Mo et Ni en présence et en absence des particules abrasives dans l'acide phosphorique brute**

D'après les résultats de l'étude de l'effet des particules abrasives sur le comportement électrochimique de l'alliage 5923 à base de nickel, dans une solution à 40% de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> avec 4% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et 0,42% KCl, on peut résumer que :

-Les courbes de polarisation potentiodynamique indiquent que la présence de particules de SiC conduit à un accroissement de la vitesse de corrosion de l'alliage 59 à base de nickel. Cela peut s'expliquer par la présence d'ions agressifs et des particules abrasives. Ce comportement a été confirmé par des observations au microscope électronique à balayage.

-Les résultats de la SIE ont montré que l'action de l'abrasion provoque une corrosion accélérée du processus conduisant à une diminution de la résistance de polarisation de la couche d'oxyde et une augmentation de la rugosité de la surface. Ce dernier suggère que les particules de SiC favorisent la formation d'un film défectueux et une perte des propriétés protectrices de

la couche interne du film passif. Les valeurs de capacité ont augmenté simultanément avec l'abrasif provoquant ainsi la diminution de l'épaisseur de la couche du film approuvé par le circuit électrique équivalent choisi.

-Les diagrammes de Mott-Schottky ont montré des comportements semi-conducteurs de type p et de type n en absence de particules abrasives alors que de type n en présence de particules abrasives. Les densités accepteurs / donneurs calculées de l'alliage 5923 dans l'acide phosphorique brute ont révélé une augmentation des densités des donneurs avec la présence de particules abrasives. Donc, on peut dire que le film passif formé sur l'acier inoxydable 5923 a une structure désordonnée et devient défectueux à l'ajout de particules abrasives.

-L'influence de la présence des particules abrasives après 6 heures d'immersion entraîne une augmentation du taux de corrosion d'un facteur de 2, ce qui entraîne la dissolution du film d'oxyde de l'alliage 59 à base de nickel.

-L'analyse par diffraction des rayons X a révélé la présence des oxydes de NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>, MoO<sub>3</sub> ainsi que les hydroxydes de NiOOH. De plus, les spectres de DRX ont dévoilé la présence des pics (111) et (220) pour la phase austénitique ainsi les pics (022), (311) et (400) pour la phase ferritique. En présence des particules abrasives, l'intensité de ces pics diminue, ce qui peut être attribué à la diminution de la stabilité des phases austénites et ferrites.

-Les résultats d'ICP montrent, en cas de la corrosion-abrasion, que la concentration des éléments Cr, Fe, Mo et Ni de l'alliage 5923 à base de nickel, augmente après 6 heures d'immersion dans l'acide phosphorique brute. Ces résultats suggèrent que la couche externe est plus affectée dans ces conditions.

### III.3. Conclusion

Les aciers inoxydables, généralement utilisés, sont passivables dans ce milieu, cependant sous l'effet des facteurs chimiques et mécaniques (abrasives) les couches passives sont altérées. Ainsi, ce constat a été montré dans ce chapitre, par l'étude de l'effet de ces particules sur la corrosion des alliages Nicrofer 3127 et 5923 à base de nickel dans l'acide phosphorique brute.

Les études électrochimiques ont montré que l'abrasion n'entraîne pas une modification des processus électrochimiques, mais une accélération de leurs cinétiques. L'action de l'abrasion sur le film de passivité des deux alliages se traduit par la diminution de la résistance de polarisation ainsi qu'une augmentation de la capacité. Ce qui peut engendrer une diminution de l'épaisseur de la couche d'oxyde. L'adjonction de l'abrasion à la corrosion provoque un amincissement du film de passivité et induit une certaine rugosité de la surface des matériaux ce qui accélère la dissolution des deux alliages Nicrofer 3127 et 5923 à base de nickel.

Les diagrammes de Mott-Schottky ont montré que l'ajout de particules abrasives change le comportement semi-conducteur du film passif au type n et augmente les densités des donneurs. Donc, on peut dire que le film passif formé sur ces alliages a une structure désordonnée et devient défectueux à l'ajout de particules abrasives.

L'influence de la présence des particules abrasives après 6 heures d'immersion entraîne une augmentation du taux de la dissolution du film d'oxyde des alliages. Les résultats d'ICP montrent, en cas de la corrosion-abrasion, que la concentration des éléments Fe, Mo et Ni, augmente après 6 heures d'immersion dans l'acide phosphorique brute. Ces résultats révèlent que la couche formée dans ces conditions est instable induisant à une perte de masse. Ce qui s'est traduit lors de l'analyse par diffraction des rayons X par une diminution de l'intensité des pics révélant la présence des oxydes tels que NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> et MoO<sub>3</sub>.

Ces résultats nous permettent de conclure que l'alliage Nicrofer 3127 montre une forte dissolution que l'alliage 5923 à base de nickel, en raison d'augmentation du facteur de la concentration massique des ions métalliques. Ainsi, les valeurs de la densité de donneurs sont plus élevées à celle obtenus par rapport à l'alliage 5923 à base de nickel.

## **Chapitre IV :**

**Influence de la température sur la corrosion-  
abrasion des deux nuances d'aciers inoxydables en  
milieu acide phosphorique brute**

Dans l'industrie de la production d'acide phosphorique, les aciers inoxydables sont présents dans toutes les unités de fabrication. Plusieurs types de ces alliages sont utilisés en fonction de l'environnement prévalant à chaque étape de fabrication [29]. Néanmoins, ces matériaux souffrent de graves problèmes de corrosion en raison de l'agressivité chimique du milieu acide, associée à d'autres contraintes thermiques et mécaniques [186–188].

Compte tenu de l'importance du facteur de température et des particules abrasives dans le milieu corrosif, il est essentiel de connaître leur influence sur la dégradation des matériaux. Ainsi, nous étions amenés à étudier l'effet de la température sur le comportement des alliages Nicrofer 3127 et 5923 à base de nickel en présence d'abrasifs, en utilisant diverses méthodes électrochimiques stationnaires et transitoires aux températures 25 ° C, 40 ° C, 60 ° C et 80 ° C. La surface est analysée par MEB-EDX, spectroscopie UV-Vis-PIR et diffraction des rayons X (DRX).

## IV.1. Effet de la température sur la corrosion-abrasion de l'alliage Nicrofer 3127

### IV.1.1. Courbes de polarisation

L'effet de la température de 25 ° C, 40 ° C, 60 ° C et 80 ° C sur le comportement de l'acier inoxydable Nicrofer 3127, dans l'acide phosphorique brute constituée de 4% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,42% de KCl en présence des particules abrasives, a été évalué en traçant les courbes de polarisation (Figure IV.1).

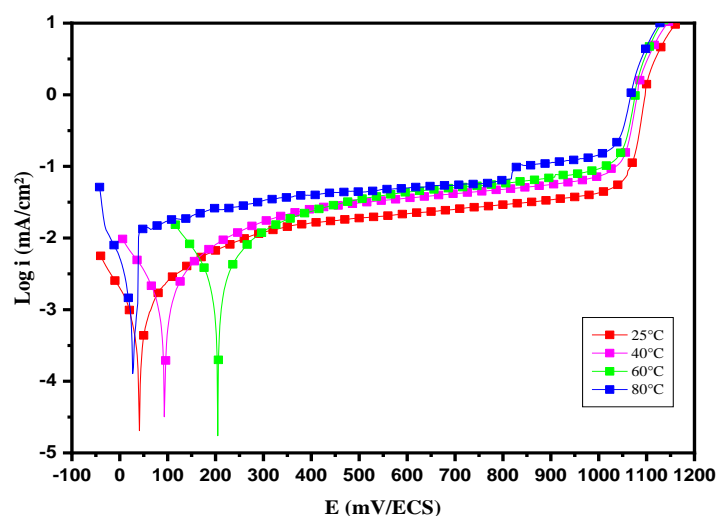


Figure IV. 1 Courbes potentiodynamiques de l'alliage Nicrofer 3127 dans une solution à 40% de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à différentes températures en cas de corrosion-abrasion

Les courbes potentiodynamiques (**Figure IV.1**) montrent que la température affecte la réaction anodique et favorise également la cinétique de la réaction de corrosion par l'augmentation des densités de courant anodique. En présence d'ions chlorures, les ions sulfates et ceux des particules abrasives dans la solution, l'acier inoxydable présente un comportement passif qui se traduit par des paliers de passivation qui reflètent la formation d'un film protecteur. Une restriction de ce palier est observée suite à l'anoblissement du potentiel de corrosion et ceci jusqu'à l'augmentation de la température à 60°C. Par ailleurs, à une température de 80°C, l'alliage Nicrofer 3127 représente un domaine de passivité plus large. Cela pourrait être dû à la présence d'une teneur de 6,6% de Mo [8,189], ce qui améliore la résistance à la corrosion par abrasion.

Les paramètres électrochimiques, à savoir le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ), la densité de courant de passivation ( $i_p$ ) et la résistance de polarisation ( $R_p$ ) extraits des courbes de polarisation sont regroupés dans le **tableau IV.1**.

**Tableau IV. 1 Les paramètres électrochimiques obtenus pour les différentes conditions étudiées**

Paramètres	Température	$E_{\text{corr}}$ (mV/ECS)	$R_p$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$i_p$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
40% $\text{H}_3\text{PO}_4$	25°C	47	20 930	25
+	40°C	97	12 971	42
24g/L	60°C	208	7 428	50
SiC	80°C	28	4 767	55

Selon le **tableau IV.1**, quand la température augmente à 60°C, le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) se déplace vers des valeurs plus anodiques. Ce déplacement est accompagné par un accroissement de la densité de courant. Cela peut être expliqué par le fait que la température favorise l'oxydation du matériau et donc sa passivation dans l'acide phosphorique brute en corrosion-abrasion. Ce phénomène est en accord avec les résultats rapportés par d'autres auteurs qui ont étudié l'effet de la température sur le comportement des aciers inoxydables dans des solutions différentes [67,188,190].

Les conditions hydrodynamiques et l'augmentation de la température, induisent à un accroissement de la densité de courant de passivité. Cela peut limiter la croissance des films passifs, dont la composante principale est 26,75% Cr. Selon plusieurs auteurs, les aciers inoxydables, en milieu acide, forment une couche d'oxyde composée de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , NiO et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

[191–193]. Dans notre cas, l'acide phosphorique favorise la formation du phosphate de fer sous forme de  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  et  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$  par dissolution du fer qui pourrait se précipiter avec du phosphate [194]. En revanche, la résistance de polarisation diminue significativement tout en augmentant la température. Cela peut être attribuée à l'adsorption des ions agressifs à la surface du matériau et à l'impact des particules abrasives sur le film passif qui empêchent le phénomène de passivité et accélèrent la dissolution anodique [195].

Les réactions électrochimiques qui en résultent sont somme suit [196]:

-Pour une réaction anodique:  $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$  (R IV.19)

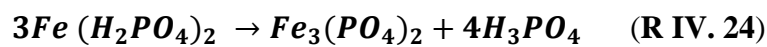
- Pour une réaction cathodique:  $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$  (R IV.20)

- Pour une réaction de reconstitution du film:  $2MO + H_2O \rightarrow M_2O_3 + 2H^+ + 2e^-$  (R IV.21)

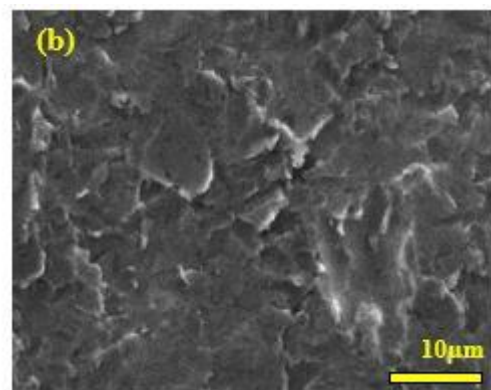
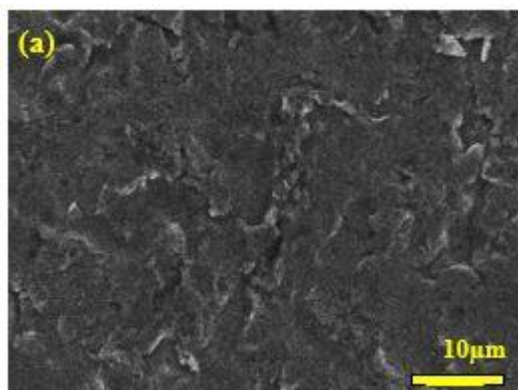
- Pour une réaction de dissolution du film:  $M_2O_3 + 6H^+ \rightarrow 2M^{3+} + 3H_2O$  (R IV.22)

Où M est l'atome de métal,  $M_2O_3$  est l'oxyde passif et  $M^{3+}$  est le cation métallique en solution.

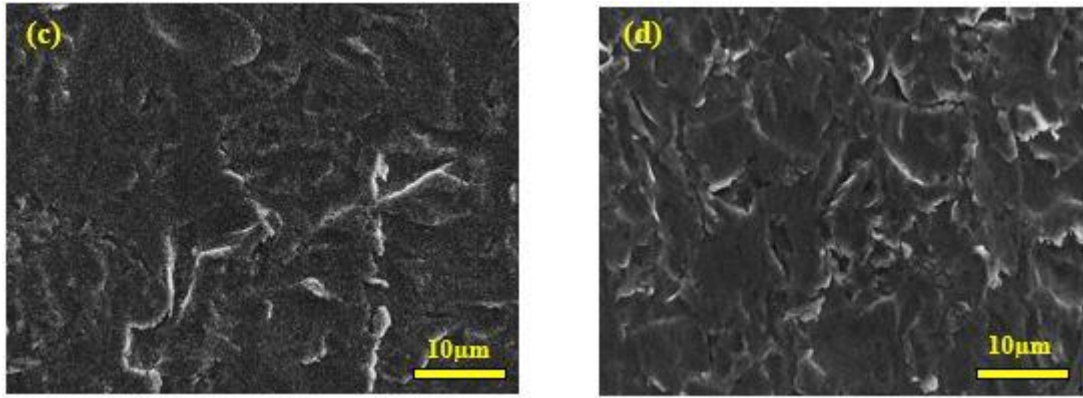
-Les réactions de formation des phosphates métalliques :



Après la mesure potentiodynamique, la surface a été analysée au microscope électronique à balayage.



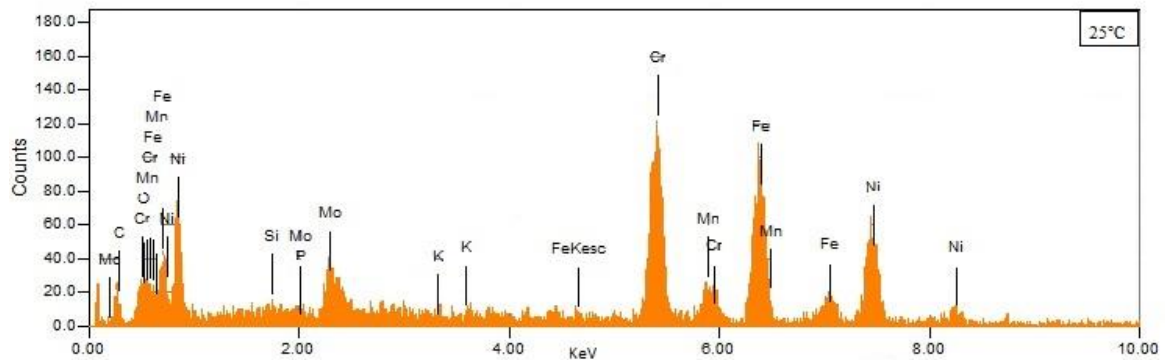


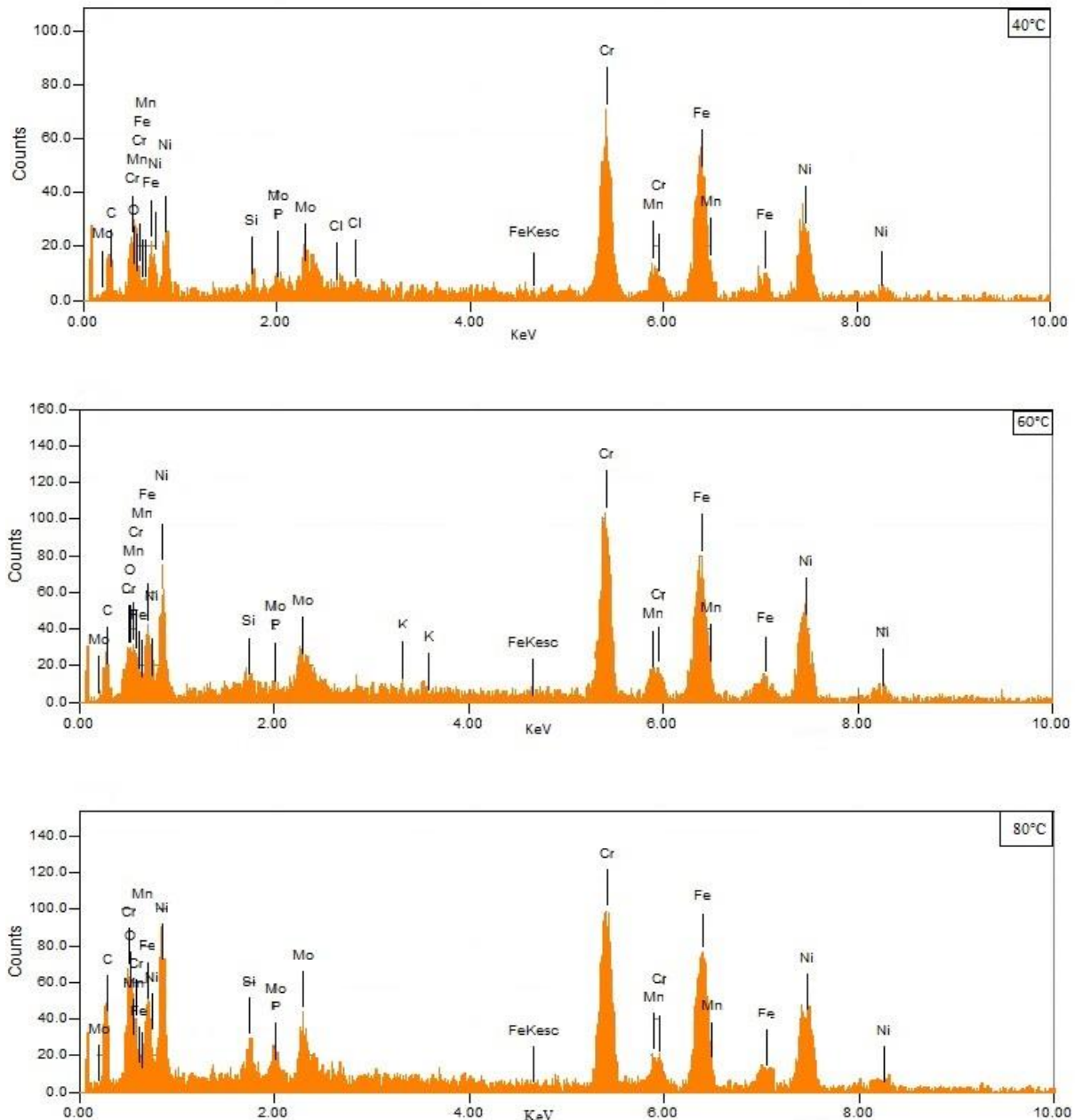


**Figure IV. 2 Morphologie pour l'alliage Nicrofer 3127 après polarisation anodique dans l'acide phosphorique brute (a) 25°C; (b) 40°C; (c) 60°C; (d) 80°C**

La **figure IV.2** montre la morphologie au microscope électronique à balayage de l'alliage Nicrofer 3127 après polarisation anodique dans l'acide phosphorique brute à différentes températures en présence de particules abrasives. Au fur et à mesure que la température augmente, la surface devient de plus en plus hétérogène et endommagée. Cet effet suggère que dans les conditions de corrosion-abrasion sévères et à des températures plus élevées, il se produit une destruction ou une discontinuité de la couche passive.

La composition de la surface, à différentes températures dans une solution d'acide phosphorique brute, a été déterminée par la technique de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) (**Figure IV.3**). Les concentrations massiques des différents éléments chimiques trouvés à la surface du matériau sont regroupées dans le **tableau IV.2**.





**Figure IV. 3 Spectres EDX du matériau Nicrofer 3127 dans l'acide phosphorique brute à différentes températures de 25 ° C, 40 ° C, 60 ° C et 80 ° C après mesures de polarisation**

Les résultats EDX révèlent que l'augmentation de la température entraîne une diminution de la teneur en chrome, en nickel et en fer. En conséquence, un décroissement de la résistance de la couche passive et un accroissement du taux de corrosion. À 80 ° C, la teneur en molybdène augmente, ce qui peut entraîner la formation du composé insoluble MoO<sub>3</sub> à l'interface du film d'oxyde [189,197]. A cette même température, le phosphore atteint un pourcentage massique de 2 et l'oxygène lui aussi atteint un pourcentage massique de 7,57, ce qui indique la formation d'une couche poreuse.

Tableau III. 15 Teneur en masse des compositions de l'alliage Nicrofer 3127 immergées dans l'acide phosphorique brute à différentes températures obtenues par le spectre EDX

Composition (% mass)	Température	O	Si	P	Cr	Fe	Ni	Mo	Cl	K	C	Mn
40 % H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	25°C	0,76	0,44	0,11	25,22	31,60	25,69	6,17	-	0,24	6,97	2,97
	40°C	4,51	0,68	1,04	23,96	30	24,24	4,35	0,51	-	9,21	1,5
+ 24g/L SiC	60°C	1,34	0,84	0,56	26,88	28,10	25,65	4,87	-	0,19	9,57	2
	80°C	7,57	1,26	2	20,81	23,16	20,97	7,74	-	-	15,7	1,2

#### IV.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Afin de mieux comprendre l'effet de la température sur la stabilité des films passifs formés à la surface de l'alliage Nicrofer 3127 dans l'acide phosphorique brute, les tests SIE ont été menés à différentes températures. Les diagrammes de Nyquist (a) et de Bode (b) sont représentés graphiquement sur la **figure IV.4**.

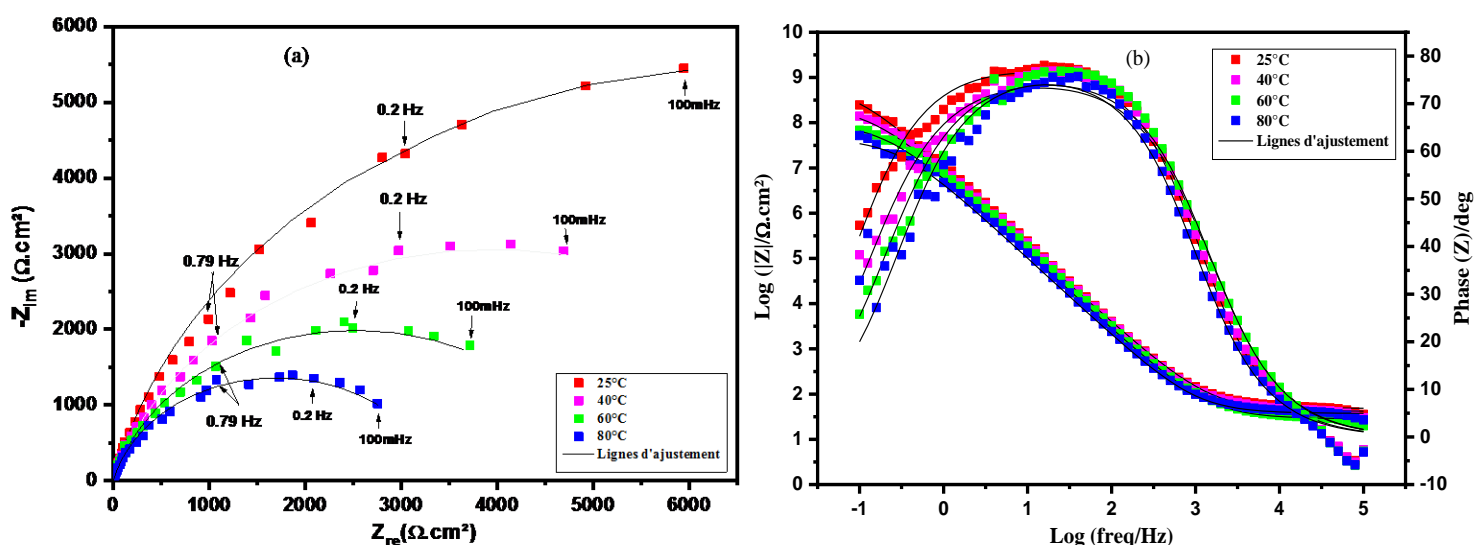
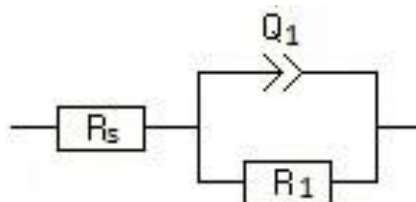


Figure IV. 4 Courbes de Nyquist (a) et de Bode (b) de l'alliage Nicrofer 3127 dans l'acide phosphorique brute à différentes températures, en présence de particules après 1h OCP

Dans les tracés de Nyquist (**figure IV.4 (a)**), la présence des boucles capacitives est liée au transfert de charge dû à la dissolution du métal. Les diagrammes de Nyquist représentent un demi-cercle indéfini indiquant un comportement capacitif [56]. Lorsque la température augmente, le diamètre du demi-cercle diminue, ce qui indique une diminution de la résistance à la corrosion.

Les courbes de Bode (**figure IV.4 (b)**), dévoilent une diminution des valeurs du module d'impédance à basse fréquence. Ce résultat prouve que la stabilité du film passif se détériore dans les conditions hydrodynamiques à différentes températures. À toutes les températures, les courbes de Bode ont un angle de phase correspondant à une seule constante de temps. Les valeurs de module, dans tous les tests, sont toutes proches à  $90^\circ$ , ce qui indique une réponse caractéristique du comportement capacitif [196].

Les résultats d'impédance électrochimique pour l'alliage Nicrofer 3127, à différentes températures, sont simulés et ajustés au circuit équivalent ( $R_s + Q_1 / R_1$ ) illustré sur la **figure IV.5**. Les paramètres théoriques ont été calculés à l'aide du logiciel EC-Lab et sont résumés dans le **tableau IV.2**.



**Figure IV. 5 Circuit équivalent de l'acier inoxydable dans les conditions hydrodynamiques à différentes températures**

La signification physique de ce modèle a été décrite dans la littérature et citée par plusieurs auteurs dans des milieux acides [27,139,198]. Dans ce circuit,  $R_s$  représente la résistance de l'électrolyte,  $Q_1$  et  $R_1$  représentent, respectivement, la capacité de la double couche et la résistance de transfert de charge. Le symbole  $Q$  indique le comportement capacitif imparfait du système utilisé pour les surfaces non homogènes [73].

**Tableau IV. 3 Paramètres électriques de l'acier inoxydable dans les conditions hydrodynamiques à différentes températures**

Paramètres	T°C	$R_s$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$Q_1$ ( $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{(a-1)}$ )	$\alpha_1$	$R_1$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$C_1$ ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )
40% $\text{H}_3\text{PO}_4$ + 24g/L SiC	25°C	3,47	127	0,869	13 456	137
	40°C	3,21	146	0,839	7 902	150
	60°C	2,65	162	0,849	5 049	156
	80°C	3,05	178	0,859	3 397	164

Selon les paramètres électriques regroupés dans le **tableau IV.3**, la résistance de transfert de charge décroît ( $R_1$ ) de  $13\,456 \Omega \cdot \text{cm}^2$  à  $3\,647 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , entraînant, respectivement, une augmentation de la capacité de  $62 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$  à  $153 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$  à  $25^\circ \text{C}$  et  $80^\circ \text{C}$ .

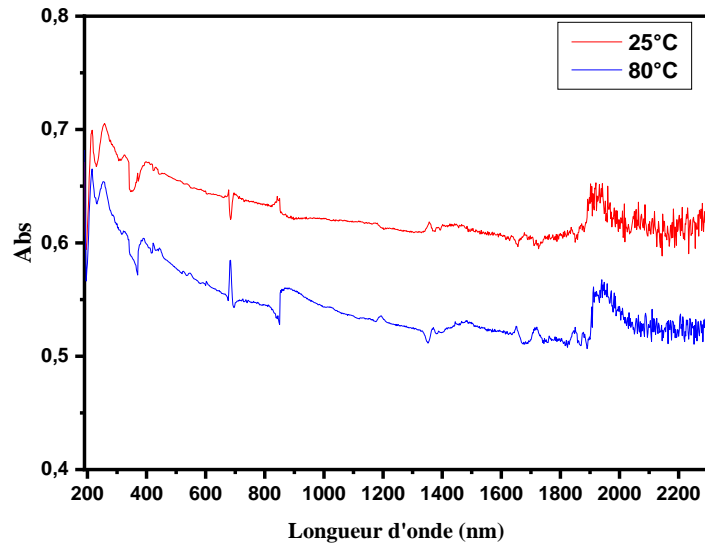
Cet effet suggère que la température affecte négativement la stabilité du film d'oxyde formé sur la surface du matériau Nicrofer 3127, dans les conditions de corrosion-abrasion. Sur la base de plusieurs études [8,193,199], le film passif d'acier austénitique est formé des oxydes de chrome, de nickel et de fer. Par ailleurs, les ions agressifs  $\text{Cl}^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  diminuent la nature protectrice du film passif lorsque celui-ci est impliqué dans le mécanisme d'abrasion. Ce fait peut être attribué à la faible stabilité des hydroxydes de Fe dans les conditions hydrodynamiques [192]. Comme suggéré par BenSalah et col. [27], qui ont étudié la passivité de l'acier inoxydable Sanicro28 dans l'acide phosphorique pollué à différentes températures. Ils ont montré que l'accroissement de la température entraînait la formation d'un film moins protecteur. Escrivà-Cerdà et col.[200] ont suggéré que le film passif d'alliage 31 dans l'acide phosphorique était compact et protecteur, et que sa stabilité diminuait à mesure que la température augmentait. Les résultats des tests SIE concordent avec les résultats de la mesure de la polarisation et les observations présentées sur la **figure IV.2**.

La résistance à la corrosion de l'acier inoxydable a été corrélée avec les propriétés de son film passif. Dans cette partie, la diminution de la résistance de transfert de charge révèle que la protection du film passif se dégrade avec l'augmentation de la température dans les conditions corrosion abrasion. Ce qui indique que la température augmente la cinétique des réactions qui mise en jeu à l'interface solution-alliage. Plusieurs facteurs peuvent influencer la capacité de protection du film passif, notamment la composition, l'épaisseur et la structure du matériau. Comme cela a été analysé par plusieurs auteurs [201,202], l'influence de la température élevée sur la composition du film passif est principalement caractérisée par l'enrichissement en Cr. Cependant, la protection du film diminue à mesure que la température augmente, ce qui suggère qu'il y a une augmentation de la solubilité des espèces Cr ainsi un changement de phase dans la couche passive.

Dans ce sens, nous avons utilisé des techniques d'analyse de surface afin d'étudier l'influence de la température sur les oxydes formés et les phases de l'alliage 31%Ni-27%Cr dans l'acide phosphorique brute en corrosion-abrasion.

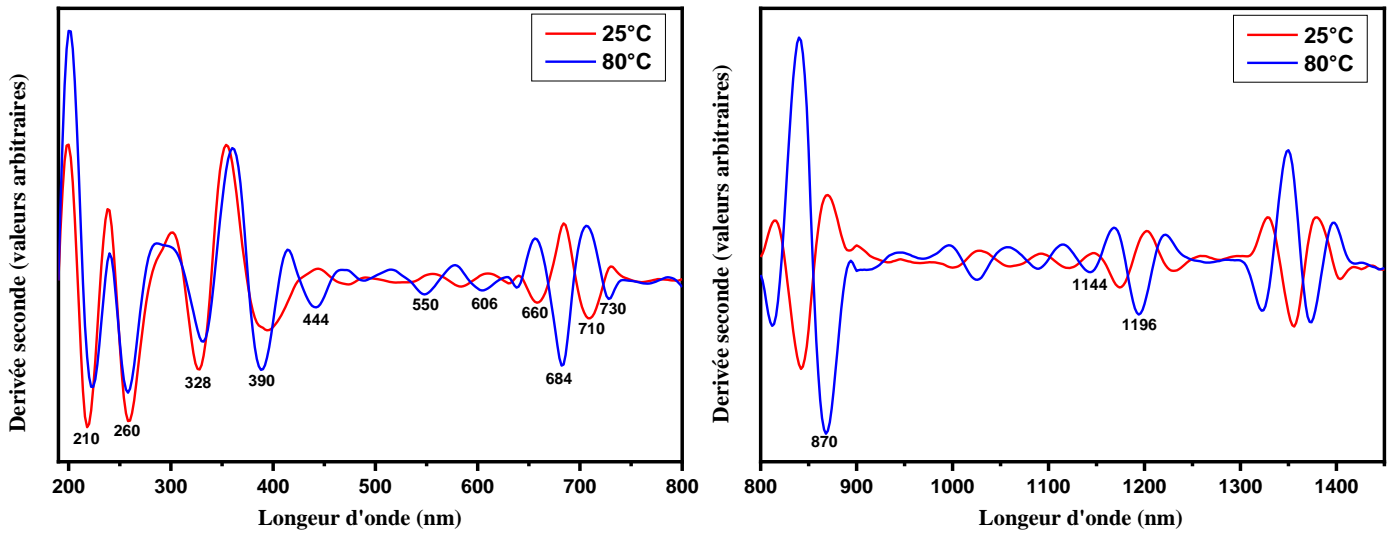
### **IV.1.3. Spectroscopie UV-Vis-PIR**

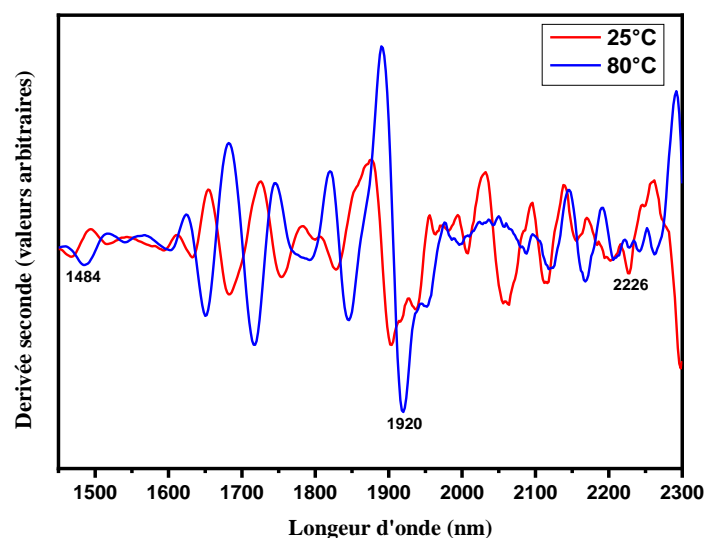
L'analyse par spectroscopie UV-Vis-PIR a pour objectif d'étudier l'effet de la température maximale 80 ° C et de la température de 25 ° C sur le comportement des oxydes formés sur l'alliage Nicrofer 3127 dans un milieu acide phosphorique brute. La figure suivante montre le spectre d'absorption de l'alliage étudié après 1heure d'immersion au potentiel de corrosion.



**Figure IV. 6 Spectres d'absorption UV-Vis-PIR de l'alliage Nicrofer 3127 dans un milieu hydrodynamique à une température de 25 ° C et 80 ° C**

Les spectres d'absorption sont similaires à différentes températures en milieu hydrodynamique. Afin de promouvoir les bandes associées aux couches d'oxyde formées à l'interface de l'alliage Nicrofer 3127, la dérivée seconde de la courbe d'absorbance a été utilisée [203] (Figure IV.7).





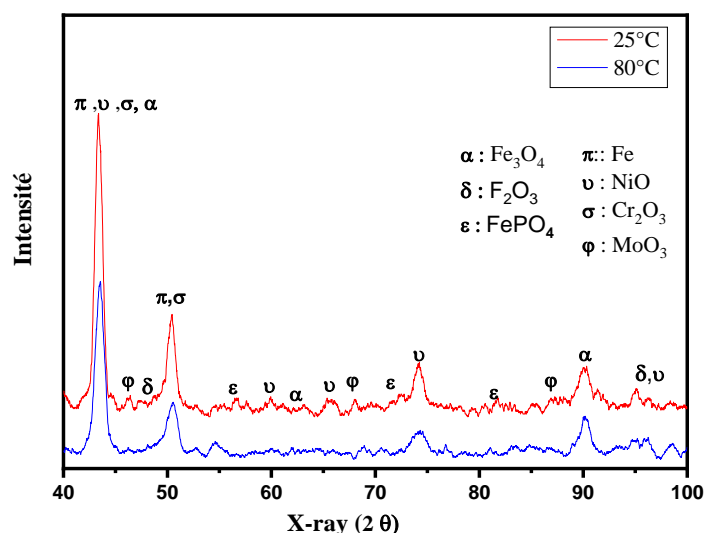
**Figure IV. 7 Spectres d'absorption de la dérivée seconde de l'alliage Nicrofer 3127 dans la solution de 40% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à une température de 25 ° C et 80 ° C**

Les principaux oxydes formés, à la surface des alliages austénitiques, sont les oxydes de chrome, de fer et de nickel. Après avoir balayé les spectres, on peut voir que les bandes 444 nm, 606 nm et 730 nm peuvent être associées aux oxydes de chrome (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [204]. Et Les pics de 390 nm, 444 nm, 660 nm et 710 nm peuvent être attribués aux oxydes de nickel (NiO) [204]. Sous l'effet de 2% de HF en milieu acide phosphorique pollué, Kerroum et col. [120], ont révélé que l'oxyde de nickel n'est pas détecté dans le film superficiel, mais dans la solution sous laquelle il se trouve sous une forme complexe à des pics de 656 nm et 720 nm. En outre, le phosphate de fer est le composé principal formé dans la solution d'acide phosphorique [188]. Dans la **figure IV.7**, il y a quatre pics de 260 nm, 870 nm, 1484 nm et 1920 nm, qui augmentent à une température de 80 ° C. À 210 nm, 260 nm, 684 nm et 870 nm, il se forme, respectivement, différents types de composés de fer, de lépidocrocite, de maghémite et de feroxyhyte [205].

Ces bandes d'oxyde augmentent à 80 ° C, ce qui indique que la température favorise la formation de la couche d'oxyde, qui reste tout de même instable, comme l'indique la mesure de la spectroscopie d'impédance électrochimique. Ainsi, l'augmentation de la température, dans les conditions hydrodynamiques, empêche la formation du film protecteur, par la croissance des zones de corrosion conduisant à l'accroissement des produits de corrosion [206].

#### **IV.1.4. Diffraction des rayons X**

Une analyse par diffraction des rayons X a été réalisée afin d'étudier l'effet de la température sur les phases cristallines de l'alliage 31%Ni-27%Cr comme indiqué sur la **figure IV.8**.



**Figure IV. 8** Diffractogrammes des couches d'oxyde formées à la surface du matériau Nicrofer 3127 à une température différente dans des conditions hydrodynamiques

Nous savons que l'acier inoxydable austénitique est de forme cubique à face centré [207,208]. Les diffractogrammes ont révélé que les oxydes formés à l'interface de l'alliage Nicrofer 3127 sont composés de NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> comme indiqué sur le spectre UV-Vis-PIR (Figure IV.7).

Sous l'effet de la température de 80 ° C, l'intensité des films d'oxydes a diminué dans les conditions hydrodynamiques. Cet effet peut être expliqué par le fait que la température défavorise la formation du film passif, comme indiqué dans la mesure de polarisation et la spectroscopie d'impédance.

La corrosion-abrasion de l'alliage Nicrofer 3127 en milieu acide phosphorique brute à différentes températures, a été évaluée par plusieurs techniques électrochimiques et d'analyse de surfaces. La conclusion de chaque technique utilisée est citée dans les points suivants:

- La mesure potentiodynamique révèle que la température favorise la cinétique de la réaction de corrosion par l'augmentation des densités de courant anodique. En outre, l'accroissement de la densité de courant de la passivité peut être attribué à l'accélération de la dissolution anodique. Les résultats EDX révèlent que quand la température augmente, les teneurs en chrome, nickel et en fer diminuent, d'où la surface devient de plus en plus hétérogène et endommagée (MEB).
- L'analyse par la SIE dévoile un décroissement de la résistance de transfert de charge avec l'augmentation de la température, engendrant un accroissement de la capacité. Cet effet suggère que la température affecte négativement la stabilité du film d'oxyde formé sur la surface du matériau Nicrofer 3127 dans les conditions hydrodynamiques.

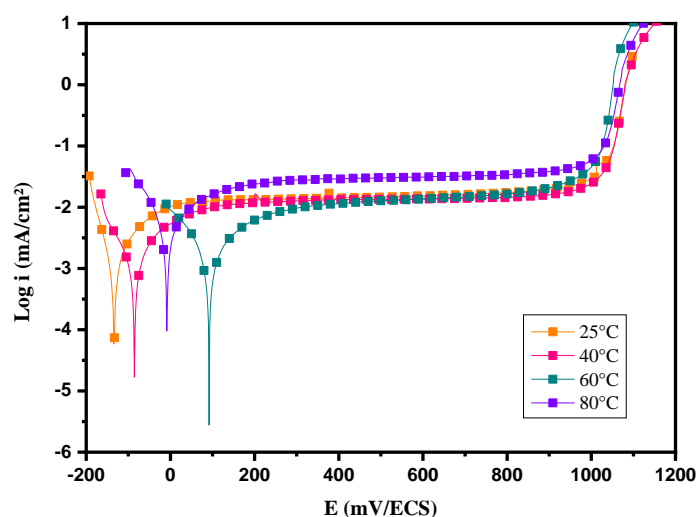


- Les résultats de la spectroscopie UV-Vis-PIR montrent la présence de différents oxydes de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ , lépidocrocite, maghémite et feroxyhyte, formés sur la surface du matériau. Ces bandes d'oxyde diminuent à  $80^\circ\text{C}$ , ce qui indique que l'élévation de la température dans les conditions hydrodynamiques empêche la formation du film protecteur, par la croissance des zones de corrosion ce qui conduit à la formation des couches poreuses.
- Les diffractogrammes de l'alliage Nicrofer 3127 indiquent la présence des bandes de  $\text{NiO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{MoO}_3$ . l'intensité de ces dernières diminue sous l'effet de la température de  $80^\circ\text{C}$  dans les conditions de corrosion abrasion. Cet effet peut être expliqué par le fait que la température défavorise la formation de ces composés.

## IV.2. Effet de la température sur la corrosion-abrasion de l'alliage 5923 à base de nickel

### IV.2.1. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation potentiodynamique de l'alliage 5923 à base de nickel après 60 min d'immersion dans une solution d'acide phosphorique brute en présence des particules abrasives à différentes températures de  $25^\circ\text{C}$ ,  $40^\circ\text{C}$ ,  $60^\circ\text{C}$  et  $80^\circ\text{C}$  sont illustrées sur la **figure IV.9**.



**Figure IV. 9** Courbes potentiodynamiques de l'alliage 5923 à base de nickel dans une solution d'acide phosphorique brute à différentes températures en présence des particules abrasives

La **figure IV.9** montre l'effet de la température sur la résistance à la corrosion de l'alliage 5923 à base de nickel dans 40% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> en présence des particules abrasives. On remarque que l'augmentation de la température de 25°C à 60°C, entraîne un déplacement du potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) vers des valeurs plus anodiques. Ce comportement peut être s'expliquer par l'amélioration de la résistance à la corrosion-abrasion jusqu'à température 60°C. De plus, à 80°C on observe une évolution des courbes de polarisation engendrant un accroissement des densités de courant de passivité ( $i_p$ ). Cet effet révèle qu'en présence des particules abrasives, la température favorise la dissolution du film passif à base d'oxyde de nickel, de chrome et de molybdène. Les paramètres électrochimiques des courbes de polarisation potentiodynamique sont répertoriés dans le **tableau IV.4**.

**Tableau IV.4 Paramètres électrochimiques issus des courbes de polarisation**

Paramètres	Température	$E_{\text{corr}}$ (mV/ECS)	$R_p$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$i_p$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
40% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 24g/L SiC	25°C	-129,5	16 773	14,6
	40°C	-82,4	19 793	13,5
	60°C	95,4	26 784	12,7
	80°C	-4,5	8 056	30,4

D'après les résultats du **tableau IV.4**, l'augmentation de la résistance s'accompagne à l'accroissement des températures de 25°C jusqu'à 60°C dans la solution acide phosphorique brute en présence des particules abrasives. Ce comportement peut être expliqué par la stabilité de l'oxyde de Ni (II) qui forme la couche d'oxyde protectrice en inhibant la dissolution anodique de l'alliage 5923 à base de nickel jusqu'à 60°C.

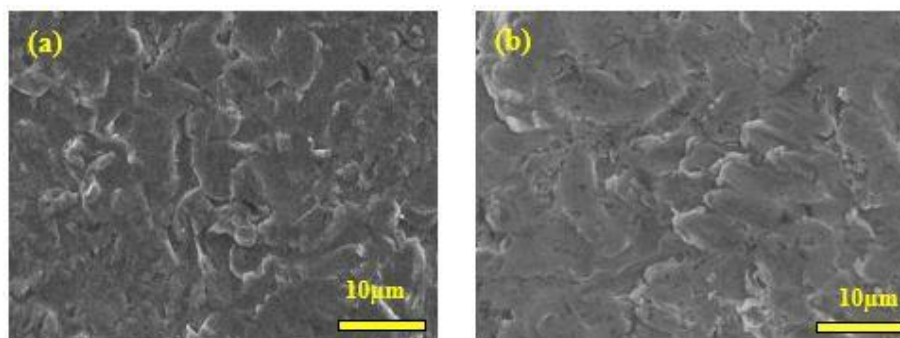
Quant à la température 80°C, cette résistance diminue d'un facteur de 3. On note aussi, l'augmentation des valeurs de la densité de courant de passivité ( $i_p$ ) de 14,64  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  à 30,44  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , respectivement, à des températures passent de 25°C à 80°C. Ceci entraîne une augmentation de la vitesse de la réaction anodique en diminuant ainsi la vitesse de croissance de la couche d'oxyde formée sur l'alliage 5923 à base de nickel.

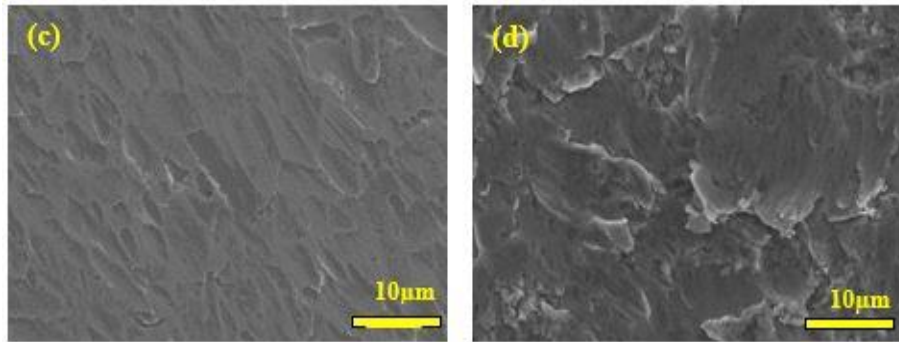
Comme précédemment observé pour l'alliage 5923, les études basées sur les résultats de techniques sensibles à la surface telles que XPS et AES, montrent que la structure du film d'oxyde sur Ni à des températures élevées a été analysée, à savoir l'oxyde de nickel (II) (NiO), qui peut également être hydroxylé [209,210].

La présence d'une couche d'oxyde interne riche en Cr (couche barrière) joue un rôle important dans le maintien de la passivité de l'alliage, tandis que le molybdène agit afin de stabiliser le film passif après une dégradation localisé [211]. Le mécanisme exact par lequel Mo améliore la résistance à la corrosion des alliages de Ni est moins bien compris, et une variété de mécanismes possibles ont été suggérés. Il a été postulé que le Mo sur la surface de l'alliage se situe préférentiellement au niveau des défauts locaux, qui autrement agiraient comme des sites de dissolution, et ralentiraient la dissolution anodique en raison de sa force de liaison métal-métal plus élevée [49,212]. Une autre hypothèse est que  $\text{MoO}_4^{2-}$  se forme à l'état solide dans les régions extérieures du film. Cette couche de  $\text{MoO}_4^{2-}$  est sélective pour les cations et résiste à l'incorporation d'anions tels que  $\text{Cl}^-$  et  $\text{OH}^-$ , permettant la croissance d'une couche barrière interne d'oxyde de Cr. Le film bipolaire résultant stabilise la phase oxyde [49].

Comme mentionné ci-dessus, on peut résumer que l'augmentation de la température à  $80^\circ\text{C}$  ne peut améliorer la résistance à la corrosion des films d'oxyde formé ainsi leurs stabilités à long terme dans l'acide phosphorique brute en corrosion-abrasion. L'optimisation de la composition et de la structure de l'alliage 5923 à base de nickel ne peut valoriser la résistance à la corrosion de celui-ci qu'à l'augmentation de la température jusqu'à  $60^\circ\text{C}$ . En raison du pourcentage plus élevée du molybdène, présentes dans la composition du matériau, le composé ionique  $\text{MoO}_4^{2-}$  s'adsorbe sur le dessus de la surface du matériau, agissant comme une barrière contre l'attaque électrochimique. Cependant, la dissolution anodique ralentie par la croissance de la couche barrière de l'alliage 5923 à base de nickel à T  $60^\circ\text{C}$ . Compte tenu de l'élévation de la température à  $80^\circ\text{C}$ , la formation de molybdate peut être instable et à tendance à se précipiter sous forme d'oxyde  $\text{MoO}_3$ . Ce dernier, devient moins protecteur en présence des particules abrasives induisant la diminution de la résistance du matériau.

Après chaque essai, les surfaces des échantillons d'alliage 5923 à base de nickel ont été examinées par la microscopie électronique à balayage.

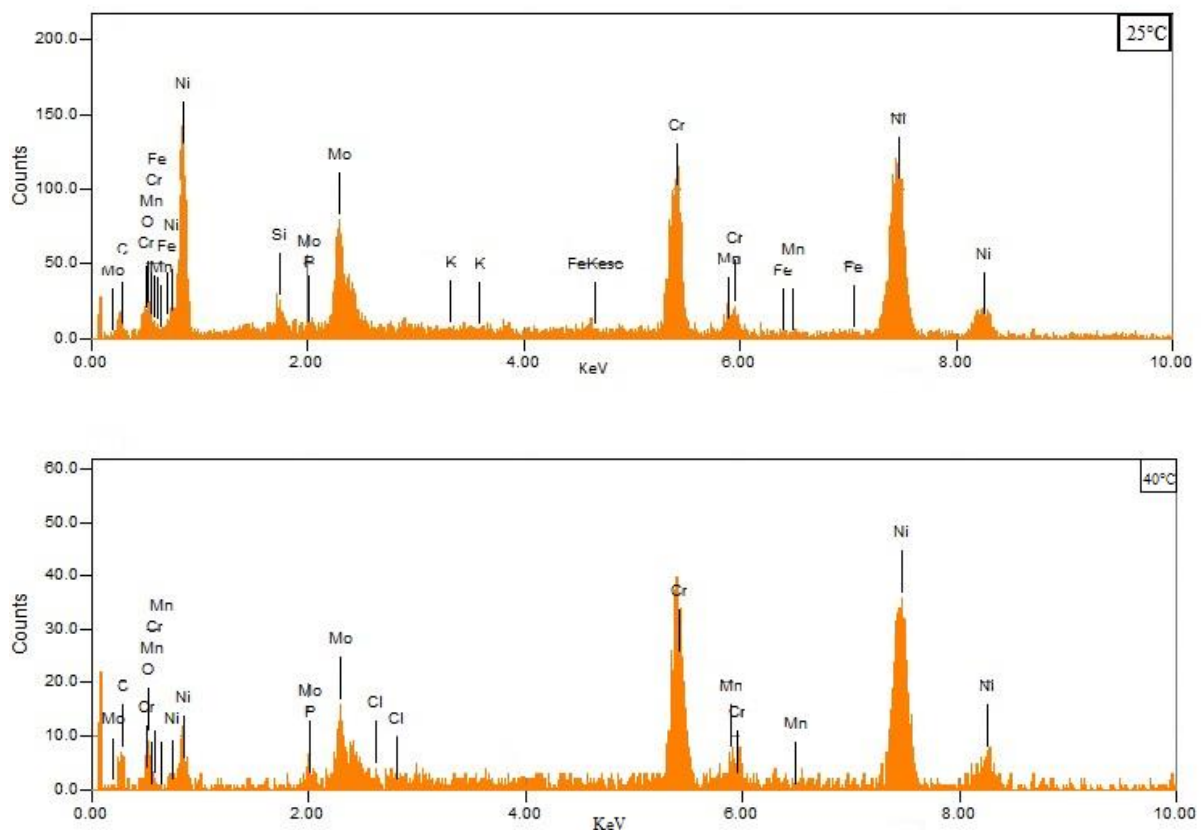




**Figure IV. 10** Micrographies de l'alliage 5923 après polarisation anodique à différentes températures 25°C (a), 40°C (b), 60°C (c) et 80°C (d) dans l'acide phosphorique brute en présence des particules abrasives

A une température de 25°C, les images révèlent que la surface de l'alliage 5923 à base de nickel est plus hétérogène que celle à 40°C et 60°C. Par contre, le film passif développé sur l'alliage 5923 semble homogène à une température 60°C, ce qui peut être dû à sa résistance dans ces conditions agressifs. Comme nous remarquons, à une température de 80°C, de grosses paillettes, en raison de l'attaque des particules abrasives face à la surface du matériau. Ceci confirme les résultats obtenus par la mesure potentiodynamique.

Les principales compositions quantitatives ont été analysées par l'énergie à dispersion par rayons X (EDX). Les résultats de ces analyses sont illustrés sur les **figures IV.11**.



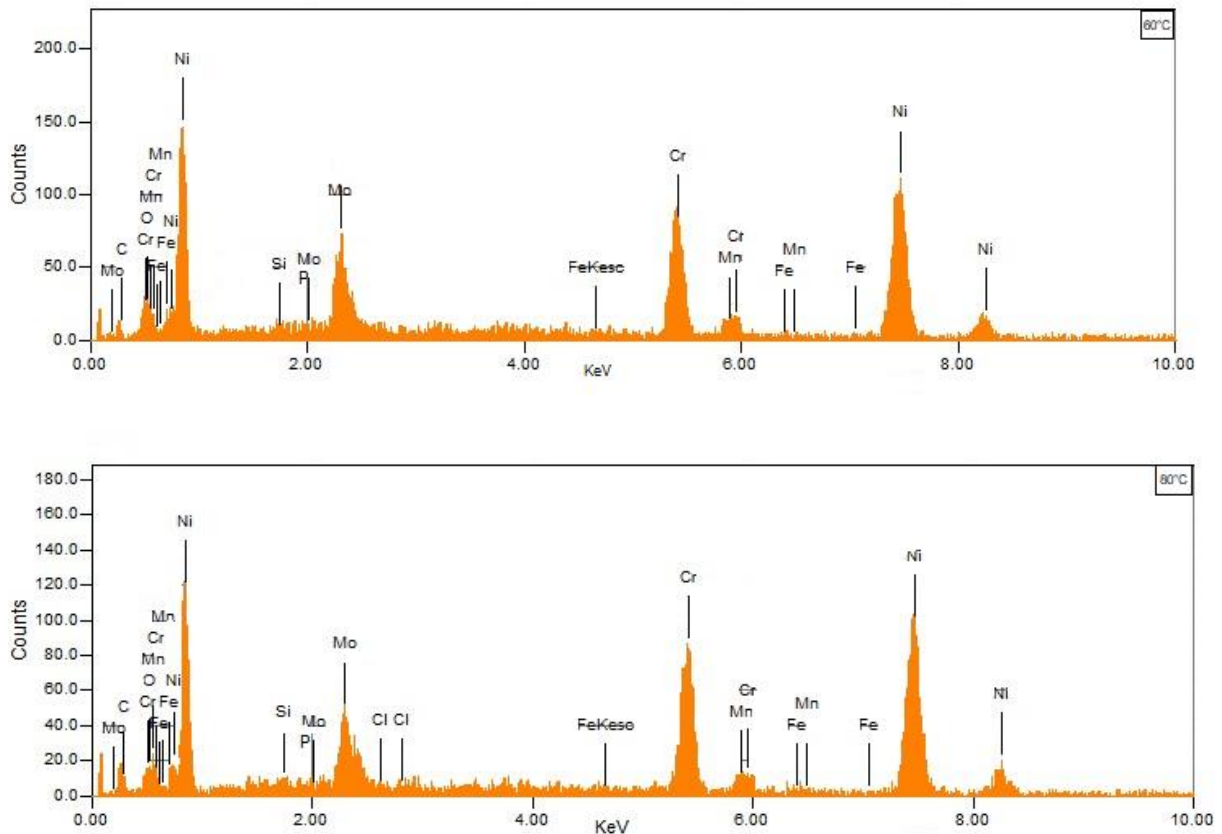


Figure IV. 11 Spectres d'EDX de l'alliage 5923 à différentes températures dans l'acide phosphorique brute

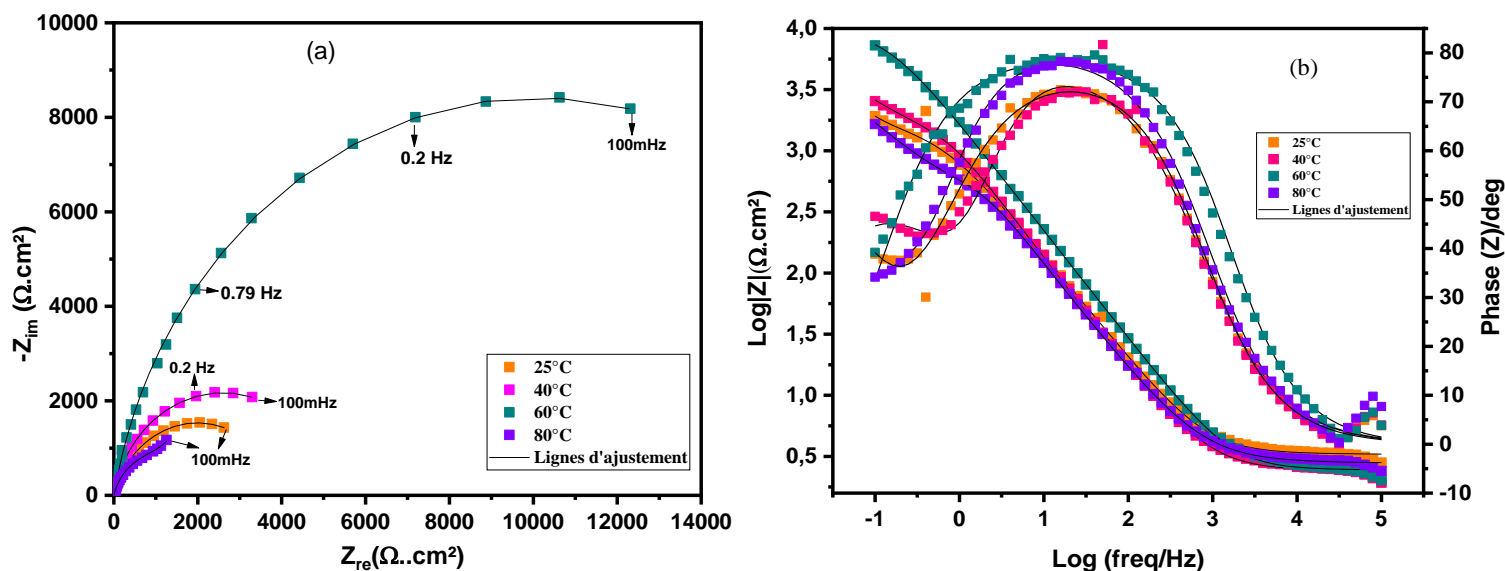
Tableau IV. 5 Les teneurs des éléments de l'alliage 5923 à différentes températures dans l'acide phosphorique brute en présence des particules abrasives

Composition (% mass)	Temperature	O	Si	P	Cr	Fe	Ni	Mo	Cl	K	C	Mn
40%	25°C	1,95	1,43	0,59	22,00	0,23	52,93	13,24	-	1,53	4,52	1,58
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	40°C	2,34	-	1,38	22,68	-	53,65	13,83	0,15	-	5,00	0,97
+	60°C	2,31	0,30	0,23	23,51	0,74	56,32	14,61	-	-	1,25	0,73
24g/L SiC	80°C	1,07	0,73	2,31	21,68	0,41	55,90	10,49	0,13	-	6,13	1,15

D'après les spectres EDX et les résultats regroupés dans le **tableau IV.5**, nous observons que les teneurs en Cr, Ni et Mo du film s'accroît quand la température passe de 25°C à 60°C. L'effet bénéfique de l'alliage 5923 dans ces conditions peut être attribué à la stabilité des oxydes de chrome, nickel et molybdène déposé sur la surface oxydée [213]. Tandis qu'à une température de 80°C, ces teneurs diminuent. Ce comportement peut être suggérer par une discontinuité significative de la couche barrière avec la température.

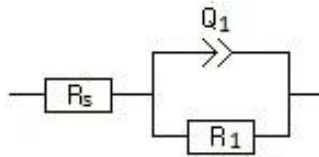
## IV.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

L'effet de la température sur le comportement de l'alliage 5923 dans une solution d'acide phosphorique brute en présence des particules abrasives est présenté sur la **figure IV.12** sous forme des diagrammes de Nyquist (a) et Bode (b).



**Figure IV. 12 Diagrammes de Nyquist (a) et Bode (b) de l'alliage 5923 dans l'acide phosphorique brute en présence des particules abrasives**

A différentes températures, les données d'impédance de Bode affichent une seule phase et le maximum d'angle de phase est inférieur à  $90^\circ$ , d'où le comportement capacitif [196]. Il ressort également des diagrammes de Bode, une diminution des valeurs du module d'impédance à basse fréquence. Cela prouve que la stabilité du film passif se détériore dans des conditions hydrodynamiques à une température de  $80^\circ\text{C}$ . D'autre part, les tracés de Nyquist sont tous des arcs de demi-cercles. Le comportement d'impédance de tels systèmes peut être interprété comme une déviation de la double couche du comportement capacitif idéal pour de nombreuses raisons telles que la rugosité de surface, les inhomogénéités locales dans le matériau diélectrique, la porosité, les effets de transport de masse et les effets de relaxation [214]. La diminution du diamètre de la courbe à  $80^\circ\text{C}$  indique la présence d'un film barrière passif défectueux et aucune couche continue ne peut être présentée. Pour tenir compte de ce comportement, un modèle a été proposé dans lequel un élément à phase constante est utilisé à la place d'une capacité de double couche pure ( $C_{dc}$ ), comme le montre le circuit électrique équivalent pour le système film passif / électrolyte qui est représenté sur la **figure IV.13**.



**Figure IV. 13** Circuit électrique équivalent de l'alliage 5923 à différentes températures dans une solution d'acide phosphorique brute en présence des particules abrasives

Ce circuit se compose d'une combinaison parallèle d'une capacité ( $Q_1$ ) et d'une résistance ( $R_1$ ) de film passif avec une résistance, en série, supplémentaire correspondant à la résistance de solution ( $R_s$ ). Les paramètres électrochimiques ont été calculés à l'aide du logiciel EC-Lab et sont regroupés dans le **tableau IV.6**.

**Tableau IV. 6** Paramètres électrochimiques issus des courbes d'impédance à différentes températures de l'alliage 5923 à base de nickel

Paramètres	T°C	$R_s$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$Q_1$ ( $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{(a-1)}$ )	$\alpha_1$	$R_1$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$C_1$ ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )
40% $\text{H}_3\text{PO}_4$ + 24g/L of SiC	25°C	3,80	113	0,836	3 980	96,60
	40°C	4,89	93	0,887	5 189	84,76
	60°C	5,56	58	0,884	20 201	59,22
	80°C	3,48	104	0,874	1 260	77,59

Les résultats du **tableau IV.6** dévoilent que quand la température augmente de 20°C à 60°C, la dissolution de l'alliage 5923 est ralentit par l'accroissement de sa résistance dans les solutions d'acide phosphorique brute en présence des particules abrasives. L'amélioration limitée de la résistance à la corrosion après cette augmentation de température sur les alliages à base de nickel peut ainsi être interprétée en termes de formation d'une couche de nickel et de chrome très mince et discontinue. La formation d'une telle couche peut probablement être attribuée à une réaction de dissolution plus lente du Ni lorsqu'il est allié avec Mo [215]. Dans les conditions d'acide phosphorique et d'un alliage à base de nickel, les oxydes peuvent formés sont  $\text{MoO}_3$  en raison du teneur élevée en Mo et également formation de NiO et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  qui pourrait induire une résistance plus élevée. De plus, le phosphate pourrait également renforcer la stabilité du film passif. Le phosphore a été observé incorporé à l'intérieur du film passif d'après les résultats EDX et pourrait précipiter sous forme de phosphate de fer.

A des températures plus élevées (80°C), la résistance diminue à 1260  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  et la capacité de l'alliage 5923 augmente. Ce comportement peut indiquer soit que l'épaisseur du film diminue, soit que la porosité du film augmente dans la solution d'acide phosphorique brute à haute température [216,217]. Zhang et col. [166] ont affirmé qu'une augmentation lente du courant passif avec un accroissement de la température pouvait être attribuée à une augmentation de la solubilité du Cr. Leurs résultats montrent que cela ne fournit qu'une explication partielle qui ne prend pas en compte l'augmentation simultanée de la solubilité de Mo et la capacité du NiO / Ni (OH)<sub>2</sub> plus épais à maintenir la passivité.

Selon PDM [218], il y a deux réactions responsables à la croissance et à la dissolution du film passif:

- Croissance du film:  $2MO + H_2O \rightarrow M_2O_3 + 2H^+ + 2e^-$  (R IV.25)
- Dissolution du film:  $M_2O_3 + 6H^+ \rightarrow 2M^{3+} + 3H_2O$  (R IV.26)

Où M est l'atome de métal,  $M_2O_3$  est l'oxyde passif et  $M^{3+}$  est le cation métallique en solution.

Ces deux réactions peuvent être stimulées simultanément en augmentant la température. Si la première est dominée, le film passif sera épaissi en augmentant la température, ou vice versa. De 25°C à 60°C, le processus de croissance joue un rôle majeur, tandis que le processus de dissolution domine lorsque la température augmente à 80°C.

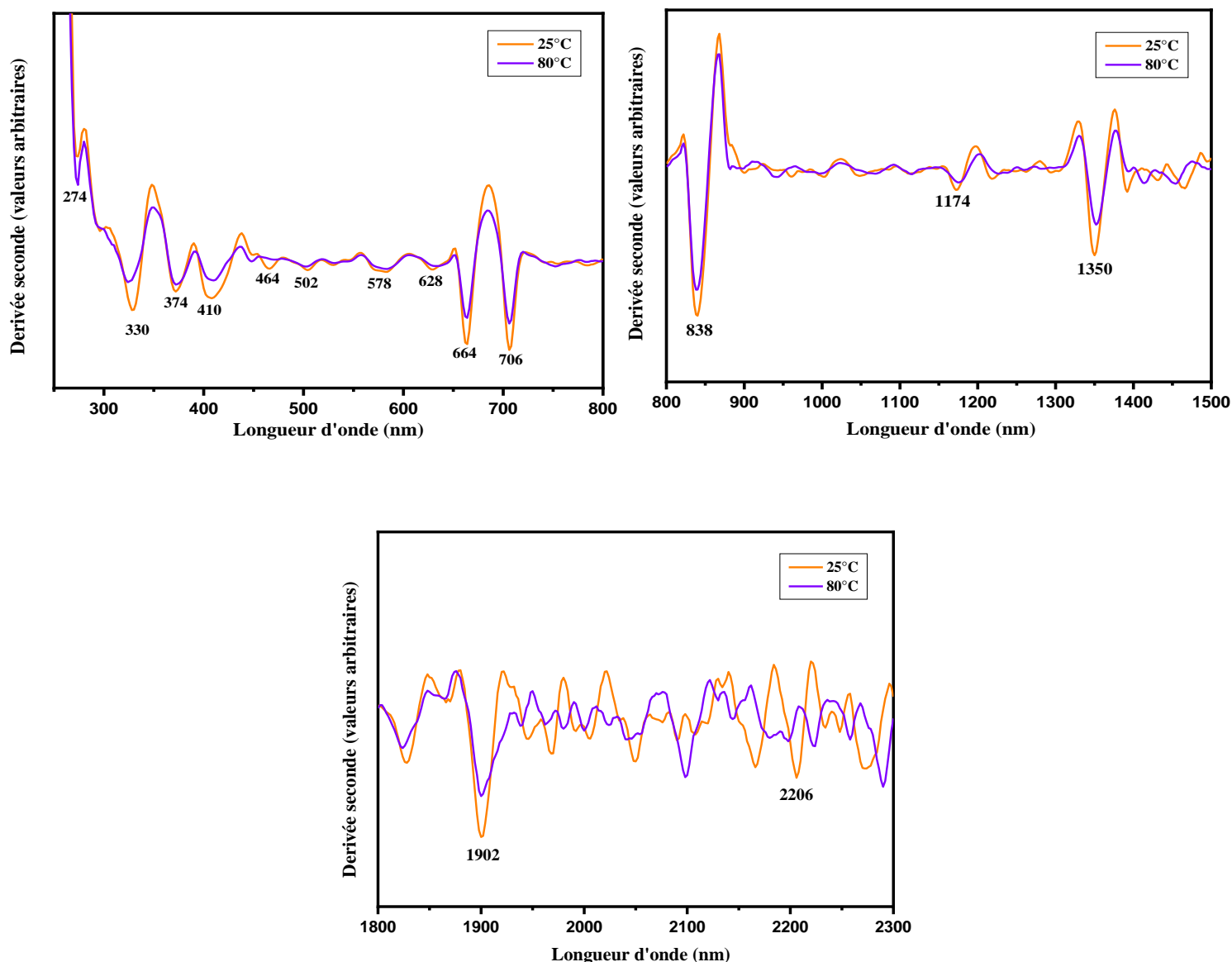
Selon l'analyse ci-dessus, la température critique est de 60°C, au-dessus de laquelle la capacité de barrière du film passif est dégradée de manière significative. Ces résultats peuvent attribuer à trois mécanismes possibles: (i) une augmentation de la solubilité des espèces Cr, Ni et Mo, (ii) un changement de phase dans la couche passive, et (iii) un changement dans la cinétique de dissolution où une nouvelle voie est cinétiquement favorisée.

Des résultats similaires ont été rapportés par certains chercheurs. BenSalah et col. [27] ont étudié le comportement de passivation de Sanicro 28 dans du H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> industriel et ont suggéré que 60°C était une température critique où la compétition entre la croissance et la dissolution du film se produit. Gray et col. [219] ont constaté que la vitesse de corrosion de l'alliage 22 était indépendante de la température inférieure à 50°C, puis augmentait approximativement linéairement entre 50°C et 90°C dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et HCl.

### IV.2.3. Spectroscopie UV-Vis-PIR

L'examen des oxydes formés sur la surface de l'alliage 5923 à base de nickel par l'effet de la température a été effectuée par la spectroscopie UV-Vis-PIR. Les spectres de la dérivée seconde en fonction de la longueur d'onde sont illustrés sur la **figure IV.15**.





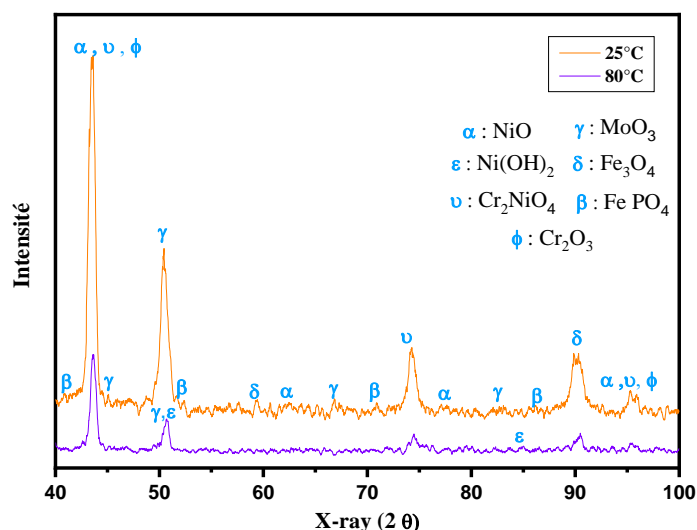
**Figure IV. 14 Spectres de la dérivée seconde pour l'alliage 5923 à base de nickel dans une solution d'acide phosphorique brute en présence des particules abrasives à différentes températures**

L'étude du comportement expérimental des oxydes formés sur la surface du matériau montre que sous l'effet de la température, les bandes d'absorption de chaque oxyde reste les mêmes dans l'acide phosphorique brute en présence des particules abrasives. La première bande, observée à 274 nm, est attribuée aux phosphates de fer. Ce composé est observé ainsi pour des bandes 838 nm, 870 nm, 1350 nm et 1902 nm. Les bandes d'absorption à 410 nm, 502 nm, 664 nm et 706 nm correspondent aux oxydes de chrome Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Lorsque la température augmente, l'intensité de ces bandes diminue, ce qui peut être expliqué par la discontinuité de la formation de la couche d'oxyde sur la surface du matériau. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par les études électrochimiques.

Les bandes situées, dans la région UV-Vis, à 330 nm, 374 nm, 464 nm, 628 nm et 870 nm reflètent la présence de l'oxyde de nickel NiO. Par contre, la bande située à 464 nm est attribuée à l'hydroxyde de nickel  $\beta$ -NiOOH. Et cela, en raison du pourcentage très élevée du nickel. L'intensité des pics d'oxyde de nickel reste stable à une température de 80°C. Selon Bojinov et col. [220], l'équilibre thermodynamique favorise le nickel (II) hydroxyde ( $\beta$ -Ni [OH] 2) <200 ° C, tandis que NiO est l'espèce thermodynamiquement stable à des températures plus élevées. Nous remarquons aussi la présence des bandes vers 664 nm, 1174 nm et 2206 nm liées à la formation du composé NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [171].

#### IV.2.4. Diffraction des rayons X

La nature des produits corrodés en surface sur les alliages a été analysée par la diffractométrie aux rayons X. La **figure IV.16** représente les diffractogrammes de l'alliage 5923 à base de nickel à différentes températures 25°C et à 80°C dans une solution d'acide phosphorique brute en présence des particules abrasives.



**Figure IV. 15** Diffractogrammes de l'alliage 5923 à 25°C et 80°C dans l'acide phosphorique brute dans les conditions hydrodynamiques

Les résultats des mesures de la diffraction des rayons X (**figure IV.16**) montrent la présence des oxydes de chrome Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de nickel NiO, de molybdène MoO<sub>3</sub>, de maghmetite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, nickel dioxo dichromate Cr<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> ainsi que du phosphate de fer FePO<sub>4</sub>. A une température de 80°C, les hydroxydes de nickel Ni (OH)<sub>2</sub> se forment à la surface du matériau.

Lorsque la température atteint 80°C, les intensités des produits de corrosion décroît, ce qui peut être due à la diminution du processus de croissance du film. Ce qui peut éventuellement conduire à une altération de ses propriétés protectrices et à un épaissement du film [166]. Ce comportement est en accord avec les résultats obtenus par la spectroscopie UV-Vis-PIR.

Cette partie de notre travail étudie l'influence de la température (25°C–80°C) et des conditions hydrodynamiques sur la corrosion de l'alliage 5923 à base de nickel dans la solution d'acide phosphorique brute en utilisant des techniques électrochimiques et d'analyse de surface.

- Les courbes potentiodynamiques montrent que la résistance à la corrosion de l'alliage 5923 augmente à températures de 25°C-60°C, qui peut être expliqué par la stabilité de l'oxyde de Ni (II) formé sur la couche d'oxyde protectrice en inhibant la dissolution anodique de l'alliage 5923 à base de nickel jusqu'à 60°C. Par contre à 80°C, cette résistance diminue d'un facteur de 3 et la densité de courant de passivité augmente. Ceci entraîne une augmentation de la vitesse de la réaction anodique en diminuant ainsi la vitesse de croissance de la couche d'oxyde.
- Les micrographies ainsi que les résultats obtenus par EDX, montrent que le film passif développé sur l'alliage 5923 semble homogène à une température 60°C. Mais, à une température de 80°C, nous remarquons de grosses paillettes, en raison de l'attaque des particules abrasives face à la surface du matériau.
- A partir des résultats de la spectroscopie d'impédance électrochimique, la température critique de l'alliage 5923 est de 60°C d'où le processus de croissance joue un rôle majeur, tandis que le processus de dissolution domine lorsque la température augmente à 80°C. Ce comportement s'explique par trois mécanismes: une augmentation de la solubilité des espèces Cr, Ni et Mo, un changement de phase dans la couche passive, et un changement dans la cinétique de dissolution où une nouvelle voie est cinétiquement favorisée.
- Les spectres de UV-Vis-PIR dévoilent que l'augmentation de la température à 80°C, engendrent une diminution de l'intensité des bandes des oxydes formés ainsi que des phosphates de fer. Cet effet confirme la dégradation du film passif dans l'acide phosphorique brute. Ce qui est confirmé par les études électrochimiques.
- Les résultats de l'analyse par diffraction de rayon X indiquent la présence des oxydes de chrome Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de nickel NiO, de molybdène MoO<sub>3</sub> et maghmetite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, de Cr<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> et du phosphate de fer FePO<sub>4</sub>. A une température 80°C, les hydroxydes de nickel Ni(OH)<sub>2</sub> se forment sur la surface du matériau. Lorsque la température augmente à 80°C, les intensités des produits de corrosion diminuent qui induit une diminution du processus de croissance du film passif.

### IV.3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons effectué une étude sur le comportement de la corrosion-abrasion des deux alliages Nicrofer 3127 et 5923 à base de nickel dans l'acide phosphorique brute à différentes températures 25°C, 40°C, 60°C et 80°C.

A partir des résultats des études électrochimiques et des techniques d'analyses de surface, la température affecte négativement sur la stabilité du film d'oxyde formé sur la surface de l'alliage Nicrofer 3127. Ce comportement a été reflété par la diminution de la résistance de polarisation engendrant une augmentation de la capacité. Les spectres de l'UV-Vis-PIR et diffractogrammes de l'alliage Nicrofer 3127 indiquent la présence des bandes de NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MoO<sub>3</sub> et les différents oxydes de fer. L'intensité de ces bandes diminue à 80°C, d'où la température défavorise la formation de ces composés dans les conditions hydrodynamiques.

Par contre, pour l'alliage 5923 à base de nickel, nous avons remarqué une stabilisation du film passif par l'amélioration de la résistance de polarisation et une diminution de la densité de courant de passivité tout en augmentant la température à 60°C. Ceci peut être justifié par la croissance des teneurs de Cr, Ni, Mo, Fe et P, résultant par les analyses d'EDX. Ainsi, nous observons une homogénéité de la surface du matériau. Cependant, le processus de croissance joue un rôle majeur à une température 60°C. Tandis qu'à une température 80°C, l'alliage 59 à base de nickel perd ses propriétés protectrices par la diminution de la vitesse de croissance des oxydes Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, MoO<sub>3</sub> Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> et FePO<sub>4</sub>. A cette température 80°C, la résistance de polarisation diminue, ceci s'explique par le processus de dissolution anodique du film passif dans l'acide phosphorique brute en corrosion-abrasion.

On peut conclure que l'alliage Nicrofer 3127, rencontre le plus de dégât dans les conditions hydrodynamiques et à des températures plus élevées dans l'acide phosphorique brute. Pour cela, dans le chapitre suivant, nous allons étudier son comportement en corrosion-abrasion par l'ajout d'inhibiteur inorganique dans son environnement.

## **Chapitre V :**

**Effet de l'argile intercalée par les ions  $\text{Ca}^{2+}$  sur la corrosion-abrasion de l'alliage Nicrofer 3127 en milieu acide phosphorique brute**

L'acide phosphorique industriel est produit généralement par voie humide. Ce processus génère de graves problèmes de corrosion des matériaux favorisés par la présence d'impuretés chimiques telles que les chlorures et les fluorures et par les conditions hydrodynamiques et les facteurs mécaniques tels que l'abrasion. Les problèmes de corrosion qui surviennent dans les usines de fabrication de l'acide phosphorique ont été examinés de manière approfondie. Il est courant dans l'industrie de fabrication de l'acide phosphorique d'ajouter des composés minéraux (argile, silice amorphe et alumine) pour augmenter la capacité de production en améliorant le taux de filtration et en contrôlant la teneur en impuretés du produit final. Guenbour et col. [86] ont démontré que l'addition de composés minéraux (phosphate et argile) réduit la corrosivité du  $H_3PO_4$  pollué par  $S^{2-}$ . De notre part, nous avons procédé à la purification de l'argile et ensuite de l'intercaler par les ions  $Ca^{2+}$  afin d'atténuer le pouvoir corrosif des solutions phosphoriques et de diminuer le dégât procurer par les particules abrasives.

L'intercalation des minéraux argileux dans l'argile brute nécessite toujours une étape de purification par l'élimination de carbonates, d'oxydes de fer ou de matières organiques.

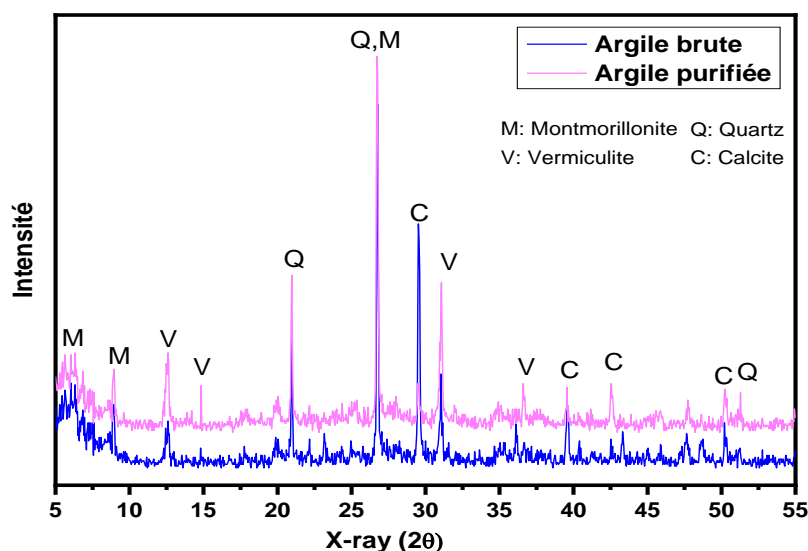
## **V.1. Effet de l'argile purifiée sur l'alliage Nicrofer 3127 dans les conditions hydrodynamiques**

### **V.1.1. Caractérisation de l'argile**

Pour obtenir des informations fondamentales sur la composition chimique des minéraux argileux, leurs propriétés de surface et les changements structurels résultant de leurs modifications chimiques, la technique de spectroscopie infrarouge ainsi la diffraction des rayons X ont été utilisées.

#### **V.1.1.1. Diffraction des rayons X**

La **figure V.1** représente la superposition des diffractogrammes de l'argile brute et de l'argile purifiée.



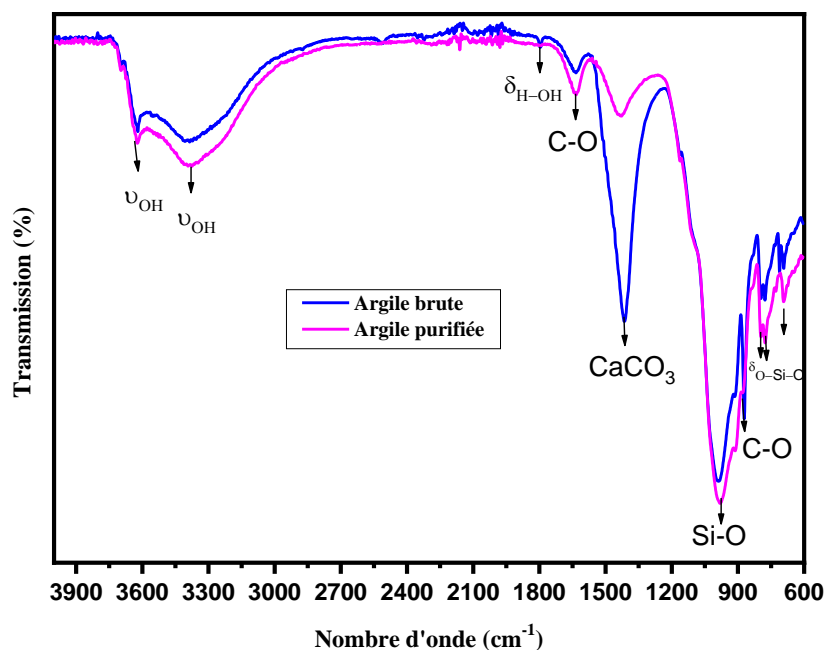
**Figure V. 1** Diffractogrammes RX de l'argile brute et de l'argile purifiée

L'analyse par DRX révèle que cette argile est de type montmorillonite, car il y a présence de deux pics intenses : l'un correspond à la présence d'un mélange de quartz ( $\text{SiO}_2$ ) et de montmorillonite  $[(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2, n \text{H}_2\text{O}]$  et l'autre correspond à la présence de la calcite  $\text{Ca}(\text{CO}_3)$  [221].

Pour l'argile à l'état brut, on remarque des pics à  $2\theta = 6,27^\circ$ ,  $12,5^\circ$  et  $26,82^\circ$  correspondant respectivement aux distances basales  $d_{001} = 1,41 \text{ nm}$ ,  $d_{002} = 0,72 \text{ nm}$  et  $d_{004} = 0,36 \text{ nm}$  et qui sont caractéristiques du minéral argileux. Nous observons aussi la présence d'impuretés de quartz (pics à  $2\theta = 20,76^\circ$  et  $26,58^\circ$ ) et de calcite ( $2\theta = 29,44^\circ$ ;  $39,5^\circ$ ;  $43,19^\circ$  et  $50,84^\circ$ ). À l'état purifié, on remarque l'intensification des raies caractéristiques du minéral argileux et la subsistance des pics du quartz. En revanche, on note une diminution importante des intensités des pics de diffraction caractéristiques de la calcite traduisant après le traitement l'argile devient plus pur. Ces résultats révèlent la sensibilité du minéral argileux aux traitements spécifiques et témoignent de son caractère smectite [222].

### V.1.1.2. Spectroscopie d'infrarouge (IR)

La structure chimique de l'argile étudiée a été identifiée en utilisant la technique IR. Le spectre obtenu est représenté sur la **figure V.2**.



**Figure V. 2 Spectres IR de l'échantillon argileux avant et après purification**

Le spectre infrarouge de l'argile étudiée, nous permet d'observer des bandes caractérisant la présence de la calcite  $\text{CaCO}_3$  et de la silice  $\text{SiO}_2$ .

Principalement, les bandes situées vers  $1800 \text{ cm}^{-1}$  et  $880 \text{ cm}^{-1}$  correspondent aux liaisons C-O carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ), la bande à  $1000 \text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de valence de la liaison (Si-O) et les bandes à  $791 \text{ cm}^{-1}$  et à  $780 \text{ cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations de déformation de (O-Si-O). On remarque aussi, des bandes situées entre  $3400 \text{ cm}^{-1}$  et  $3600 \text{ cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations d'élongation de groupement OH de l'eau de constitution, alors que celle à  $1680 \text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de déformation H-OH dues aux molécules d'eau adsorbée entre les feuillets [223].

Par ailleurs, en accord avec les résultats de la diffraction des rayons X, la bande d'absorption à  $1430 \text{ cm}^{-1}$ , caractéristique de la calcite, paraissant très intense dans l'argile brute. Par contre, dans l'argile purifiée, l'intensité du pic de la calcite diminue, ce qui prouve par conséquent la purification de l'argile étudiée [224,225].

Après ce traitement de caractéristique, nous avons étudié l'effet inhibiteur de l'argile purifiée dans le cas de la corrosion-abrasion par les méthodes électrochimiques.



## V.1.2. Etude électrochimique

### V.1.2.1. Courbes de polarisation

Les expériences ont été menées dans l'étude avec l'argile purifiée afin d'évaluer l'influence du processus de purification sur le comportement électrochimique de l'alliage Nicrofer 3127.

La **figure V. 3** regroupe les courbes de polarisation de l'alliage Nicrofer 3127 dans 40%  $H_3PO_4$  en présence de l'argile purifiée pour une gamme de concentration de 0,5 g/L à 6 g/L dans les conditions de corrosion-abrasion. Le **tableau V. 1** résume les paramètres électrochimiques issus des courbes de polarisations.

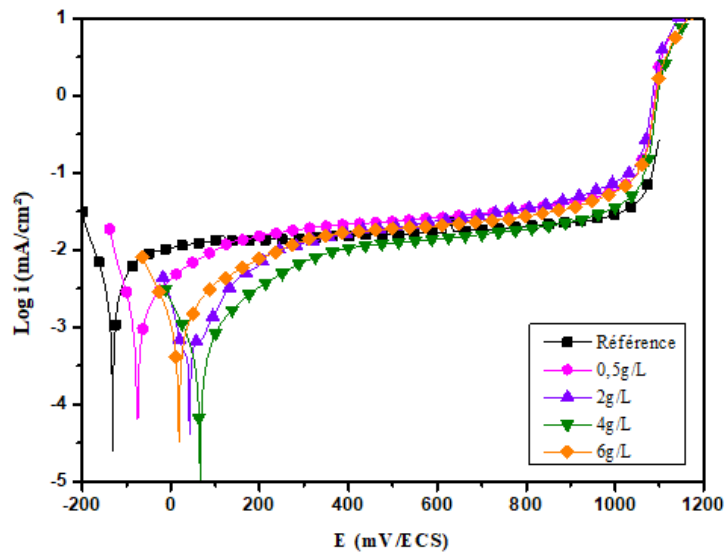


Figure V. 3 Influence de la concentration en argile purifiée sur les courbes de polarisation anodique de l'alliage Nicrofer 3127 en milieu 40%  $H_3PO_4$

Tableau V. 1 Paramètres électrochimiques de l'alliage Nicrofer 3127 dans 40%  $H_3PO_4$  à différentes concentrations de l'argile purifiée

Paramètres	Concentrations (g/L)	$E_{corr}$ (mV/ECS)	$i_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$i_p$ ( $\mu A/cm^2$ )	$\Delta E$ (mV/ECS)	%EI
Référence	---	-130	1,672	15,85	1004	--
Argile Purifiée	0,5	-72,8	0,734	33,18	810	56
	2	68,94	0,390	23,28	497	77
	4	87,9	0,342	14,54	749	80
	6	32,8	0,560	28,10	389	67

Les courbes de polarisation de la **figure V.3**, permettent de constater que l'ajout de l'argile purifiée dans la solution 40% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> en corrosion-abrasion, induit à un abaissement général des densités de courants. D'où on peut dire que cette argile joue un rôle d'inhibiteur dans ces conditions. En plus, les valeurs de potentiel de corrosion (E<sub>corr</sub>) se déplacent vers des valeurs plus anodiques, d'où l'argile montre un caractère d'inhibiteur anodique.

L'analyse des résultats du **tableau V.1**, montre que les densités de courants passifs augmentent en ajout d'inhibiteur par rapport à la solution référence. Ainsi, l'ajout d'inhibiteur, affecte l'allure des courbes de polarisation de l'alliage Nicrofer 3127 d'où le domaine de passivité restreint en augmentant la concentration d'inhibiteur.

On note aussi une diminution de la densité de courant de corrosion (I<sub>corr</sub>) au fur et à mesure que la concentration en inhibiteur augmente à 4g/L. En effet les valeurs de I<sub>corr</sub> passent de 0,734 à 0,342 µA/cm<sup>2</sup> pour une concentration de 0,5g/L à 4g/L.

Par ailleurs, l'efficacité inhibitrice de ce composé est calculée à partir de la relation suivante :

$$\% EI = \frac{I_{corr} - I_{corr}^{\circ}}{I_{corr}} \times 100 \quad (\text{E V.22})$$

Où  $I_{corr}^{\circ}$  et  $I_{corr}$  représente respectivement les densités de courant de corrosion obtenues, avec et sans inhibiteur.

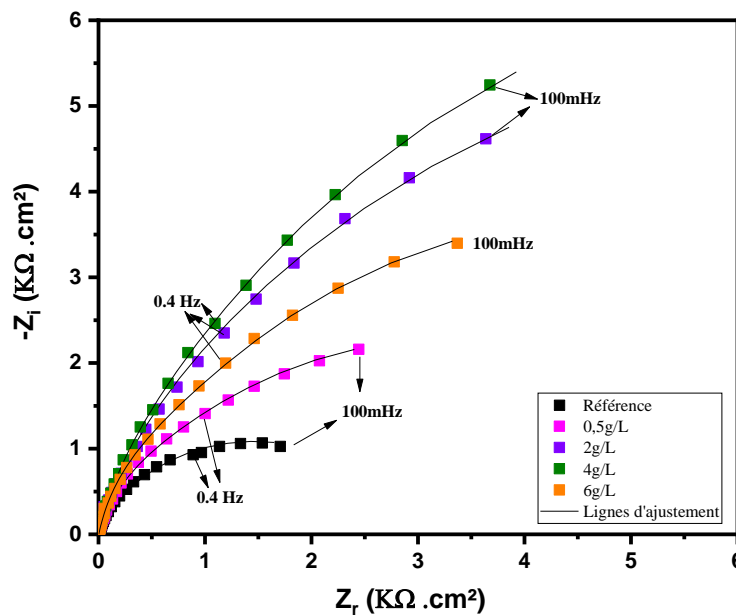
Concernant les valeurs des efficacités d'argile purifiée, nous remarquons qu'il y a un accroissement de ses valeurs d'où elles atteignent de 80% pour une concentration de 4g/L. L'action inhibitrice des argiles est étroitement liée à leurs surface spécifiques et indiquent l'importance de l'adsorption. Etant donné que, montmorillonite est une argile de type 2/1, sa distance interfoliaire égale à 10Å → ∞, est caractérisée par des feuillets qui s'écartent facilement, ce qui implique une grande affinité pour les molécules, ions,...etc. Ceci permet une élimination facile des agents agressifs tels que les chlorures et les sulfates du milieu acide phosphorique brute. Des études réalisées par Guenbour et col. [86] ont montré que l'ajout de la bentonite et un autre composé minéral ont permis de réduire la corrosivité de la solution d'acide phosphorique pollué par les ions sulfures S<sup>2-</sup>. Boudalia [110] a suggéré que la diminution de l'agressivité de la solution phosphorique chargée en ions chlorures et sulfates est peut être due à la contribution de ces deux produits minéraux qui piègent ces ions agressifs.

Par contre à une concentration de 6g/L, son efficacité diminue à une valeur de 67%. A cette concentration, la densité de courant de passivité augmente d'où le domaine de passivité restreint. Donc, la concentration optimale dans ces conditions est de 4g/L.

### V.1.2.2. Spectroscopie impédance électrochimique

La spectroscopie impédance électrochimique est une méthode qui fournit aussi des informations sur le comportement résistif et capacitif à l'interface et permet d'évaluer les performances des composés testés en tant qu'inhibiteur de corrosion des métaux. Les essais électrochimiques SIE sont réalisés dans le milieu phosphorique, en présence de différentes concentrations en argile purifiée.

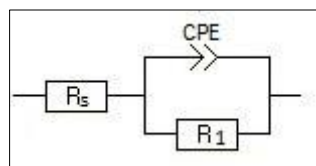
La **figure V. 4** montre les spectres d'impédance dans le plan de Nyquist, obtenus pour l'alliage Nicrofer 3127 en absence et en présence de différentes concentrations de l'argile purifiée.



**Figure V. 4** Diagrammes d'impédance représenté dans le plan Nyquist de l'alliage Nicrofer 3127 dans 40% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> sans et avec addition de l'argile purifiée

La **figure V.4** .montre que le diamètre de la boucle capacitive en présence de l'argile purifiée est plus grand que celui de la solution témoin et augmente avec une augmentation de concentration d'inhibiteur testé. Ce résultat traduit l'influence de l'inhibiteur sur le processus de corrosion à l'interface acier/ milieu acide.

Les circuits électriques utilisés pour traduire le comportement de l'inhibiteur et de la solution d'acide phosphorique brute sur la surface de l'alliage Nicrofer 3127 sont représentés sur la **figure V.5**



**Figure V. 5** Circuit électrique équivalent de l'alliage Nicrofer 3127 dans les conditions hydrodynamiques sans et avec l'ajout d'inhibiteur

Le circuit électrique équivalent se compose d'une résistance de la solution  $R_s$ , un élément de phase constante CPE qui est utilisé au lieu d'un condensateur pur pour compenser la réponse capacitive non-idéale de l'interface, parallèle à une résistance ( $R_1$ ) liée au transfert de charge. Les valeurs numériques de ces paramètres sont regroupées sur le **tableau V.2**.

**Tableau V. 2** Les paramètres électrochimiques du diagramme d'impédance de l'alliage Nicrofer 3127 en absence et en présence de différentes concentrations de l'argile purifié dans les conditions hydrodynamiques

Paramètres	Concentration (g/L)	$R_s$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$Q_1$ ( $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{(a-1)}$ )	$\alpha_1$	$R_1$ ( $\text{K}\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$C_1$ ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	%EI
Blanc	-----	6,717	340	0,86	2,99	341	--
	0,5	1,92	231	0,83	6,24	249	52
Argile	2	1,88	165	0,87	14,62	188	79
Purifiée	4	1,7	146	0,91	16,06	159	81
	6	3,8	212	0,87	9,17	234	67

Les résultats du **tableau V.2**, montrent qu'il y a une amélioration de la résistance à la corrosion-abrasion suivie d'une modification de la capacité de la couche d'oxyde de l'alliage Nicrofer 3127, cet effet témoigne de la contribution de l'argile sur le matériau par établissement d'un film protecteur.

L'efficacité d'inhibition (%EI) est calculée en utilisant la résistance de transfert de charge ( $R_1$ ) comme suit [85]:

$$\% EI = \frac{R_{1(tnh)} - R_1}{R_{1(inh)}} \times 100 \quad (\text{E V.23})$$

où  $R_1$  et  $R_{1(inh)}$  sont les valeurs de résistance de transfert de charge, respectivement, sans et avec inhibiteur pour l'alliage Nicrofer 3127 dans l'acide phosphorique brute.

Les efficacités d'inhibition (%EI), indiquées dans le **tableau V.2**, augmentent avec l'accroissement de la concentration de Montmorillonite purifiée pour 4g/L, et atteignent à une valeur de 81%. Par contre, à une concentration de 6g/L, cette dernière diminue à une valeur de 67%. La variation de l'efficacité inhibitrice calculée par les deux méthodes, à savoir les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique, sont en bon accord.

Ces résultats nous laissent présumer que le mode de processus de purification de l'argile montmorillonite sert à utiliser des concentrations trop élevées. Dans cette mesure on a procédé à intercaler l'argile purifiée par l'échange cationique de  $\text{Ca}^{2+}$  afin d'améliorer l'adsorption des agents agressifs, diminuer l'action des particules abrasives et de pouvoir travailler éventuellement avec des concentrations très faibles de Montmorillonite.

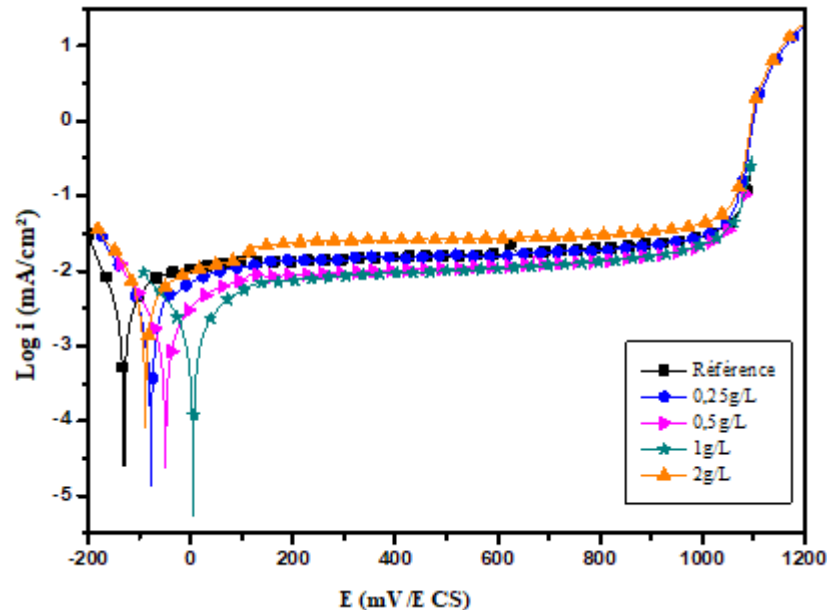
## **V.2. Effet de l'argile intercalée sur l'alliage Nicrofer 3127 dans les conditions hydrodynamiques**

La montmorillonite est une argile à couche 2: 1 qui comprend le silicate d'aluminium hydraté. Les principales propriétés de ce minéral argileux sont leurs capacités d'échanger leurs cations interfoliaires par des réactions d'échanges cationiques. L'espace interfoliaire est la distance séparant les feuillets d'argile, d'où il dépend de la nature des cations compensateurs de charge et de leurs degrés d'hydratation. La formule de la montmorillonite après l'intercalation devient  $[(\text{Si}_8)^{\text{IV}}(\text{Al}_{3.33}\text{Mg}_{0.67})^{\text{VI}}.\text{O}_{20}(\text{OH})_4]0.67\text{M}^+$  dans laquelle les indices (IV) et (VI) dans la formule désignent les cations de couche tétraédrique et octaédrique respectifs, et ( $\text{M}^+$ ) représente un équivalent ou un équivalent charge cationique compensatrice. Les actions échangeables qu'on peut trouver le plus souvent à l'état naturel est de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ .

Dans cette partie, on va se focaliser sur la modification de la montmorillonite par intercalation des ions calcium dans l'espace interfoliaire de l'argile. Ces ions sont très connus par leur effet d'inhiber la corrosion dans différentes conditions.

### V.2.1. Courbes de polarisation

La cinétique des réactions anodiques se produisant sur des électrodes de l'alliage Nicrofer 3127 dans des solutions de 40% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> en absence et en présence de différentes concentrations de Ca<sup>2+</sup>-Montmorillonite varie entre 0,25g/L et 2g/L, a été étudiée à l'aide de mesures de polarisation potentiodynamique. La relation courant-potentiel pour l'électrode de l'alliage Nicrofer 3127 dans différentes solutions d'essai est illustrée sur la **figure V.6**.



**Figure V. 6** Courbes de polarisation de l'alliage Nicrofer 3127 dans un milieu acide phosphorique brute à différentes concentrations d'inhibiteur

L'analyse de la figure a révélé que l'addition de montmorillonite intercalée par les Ca<sup>2+</sup> entraîne une diminution du taux de corrosion, c'est-à-dire qu'elle modifie à la fois les courbes anodiques ainsi que les valeurs des densités de courant. Cela implique que les réactions de dissolution anodique de l'alliage Nicrofer 3127 dues à la corrosion sont inhibées. Ce comportement pourrait être attribué à l'adsorption des cations inorganiques sur la surface abrasée [226]. Les paramètres de la cinétique de corrosion électrochimique tels que le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), la densité de courant de corrosion ( $i_{corr}$ ) et la densité de courant de passivité ( $i_p$ ) sont répertoriés dans le **tableau V.3**.

L'efficacité inhibitrice de ce composé est calculée à partir de la relation [85]:

$$\% EI = \frac{i_{corr} - i_{corr}^{\circ}}{i_{corr}} \times 100 \quad (\text{E V.24})$$

Où  $i_{corr}^{\circ}$  et  $i_{corr}$  représente respectivement les densités de courant de corrosion obtenues, avec et sans inhibiteur.

**Tableau V. 3 Paramètres électrochimiques issus des courbes de polarisations ainsi que l'efficacité à différentes concentrations d'inhibiteurs**

Paramètres	Concentrations (g/L)	$E_{corr}$ (mV/ECS)	$i_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$i_p$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	%EI
<b>Blanc</b>	---	-130	1,672	15,85	--
	<b>0,25</b>	-76,5	1,055	13,80	37
<b>Montmorillonite</b>	<b>0,5</b>	-46,4	0,558	10,47	66
<b>-Ca<sup>2+</sup></b>	<b>1</b>	7,01	0,386	9,77	77
	<b>2</b>	-85,06	1,296	26,3	22

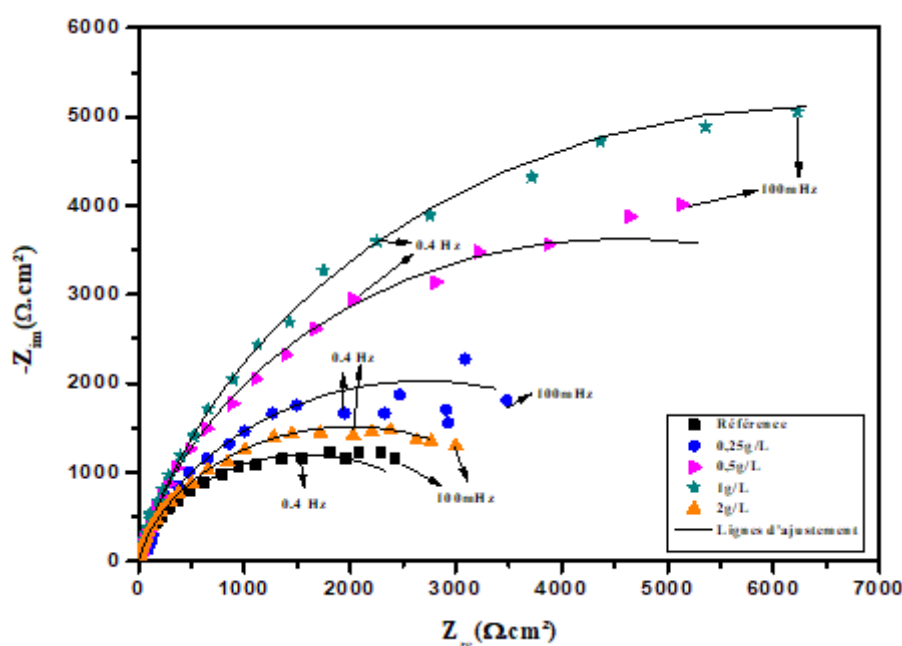
D'après les résultats du **tableau V.3**, on remarque une diminution de la densité du courant de passivité en présence de l'argile intercalée par rapport à la solution non inhibée. Cette diminution est d'autant plus marquée quand la concentration de l'inhibiteur augmente à 1g/L. On assiste à une diminution de  $i_p$  d'une valeur de 13,80  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  à 9,77  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , respectivement, pour des concentrations 0,25g/L et 1g/L. En outre, on remarque aussi à ces concentrations, une diminution de la densité de courant de corrosion de 1,055  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  à 0,386  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Ce comportement pourrait être attribué à la diminution de la vitesse de corrosion de l'alliage en présence de l'argile intercalée par les cations, et le degré d'inhibition qui dépend de sa concentration. En revanche, la présence d'inhibiteur provoque le passage de potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) à des valeurs moins négatives, ce qui suggère que l'argile intercalée joue le rôle d'inhibiteur de type anodique. **Le tableau V.3** illustre l'évolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration massique de l'argile. On remarque que le taux de protection, reste maximale 76%, pour une teneur du milieu phosphorique de 1g/L en argile intercalée.

L'ajout de la montmorillonite intercalée avec  $\text{Ca}^{2+}$  dans le milieu phosphorique brute, entraîne une diminution de l'agressivité du milieu électrolytique entraînant un changement dans le comportement électrochimique de l'alliage Nicrofer 3127. L'action peut consister à former un inhibiteur qui bloque les zones de défauts, en diminuant ainsi les surfaces actives et en augmentant les propriétés passives du film de surface.

Par ailleurs, plusieurs auteurs ont montré la performance de protection anticorrosion des ions  $\text{Ca}^{2+}$  dans différents milieux. Prosek et col. [226] ont étudié l'effet des cations  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  en présence de chlorures sur la corrosion du zinc. La vitesse de corrosion du zinc exposé à l'air à 80% d'humidité relative et à 20°C en présence de  $\text{CaCl}_2$  et  $\text{MgCl}_2$  est 2,5 et 9 fois plus faible, respectivement, qu'en présence de  $\text{NaCl}$ . Ce ralentissement est dû à la formation de la simonkolleite qui bloque les sites cathodiques. Ait Aghzzaf et col. [227] ont montré l'inhibition de la corrosion du zinc par les ions  $\text{Ca}^{2+}$  dans une solution de 0,1mol/L  $\text{NaCl}$ . Cet effet a été expliqué par la formation d'une couche fine de l'oxyde du zinc ( $\text{ZnO}$ ) surmontée d'une couche épaisse de calcite sous forme de grains de riz développée sur le zinc. Jiang et col. [228] ont également montré l'effet bénéfique des ions calcium sur la corrosion par piqûre de l'acier N80. Cette étude met en évidence le fait que l'addition de  $\text{Ca}^{2+}$  augmente le temps d'initiation de la piqûration par les ions  $\text{Cl}^-$ .

### V.2.2. Spectroscopie impédance électrochimique

Afin de comprendre les mécanismes d'inhibition, les mesures d'impédance ont été effectuées en absence et en présence d'inhibiteur à différentes concentrations en milieu acide phosphorique brute dans le cas de la corrosion-abrasion. Les diagrammes de Nyquist, en présence d'inhibiteur à différentes concentrations 0,25g/L, 0,5g/L, 1g/L et 2g/L, sont représentés sur la **figure V.7**.

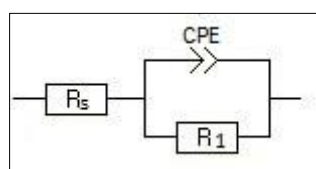


**Figure V. 7 Diagrammes de Nyquist de l'alliage Nicrofer 3127 dans 40% d'acide phosphorique brute en présence des particules abrasives à différentes concentrations d'inhibiteur**



Il est clair que la corrosion de l'alliage Nicrofer 3127 est évidemment inhibée en présence de l'argile intercalée avec  $\text{Ca}^{2+}$ . Il apparaît que la réponse en impédance de l'alliage Nicrofer 3127 dans l'acide phosphorique brute change de manière significative avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur. Il convient de noter que le profil similaire des courbes de Nyquist est observé en absence et en présence d'inhibiteur, ce qui indique que l'ajout d'inhibiteur ne modifie pas le mécanisme de dissolution de l'alliage Nicrofer 3127 dans l'acide phosphorique brute. Il ressort de ces figures que le diamètre augmente avec l'accroissement de la concentration de l'inhibiteur jusqu'à 1g/L. Par contre, à une concentration de 2g/L, le diamètre du demi-cercle a diminué de façon spectaculaire.

La **figure V.8** illustre le circuit utilisé pour décrire l'interface d'alliage Nicrofer 3127/acide. Le circuit électrique équivalent se compose d'une résistance de la solution  $R_s$  et d'un élément de phase constante (CPE) en parallèle à une résistance de transfert de charge ( $R_1$ ).



**Figure V. 8 Circuit équivalent pour l'alliage Nicrofer 3127 à différentes concentrations d'argile intercalée par  $\text{Ca}^{2+}$**

Dans le cas de la spectroscopie d'impédance électrochimique, l'efficacité d'inhibition (%EI) est calculée en utilisant la résistance de transfert de charge ( $R_1$ ) comme suit [85]:

$$\% EI = \frac{R_{1(inh)} - R_1}{R_{1(inh)}} \times 100 \quad (\text{E V.25})$$

où  $R_1$  et  $R_{1(inh)}$  sont les valeurs de la résistance de transfert de charge sans et avec inhibiteur pour l'alliage Nicrofer 3127 dans l'acide phosphorique brute, respectivement.

**Tableau V. 4 répertorie les paramètres d'impédance ajustée correspondants**

Paramètres	$R_s$ ( $\Omega.cm^2$ )	$Q_1$ ( $\mu F.cm^{-2}.s^{(a-1)}$ )	$\alpha_1$	$R_1$ ( $K\Omega.cm^2$ )	$C_1$ ( $\mu F/cm^2$ )	%EI
Reference	6,72	340	0,86	2,99	341	--
0,25g/L	2,16	220	0,87	4,86	222	38
0,5g/L	1,41	178	0,88	8,02	187	63
1g/L	1,75	142	0,87	11,84	153	75
2g/L	1,94	240	0,89	3,80	237	21

Les résultats du **tableau V.4** montrent qu'au fur et à mesure que la concentration d'inhibiteur augmente, les valeurs de la résistance de transfert de charge ( $R_1$ ) augmentent. Cela correspond à l'accroissement du diamètre des demi-cercles. Cette augmentation des valeurs de  $R_1$  pourrait être interprétée comme la formation d'une couche inhibitrice. Tandis que les valeurs de  $C_1$  diminuent, ce qui engendre une augmentation de l'efficacité inhibitrice avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur. Ces résultats s'expliquent par la caractérisation de la structure lamellaire de montmorillonite plus l'effet bénéfique des ions  $Ca^{2+}$ . Cet effet inhibe le processus de la dissolution de l'alliage Nicrofer 3127 en présence des contraintes mécaniques et chimiques [229,230]. Les valeurs de %EI obtenues à partir des mesures de la courbe de polarisation sont conformes à celles obtenues par SIE.

A une concentration de 2g/L, les valeurs de la résistance de polarisation et l'efficacité diminue par rapport à une concentration de 1g/L. Cependant, dans le fluide d'écoulement à une vitesse précise et en présence des particules abrasives, l'effet d'inhibition peut être réduit en raison de la difficulté d'adsorption d' inhibiteur ou de l'endommagement du film inhibiteur adsorbé [231]. Dans les systèmes à écoulement multiphasique à grande vitesse d'écoulement et à un impact intense des particules solides, les inhibiteurs doivent impérativement résister aux contraintes de cisaillement de la paroi et à l'impact des particules solides [232]. Donc, on peut dire que la concentration optimale est de 1g/L, à laquelle l'inhibiteur présente les valeurs de résistance à la corrosion et d'efficacité les plus élevées.

L'efficacité de tout inhibiteur de corrosion dépend du type de métal et des propriétés de l'environnement corrosif. Les conditions environnementales prédominantes déterminent généralement le mécanisme d'action de l'inhibiteur.

De nombreux mécanismes ont été utilisés pour tenter d'expliquer l'action d'inhibiteurs inorganiques tels que les chromates, les molybdates et les ions calcium [228,233,234]. La principale étape du mécanisme des inhibiteurs dans les solutions acides est généralement acceptée comme l'adsorption de l'espèce inhibitrice sur la surface du métal, ce qui pourrait se produire parallèlement à des espèces agressives telles que  $\text{Cl}^-$  où elles sont présentes [235,236]. Un inhibiteur peut agir sur une surface nue sans film [237,238], ou sur une surface entièrement recouverte d'un film d'oxyde [239,240]. Cela facilite la repassivation (par la formation d'un film d'oxyde) de la surface du métal après la décomposition initiale du film d'oxyde et le blocage des sites actifs par la formation de substances insolubles composés présents sur ces sites [89].

### V.2.3. Effet de temps d'immersion de l'argile intercalée sur la corrosion-abrasion de l'alliage Nicrofer 3127

Nous avons examiné l'effet de l'argile intercalée avec  $\text{Ca}^{2+}$  par la mesure de perte de masse et la caractérisation de la surface de l'alliage Nicrofer 3127 après 6 heures d'immersion dans un acide phosphorique brute en présence des particules abrasives.

#### V.2.3.1. Perte de masse

Dans cette partie, nous avons effectué des mesures de la perte de masse, appelé aussi mesure gravimétrique, de l'alliage Nicrofer 3127 dans l'acide phosphorique brute en présence des particules abrasives à une concentration de 1g/L de  $\text{Ca}^{2+}$ -Montmorillonite.

Le **tableau V.5** regroupe les valeurs de la perte de masse, le taux de corrosion et l'efficacité inhibitrice, calculés par les équations suivantes [115]:

$$W_{corr} = \frac{\Delta_m}{S \times t} \quad (\text{E V.26})$$

Où  $w_{corr}$  est le taux de corrosion ( $\text{mg}/\text{cm}^2/\text{jour}$ ),  $\Delta_m$  la perte de masse en mg,  $S$  est la surface exposée en  $\text{cm}^2$  et  $t$  le temps d'immersion en jour.

$$\%E = \frac{W_{corr} - W_{corr(inh)}}{W_{corr}} \times 100 \quad (\text{E V.27})$$

Où  $W_{corr}$  et  $W_{corr(inh)}$  représentent respectivement le taux de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur

**Tableau V. 5 Perte de masse, vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de l'alliage Nicrofer 3127 dans 40% $H_3PO_4$  en présence des particules abrasives**

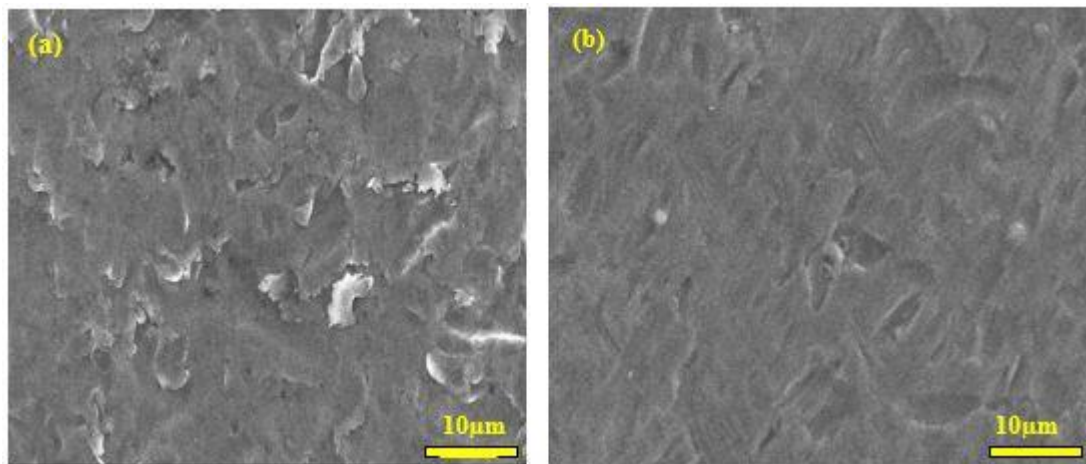
Paramètres	$\Delta m$ (mg/cm <sup>2</sup> )	w (mg/cm <sup>2</sup> /jour)	%EI
Sans inhibiteur	2,6	10,4	---
Avec inhibiteur	0,3	1,2	89

D'après le **tableau V.5**, nous remarquons que la vitesse de corrosion diminue après 6 heures d'immersion, engendrant ainsi une augmentation d'efficacité à 89% pour une concentration de 1g/L. Cette augmentation peut se traduire par l'adsorption des ions  $Ca^{2+}$  sur la surface du matériau, ce qui entraîne une amélioration de la formation de la couche passive de l'alliage Nicrofer 3127.

Pour cela, nous avons caractérisé la surface du matériau par la microscopie électronique à balayage couplé avec EDX et par la diffraction des rayons X.

### V.2.3.2. Microscopie électronique à balayage couplée par EDX

La **figure V.9 (a)** et **V.9 (b)** illustre les images du MEB d'électrode après 6 heures d'immersion en absence et en présence de 1g/L d'argile intercalée par  $Ca^{2+}$  dans l'acide phosphorique brute.



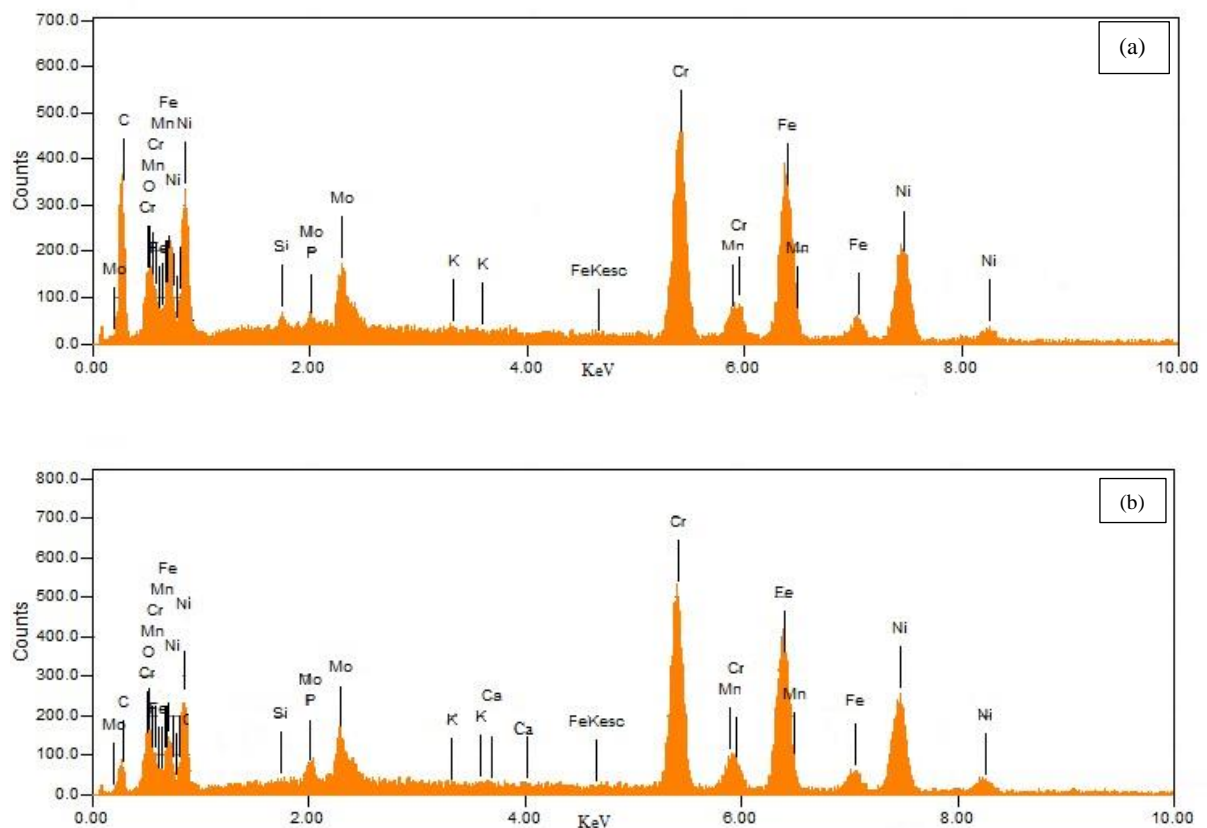
**Figure V. 9 Micrographies de l'alliage Nicrofer 3127 (a) en milieu acide phosphorique brute et (b) en solution inhibée pour une concentration de 1g/L d'argile intercalée par  $Ca^{2+}$**

Sur la **figure V.9**, on remarque que certaines rayures produites par le processus abrasif sont observées sur la surface de l'électrode après le test de corrosion-abrasion dans la solution de référence. Après l'ajout de l'inhibiteur, le métal devient moins attaqué dans les tests de corrosion-abrasion montrant que la surface est efficacement inhibée.

Cela indique que l'inhibiteur peut fournir une protection pour réduire l'effet de la corrosion-abrasion sur la surface métallique.

Comme les inhibiteurs réduisent la composante de corrosion et la rugosité de la surface, ils semblent à leur tour réduire l'intensité de la turbulence locale. La corrosion est donc un paramètre dominant en corrosion– abrasion. L'effet inhibiteur sur l'abrasion peut être dû à former un film inhibiteur qui peut constituer une barrière afin de réduire l'énergie d'impact des particules abrasives à la surface du métal. D'après les auteurs Zeng et col. [241], en observant la surface du matériau par la microscopie électronique à balayage, l'inhibiteur « TAI » peut réduire l'érosion en s'adsorbant à la surface de l'électrode ce qui diminue la rugosité de la surface.

L'analyse quantitative de la surface de référence et inhibée, a été effectuée par l'énergie dispersive en rayon X représenté sur les **figures V.10 (a) et (b)**, respectivement. Ainsi, les teneurs des compositions et des éléments adsorbés sur la surface du matériau sont affichés dans le **tableau V.5**.



**Figure V. 10 Spectre EDX de l'alliage Nicrofer 3127 en milieu acide phosphorique dans les conditions hydrodynamiques en absence (a) et en présence (b) d'inhibiteur**

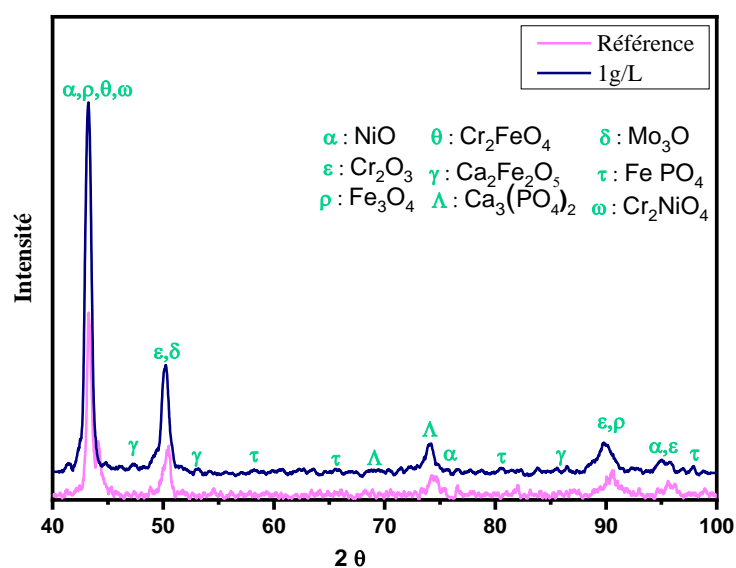
**Tableau V. 5 La teneur des compositions chimiques de la surface de l'alliage Nicrofer 3127 en milieu acide phosphorique en absence (a) et en présence (b) d'inhibiteur**

<b>Composition</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Mo</b>	<b>Fe</b>	<b>Ca</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>O</b>	<b>K</b>	<b>C</b>	<b>Mn</b>
<b>Acier</b>	26,75	31,85	6,6	32,98	-	0,1	0,017	-	-	0,005	1,5
<b>Reference (a)</b>	19,59	20,06	6,88	22,33	-	1,42	0,33	5,38	0,17	22,32	1,52
<b>1g/L (b)</b>	25,49	26,92	7,73	27,59	0,50	0,23	1,19	3,09	0,12	5,31	1,83

D'après les spectres (**Figure V.10**) et le **tableau V.5**, en absence de l'inhibiteur, les teneurs des éléments principales tels que le chrome, nickel et molybdène diminue. Par contre en présence de l'argile intercalée par  $Ca^{2+}$  les teneurs de ces éléments augmentent. Ces derniers sont responsables de la résistance du matériau dans une solution acide. Les spectres montrent aussi la présence du calcium (Ca) adsorbé sur la surface du matériau ainsi un accroissement du teneur du phosphore. Cet effet peut être expliqué par la formation du phosphate de calcium, d'où il est responsable à la diminution des dommages causés par l'impact des particules abrasives sur la surface du matériau par inhiber le phénomène de la corrosion-abrasion.

### **V.2.3.3. Diffraction des rayons X**

Les mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées pour déterminer les oxydes formés à la surface du matériau Nicrofer 3127 après 6 heures d'immersion dans les deux solutions inhibées et non inhibées. Les spectres de diffractions des rayons X sont illustrés sur la **figure V.11**.



**Figure V. 11** Diffractogrammes de l’alliage Nicrofer 3127 dans la solution acide phosphorique brute en présence et en absence d’inhibiteur après 6 h d’immersion

Les diagrammes de DRX dévoilent la présence de différents oxydes formés à la surface du matériau dans la solution inhibée et non inhibée, à savoir, les oxydes de Ni, Cr, Fe et Mo, et la présence des composés  $\text{Cr}_2\text{FeO}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{NiO}_4$  et  $\text{FePO}_4$ . Nous notons la présence du composé  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  attribué au phosphate de calcium formé à la surface de l’alliage Nicrofer 3127 dans la solution inhibée.

Les diffractogrammes montrent que, sous l’effet de l’inhibition, les intensités de ces pics d’oxydes et des composés formés à la surface de l’alliage, augmentent après 6 heures de corrosion abrasion dans l’acide phosphorique brute.

À cet égard, on peut dire qu’après 6 heures d’immersion, l’alliage Nicrofer 3127 conserve ses propriétés protectrices dans la solution agressive. Ce comportement peut être expliqué par l’échange des ions  $\text{Cl}^-$  avec les ions  $\text{Ca}^{2+}$  qui forment en interaction avec du phosphore le composé insoluble  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  sur la surface du matériau. Cet effet provoque une diminution de l’attaque des particules abrasives provoquant ainsi une augmentation de l’efficacité inhibitrice à la corrosion-abrasion.

### V.3. Conclusion

L'étude, dans ce chapitre, a été consacrée à la caractérisation de l'argile brute et purifiée et son effet bénéfique sur la corrosion-abrasion de l'alliage Nicrofer 3127 dans la solution d'acide phosphorique brute. Plusieurs méthodes ont été utilisées, à savoir les méthodes électrochimiques telles que le tracé des courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique, ainsi que la méthode gravimétrique et les méthodes d'analyse de surface telles que la microscopie électronique à balayage couplée à EDX et la diffraction des rayons X.

Les résultats de la caractérisation de l'argile révèlent que celle utilisée dans notre recherche est de type montmorillonite. Les diffractogrammes et les spectres d'infrarouge ont montré qu'après l'étape de purification, les intensités des pics des calcites diminuent, ceci révèle que l'argile devient plus pure.

Les résultats électrochimiques montrent que l'action de l'argile purifiée accroît la résistance de l'alliage Nicrofer 3127. Ainsi, son efficacité s'atteint d'une valeur de 84% pour une concentration de 4g/L. L'action inhibitrice des argiles est étroitement liée à leurs surfaces spécifiques. Par ailleurs, le taux de protection, reste maximale 73%, pour une teneur en milieu phosphorique de 1g/L en argile intercalée. En conséquence, l'addition de montmorillonite intercalée par les  $\text{Ca}^{2+}$  entraîne une diminution du taux de corrosion par la diminution de la densité de courant de passivité ainsi l'augmentation de la résistance de polarisation. Ceci, engendre l'augmentation de l'efficacité inhibitrice.

Pour cela, nous avons étudié l'effet de  $\text{Ca}^{2+}$ -Montmorillonite sur la caractérisation de la surface de l'alliage Nicrofer 3127 après 6 heures d'immersion dans l'acide phosphorique brute en présence des particules abrasives. D'après les mesures gravimétriques, l'efficacité inhibitrice augmente à une valeur de 89% après 6 heures d'immersion. Ainsi, les observations de la surface par la microscopie électronique à balayage, et d'après l'analyse par EDX, l'ajout de 1g/L de  $\text{Ca}^{2+}$ -Montmorillonite conduit à l'accroissement des teneurs en Cr, de Ni et de Mo, d'où le métal devient moins rigoureux dans les conditions hydrodynamiques. D'autre part, les diffractogrammes montrent la formation du phosphate de calcium  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  sur la surface de l'alliage Nicrofer 3127.

On peut conclure que l'inhibiteur  $\text{Ca}^{2+}$ -Montmorillonite réagit d'une façon plus performant sur l'alliage Nicrofer 3127 dans les conditions hydrodynamiques avec une concentration de 1g/L.



Son action peut être consistée par l'adsorption compétitive avec les ions chlorures et les ions de calcium, d'où  $\text{Cl}^-$  sont absorbés entre les feuillets de l'argile en raison de son petit rayon ionique et exporte les ions de calcium dans la solution. Ces derniers se réagissent avec le phosphore pour former du phosphate de calcium. Lorsque le film inhibiteur recouvre complètement la surface de l'alliage Nicrofer 3127, la vitesse de corrosion diminue en affectant ainsi la dynamique de l'impact, ce qui peut être attribué à une abrasion partielle du film inhibiteur.

## CONCLUSION GENERALE

Les travaux présentés dans cette thèse sont d'étudier l'effet de l'abrasion et de la température sur le comportement électrochimique des alliages austénitiques Nicrofer 3127 et 5923 à base de nickel, dans les conditions hydrodynamiques en milieu acide phosphorique brute. Ainsi que, la résistance à la corrosion-abrasion de l'alliage Nicrofer 3127 en présence d'inhibiteur écologique a été examinée. Pour ce faire, nous avons mis en œuvre diverses techniques électrochimiques et des analyses de surface afin d'étudier les problèmes de la corrosion et de la corrosion-abrasion. Ceci nous a permis d'apporter des éléments dans l'interprétation, de façon cohérente, des résultats expérimentaux et de la réalité d'utilisation des matériaux où les processus de corrosion-abrasion sont déterminants.

Pour l'alliage Nicrofer 3127, la corrosion-abrasion provoque une perte des propriétés protectrices du film passif ce qui accélère la dissolution du matériau. Ceci résulte une hétérogénéité de la surface d'où la distribution est aléatoire causée par les impacts des particules. A potentiel +700 mV/ECS, les résultats d'impédance électrochimiques révèlent la diminution de la résistance du film passif en présence des particules abrasives, entraînant un amincissement du film de passivité. L'analyse Mott-Schottky montre que le type de semi-conductivité de cet alliage est de type n en présence des particules abrasives, et dévoile un accroissement de  $N_D$  qui peut être élucidée par la dégradation du film passif. La projection des particules abrasives sur la surface du matériau, après un temps d'immersion, cause une augmentation du taux de corrosion d'un facteur de 6. En conséquence, les analyses de surface ainsi de solution, dans les conditions hydrodynamiques, montrent qu'il y a une dissolution importantes des ions de chrome et une augmentation significative de la concentration des ions de nickel et de fer en présence des particules abrasives résultant de la dissolution des couches d'oxydes ainsi une décomposition ou une déformation de la phase austénite.

Concernant l'alliage 5923 à base de nickel, les études électrochimiques au potentiel de corrosion, indiquent que la présence de particules de SiC conduit à un accroissement de la vitesse de corrosion. Ce comportement a été examiné par le microscope électronique à balayage. Cependant, L'action de l'abrasion sur le film passif à 600mV/ECS diminue sa résistance et conduit à la formation d'un film défectueux. L'analyse par Mott-Schottky montre une augmentation des densités des donneurs en présence des particules abrasives, dévoilant que la structure de l'alliage 5923 devient défectueuse et désordonnée. L'analyse par DRX, montre

la diminution d'intensité des pics d'oxydes de nickel, chrome, fer et molybdène, après un temps d'immersion dans l'acide phosphorique brute en présence des particules abrasives, ce qui révèle une diminution de la stabilité des phases austénites et ferrites. Ce comportement peut être aussi expliqué par la diminution de la concentration des ions de chrome, fer, nickel et molybdène, montré par l'analyse ICP.

L'effet de la température sur l'alliage Nicrofer 3127 en présence des particules abrasives a été également étudié. Les méthodes électrochimiques ont montré que la température favorise la cinétique de la réaction de corrosion et accélère la dissolution anodique. Ce comportement cause la diminution des éléments d'alliage en surface, notamment le chrome, nickel et le fer, d'où la surface devient de plus en plus hétérogène et endommagée à 80°C. L'augmentation de la température induit la diminution de la résistance de transfert de charge dont elle affecte la stabilité du film d'oxyde formé sur la surface du matériau. A une température 80°C, l'analyse par DRX dévoile la diminution des intensités des oxydes formés tels que Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, MoO<sub>3</sub>, lépidocrocite, maghémite et feroxyhyte, qui s'explique par la formation d'une couche poreuse dans les conditions hydrodynamiques.

En ce qui concerne l'effet de la température sur la corrosion de l'alliage 5923, les études électrochimiques ont montré que la résistance du matériau augmente entre 25°C et 60°C. Ce comportement peut être expliqué par la stabilité de l'oxyde de Ni (II) formé en inhibant la dissolution anodique d'oxyde de chrome de l'alliage 5923. Par contre à 80°C, nous avons remarqué la diminution de la résistance du matériau et l'augmentation de la densité de courant de passivité. Ceci peut définir que la température critique de l'alliage 5923 est de 60°C, d'où le processus de croissance joue un rôle majeur tandis que le processus de dissolution s'impose lorsque la température augmente à 80°C. Les résultats des analyses par UV-Vis-PIR et par DRX indiquent la présence des oxydes de chrome Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de nickel NiO, de molybdène MoO<sub>3</sub> et maghmetite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, de Cr<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> et du phosphate de fer FePO<sub>4</sub>. Dans les conditions de corrosion-abrasion et à T 80°C, les intensités de ces produits de corrosion diminuent d'où le processus de croissance du film passif diminue. Ceci dévoile plusieurs mécanismes tels que le changement de phase dans la couche passive et l'augmentation de la solubilité des espèces Cr, Ni et Mo à 80°C. On peut conclure que l'alliage Nicrofer 3127, rencontre le plus de dégât dans les conditions hydrodynamiques et à des températures plus élevées dans l'acide phosphorique brute.

Afin de protéger l'alliage Nicrofer 3127 de la corrosion-abrasion, nous avons opté à l'ajout de l'argile de type montmorillonite. A partir des mesures électrochimiques, nous avons

déduit l'effet bénéfique de l'intercalation de l'argile par les  $\text{Ca}^{2+}$  dont elle joue le rôle d'un inhibiteur anodique. L'efficacité inhibitrice de cette argile intercalée augmente avec sa concentration. De bonnes performances ont été obtenues à une concentration de 1g/L d'où son efficacité atteint 73%. Ainsi, l'efficacité inhibitrice garde sa performance et atteint une valeur de 90% après 6 heures d'immersion dans l'acide phosphorique brute en présence des particules abrasives. Ce comportement révèle la diminution de la vitesse de corrosion en affectant la dynamique de l'impact, ce qui peut être attribué à une abrasion partielle du film inhibiteur composé du phosphate de calcium  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .

Au terme de bien améliorer ce travail, nous suggérons d'approfondir l'étude de la corrosion-abrasion par l'exploitation de différents angles et vitesses des particules abrasives sur le comportement des aciers inoxydables. Compléter ce travail par d'autres études telles que l'émission acoustique. Et enfin, évaluer d'autres moyens de protection contre la corrosion, en particulier l'utilisation des revêtements organiques (polymères).

## REFERENCES :

- [1] Nos activités | Groupe OCP, <https://www.ocpgroup.ma/fr/qui-sommes-nous/nos-activites> (accessed July 25, 2020).
- [2] A. Bellaouchou, A. Guenbour, A. Benbachir, Corrosion Behavior of Stainless-Steel in Phosphoric-Acid Polluted by Sulfide Ions, *Corrosion*. 49 (1993) 656–662.
- [3] M.A. Hajji, A. Guenbour, E.M. Jallouli, A. Ben Bachir, S. Belcadi, Influence des chlorures et des sulfures sur la corrosion des alliages inoxydables en milieu phosphorique, *Ann. Chim. Sci. Des Mater.* 27 (2002) 27–38. [https://doi.org/10.1016/S0151-9107\(02\)80016-2](https://doi.org/10.1016/S0151-9107(02)80016-2).
- [4] A. Bellaouchou, A. Guenbour, A. Benbachir, The corrosion of an austenetic stainless steel in phosphoric acid: Effect of sulphide ions and abrasive action, *Bull. Electrochem.* 16 (2000) 166–170.
- [5] H. Wang, C. Ning, Y. Huang, Z. Cao, X. Chen, W. Zhang, Improvement of abrasion resistance in artificial seawater and corrosion resistance in NaCl solution of 7075 aluminum alloy processed by laser shock peening, *Opt. Lasers Eng.* 90 (2017) 179–185. <https://doi.org/10.1016/j.optlaseng.2016.10.016>.
- [6] M.B. Santos, W.S. Labiapari, M.A.N. Ardila, W.M. Da Silva, J.D.B. De Mello, Abrasion-corrosion: New insights from force measurements, *Wear*. 332–333 (2015) 1206–1214. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2015.01.002>.
- [7] G. Stachowiak, M. Salasi, G. Stachowiak, Three-Body Abrasion Corrosion Studies of High-Cr Cast Irons: Benefits and Limitations of Tribo-electrochemical Methods, *J. Bio-Tribo-Corrosion*. 1 (2015) 6. <https://doi.org/10.1007/s40735-015-0006-z>.
- [8] A.Guenbour, J. Faucheu, A.B.E.N. Bachir, F. Dabosi, N. Bui, Electrochemical study of corrosion-abrasion of stainless steels in phosphoric acids, *Corros. J.* 23 (1988) 234–238. <https://doi.org/10.5006/1.3583928>.
- [9] A. Guenbour, M.A. Hajji, E.M. Jallouli, A. Ben Bachir, Study of corrosion-erosion behaviour of stainless alloys in industrial phosphoric acid medium, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 2362–2366. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.05.005>.
- [10] M. Schorr, B. Valdez, The phosphoric acid industry: equipment , materials , and corrosion, (2016) 1–19. <https://doi.org/10.1515/correv-2015-0061>.
- [11] S. van der Sluis, Y. Meszaros, W.G.J. Marchee, H.A. Wesselingh, G.M. van Rosmalen, The Digestion of Phosphate Ore in Phosphoric Acid, *Ind. Eng. Chem. Res.* 26 (1987) 2501–2505. <https://doi.org/10.1021/ie00072a020>.
- [12] Z.B. Maroulis, Crystallization of Calcium Sulfate on Reverse, *Desalination*. 79 (1990) 47–63.
- [13] B.G.Klugh, Thermal production of phosphoric acid, *Ind. Eng. Chem.* 24 (1932) 371–374. <https://doi.org/10.1021/ie50268a002>.

- [14] M. Jamialahmadi, S.H. Emam, H. Müller-Steinhagen, Dissolution of Phosphate Rock by Mixtures of Sulfuric and Phosphoric Acid, *Dev. Chem. Eng. Miner. Process.* 6 (2008) 273–293. <https://doi.org/10.1002/apj.5500060503>.
- [15] F. Gioia, G. Mura, A. Viola, Analysis, Simulation, and Optimization of the Hemihydrate Process for the Production of Phosphoric Acid from Calcareous Phosphorites, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 16 (1977) 390–399. <https://doi.org/10.1021/i260063a025>.
- [16] B.R. Smith, F. Sweett, The crystallization of calcium sulfate dihydrate, *J. Colloid Interface Sci.* 37 (1971) 612–618. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(71\)90339-0](https://doi.org/10.1016/0021-9797(71)90339-0).
- [17] N.B. Singh, B. Middendorf, Calcium sulphate hemihydrate hydration leading to gypsum crystallization, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 53 (2007) 57–77. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2007.01.002>.
- [18] F. Pereira, Production d'acide phosphorique par attaque chlorhydrique de minerais phosphates avec reduction des nuisances environnementales et recuperation des terres rares en tant que sous-produits, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2003. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00802984>.
- [19] M. Boudalia, A. Guenbour, A. Bellaouchou, R.M. Fernandez-Domene, J. Garcia-Anton, Corrosion behaviour of a highly alloyed austenitic alloy UB6 in contaminated phosphoric acid, *Int. J. Corros.* 2013 (2013). <https://doi.org/10.1155/2013/363826>.
- [20] L. Dang, H. Wei, Z. Zhu, J. Wang, The influence of impurities on phosphoric acid hemihydrate crystallization, *J. Cryst. Growth.* 307 (2007) 104–111. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.05.041>.
- [21] A. Kruger, W.W. Focke, Z. Kwela, R. Fowles, Effect of Ionic Impurities on the Crystallization of Gypsum in Wet-Process Phosphoric Acid, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 1364–1369. <https://doi.org/10.1021/ie000478b>.
- [22] M. Schorr, B. Valdez, R. Zlatev, M. Stoytcheva, Phosphate ore processing for phosphoric acid production: classical and novel technology, *Miner. Process. Extr. Metall.* 119 (2010) 125–129. <https://doi.org/10.1179/174328509X481882>.
- [23] K. NOBE, R.F. TOBIAS, Anodic Potentiostatic Polarization of Iron In Sulfuric Acid: Effect of Chloride Ions, *CORROSION.* 20 (1964) 263t-266t. <https://doi.org/10.5006/0010-9312-20.8.263t>.
- [24] Omar Saeed Baghabra Al-Amoudi, M. Maslehuddin, The effect of chloride and sulfate ions on reinforcement corrosion, *Cem. Concr. Res.* 23 (1993) 139–146. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(93\)90144-X](https://doi.org/10.1016/0008-8846(93)90144-X).
- [25] A. Bellaouchou, A. Guenbour, A. Ben Bachir, L. Aries, F. Dabosi, Alliage 904 L : comportement électrochimique en milieux phosphoriques pollués par les ions sulfures et fluorures en condition de corrosion-abrasion, *Matériaux Tech.* 86 (1998) 21–29. <https://doi.org/10.1051/mattech/199886090021>.
- [26] S. El Hajjaji, J. Roy, L. Aries, F. Dabosi, Influence of sulphide ions on corrosion resistance of special austenitic stainless steels in phosphoric acid, *Br. Corros. J.* 28 (1993) 201–207. <https://doi.org/10.1179/000705993798318498>.
- [27] M. BenSalah, R. Sabot, E. Triki, L. Dhouibi, P. Refait, 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.* 86 (2014) 61–70. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.04.056>.
- [28] S. El Hajjaji, L. Aries, J. p. Audouard, F. Dabosi, The influence of alloying elements on the corrosion resistance of stainless steels in phosphoric acid medium polluted by sulphide ions, *Corros. Sci.* 37 (1995) 927–939. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(95\)00005-5](https://doi.org/10.1016/0010-938X(95)00005-5).
- [29] M. Schorr, B. Valdez, R. Zlatev, M. Stoytcheva, Phosphate ore processing for phosphoric acid production: Classical and novel technology, *Trans. Institutions Min. Metall. Sect. C Miner. Process. Extr. Metall.* 119 (2010) 125–129. <https://doi.org/10.1179/174328509X481882>.
- [30] R. Sánchez-Tovar, M.T. Montañés, J. García-Antón, A. Guenbour, Effect of temperature and impurities on the AISI 316L/microplasma arc welded AISI 316L galvanic pair in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> under flowing conditions, *ECS Trans.* 41 (2012) 35–44. <https://doi.org/10.1149/1.3692433>.
- [31] A.G. R. Sánchez-Tovar, M.T. Montañés, J. García-Antón, Effect of Temperature on Galvanic Corrosion of Non-Welded/Welded AISI 316L Stainless Steel in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, *ECS Trans.* 25 (2010) 63–81.
- [32] J.R.S. Salas, B. V., Wiener, M. S., & Martinez, Phosphoric Acid Industry: Problems and Solutions, in: *Phosphoric Acid Ind. Probl. Solut.*, 2017: pp. 83–89. <https://doi.org/10.5772/intechopen.70031>.
- [33] M. Bryant, A. Neville, Corrosion and mechanical properties, *Orthop. Trauma.* 30 (2016) 176–191. <https://doi.org/10.1016/j.mporth.2016.04.010>.
- [34] T. Shibata, Passivity breakdown and stress corrosion cracking of stainless steel, *Corros. Sci.* 49 (2007) 20–30. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.05.031>.
- [35] J. Postlethwaite, M.H. Dobbin, K. Bergevin, The role of oxygen mass transfer in the erosion-corrosion of slurry pipelines., *Corrosion.* 42 (1986) 514–521.
- [36] G.B. Stachowiak, M. Salasi, W.D.A. Rickard, G.W. Stachowiak, The effects of particle angularity on low-stress three-body abrasion-corrosion of 316L stainless steel, *Corros. Sci.* 111 (2016) 690–702. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.06.008>.
- [37] F. Mohammadi, J. Luo, Effects of particle angular velocity and friction force on erosion enhanced corrosion of 304 stainless steel, *Corros. Sci.* 52 (2010) 2994–3001. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.05.012>.
- [38] M. Lindgren, R. Suihkonen, J. Vuorinen, Erosive wear of various stainless steel grades used as impeller blade materials in high temperature aqueous slurry, *Wear.* 328–329 (2015) 391–400. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2015.03.014>.
- [39] Z.B. Zheng, Y.G. Zheng, Erosion-enhanced corrosion of stainless steel and carbon steel measured electrochemically under liquid and slurry impingement, *Corros. Sci.* 102 (2016) 259–268. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.10.014>.
- [40] D. López, J.P. Congote, J.R. Cano, A. Toro, A.P. Tschiptschin, Effect of particle velocity and impact angle on the corrosion-erosion of AISI 304 and AISI 420 stainless steels,

- Wear. 259 (2005) 118–124. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2005.02.032>.
- [41] R. Malka, S. Nešić, D.A. Gulino, Erosion-corrosion and synergistic effects in disturbed liquid-particle flow, *Wear.* 262 (2007) 791–799. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2006.08.029>.
- [42] K. Sasaki, G.T. Burstein, Erosion-corrosion of stainless steel under impingement by a fluid jet, *Corros. Sci.* 49 (2007) 92–102. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.05.012>.
- [43] E.A.M. Hussain, M.J. Robinson, Erosion-corrosion of 2205 duplex stainless steel in flowing seawater containing sand particles, *Corros. Sci.* 49 (2007) 1737–1754. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.08.023>.
- [44] E. Hussain, A. Husain, Erosion-corrosion of duplex stainless steel under Kuwait marine condition, *Desalination.* 183 (2005) 227–234. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.02.051>.
- [45] M.D. Bermúdez, F.J. Carrión, G. Martínez-Nicolás, R. López, Erosion-corrosion of stainless steels, titanium, tantalum and zirconium, *Wear.* 258 (2005) 693–700. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2004.09.023>.
- [46] L. Giourntas, T. Hodgkiess, A.M. Galloway, Comparative study of erosion-corrosion performance on a range of stainless steels, *Wear.* 332–333 (2014) 1051–1058. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2014.12.052>.
- [47] Z. Guanghong, D. Hongyan, Z. Yue, L. Nianlian, Corrosion-erosion wear behaviors of 13Cr24Mn0.44N stainless steel in saline-sand slurry, *Tribol. Int.* 43 (2010) 891–896. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2009.12.021>.
- [48] M. Lindgren, S. Siljander, R. Suihkonen, P. Pohjanne, J. Vuorinen, Erosion–corrosion resistance of various stainless steel grades in high-temperature sulfuric acid solution, *Wear.* 364–365 (2016) 10–21. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2016.06.007>.
- [49] A.C. Lloyd, J.J. Noël, S. McIntyre, D.W. Shoesmith, Cr, Mo and W alloying additions in Ni and their effect on passivity, 49 (2004) 3015–3027. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.01.061>.
- [50] N. Diomidis, J.P. Celis, P. Ponthiaux, F. Wenger, Tribocorrosion of stainless steel in sulfuric acid: Identification of corrosion-wear components and effect of contact area, *Wear.* 269 (2010) 93–103. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2010.03.010>.
- [51] H.M. Cobb, ASM International., *The history of stainless steel*, ASM International, 2011. <https://doi.org/10.5860/choice.48-3837>.
- [52] M. V. Cardoso, S.T. Amaral, E.M.A. Martini, Temperature effect in the corrosion resistance of Ni-Fe-Cr alloy in chloride medium, *Corros. Sci.* 50 (2008) 2429–2436. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.06.030>.
- [53] I. Olefjord, L. Wegrelius, Surface analysis of passive state, *Corros. Sci.* 31 (1990) 89–98. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(90\)90095-M](https://doi.org/10.1016/0010-938X(90)90095-M).
- [54] J.S. Lee, Y. Kitagawa, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, K. Fushimi, Passivation Behavior of Type-316L Stainless Steel in the Presence of Hydrogen Sulfide Ions Generated from a Local Anion Generating System, *Electrochim. Acta.* 220 (2016) 304–311. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.124>.



- [55] Saud Ghunaim Al-Subai, Corrosion resistance of austenitic stainless steel in acetic acid solution containing bromide ions, Faculty of Engineering and Physical Science, 2011.
- [56] C.A. Della Rovere, J.H. Alano, R. Silva, P.A.P. Nascente, J. Otubo, S.E. Kuri, Characterization of passive films on shape memory stainless steels, *Corros. Sci.* 57 (2012) 154–161. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.12.022>.
- [57] S. Haruyama, Electrochemical methods in passivity study, *Corros. Sci.* 31 (1990) 29–38. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(90\)90088-M](https://doi.org/10.1016/0010-938X(90)90088-M).
- [58] E. McCafferty, Introduction to Corrosion Science, 2010. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-0455-3>.
- [59] G. Mcconohy, A. Kruizenga, ScienceDirect Molten nitrate salts at 600 and 680 ° C : Thermophysical property changes and corrosion of high-temperature nickel alloys, *Sol. Energy.* 103 (2014) 242–252. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2014.01.028>.
- [60] J.J. Gray, C.A. Orme, Electrochemical impedance spectroscopy study of the passive films of alloy 22 in low pH nitrate and chloride environments, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 2370–2375. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.08.043>.
- [61] D.D. MacDonald, A. Sun, An electrochemical impedance spectroscopic study of the passive state on Alloy-22, *Electrochim. Acta.* 51 (2006) 1767–1779. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.103>.
- [62] C. Escriv-Cerdán, E. Blasco-Tamarit, D.M. García-García, J. García-Antón, A. Guenbour, Effect of potential formation on the electrochemical behaviour of a highly alloyed austenitic stainless steel in contaminated phosphoric acid at different temperatures, *Electrochim. Acta.* 80 (2012) 248–256. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.07.012>.
- [63] J. Oñoro, Corrosion fatigue behaviour of 317LN austenitic stainless steel in phosphoric acid, *Int. J. Press. Vessel. Pip.* 86 (2009) 656–660. <https://doi.org/10.1016/j.ijpvp.2009.06.001>.
- [64] B.D. Craig, Fundamental aspects of corrosion films in corrosion science, (1991) 192.
- [65] T. Dan, T. Shoji, Z. Lu, K. Sakaguchi, J. Wang, E.H. Han, W. Ke, Effects of hydrogen on the anodic behavior of Alloy 690 at 60 °C, *Corros. Sci.* 52 (2010) 1228–1236. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.11.039>.
- [66] Z. Feng, X. Cheng, C. Dong, L. Xu, X. Li, Passivity of 316L stainless steel in borate buffer solution studied by Mott-Schottky analysis, atomic absorption spectrometry and X-ray photoelectron spectroscopy, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3646–3653. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.07.013>.
- [67] M. V. Cardoso, S.T. Amaral, E.M.A. Martini, Temperature effect in the corrosion resistance of Ni-Fe-Cr alloy in chloride medium, *Corros. Sci.* 50 (2008) 2429–2436. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.06.030>.
- [68] D.D. MacDonald, The history of the Point Defect Model for the passive state: A brief review of film growth aspects, in: *Electrochim. Acta*, 2011: pp. 1761–1772. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.11.005>.
- [69] R.M. Fernández-Domene, E. Blasco-Tamarit, D.M. García-García, J. García-Antón,

- Effect of alloying elements on the electronic properties of thin passive films formed on carbon steel, ferritic and austenitic stainless steels in a highly concentrated LiBr solution, *Thin Solid Films*. 558 (2014) 252–258. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.03.042>.
- [70] G. Tranchida, M. Clesi, F. Di Franco, F. Di Quarto, M. Santamaria, Electronic properties and corrosion resistance of passive films on austenitic and duplex stainless steels, *Electrochim. Acta*. 273 (2018) 412–423. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.04.058>.
- [71] L. Zeng, X.P. Guo, G.A. Zhang, H.X. Chen, Semiconductivities of passive films formed on stainless steel bend under erosion-corrosion conditions, *Corros. Sci.* 144 (2018) 258–265. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.08.045>.
- [72] A. Fattah-alhosseini, M.A. Golozar, A. Saatchi, K. Raeissi, Effect of solution concentration on semiconducting properties of passive films formed on austenitic stainless steels, *Corros. Sci.* 52 (2010) 205–209. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.09.003>.
- [73] C. Escriv-Cerdán, E. Blasco-Tamarit, D.M. García-García, J. García-Antón, A. Guenbour, Effect of potential formation on the electrochemical behaviour of a highly alloyed austenitic stainless steel in contaminated phosphoric acid at different temperatures, *Electrochim. Acta*. 80 (2012) 248–256. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.07.012>.
- [74] M. Metikoš-Huković, R. Babić, Z. Grubač, Ž. Petrović, N. Lajçi, High corrosion resistance of austenitic stainless steel alloyed with nitrogen in an acid solution, *Corros. Sci.* 53 (2011) 2176–2183. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.02.039>.
- [75] A. Fattah-alhosseini, F. Soltani, F. Shirsalimi, B. Ezadi, N. Attarzadeh, The semiconducting properties of passive films formed on AISI 316 L and AISI 321 stainless steels: A test of the point defect model (PDM), *Corros. Sci.* 53 (2011) 3186–3192. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.05.063>.
- [76] N. Sato, 1989 Whitney Award Lecture: Toward a More Fundamental Understanding of Corrosion Processes, *CORROSION*. 45 (1989) 354–368. <https://doi.org/10.5006/1.3582030>.
- [77] N. Sato, An overview on the passivity of metals, *Corros. Sci.* 31 (1990) 1–19. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(90\)90086-K](https://doi.org/10.1016/0010-938X(90)90086-K).
- [78] E. Rahimi, A. Kosari, S. Hosseinpour, A. Davoodi, H. Zandbergen, J.M.C. Mol, Characterization of the passive layer on ferrite and austenite phases of super duplex stainless steel, *Appl. Surf. Sci.* 496 (2019) 143634. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143634>.
- [79] K. Morshed-Behbahani, P. Najafisayar, M. Pakshir, N. Zakerin, The effect of surface modification on the corrosion protection ability of the passive films of sensitized UNS S31803 duplex stainless steel, *Corros. Eng. Sci. Technol.* 54 (2019) 174–183. <https://doi.org/10.1080/1478422X.2018.1556865>.
- [80] H. Tsuchiya, S. Fujimoto, T. Shibata, Semiconductive behavior of passive films formed on Fe-Cr alloy, *J. Electroceramics*. 16 (2006) 49–54. <https://doi.org/10.1007/s10832-006-5703-z>.
- [81] J. Lv, T. Liang, C. Wang, T. Guo, Influence of sensitization on passive films in AISI

- 2205 duplex stainless steel, *J. Alloys Compd.* 658 (2016) 657–662. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.10.246>.
- [82] P.R. Roberge, R. Pierre, *Handbook of Corrosion Engineering*, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0026-0576\(00\)83445-5](https://doi.org/10.1016/S0026-0576(00)83445-5).
- [83] A. Bellaouchou, B. Kabkab, A. Guenbour, A. Ben Bachir, Corrosion inhibition under heat transfer of 904L stainless steel in phosphoric acid by benzotriazole, *Prog. Org. Coatings*. 41 (2001) 121–127. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(00\)00157-0](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(00)00157-0).
- [84] M. Boudalia, N.K. Sebbar, H. Bourazmi, S. Lahmidi, Y. Ouzidan, E.M. Essassi, H. Tayebi, A. Bellaouchou, A. Guenbour, A. Zarrrouk, Anti-corrosive properties of new Benzothiazine derivative on mild steel corrosion in 1 M HCl: Experimental and theoretical investigations, *J. Mater. Environ. Sci.* 7 (2016) 878–888.
- [85] M. Saadouni, M. Galai, Y. El Aoufir, S. Skal, S. Boukhris, A. Hassikou, M.E. Touhami, A. Guenbour, A. El Khlifi, H. Oudda, N. Habbadi, A. Souizi, Experimental , quantum chemical and Monte Carlo simulations studies on the corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl by two benzothiazine derivatives, *J. Mater. Environ. Sci.* 9 (2018) 2493–2504.
- [86] A. Guenbour, S. Zeggaf, A. Ben Bachir, M.L. Escudero, M.F. Lopez, Effect of mineral compounds in phosphoric acid polluted by sulfide ions on corrosion of nickel, *Corrosion*. 55 (1999) 576–581. <https://doi.org/10.5006/1.3280498>.
- [87] X. Li, S. Deng, H. Fu, Sodium molybdate as a corrosion inhibitor for aluminium in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> solution, *Corros. Sci.* 53 (2011) 2748–2753. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.05.002>.
- [88] M. Saremi, C. Dehghanian, M.M. Sabet, The effect of molybdate concentration and hydrodynamic effect on mild steel corrosion inhibition in simulated cooling water, *Corros. Sci.* 48 (2006) 1404–1412. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.06.009>.
- [89] G.O. Ilevbare, G.T. Burstein, The inhibition of pitting corrosion of stainless steels by chromate and molybdate ions, *Corros. Sci.* 45 (2003) 1545–1569. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(02\)00229-9](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00229-9).
- [90] M. Salasi, T. Shahrabi, E. Roayaei, M. Aliofkhazraei, The electrochemical behaviour of environment-friendly inhibitors of silicate and phosphonate in corrosion control of carbon steel in soft water media, *Mater. Chem. Phys.* 104 (2007) 183–190. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.03.008>.
- [91] I.M. Zin, S.B. Lyon, V.I. Pokhmurskii, Corrosion control of galvanized steel using a phosphate/calcium ion inhibitor mixture, *Corros. Sci.* 45 (2003) 777–788. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(02\)00130-0](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00130-0).
- [92] T. Prosek, D. Thierry, C. Taxén, J. Maixner, Effect of cations on corrosion of zinc and carbon steel covered with chloride deposits under atmospheric conditions, *Corros. Sci.* 49 (2007) 2676–2693. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.11.004>.
- [93] J. Zhang, L. Hu, R. Pant, Y. Yu, Z. Wei, G. Zhang, *Applied Clay Science* Effects of interlayer interactions on the nanoindentation behavior and hardness of 2 : 1 phyllosilicates, *Appl. Clay Sci.* 80–81 (2013) 267–280. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.04.013>.

- [94] C.Q. Sun, Synthesis and characterization of Supported copper phyllosilicate catalysts for Acetic Ester Hydrogenation to Ethanol, Elsevier B.V. (2015). <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.10.026>.
- [95] G.L. F. Bergaya., Handbook of Clay Science, Part A: Fundamentals, (2013).
- [96] R.S. Varma, Clay and clay-supported reagents in organic synthesis, 58 (2002).
- [97] T. Yang, X. Wen, J. Li, L. Yang, Theoretical and experimental investigations on the structures of purified clay and acid-activated clay, 252 (2006) 6154–6161. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.06.033>.
- [98] P.S. Nayak, B.K. Singh, Instrumental Characterization of Clay by FTIR, XRF, BET and, TPD-NH<sub>3</sub>, Bull. Mater. Sci. 30 (2007) 235–238. <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2Fs12034-007-0042-5.pdf%0Ahttp://psrcentre.org/images/extraimages/1012143.pdf>.
- [99] Y. Zhang, Q. Liu, S. Zhang, Y. Zhang, Y. Zhang, P. Liang, Applied Clay Science Characterization of kaolinite / styrene butadiene rubber composite: Mechanical properties and thermal stability, Appl. Clay Sci. 124–125 (2016) 167–174. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.02.002>.
- [100] Z. Wang, W. Zheng, Z. Zhang, L. Chen, Z. Zhang, Y. Li, N. Ma, P. Du, Applied Clay Science Formation of a kaolinite-serine intercalation compound via exchange of the pre-intercalated transition molecules in kaolinite with serine, Appl. Clay Sci. 135 (2017) 378–385. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.10.020>.
- [101] C. Batiot-dupeyrat, Development of nickel supported La and Ce-natural illite clay for autothermal dry reforming of methane: Toward a better resistance to deactivation, "Applied Catal. B, Environ. (2016). <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.12.050>.
- [102] M. Akri, T. Chafik, P. Granger, P. Ayrault, C. Batiot-dupeyrat, Novel nickel promoted illite clay based catalyst for autothermal dry reforming of methane, FUEL. (2016). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.03.018>.
- [103] L.C.A. Silva, E.A. Silva, M.R. Monteiro, C. Silva, J.G. Teleken, H.J. Alves, Applied Clay Science Effect of the chemical composition of smectites used in KF / Clay catalysts on soybean oil transesterification into methyl esters, Appl. Clay Sci. 102 (2014) 121–127. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.08.026>.
- [104] C. Simona, I. Raluca, R. Anita-laura, S. Andrei, S. Raluca, T. Bogdan, A. Elvira, S. Catalin-ilie, F. Radu, I. Daniela, P. Silviu, A. Leonard-ionut, D. Dan, Applied Clay Science Synthesis, characterization and efficiency of new organically modified montmorillonite polyethersulfone membranes for removal of zinc ions from wastewaters, Appl. Clay Sci. 137 (2017) 135–142. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.12.013>.
- [105] A.A. AGHZZAF, Argiles en tant que réservoirs d'inhibiteurs de corrosion métallique issus de ressources naturelles dans des peintures pour la protection des métaux, Université de Lorraine, Nancy, 2014.
- [106] A.A. AGHZZAF, Argiles en tant que réservoirs d'inhibiteurs de corrosion métallique issus de ressources naturelles dans des peintures pour la protection des métaux, l'université de Lorraine, Nancy, 2014.

- [107] A. Seppälä, E. Puhakka, M. Olin, Effect of layer charge on the crystalline swelling of Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> and Ca<sup>2+</sup> montmorillonites: DFT and molecular dynamics studies, *Clay Miner.* 51 (2016) 197–211. <https://doi.org/10.1180/claymin.2016.051.2.07>.
- [108] M.E. Parolo, M.J. Avena, G.R. Pettinari, M.T. Baschini, Influence of Ca<sup>2+</sup> on tetracycline adsorption on montmorillonite, *J. Colloid Interface Sci.* 368 (2012) 420–426. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.10.079>.
- [109] S. Sorieul, Étude des effets d' irradiation dans les montmorillonites. Application au stockage des déchets radioactifs, 2003. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00662404>.
- [110] M. Boudalia, Corrosion En Milieux Phosphoriques De L'Acier Inoxydable Austenitique 904L En Presence Des Inhibiteurs Ecologiques, University Mohammed V, 2015.
- [111] C.O.A. Olsson, D. Landolt, Passive films on stainless steels - Chemistry, structure and growth, *Electrochim. Acta.* 48 (2003) 1093–1104. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00841-1](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00841-1).
- [112] J.R. Hayes, J.J. Gray, A.W. Szmodis, C.A. Orme, Influence of chromium and molybdenum on the corrosion of nickel-based alloys, *Corrosion.* 62 (2006) 491–500. <https://doi.org/10.5006/1.3279907>.
- [113] F. Bergaya, G. Lagaly, Purification of natural clays, 2nd ed., Elsevier Ltd., 2013. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00008-0>.
- [114] E. Gasparini, S.C. Tarantino, P. Ghigna, M.P. Riccardi, E.I. Cedillo-González, C. Siligardi, M. Zema, Thermal dehydroxylation of kaolinite under isothermal conditions, *Appl. Clay Sci.* 80–81 (2013) 417–425. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.07.017>.
- [115] S. Ningshen, U.K. Mudali, Uniform Corrosion of Austenitic Stainless Steels, in: *Corros. Austenitic Stainl. Steels*, Elsevier, 2002: pp. 37–73. <https://doi.org/10.1533/9780857094018.74>.
- [116] S. Chakri, Compréhension des mécanismes d' inhibition de la corrosion des armatures métalliques des bétons par des molécules d' origine biologique, Université Pierre et Marie Curie, 2016. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01298039>.
- [117] A. Guenbour, H. Iken, N. Kebkab, A. Bellaouchou, R. Boulif, A. Ben Bachir, Corrosion of graphite in industrial phosphoric acid, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 8710–8715. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.12.075>.
- [118] Y. Elaoufir, Contribution à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone par des composés organiques de type « benzimidazole » et « benzodiazépine » en milieu HCl 1M, Université Ibn Tofaïl, 2017.
- [119] U. Retter, H. Lohse, Electrochemical Impedance Spectroscopy, in: 2010. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-02915-8\\_8](https://doi.org/10.1007/978-3-642-02915-8_8).
- [120] Y. Kerroum, S. Skal, A. Guenbour, A. Bellaouchou, M. Tabyaoui, A. Zarrouk, J. Garcia Anton, Effect of fluoride on corrosion behavior of UNS N08904 stainless steel in polluted phosphoric acid, *J. Mol. Liq.* (2018). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.06.008>.
- [121] M. Boudalia, A. Guenbour, A. Bellaouchou, R.M. Fernandez-Domene, J. Garcia-Anton, Corrosion behaviour of a highly alloyed austenitic alloy UB6 in contaminated

- phosphoric acid, *Int. J. Corros.* (2013). <https://doi.org/10.1155/2013/363826>.
- [122] F. Mohammadi, T. Nickchi, M.M. Attar, A. Alfantazi, EIS study of potentiostatically formed passive film on 304 stainless steel, *Electrochim. Acta.* 56 (2011) 8727–8733. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.07.072>.
- [123] N.E. Hakiki, M. Da Cunha Belo, A.M.P. Simões, M.G.S. Ferreira, Semiconducting properties of passive films formed on stainless steels: Influence of the alloying elements, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 3821–3829. <https://doi.org/10.1149/1.1838880>.
- [124] K. Uosaki, H. Kita, Effects of the Helmholtz Layer Capacitance on the Potential Distribution at Semiconductor/Electrolyte Interface and the Linearity of the Mott-Schottky Plot, *Electrochem. Soc.* 4 (1983) 895–897. <https://doi.org/10.1149/1.2119853>.
- [125] D.D. MacDonald, On the existence of our metals-based civilization I. Phase-space analysis, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006). <https://doi.org/10.1149/1.2195877>.
- [126] R.F. Egerton, *Physical Principles of Electron Microscopy: an Introduction to TEM, SEM, and AEM*, Springer Science+Business Media, Inc, 2005.
- [127] B.M. Weckhuysen, P. Van Der Voort, G. Catana, *Spectroscopy of Transition Metal Ions on Surfaces*, 2000. [https://doi.org/10.1016/s0926-860x\(01\)00516-6](https://doi.org/10.1016/s0926-860x(01)00516-6).
- [128] G.C. Steward, *Diffuse reflectance spectroscopy for the characterization of galcareous glacial till soils from north central montana*, MONTANA STATE UNIVERSITY, 2006.
- [129] P.P. Ewald, The principles of X-ray diffraction, in: *Fifty Years X-Ray Diffr.*, 1962. <https://www.iucr.org/publ/50yearsofxraydiffraction/full-text/principles> (accessed September 24, 2019).
- [130] G.L. Moore, *Introduction to Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry.*, Elsevier Science, 1988.
- [131] H. Iken, R. Basseguy, A. Guenbour, A. Ben Bachir, Classic and local analysis of corrosion behaviour of graphite and stainless steels in polluted phosphoric acid, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 2580–2587. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.09.013>.
- [132] B. Hirschorn, M.E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, M. Musiani, Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters, *Electrochim. Acta.* 55 (2009) 6218–6227. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.10.065>.
- [133] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, *Impedance spectroscopy theory, experiment, and applications*, in: Wiley: Hoboken (Ed.), 2nd Editio, New Jersey, USA, 2005: p. 595.
- [134] C. Escrivà-Cerdán, E. Blasco-Tamarit, D.M. García-García, J. García-Antón, R. Akid, 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.* 111 (2013) 552–561. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.08.040>.
- [135] A. Igual Muñoz, L. Casabán Julián, Influence of electrochemical potential on the tribocorrosion behaviour of high carbon CoCrMo biomedical alloy in simulated body fluids by electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochim. Acta.* 55 (2010) 5428–5439. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.04.093>.

- [136] A.A. Hermas, M.S. Morad, A comparative study on the corrosion behaviour of 304 austenitic stainless steel in sulfamic and sulfuric acid solutions, *Corros. Sci.* 50 (2008) 2710–2717. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.06.029>.
- [137] H. Li, Z. Jiang, H. Feng, S. Zhang, P. Han, W. Zhang, G. Li, G. Fan, Effect of Temperature on the Corrosion Behaviour of Super Austenitic Stainless Steel S32654 in Polluted Phosphoric Acid, 2015. [www.electrochemsci.org](http://www.electrochemsci.org) (accessed October 19, 2019).
- [138] E. Almeida, D. Pereira, M.O. Figueiredo, V.M.M. Lobo, M. Morcillo, The influence of the interfacial conditions on rust conversion by phosphoric acid, *Corros. Sci.* 39 (1997) 1561–1570. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(97\)00058-9](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(97)00058-9).
- [139] A. Kocijan, D.K. Merl, M. Jenko, The corrosion behaviour of austenitic and duplex stainless steels in artificial saliva with the addition of fluoride, *Corros. Sci.* 53 (2011) 776–783. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.11.010>.
- [140] P. Jakupi, D. Zagidulin, J.J. Noël, D.W. Shoesmith, The impedance properties of the oxide film on the Ni-Cr-Mo Alloy-22 in neutral concentrated sodium chloride solution, *Electrochim. Acta.* 56 (2011) 6251–6259. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.07.064>.
- [141] G. Lothongkum, S. Chaikittisilp, A.W. Lothongkum, XPS investigation of surface films on high Cr-Ni ferritic and austenitic stainless steels, *Appl. Surf. Sci.* 218 (2003) 203–210. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00600-7](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00600-7).
- [142] S. Todorovic, J. V. Rodrigues, A.F. Pinto, C. Thomsen, P. Hildebrandt, M. Teixeira, D.H. Murgida, Resonance Raman study of the superoxide reductase from *Archaeoglobus fulgidus*, E12 mutants and a “natural variant,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 1809–1815. <https://doi.org/10.1039/b815489a>.
- [143] Y. Kerroum, A. Guenbour, A. Bellaouchou, H. Idrissi, J. García-Antón, A. Zarrouk, The corrosion of white cast iron in polluted phosphoric acid medium contains fluoride ions, *Anal. Bioanal. Electrochem.* 11 (2019) 497–509.
- [144] H. Li, Z. Jiang, H. Feng, S. Zhang, P. Han, W. Zhang, G. Li, G. Fan, Effect of Temperature on the Corrosion Behaviour of Super Austenitic Stainless Steel S32654 in Polluted Phosphoric Acid, 2015. [www.electrochemsci.org](http://www.electrochemsci.org) (accessed October 22, 2019).
- [145] M. Boudalia, A. Guenbour, A. Bellaouchou, R.M. Fernandez-Domene, J. Garcia-Anton, Corrosion behaviour of a highly alloyed austenitic alloy UB6 in contaminated phosphoric acid, *Int. J. Corros.* 2013 (2013). <https://doi.org/10.1155/2013/363826>.
- [146] J.R. Manders, S. Tsang, M.J. Hartel, T. Lai, S. Chen, C.M. Amb, J.R. Reynolds, F. So, Solution-Processed Nickel Oxide Hole Transport Layers in High Efficiency Polymer Photovoltaic Cells, *Adv. Funct. Mater.* (2013) 2993–3001. <https://doi.org/10.1002/adfm.201202269>.
- [147] G. Zou, W. Shi, S. Xiang, X. Ji, G. Ma, R.G. Ballinger, Corrosion behavior of 904L austenitic stainless steel in hydrofluoric acid, *RSC Adv.* 8 (2018) 2811–2817. <https://doi.org/10.1039/c7ra12453h>.
- [148] S. Marcelin, B. Ter-Ovanesian, B. Normand, Electronic properties of passive films from the multi-frequency Mott-Schottky and power-law coupled approach, *Electrochem. Commun.* 66 (2016) 62–65. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2016.03.003>.

- [149] X. Chen, Q. Yun Xiong, F. Zhu, H. Li, D. Liu, J. Ping Xiong, Y. Zhou, *ELECTROCHEMICAL SCIENCE* The Effects of Chloride Anions on Corrosion and Passivation Behavior of 254SMO Stainless Steel in Water Absorbed of Blast Furnace Gas (BFG), *Int. J. Electrochem. Sci.* 13 (2018) 1656–1665. <https://doi.org/10.20964/2018.02.28>.
- [150] A. Fattah-alhosseini, Passivity of AISI 321 stainless steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution studied by Mott–Schottky analysis in conjunction with the point defect model, *Arab. J. Chem.* 9 (2016) S1342–S1348. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.02.015>.
- [151] C. De Araújo Figueiredo, R.W. Bosch, M. Vankeerberghen, Electrochemical investigation of oxide films formed on nickel alloys 182, 600 and 52 in high temperature water, *Electrochim. Acta.* 56 (2011) 7871–7879. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.05.077>.
- [152] H.X. Guo, B.T. Lu, J.L. Luo, Study on passivation and erosion-enhanced corrosion resistance by Mott-Schottky analysis, *Electrochim. Acta.* 52 (2006) 1108–1116. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.07.026>.
- [153] K. Darowicki, S. Krakowiak, P. Ślepski, Selection of measurement frequency in Mott-Schottky analysis of passive layer on nickel, *Electrochim. Acta.* 51 (2006) 2204–2208. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.04.079>.
- [154] R. De Gryse, On the Interpretation of Mott-Schottky Plots Determined at Semiconductor/Electrolyte Systems, *J. Electrochem. Soc.* 122 (1975) 711. <https://doi.org/10.1149/1.2134298>.
- [155] V. Vignal, N. Mary, P. Ponthiaux, F. Wenger, Influence of friction on the local mechanical and electrochemical behaviour of duplex stainless steels, *Wear.* 261 (2006) 947–953. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2006.03.002>.
- [156] M. Da Cunha Belo, N.E. Hakiki, M.G.S. Ferreira, Semiconducting properties of passive films formed on nickel-base alloys type Alloy 600: Influence of the alloying elements, *Electrochim. Acta.* 44 (1999) 2473–2481. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(98\)00372-7](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(98)00372-7).
- [157] Y. Kerroum, S. Skal, A. Guenbour, A. Bellaouchou, M. Tabyaoui, A. Zarrouk, J. Garcia Anton, Effect of fluoride on corrosion behavior of UNS N08904 stainless steel in polluted phosphoric acid, *J. Mol. Liq.* 265 (2018) 390–397. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.06.008>.
- [158] H. Luo, S. Gao, C. Dong, X. Li, Characterization of electrochemical and passive behaviour of Alloy 59 in acid solution, *Electrochim. Acta.* 135 (2014) 412–419. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.04.128>.
- [159] F. Toptan, A.C. Alves, I. Kerti, E. Ariza, L.A. Rocha, Corrosion and tribocorrosion behaviour of Al-Si-Cu-Mg alloy and its composites reinforced with B<sub>4</sub>C particles in 0.05M NaCl solution, *Wear.* 306 (2013) 27–35. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2013.06.026>.
- [160] C.R. Crowe, E. McCafferty, Corrosion Behavior of SiC/Al Metal Matrix Composites, *J. Electrochem. Soc.* 130 (1983) 1804–1809. <https://doi.org/10.1149/1.2120102>.
- [161] A. Paszternák, S. Stichleutner, I. Felhosi, Z. Keresztes, F. Nagy, E. Kuzmann, A. Vértes,



- Z. Homonnay, G. Peto, E. Kálmán, Surface modification of passive iron by alkyl-phosphonic acid layers, *Electrochim. Acta.* 53 (2007) 337–345. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.04.005>.
- [162] F. El-Taib Heakal, A.A. Ghoneim, A.M. Fekry, Stability of spontaneous passive films on high strength Mo-containing stainless steels in aqueous solutions, *J. Appl. Electrochem.* 37 (2007) 405–413. <https://doi.org/10.1007/s10800-006-9271-3>.
- [163] C. Boissy, B. Ter-Ovanesian, N. Mary, B. Normand, Correlation between predictive and descriptive models to characterize the passive film - Study of pure chromium by electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochim. Acta.* 174 (2015) 430–437. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.05.179>.
- [164] F. Mohammadi, T. Nickchi, M.M. Attar, A. Alfantazi, EIS study of potentiostatically formed passive film on 304 stainless steel, *Electrochim. Acta.* 56 (2011) 8727–8733. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.07.072>.
- [165] T. Chen, H. John, J. Xu, Q. Lu, J. Hawk, X. Liu, Influence of surface modifications on pitting corrosion behavior of nickel-base alloy 718. Part 1: Effect of machine hammer peening, *Corros. Sci.* 77 (2013) 230–245. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.08.007>.
- [166] X. Zhang, D.W. Shoesmith, Influence of temperature on passive film properties on Ni-Cr-Mo Alloy C-2000, *Corros. Sci.* 76 (2013) 424–431. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.07.016>.
- [167] H.H. Strehblow, Passivity of Metals Studied by Surface Analytical Methods, a Review, *Electrochim. Acta.* 212 (2016) 630–648. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.06.170>.
- [168] H.W. Hoppe, H.H. Strehblow, XPS and UPS examinations of passive layers on Ni and FE53Ni alloys, *Corros. Sci.* 31 (1990) 167–177. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(90\)90105-E](https://doi.org/10.1016/0010-938X(90)90105-E).
- [169] H. -W Hoppe, H. -H Strehblow, XPS and UPS examinations of the formation of passive layers on Ni in 1 M sodium hydroxide and 0.5 M sulphuric acid, *Surf. Interface Anal.* 14 (1989) 121–131. <https://doi.org/10.1002/sia.740140305>.
- [170] S.T. Liang, H.L. Zhang, M.T. Luo, K.J. Luo, P. Li, H. Bin Xu, Y. Zhang, Colour performance investigation of a Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> green pigment prepared via the thermal decomposition of CrOOH, *Ceram. Int.* 40 (2014) 4367–4373. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.08.107>.
- [171] N. Zhang, J. Brugger, B. Etschmann, Y. Ngothai, 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 NiCl<sub>2</sub>-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system, *PLoS One.* 10 (2015). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0119805>.
- [172] U.S. R. M Cornell, *The Iron Oxides: Structures, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, Wiley-VCH, 2003.
- [173] X.Q. Cheng, X.G. Li, C.W. Du, Properties of passive film formed on 316L/2205 stainless steel by Mott-Schottky theory and constant current polarization method, *Chinese Sci. Bull.* 54 (2009) 2239–2246. <https://doi.org/10.1007/s11434-009-0158-7>.
- [174] C. Sunseri, S. Piazza, F. Di Quarto, Photocurrent Spectroscopic Investigations of Passive

- Films on Chromium, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 2411–2417. <https://doi.org/10.1149/1.2086952>.
- [175] J. Amri, T. Souier, B. Malki, B. Baroux, Effect of the final annealing of cold rolled stainless steels sheets on the electronic properties and pit nucleation resistance of passive films, *Corros. Sci.* 50 (2008) 431–435. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.08.013>.
- [176] H. Zhang, Y.L. Zhao, Z.D. Jiang, Effects of temperature on the corrosion behavior of 13Cr martensitic stainless steel during exposure to CO<sub>2</sub> and Cl<sup>-</sup> environment, *Mater. Lett.* 59 (2005) 3370–3374. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.06.002>.
- [177] M. Bojinov, G. Fabricius, T. Laitinen, T. Saario, G. Sundholm, Conduction mechanism of the anodic film on chromium in acidic sulphate solutions, *Electrochim. Acta.* 44 (1998) 247–261. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(98\)00169-8](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(98)00169-8).
- [178] M. Froment, ed., *Passivity of Metals and Semiconductors*, 1983. [https://books.google.co.ma/books?hl=fr&lr=&id=U9n8BAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=Passivity+of+Metals+and+Semiconductors&ots=-7eMT0xEOr&sig=mhsC6WIGFoyROOv90IczBkFxqls&redir\\_esc=y#v=onepage&q=Passivity of Metals and Semiconductors&f=false](https://books.google.co.ma/books?hl=fr&lr=&id=U9n8BAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=Passivity+of+Metals+and+Semiconductors&ots=-7eMT0xEOr&sig=mhsC6WIGFoyROOv90IczBkFxqls&redir_esc=y#v=onepage&q=Passivity+of+Metals+and+Semiconductors&f=false) (accessed February 1, 2020).
- [179] M.G.S. Ferreira, M. Da Cunha Belo, N.E. Hakiki, G. Goodlet, M.F. Montemor, A.M.P. Simõesa, Semiconducting properties of oxide and passive films formed on AISI 304 stainless steel and Alloy 600, *J. Braz. Chem. Soc.* 13 (2002) 433–440. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532002000400005>.
- [180] A. Fattah-Alhosseini, H. Aghamohammadi, A.B. Safa, *Electrochemical Behavior Assessment of Alloy 22 (UNS N06022) in Hydrochloric Acid Solutions by Electrochemical Impedance Spectroscopy and Mott-Schottky Analyses*, 2015. [www.abechem.com](http://www.abechem.com) (accessed March 29, 2020).
- [181] M. Itagaki, H. Nakazawa, K. Watanabe, K. Noda, Study of dissolution mechanisms of nickel in sulfuric acid solution by electrochemical quartz crystal microbalance, *Corros. Sci.* 39 (1997) 901–911. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(97\)81157-2](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(97)81157-2).
- [182] C.M. Abreu, M.J. Cristóbal, R. Losada, X.R. Nóvoa, G. Pena, M.C. Pérez, The effect of Ni in the electrochemical properties of oxide layers grown on stainless steels, *Electrochim. Acta.* 51 (2006) 2991–3000. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.08.033>.
- [183] B.R. Kumar, R. Singh, B. Mahato, P.K. De, N.R. Bandyopadhyay, D.K. Bhattacharya, Effect of texture on corrosion behavior of AISI 304L stainless steel, *Mater. Charact.* 54 (2005) 141–147. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2004.11.004>.
- [184] J.H. Potgieter, P.A. Olubambi, L. Cornish, C.N. Machio, E.S.M. Sherif, Influence of nickel additions on the corrosion behaviour of low nitrogen 22% Cr series duplex stainless steels, *Corros. Sci.* 50 (2008) 2572–2579. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.05.023>.
- [185] K. Ravindranath, S.N. Malhotra, Influence of aging on intergranular corrosion of a 25% chromium-5% nickel duplex stainless steel, *Corrosion.* 50 (1994) 318–328. <https://doi.org/10.5006/1.3294339>.
- [186] A.G. Y Kerroum, A.B. H Idrissi, J.G. Anton, *Chemical and Physical Effects of Fluoride*

- on the Corrosion of Austenitic Stainless Steel in Polluted Phosphoric Acid, *J. Bio- Tribo-Corrosion*. (2019). <https://doi.org/10.1007/s40735-019-0261-5>.
- [187] X. Zhang, J. Wang, H. Fan, D. Pan, Erosion–corrosion resistance properties of 316L austenitic stainless steels after low-temperature liquid nitriding, *Appl. Surf. Sci.* 440 (2018) 755–762. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.225>.
- [188] G.F. Huabing Li, Zhouhua Jiang<sup>1</sup>, Hao Feng, Shucai Zhang, Peide Han, Wei Zhang, Guoping Li, Effect of Temperature on the Corrosion Behaviour of Super Austenitic Stainless Steel S32654 in Polluted Phosphoric Acid, *Int. J. Electrochem. Sci.* 10 (2015) 4832–4848. <https://doi.org/10.1149/1.3407547>.
- [189] E.M. A. Pardo, M.C. Merino, A.E. Coya, F. Viejo, R. Arrabal, Effect of Mo and Mn additions on the corrosion behaviour of AISI 304 and 316 stainless steels in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *Corros. Sci.* 50 (2008) 780–794. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.11.004>.
- [190] E. Blasco-Tamarit, A. Igual-Muñoz, J.G. Antón, D. García-García, Effect of temperature on the corrosion resistance and pitting behaviour of Alloy 31 in LiBr solutions, *Corros. Sci.* 50 (2008) 1848–1857. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.03.016>.
- [191] J.S. Lee, Y. Kitagawa, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, K. Fushimi, Passivation Behavior of Type-316L Stainless Steel in the Presence of Hydrogen Sulfide Ions Generated from a Local Anion Generating System, *Electrochim. Acta.* 220 (2016) 304–311. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.124>.
- [192] C.A. Della Rovere, J.H. Alano, R. Silva, P.A.P. Nascente, J. Otubo, S.E. Kuri, Characterization of passive films on shape memory stainless steels, *Corros. Sci.* 57 (2012) 154–161. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.12.022>.
- [193] I. Olefjord, B.O. Elfstrom, COMPOSITION OF THE SURFACE DURING PASSIVATION OF STAINLESS STEELS., *Corrosion.* 38 (1982) 46–52. <https://doi.org/10.5006/1.3577318>.
- [194] H. Li, Z. Jiang, H. Feng, S. Zhang, P. Han, W. Zhang, G. Li, G. Fan, Effect of Temperature on the Corrosion Behaviour of Super Austenitic Stainless Steel S32654 in Polluted Phosphoric Acid, 2015. [www.electrochemsci.org](http://www.electrochemsci.org) (accessed November 5, 2019).
- [195] D. López, J.P. Congote, J.R. Cano, A. Toro, A.P. Tschiptschin, Effect of particle velocity and impact angle on the corrosion-erosion of AISI 304 and AISI 420 stainless steels, in: *Wear*, 2005: pp. 118–124. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2005.02.032>.
- [196] Z. Cui, L. Wang, H. Ni, W. Hao, C. Man, S. Chen, X. Wang, Z. Liu, X. Li, Influence of temperature on the electrochemical and passivation behavior of 2507 super duplex stainless steel in simulated desulfurized flue gas condensates, *Corros. Sci.* 118 (2017) 31–48. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.01.016>.
- [197] A. Pardo, E. Otero, M.C. Merino, M.D. López, M. V. Utrilla, F. Moreno, Influence of pH and chloride concentration on the pitting and crevice corrosion behavior of high-alloy stainless steels, *Corrosion.* 56 (2000) 411–418. <https://doi.org/10.5006/1.3280545>.
- [198] M. Ben Salah, R. Sabot, P. Refait, I. Liascukiene, C. Méthivier, J. Landoulsi, L. Dhouibi, M. Jeannin, Passivation behaviour of stainless steel (UNS N-08028) in industrial or simplified phosphoric acid solutions at different temperatures, *Corros. Sci.* 99 (2015)

320–332. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.07.025>.

- [199] S. Skal, Y. Kerroum, Y. El Aoufir, A. Guenbour, A. Bellaouchou, H. Tabyaoui, H. Idrissi, Corrosion inhibition of austenitic stainless steel by clay in polluted phosphoric acid with presence of SiC abrasif, in: MATEC Web Conf., 2018. <https://doi.org/10.1051/mateconf/201714901049>.
- [200] C. Escrivà-Cerdán, E. Blasco-Tamarit, D.M. García-García, J. García-Antón, A. Guenbour, Passivation behaviour of Alloy 31 (UNS N08031) in polluted phosphoric acid at different temperatures, *Corros. Sci.* 56 (2012) 114–122. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.11.014>.
- [201] M. V. Cardoso, S.T. Amaral, E.M.A. Martini, Temperature effect in the corrosion resistance of Ni-Fe-Cr alloy in chloride medium, *Corros. Sci.* 50 (2008) 2429–2436. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.06.030>.
- [202] E. Blasco-Tamarit, A. Igual-Muñoz, J.G. Antón, D. García-García, Effect of temperature on the corrosion resistance and pitting behaviour of Alloy 31 in LiBr solutions, *Corros. Sci.* 50 (2008) 1848–1857. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.03.016>.
- [203] A.C. Scheinost, A. Chavernas, V. Barrón, 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.* 46 (1998) 528–536. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1998.0460506>.
- [204] M. Le Calvar, 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.* 48 (1989) 575–580. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)60718-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)60718-1).
- [205] J.M. Deus, L. Freire, M.F. Montemor, X.R. Nóvoa, The corrosion potential of stainless steel rebars in concrete: Temperature effect, *Corros. Sci.* 65 (2012) 556–560. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.09.001>.
- [206] R. Sánchez-Tovar, M.T. Montañés, J. García-Antón, A. Guenbour, Influence of temperature and hydrodynamic conditions on the corrosion behavior of AISI 316L stainless steel in pure and polluted H 3 PO 4: Application of the response surface methodology, *Mater. Chem. Phys.* 133 (2012) 289–298. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.01.024>.
- [207] A.T. Krawczynska, W. Chrominski, E. Ura-Binczyk, M. Kulczyk, M. Lewandowska, Mechanical properties and corrosion resistance of ultrafine grained austenitic stainless steel processed by hydrostatic extrusion, *Mater. Des.* 136 (2017) 34–44. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.09.050>.
- [208] S. Il Kim, Y.C. Yoo, Dynamic recrystallization behavior of AISI 304 stainless steel, *Mater. Sci. Eng. A.* 311 (2001) 108–113. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)00917-0](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)00917-0).
- [209] M. Bojinov, A. Galtayries, P. Kinnunen, A. Machet, P. Marcus, Estimation of the parameters of oxide film growth on nickel-based alloys in high-temperature water electrolytes, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 7475–7483. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.06.002>.
- [210] P. Marcus ; V. Maurice, ed., *Passivation of Metals and Semiconductors, and Properties*

- of Thin Oxide Layers, in: 2005. [https://books.google.co.ma/books?hl=fr&lr=&id=P49DsqiWtwEC&oi=fnd&pg=PP1&dq=A.+Galtayries,+A.+Machet,+P.+Jolivet,+P.+Scott,+M.+Foucault,+P.+Combrade,+P.+Marcus,+in:+P.+Marcus,+V.+Maurice+\(Eds.\),+Passivation+of+Metals+and+Semic onductors,+and+Properties+of+](https://books.google.co.ma/books?hl=fr&lr=&id=P49DsqiWtwEC&oi=fnd&pg=PP1&dq=A.+Galtayries,+A.+Machet,+P.+Jolivet,+P.+Scott,+M.+Foucault,+P.+Combrade,+P.+Marcus,+in:+P.+Marcus,+V.+Maurice+(Eds.),+Passivation+of+Metals+and+Semic onductors,+and+Properties+of+) (accessed February 3, 2020).
- [211] J.R. Hayes, J.J. Gray, A.W. Szmodis, C.A. Orme, Influence of chromium and molybdenum on the corrosion of nickel-based alloys, *Corrosion*. 62 (2006) 491–500. <https://doi.org/10.5006/1.3279907>.
- [212] R.S. Lillard, M.P. Jurinski, J.R. Scully, Crevice corrosion of alloy 625 in chlorinated ASTM artificial ocean water, *Corrosion*. 50 (1994) 251–265. <https://doi.org/10.5006/1.3294331>.
- [213] X. Zhang, D. Zagidulin, D.W. Shoesmith, Characterization of film properties on the NiCrMo Alloy C-2000, *Electrochim. Acta*. 89 (2013) 814–822. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.11.029>.
- [214] M.A. Ameer, A.M. Fekry, F.E.T. Heakal, Electrochemical behaviour of passive films on molybdenum-containing austenitic stainless steels in aqueous solutions, *Electrochim. Acta*. 50 (2004) 43–49. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.07.011>.
- [215] P. Rebak, R. ; Crook, INFLUENCE OF THE ENVIRONMENT ON THE GENERAL CORROSION RATE OF ALLOY 22 (N06022), *Transp. Storage, Dispos. Radioact. Mater.* 483 (2004) 1–6.
- [216] E. Kritzer, P. ; Boukis, N. ; Dinjus, Transpassive dissolution of alloy 625, chromium, nickel, and molybdenum in high-temperature solutions containing hydrochloric acid and oxygen, *Corrosion*. 56 (2000) 265–272. <https://doi.org/10.5006/1.3287652>.
- [217] P. Kritzer, N. Boukis, E. Dinjus, Review of the corrosion of nickel-based alloys and stainless steels in strongly oxidizing pressurized high-temperature solutions at subcritical and supercritical temperatures, *Corrosion*. 56 (2000) 1093–1104. <https://doi.org/10.5006/1.3294394>.
- [218] D.D. MacDonald, The history of the Point Defect Model for the passive state: A brief review of film growth aspects, in: *Electrochim. Acta*, Pergamon, 2011: pp. 1761–1772. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.11.005>.
- [219] J.J. Gray, J.R. Hayes, G.E. Gdowski, B.E. Viani, C.A. Orme, Influence of Solution pH, Anion Concentration, and Temperature on the Corrosion Properties of Alloy 22, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) B61. <https://doi.org/10.1149/1.2160433>.
- [220] M. Bojinov, P. Kinnunen, G. Sundholm, Electrochemical behavior of nickel-chromium alloys in a high-temperature aqueous electrolyte, *Corrosion*. 59 (2003) 91–103. <https://doi.org/10.5006/1.3277550>.
- [221] K. Song, G. Sandí, Characterization of montmorillonite surfaces after modification by organosilane, *Clays Clay Miner.* 49 (2001) 119–125. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2001.0490202>.
- [222] L. Bouna, B. Rhouta, M. Amjoud, F. Maury, A. Jada, L. Daoudi, F. Senocq, M.C. Lafont, C. Drouet, Synthèse, caractérisations et tests photocatalytiques d'un matériau argileux d'origine naturelle à base de beidellite fonctionnalisée par TiO<sub>2</sub>, *Mater. Tech.* 100

- (2012) 241–252. <https://doi.org/10.1051/mattech/2012033>.
- [223] Y. Benjelloun, Y. Miyah, M. Idrissi, S. Boumchita, A. Lahrichi, A. El Ouali Lalami, F. Zerrouq, Etude de la performance catalytique pendant l'oxydation du bleu de méthylène en utilisant un catalyseur MnO-Argile en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Study of catalytic performance for the oxidation of methylene blue using MnO-Clay catalyst with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), *J. Mater. Environ. Sci.* 7 (2016).
- [224] O. Qabaqous, N. Tijani, M.N. Bennani, A. El Krouk, Elaboration et caractérisation des supports plans à base d'argile (Rhassoul) pour membranes minérales (Preparation and characterization of supports plans from the (Rhassoul) Clay for mineral membranes), *Environ. Sci.* 5 (2014) 2244–2249.
- [225] A. Qlihaa, S. Dhimni, F. Melrhaka, N. Hajjaji, A. Srhiri, Caractérisation physico-chimique d'une argile Marocaine [Physico-chemical characterization of a morrocan clay], *J. Mater. Environ. Sci.* 7 (2016) 1741–1750.
- [226] T. Prosek, D. Thierry, C. Taxén, J. Maixner, Effect of cations on corrosion of zinc and carbon steel covered with chloride deposits under atmospheric conditions, *Corros. Sci.* 49 (2007) 2676–2693. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.11.004>.
- [227] A.A. Aghzzaf, B. Rhouta, E. Rocca, A. Khalil, J. Steinmetz, Corrosion inhibition of zinc by calcium exchanged beidellite clay mineral: A new smart corrosion inhibitor, *Corros. Sci.* 80 (2014) 46–52. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.10.037>.
- [228] X. Jiang, Y.G. Zheng, D.R. Qu, W. Ke, Effect of calcium ions on pitting corrosion and inhibition performance in CO<sub>2</sub> corrosion of N80 steel, *Corros. Sci.* 48 (2006) 3091–3108. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.12.002>.
- [229] E.E. Abd El Aal, S. Abd El Wanees, A. Farouk, S.M. Abd El Haleem, Factors affecting the corrosion behaviour of aluminium in acid solutions. II. Inorganic additives as corrosion inhibitors for Al in HCl solutions, *Corros. Sci.* 68 (2013) 14–24. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.09.038>.
- [230] S.A.M. Refaey, Inhibition of steel pitting corrosion in HCl by some inorganic anions, *Appl. Surf. Sci.* 240 (2005) 396–404. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.07.014>.
- [231] E. Barmatov, T. Hughes, M. Nagl, Efficiency of film-forming corrosion inhibitors in strong hydrochloric acid under laminar and turbulent flow conditions, *Corros. Sci.* 92 (2015) 85–94. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.11.038>.
- [232] A. Neville, C. Wang, Erosion-corrosion mitigation by corrosion inhibitors-An assessment of mechanisms, *Wear.* 267 (2009) 195–203. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2009.01.038>.
- [233] G. Mu, X. Li, Q. Qu, J. Zhou, Molybdate and tungstate as corrosion inhibitors for cold rolling steel in hydrochloric acid solution, *Corros. Sci.* 48 (2006) 445–459. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.01.013>.
- [234] A. Igual Muñoz, J. García Antón, J.L. Guiñón, V. Pérez Herranz, Inhibition effect of chromate on the passivation and pitting corrosion of a duplex stainless steel in LiBr solutions using electrochemical techniques, *Corros. Sci.* 49 (2007) 3200–3225. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.03.002>.

- [235] S.A.M. Refaey, Inhibition of steel pitting corrosion in HCl by some inorganic anions, *Appl. Surf. Sci.* 240 (2005) 396–404. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.07.014>.
- [236] S.A.M. Refaey, S.S. Abd El-Rehim, F. Taha, M.B. Saleh, R.A. Ahmed, Inhibition of chloride localized corrosion of mild steel by PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, and NO<sub>2</sub><sup>-</sup> anions, *Appl. Surf. Sci.* 158 (2000) 190–196. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(00\)00016-7](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(00)00016-7).
- [237] M.E. Belghiti, S. Bouazama, S. Echihi, A. Mahsoun, A. Elmelouky, A. Dafali, K.M. Emran, B. Hammouti, M. Tabyaoui, Understanding the adsorption of newly Benzylidene-aniline derivatives as a corrosion inhibitor for carbon steel in hydrochloric acid solution: Experimental, DFT and molecular dynamic simulation studies, *Arab. J. Chem.* 13 (2020) 1499–1519. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.12.003>.
- [238] A. El Bribri, M. Tabyaoui, B. Tabyaoui, H. El Attari, F. Bentiss, The use of *Euphorbia falcata* extract as eco-friendly corrosion inhibitor of carbon steel in hydrochloric acid solution, *Mater. Chem. Phys.* 141 (2013) 240–247. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.05.006>.
- [239] O. Sanni, A. Patricia Popoola, O. Sunday Fayomi, ADSORPTION AND PERFORMANCE EVALUATION OF GREEN CORROSION INHIBITOR FROM INDUSTRIAL WASTE ON UNS N08904 STAINLESS STEEL SUBJECTED TO CHLORIDE SOLUTION, 2020.
- [240] A.M. Abdel-Gaber, B.A. Abd-El-Nabey, E. Khamis, R.M. Salman, H.T. Rahal, Z. El Morr, Electrochemical synthesis and corrosion behaviour of polyaniline on stainless steel in sodium hydroxide solutions, *Chem. Eng. Commun.* (2020). <https://doi.org/10.1080/00986445.2019.1710493>.
- [241] L. Zeng, X.P. Guo, G.A. Zhang, Inhibition of the erosion-corrosion of a 90° low alloy steel bend, *J. Alloys Compd.* (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.083>.

# LISTE DES FIGURES

FIGURE I. 1 DIAGRAMME DE NORDENGREN (LIETO [1998]) [18]	7
FIGURE I. 2 TÉTRAÈDRE SIMPLE DE SILICE (B) FEUILLE TÉTRAÉDRIQUE EN MINÉRAUX ARGILEUX	20
FIGURE I. 3 (A) OCTAEDRE SIMPLE EN ALUMINIUM OU EN MAGNESIUM (B) FEUILLE OCTAÉDRIQUE EN ARGILE MINÉRALE	20
FIGURE I. 4 PARTICULES DE SMECTITE	21
FIGURE II. 1 MONTAGE EXPERIMENTAL D'ETUDE DE LA CORROSION-ABRASION: (A) CELLULE (B) GICLEUR (C) POMPE PERISTALTIQUE (D) ELECTRODE DE TRAVAIL (E) ELECTRODE DE REFERENCE (ECS) (F) CONTRE ELECTRODE (PT) ET (G) POTENTIOSTAT	29
FIGURE II. 2 MICROGRAPHIE DU MEB MONTRANT LA MORPHOLOGIE DES PARTICULES ABRASIVES DE CARBURE DE SILICIUM (1MM).	30
FIGURE II. 3 COURBES POTENTIODYNAMIQUES D'UN ACIER $I=f(E)$	31
FIGURE II. 4 DÉTERMINATION DE LA RÉSISTANCE DE POLARISATION	32
FIGURE II. 5 PRINCIPE DE LA DÉTERMINATION DE L'IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE Z	34
FIGURE II. 6 REPRÉSENTATION DE L'IMPÉDANCE SOUS LES DEUX MODES : NYQUIST (A) ET BODE (B)	35
FIGURE II. 7 CIRCUIT DE Randles ET REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DE NYQUIST	36
FIGURE II. 8 REPRÉSENTATION SIMPLIFIÉE D'UNE INTERFACE ÉLECTROCHIMIQUE EN CINÉTIQUE MIXTE (TRANSFERT DE CHARGES ET DIFFUSION) ET DIAGRAMME D'IMPÉDANCE CORRESPONDANT.	37
FIGURE II. 9 PRINCIPE PHYSIQUE DE LA MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE	39
FIGURE II. 10 MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE	40
FIGURE II. 11 SPECTROSCOPIE UV-Vis-PIR	41
FIGURE II. 12 LOI DE BRAGG DONNANT LES DIRECTIONS OÙ LES INTERFACES SONT CONSTRUCTIVES	42
FIGURE II. 13 DIFFRACTION DES RAYONS X	42
FIGURE II. 14 APPAREILLAGE DE SPECTROSCOPIE INFRAROUGE	43
FIGURE II. 15 SPECTROMÉTRIE D'ÉMISSION ATOMIQUE ICP ULTIMA2 JOBIN YVON	44
FIGURE III. 1 COURBES DE POLARISATION POTENTIODYNAMIQUE POUR L'ALLIAGE Nicrofer 3127 DANS 40% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> EN PRÉSENCE ET EN ABSENCE DES PARTICULES ABRASIVES.	47
FIGURE III. 2 MICROGRAPHIES MEB DE L'ALLIAGE Nicrofer 3127 EN ABSENCE (A) ET PRÉSENCE (B) DES PARTICULES ABRASIVES	48
FIGURE III. 3 LES SPECTRES EDX DE L'ALLIAGE Nicrofer 3127 IMMÉRÉ DANS 40% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> EN ABSENCE (A) ET EN PRÉSENCE (B) DES PARTICULES ABRASIVES.	49
FIGURE III. 4 DIAGRAMMES DE NYQUIST DE L'ALLIAGE Nicrofer 3127 EN 40% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> EN ABSENCE ET EN PRÉSENCE DES PARTICULES ABRASIVES.	49
FIGURE III. 5 CIRCUIT ELECTRIQUE EQUIVALENT DU COMPORTEMENT DE L'ALLIAGE Nicrofer 3127 EN MILIEU ACIDE PHOSPHORIQUE BRUTE EN PRÉSENCE ET EN ABSENCE DES PARTICULES ABRASIVES.	50
FIGURE III. 6 COURBES DE NYQUIST (A) ET BODE (B) DE L'ALLIAGE Nicrofer 3127 AVEC ET SANS PARTICULES ABRASIVES DANS UNE SOLUTION DE 40% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> À +700mV/ECS.	52
FIGURE III. 7 MODÈLE DE CIRCUIT ÉQUIVALENT ADAPTÉ AU SPECTRE D'IMPÉDANCE DE L'ALLIAGE Nicrofer 3127	53
FIGURE III. 8 DÉRIVÉE SECONDE DES SPECTRES D'ADSORPTION DE DÉRIVÉS DE PHOSPHATES.	55
FIGURE III. 9 DÉRIVÉE SECONDE DES SPECTRES D'ADSORPTION DE LA SURFACE DE L'ALLIAGE Nicrofer 3127 À 700 mV/ ECS DANS 40% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> EN ABSENCE ET EN PRÉSENCE DES PARTICULES ABRASIVES	55
FIGURE III. 10 COURBES DE MOTT-SCHOTTKY DE L'ALLIAGE Nicrofer 3127 DANS 40% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> EN ABSENCE ET EN PRÉSENCE DES PARTICULES ABRASIVES.	56
FIGURE III. 11 MICROGRAPHIES MEB DE L'ALLIAGE Nicrofer 3127 APRÈS 6H D'IMMERSION DANS L'ACIDE PHOSPHORIQUE BRUTE :(A) SANS (B) AVEC DES PARTICULES ABRASIVES	58



FIGURE III. 12 DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES RAYONS X DE L'ALLIAGE Nicrofer 3127 APRÈS 6 HEURES D'IMMERSION DANS UNE SOLUTION D'ACIDE PHOSPHORIQUE BRUTE AVEC ET SANS PARTICULES ABRASIVES.....	59
FIGURE III. 13 HISTOGRAMMES DE DIFFÉRENTES CONCENTRATIONS MASSIQUES DU Fe, Mo ET Ni EN PRÉSENCE ET EN ABSENCE DES PARTICULES ABRASIVES DANS L'ACIDE PHOSPHORIQUE BRUTE .....	61
FIGURE III. 14 COURBES DE POLARISATION POTENTIODYNAMIQUE DE L'ALLIAGE 5923 DANS UNE SOLUTION CONTAMINÉE D'ACIDE PHOSPHORIQUE EN ABSENCE (A) ET EN PRÉSENCE (B) DES PARTICULES ABRASIVES.....	63
FIGURE III. 15 MICROGRAPHIES DE LA SURFACE DE L'ALLIAGE 5923 EN PRESENCE ET EN ABSENCE DES PARTICULES ABRASIVES DANS 40% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	64
FIGURE III. 16 SPECTRE EDX DE L'ALLIAGE 5923 À BASE NICKEL EN ABSENCE (A) ET EN PRÉSENCE (B) DES PARTICULES ABRASIVES EN MILIEU ACIDE PHOSPHORIQUE BRUTE .....	65
FIGURE III. 17 DIAGRAMMES DE NYQUIST DE L'ALLIAGE 5923 A BASE DE NICKEL EN MILIEU ACIDE PHOSPHORIQUE BRUTE EN ABSENCE ET EN PRÉSENCE DES PARTICULES ABRASIVES.....	66
FIGURE III. 18 CIRCUIT ELECTRIQUE EQUIVALENT DE L'ALLIAGE 5923 DANS UNE SOLUTION DE 40% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> BRUTE EN ABSENCE ET EN PRESENCE DES PARTICULES ABRASIVES.....	66
FIGURE III. 19 (A) DIAGRAMMES DE NYQUIST ET (B) DIAGRAMMES DE BODE DE L'ALLIAGE 5923 À BASE DE NICKEL DANS L'ACIDE PHOSPHORIQUE BRUTE SANS ET AVEC DES PARTICULES ABRASIVES OBTENUES À 600 MV / ECS .....	68
FIGURE III. 20 MODÈLE DE CEE D'INTERPRÉTATION DES SPECTRES D'IMPÉDANCE SUR LA SURFACE DU MÉTAL PASSIF .....	69
FIGURE III. 21 SPECTRES DE DÉRIVÉE SECONDE DE L'ALLIAGE 5923 À BASE DE NICKEL EN PRÉSENCE ET EN ABSENCE DES PARTICULES ABRASIVES DANS L'ACIDE PHOSPHORIQUE BRUTE .....	71
FIGURE III. 22 DIAGRAMMES DE MOTT-SCHOTTKY DU FILM PASSIF FORMÉ SUR L'ALLIAGE 5923 À 600MV DANS 40% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> EN ABSENCE (A) ET EN PRÉSENCE (B) DES PARTICULES ABRASIVES.....	73
FIGURE III. 23 MICROGRAPHIES DE L'ALLIAGE 5923 APRÈS 6H D'IMMERSION (B) AVEC ET (A) SANS LES PARTICULES ABRASIVES ...	75
FIGURE III. 24 DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES RAYONS X DE L'ALLIAGE 5923 EN PRÉSENCE ET EN ABSENCE DES PARTICULES ABRASIVES DANS UNE SOLUTION ACIDE PHOSPHORIQUE BRUTE.....	76
FIGURE III. 25 LES DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES RAYONS X REPRÉSENTANT LES PHASES AUSTÉNITES ET FERRITES DE L'ALLIAGE 5923 EN PRÉSENCE ET EN ABSENCE DES PARTICULES ABRASIVES.....	77
FIGURE III. 26 HISTOGRAMMES DE DIFFÉRENTES CONCENTRATIONS MASSIQUES DU Fe, Mo ET Ni EN PRÉSENCE ET EN ABSENCE DES PARTICULES ABRASIVES DANS L'ACIDE PHOSPHORIQUE BRUTE .....	78
FIGURE IV. 1 COURBES POTENTIODYNAMIQUES DE L'ALLIAGE Nicrofer 3127 DANS UNE SOLUTION À 40% DE H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> À DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES EN CAS DE CORROSION-ABRASION .....	82
FIGURE IV. 2 MORPHOLOGIE POUR L'ALLIAGE Nicrofer 3127 APRÈS POLARISATION ANODIQUE DANS L'ACIDE PHOSPHORIQUE BRUTE (A) 25°C; (B) 40°C; (C) 60°C; (D) 80°C .....	85
FIGURE IV. 3 SPECTRES EDX DU MATÉRIAU Nicrofer 3127 DANS L'ACIDE PHOSPHORIQUE BRUTE À DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES DE 25 ° C, 40 ° C, 60 ° C ET 80 ° C APRÈS MESURES DE POLARISATION .....	86
FIGURE IV. 4 COURBES DE NYQUIST (A) ET DE BODE (B) DE L'ALLIAGE Nicrofer 3127 DANS L'ACIDE PHOSPHORIQUE BRUTE À DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES, EN PRÉSENCE DE PARTICULES APRÈS 1H OCP.....	87
FIGURE IV. 5 CIRCUIT ÉQUIVALENT DE L'ACIER INOXYDABLE DANS LES CONDITIONS HYDRODYNAMIQUES À DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES.....	88
FIGURE IV. 6 SPECTRES D'ABSORPTION UV-VIS-PIR DE L'ALLIAGE Nicrofer 3127 DANS UN MILIEU HYDRODYNAMIQUE À UNE TEMPÉRATURE DE 25 ° C ET 80 ° C.....	90
FIGURE IV. 7 SPECTRES D'ABSORPTION DE LA DÉRIVÉE SECONDE DE L'ALLIAGE Nicrofer 3127 DANS LA SOLUTION DE 40% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> À UNE TEMPÉRATURE DE 25 ° C ET 80 ° C .....	91
FIGURE IV. 8 DIFFRACTOGRAMMES DES COUCHES D'OXYDE FORMÉES À LA SURFACE DU MATÉRIAU Nicrofer 3127 À UNE TEMPÉRATURE DIFFÉRENTE DANS DES CONDITIONS HYDRODYNAMIQUES .....	92
FIGURE IV. 9 COURBES POTENTIODYNAMIQUES DE L'ALLIAGE 5923 À BASE DE NICKEL DANS UNE SOLUTION D'ACIDE PHOSPHORIQUE BRUTE À DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES EN PRÉSENCE DES PARTICULES ABRASIVES .....	93
FIGURE IV. 10 MICROGRAPHIES DE L'ALLIAGE 5923 APRÈS POLARISATION ANODIQUE À DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES 25°C (A), 40°C (B), 60°C (C) ET 80°C (D) DANS L'ACIDE PHOSPHORIQUE BRUTE EN PRÉSENCE DES PARTICULES ABRASIVES.....	96

FIGURE IV. 11 SPECTRES D'EDX DE L'ALLIAGE 5923 À DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES DANS L'ACIDE PHOSPHORIQUE BRUTE .....	97
FIGURE IV. 12 DIAGRAMMES DE NYQUIST (A) ET BODE (B) DE L'ALLIAGE 5923 DANS L'ACIDE PHOSPHORIQUE BRUTE EN PRÉSENCE DES PARTICULES ABRASIVES.....	98
FIGURE IV. 13 CIRCUIT ELECTRIQUE EQUIVALENT DE L'ALLIAGE 5923 A DIFFERENTES TEMPERATURES DANS UNE SOLUTION D'ACIDE PHOSPHORIQUE BRUTE EN PRÉSENCE DES PARTICULES ABRASIVES .....	99
FIGURE IV. 14 SPECTRES DE LA DÉRIVÉE SECONDE POUR L'ALLIAGE 5923 À BASE DE NICKEL DANS UNE SOLUTION D'ACIDE PHOSPHORIQUE BRUTE EN PRÉSENCE DES PARTICULES ABRASIVES À DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES.....	101
FIGURE IV. 15 DIFFRACTOGRAMMES DE L'ALLIAGE 5923 À 25°C ET 80°C DANS L'ACIDE PHOSPHORIQUE BRUTE DANS LES CONDITIONS HYDRODYNAMIQUES .....	102
FIGURE V. 1 DIFFRACTOGRAMMES RX DE L'ARGILE BRUTE ET DE L'ARGILE PURIFIÉE .....	107
FIGURE V. 2 SPECTRES IR DE L'ÉCHANTILLON ARGILEUX AVANT ET APRÈS PURIFICATION.....	108
FIGURE V. 3 INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN ARGILE PURIFIÉE SUR LES COURBES DE POLARISATION ANODIQUE DE L'ALLIAGE Nicrofer 3127 EN MILIEU 40% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	109
FIGURE V. 4 DIAGRAMMES D'IMPEDANCE REPRESENTE DANS LE PLAN NYQUIST DE L'ALLIAGE Nicrofer 3127 DANS 40% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> SANS ET AVEC ADDITION DE L'ARGILE PURIFIÉE.....	111
FIGURE V. 5 CIRCUIT ELECTRIQUE EQUIVALENT DE L'ALLIAGE Nicrofer 3127 DANS LES CONDITIONS HYDRODYNAMIQUES SANS ET AVEC L'AJOUT D'INHIBITEUR.....	112
FIGURE V. 6 COURBES DE POLARISATION DE L'ALLIAGE Nicrofer 3127 DANS UN MILIEU ACIDE PHOSPHORIQUE BRUTE À DIFFÉRENTES CONCENTRATIONS D'INHIBITEUR .....	114
FIGURE V. 7 DIAGRAMMES DE NYQUIST DE L'ALLIAGE Nicrofer 3127 DANS 40% D'ACIDE PHOSPHORIQUE BRUTE EN PRÉSENCE DES PARTICULES ABRASIVES À DIFFÉRENTES CONCENTRATIONS D'INHIBITEUR .....	116
FIGURE V. 8 CIRCUIT EQUIVALENT POUR L'ALLIAGE Nicrofer 3127 A DIFFERENTES CONCENTRATIONS D'ARGILE INTERCALEE PAR CA <sup>2+</sup> .....	117
FIGURE V. 9 MICROGRAPHIES DE L'ALLIAGE Nicrofer 3127 (A) EN MILIEU ACIDE PHOSPHORIQUE BRUTE ET (B) EN SOLUTION INHIBÉE POUR UNE CONCENTRATION DE 1G/L D'ARGILE INTERCALÉE PAR CA <sup>2+</sup> .....	120
FIGURE V. 10 SPECTRE EDX DE L'ALLIAGE Nicrofer 3127 EN MILIEU ACIDE PHOSPHORIQUE DANS LES CONDITIONS HYDRODYNAMIQUES EN ABSENCE (A) ET EN PRÉSENCE (B) D'INHIBITEUR.....	121
FIGURE V. 11 DIFFRACTOGRAMMES DE L'ALLIAGE Nicrofer 3127 DANS LA SOLUTION ACIDE PHOSPHORIQUE BRUTE EN PRÉSENCE ET EN ABSENCE D'INHIBITEUR APRÈS 6 H D'IMMERSION .....	123

# LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU II. 1 COMPOSITIONS CHIMIQUES DE L'ALLIAGE Nicrofer 3127 ET DE L'ALLIAGE 5923 .....	26
TABLEAU III. 1 PARAMÈTRES ÉLECTROCHIMIQUES POUR LA CORROSION-ABRASION DE L'ALLIAGE Nicrofer 3127 .....	47
TABLEAU III. 2 TENEUR EN POURCENTAGE MASSIQUE D'ÉLÉMENTS OBTENUS À PARTIR DE SPECTRES EDX .....	49
TABLEAU III. 3 PARAMETRES D'IMPEDANCE DE L'ALLIAGE Nicrofer 3127 DANS UNE SOLUTION DE 40% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> SANS ET AVEC DES PARTICULES ABRASIVES.....	51
TABLEAU III.4 PARAMÈTRES ÉLECTROCHIMIQUES DE L'ALLIAGE Nicrofer 3127 CORRESPONDANT AUX DONNÉES SIE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE BRUTE EN ABSENCE ET EN PRÉSENCE D'ABRASIF .....	53
TABLEAU III. 5 EFFET DE L'ABRASIF SUR LES DENSITÉS D'ACCEPTEURS ET DE DONNEURS.....	57
TABLEAU III. 6 PERTE DE MASSE ET VITESSE DE CORROSION DE L'ALLIAGE Nicrofer 3127 DANS 40% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> SANS ET AVEC PARTICULES ABRASIVES.....	58
TABLEAU III. 7 LA CONCENTRATION MASSIQUE DES IONS MÉTALLIQUES DISSOUS DE L'ACIER INOXYDABLE Nicrofer 3127 DANS L'ACIDE PHOSPHORIQUE EN PRÉSENCE ET EN ABSENCE DES PARTICULES SiC APRÈS 6H D'IMMERSION .....	60
TABLEAU III. 8 PARAMÈTRES ÉLECTROCHIMIQUES DE L'ALLIAGE 5923 À BASE DE NICKEL DANS LA SOLUTION D'ACIDE PHOSPHORIQUE CONTAMINÉE SANS ET AVEC PARTICULES ABRASIVES .....	63
TABLEAU III. 9 POURCENTAGES MASSIQUES DE LA COMPOSITION DE L'ALLIAGE 5923 À BASE DE NICKEL APRÈS DES MESURES POTENTIODYNAMIQUES EN ABSENCE ET EN PRÉSENCE DES PARTICULES ABRASIVES .....	65
TABLEAU III. 10 PARAMETRES ELECTROCHIMIQUES ISSUS DES COURBES DE NYQUIST DE L'ALLIAGE 5923 EN MILIEU ACIDE PHOSPHORIQUE BRUTE EN ABSENCE ET EN PRESENCE DES PARTICULES ABRASIVES.....	67
TABLEAU III. 11 PARAMÈTRES ÉLECTROCHIMIQUES AJUSTÉS POUR LA SIE DE L'ALLIAGE 5923 À BASE DE NICKEL DANS L'ACIDE PHOSPHORIQUE BRUTE AVEC ET SANS ABRASIF.....	70
TABLEAU III. 12 VALEURS DES DENSITÉS DES DONNEURS ET DES ACCEPTEURS AVEC L'AJOUT DE PARTICULES CALCULÉES À PARTIR DES EXPÉRIENCES DE MOTT-SCKOTTKY. ....	74
TABLEAU III. 13 PERTE DE MASSE ET VITESSE DE CORROSION DE L'ALLIAGE 5923 A BASE DE NICKEL DANS 40% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> SANS ET AVEC PARTICULES ABRASIVES.....	75
TABLEAU III. 14 LES CONCENTRATIONS MASSIQUES DES IONS DISSOUS DU MATÉRIAU EN MG/L ISSUS DE LA.....	78
TABLEAU III. 15 TENEUR EN MASSE DES COMPOSITIONS DE L'ALLIAGE Nicrofer 3127 IMMERGÉES DANS L'ACIDE PHOSPHORIQUE BRUTE À DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES OBTENUES PAR LE SPECTRE EDX .....	87
TABLEAU IV. 1 LES PARAMÈTRES ÉLECTROCHIMIQUES OBTENUS POUR LES DIFFÉRENTES CONDITIONS ÉTUDIÉES .....	83
TABLEAU V. 1 PARAMETRES ELECTROCHIMIQUES DE L'ALLIAGE Nicrofer 3127 DANS 40% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> A DIFFERENTES CONCENTRATIONS DE L'ARGILE PURIFIEE .....	109
TABLEAU V. 2 LES PARAMETRES ELECTROCHIMIQUES DU DIAGRAMME D'IMPEDANCE DE L'ALLIAGE Nicrofer 3127 EN ABSENCE ET EN PRESENCE DE DIFFERENTES CONCENTRATIONS DE L'ARGILE PURIFIEE DANS LES CONDITIONS HYDRODYNAMIQUES.....	112
TABLEAU V. 3 PARAMÈTRES ÉLECTROCHIMIQUES ISSUS DES COURBES DE POLARISATIONS AINSI QUE L'EFFICACITÉ À DIFFÉRENTES CONCENTRATIONS D'INHIBITEURS.....	115
TABLEAU V. 4 RÉPERTORIE LES PARAMÈTRES D'IMPÉDANCE AJUSTÉE CORRESPONDANTS .....	118
TABLEAU V. 5 LA TENEUR DES COMPOSITIONS CHIMIQUES DE LA SURFACE DE L'ALLIAGE Nicrofer 3127 EN MILIEU ACIDE PHOSPHORIQUE EN ABSENCE (A) ET EN PRÉSENCE (B) D'INHIBITEUR.....	122