



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



## **Université Amar Thelidji- Laghouat**

**FACULTE : TECHNOLOGIE**

**DEPARTEMENT : GÉNIE DES PROCÉDÉS**

**DOMAINE : Sciences et Technologies**

**FILIERE : Génie des Procédés**

**OPTION : Génie Chimique**

# **MEMOIRE DE MASTER**

**Présentée par :**

❖ **BEN YAHIA Fatma**

## **Thème**

**Etude du pouvoir d'inhibition de l'acier au carbone ASTM A915  
contre la corrosion dans une solution de 0,1 M de NaCl, à partir  
des revêtements élaborés à base d'oxyde de cérium**

**Jury de soutenance :**

<b>Noms et Prénoms</b>	<b>Grade</b>	<b>qualité</b>
<b>Mr : TAOUTI Mohamed Bachir</b>	<b>MAA</b>	<b>Président</b>
<b>M<sup>me</sup> : AMEUR Kheira</b>	<b>MAA</b>	<b>Examineur</b>
<b>Mr : BOUDELLIOUA Hichem</b>	<b>MCB</b>	<b>Rapporteur</b>

**Promotion : JUIN 2021**

# **Dédicace**

*J'ai l'honneur de dédier ce modeste travail à:*

Ma très chère Mère, et mon très chère Père, qui ont la place la plus précieuse dans mon cœur,

Mes chers frères et mes chères sœurs,

A l'ensemble de ma famille,

Et a tous mes amis de promotion de MASTER II du département de génie des procédés et plus spécialement de génie chimique.

***Fatma BENYAHIA***

# Remerciement

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu Tout-Puissant et Miséricordieux, qui nous a donné la force d'accomplir ce travail, qui représente le fruit de toutes les années d'études.

*Tout d'abord*, Je tiens à remercier très chaleureusement *Mr. Hichem BOUDELLIOUA* pour sa patience, ses conseils très compétences, et ses orientations très précieuses qui aident moi à comprendre les différents aspects de ce travail. Et surtout ses bonnes qualités humaines.

Je remercie également les membres de jury de cette soutenance, présidée par Mr TAOUTI Mohamed Bachir et examinée par M<sup>me</sup> AMEUR Kheira, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

J'exprime toute ma gratitude, ma reconnaissance, et mon respect à tous les enseignants du département de Gènes Des Procèdes de l'université de LAGHOUAT qui ont contribué à ma formation tout au long de la période des années d'étude universitaire.

Je n'oublierai jamais à remercier tous mes enseignants du primaire au lycée qui affectent moi positivement.

En fin, Je tiens à remercier tous les personnes, qui m'ont aidé, de près ou de loin, à concrétiser ce travail.

***Fatma BENYAHIA***

## Table des matières

Introduction générale .....	2
<b>Chapitre 1: Partie expérimentale</b>	
Introduction .....	4
I. Techniques et méthodologie d'élaboration des revêtements.....	4
I.1. Mécanismes d'électrodéposition en présence du cérium .....	4
I.2. Protocole expérimental .....	5
I.2.1. Matériel .....	5
I.2.1.1. Matériau et Préparation de l'échantillon .....	5
I.2.1.2. Milieu réactionnel (électrolyte) .....	6
I.3. méthode expérimental .....	6
I.3.1. Montage expérimental (à trois électrodes) .....	6
I.3.1.1. Electrodes .....	7
I.3.1.2. Cellule électrochimique .....	8
I.4. Méthode et technique de caractérisation.....	8
I.4.1. technique électrochimique .....	8
I.4.1.1. Chronopotentiométrie (Polarisation galvanostatique) .....	8
I.4.1.2. Courbes de polarisation (méthode de Tafel) .....	9
I.4.1.3. Méthode de la résistance de polarisation (Stern et Geary) .....	10
I.4.1.4. La voltamétrie cyclique.....	12
I.4.2. Technique non électrochimique (analyse microscopique) .....	12
I.4.2.1. Le microscope optique.....	12
<b>Chapitre 2: Résultats et discussion</b>	
II.1. Influence de la densité de courant .....	13
II.2. Effet de l'immersion dans 0.1M de NaCl .....	17
II.3. Effet de la température de la solution .....	21
II.4. Effet de temps d'immersion dans 0.1M de NaCl .....	27
Conclusion générale .....	29
Les références .....	30

## Liste des symboles

### Symboles latins :

A : Constante d'Arrhenius

$E_a$  : Potentiel d'abandon (V) ou (mV)

$E_{corr}$  : Potentiel de corrosion (V) ou (mV)

$E_i$  : Efficacité inhibitrice (%)

F : Constante de Faraday (96485 Coulomb/mol)

h : Constante de Planck ( $h = 6,626176 \cdot 10^{-34}$  J.s)

I : densité de courant global ( $A \cdot cm^{-2}$ )

$I_a$  : Densité de courant partielle anodique ( $A \cdot cm^{-2}$ ), ( $mA \cdot cm^{-2}$ ) ou ( $\mu A \cdot cm^{-2}$ )

$I_c$  : Densité de courant partielle cathodique ( $A \cdot cm^{-2}$ ), ( $mA \cdot cm^{-2}$ ) ou ( $\mu A \cdot cm^{-2}$ )

$I_{corr}$  : Densité de courant de corrosion ( $A \cdot cm^{-2}$ ) ou ( $mA \cdot cm^{-2}$ )

N : Nombre d' Avogadro ( $N = 6,02252 \cdot 10^{+23}$  mol<sup>-1</sup>)

n : Nombre d'électrons mis en jeu (transférés ou échangés à l'électrode)

R : Constante des gaz parfaits ( $8,314$  J.mol<sup>-1</sup> .K<sup>-1</sup>)

$R_p$  : Résistance de polarisation ( $\Omega \cdot cm^2$ )

$R^2$  : Coefficient de régression

T : Température (K) ou (°C)

t : Temps (s), (min), (heure) et (jours)

V : Vitesse de balayage (V/s) ou (mV/s)

### Symboles grecs :

$\alpha$  : coefficient de transfert de charge

$\beta_a$  : Coefficient de Tafel anodique (mV/dec)

$\beta_c$  : Coefficient de Tafel cathodique (mV)

$\Delta H_a$  : Enthalpie d'activation (kJ/mol)

$\Delta S_a$  : Entropie d'activation ( $J/mol.K^{-1}$ )

$\eta$ : surtension appliquée à l'électrode (V)

$\theta$ : Taux de recouvrement de surface

**Liste des Acronymes:**

ASTM: Société Américaine pour les essais et les matériaux

ECS : Electrode au calomel saturé en KCl

ENH : Electrode normale à hydrogène

ELD : dépôt électrolytique

ISO: organisation internationale de normalisation

**Liste des produits inhibitrice :**

$CeO_2$  : Oxyde de cérium

$Ce(OH)_3$  : Hydroxyde de cérium

**Liste des figures**

**Chapitre I : Partie expérimentale**

<b>Les figures</b>	<b>La page</b>
<b>Figure I.1</b> : Électrode en acier ASTM A915, enrobée par la résine époxy et portant une connexion électrique (face de devant).	<b>5</b>
<b>Figure I.2</b> : Schéma du montage électrochimique à trois électrodes.	<b>7</b>
<b>Figure I.3</b> : Cellule électrochimique à trois électrodes.	<b>8</b>
<b>Figure I.4</b> : Détermination de la vitesse de corrosion par la méthode des droites de Tafel.	<b>9</b>
<b>Figure I.5</b> : Tracé pour la détermination de la résistance de polarisation	<b>10</b>

**Chapitre II : Résultats et discussions**

<b>Les figures</b>	<b>La page</b>
<b>Figure II.1</b> : Courbes chronopotentiométriques tracées à partir de <b>600 mg/L</b> de nitrate de cérium à différentes densités de courant.	<b>13</b>
<b>Figure II.2:</b> Photomicrographie au microscope optique de la surface de l'électrode, obtenue après 20 minutes d'immersion dans une solution de 600 mg/L de nitrate de cérium à (a) 0,5 (b) 1, 0 (c) 2,0 et (d) 3,0 mA/cm <sup>2</sup> .	<b>15</b>
<b>Figure II.3:</b> Courbes de polarisation cycliques cathodiques de l'acier dans <b>600 mg/L</b> de nitrate de cérium à différentes densités de courant, à la vitesse de balayage $v = 20$ mV/s.	<b>16</b>

<p><b>Figure II.4</b> : Courbes potentiodynamiques de l'acier sans et avec revêtement à base de cérium pour la densité de courant <math>1 \text{ mA/ cm}^2</math> dans <math>0,1 \text{ M NaCl}</math> pendant 20 minutes</p>	<p><b>17</b></p>
<p><b>Figure II.5</b> : Photomicrographie au microscope optique de la surface de l'acier nu, obtenue après 20 minutes d'immersion dans une solution de <b>0,1 M de NaCl</b></p>	<p><b>19</b></p>
<p><b>Figure II.6</b> : Photomicrographie au microscope optique de la surface de l'acier revêtue, obtenue après 20 minutes d'immersion dans une solution de <b>0,1 M de NaCl</b></p>	<p><b>20</b></p>
<p><b>Figure II.7</b> : Courbes potentiodynamiques de l'acier nu (sans revêtement) « A » et de l'acier revêtu (avec revêtement) « B » à différentes températures du milieu corrosif NaCl.</p>	<p><b>22</b></p>
<p><b>Figure II.8</b> : Tracé des courbes d'Arrhenius : (a) <math>\text{Ln}(I_{\text{corr}}) = f(1/T)</math>, sans et avec revêtement de cérium ; (b) <math>\text{Ln}(I_{\text{corr}}/T) = f(1/T)</math> avec revêtement, dans <math>0,1 \text{ M NaCl}</math>.</p>	<p><b>25</b></p>
<p><b>Figure II.9</b>: Evolution de <math>R_p</math> de l'acier nu et revêtu dans <math>0,1 \text{ M NaCl}</math> en fonction du temps d'immersion.</p>	<p><b>27</b></p>

## Liste des tableaux

### Chapitre I : Partie expérimentale

Le tableau	La page
<b>Tableau I.1</b> : La composition chimique de l'acier doux ASTM A915 (en masse %).	<b>6</b>

### Chapitre II : Résultats et discussions

Le tableau	La page
<b>Tableau II.1</b> : Paramètres électrochimiques de l'acier, obtenus à partir des courbes potentiodynamiques, après 20 minutes d'immersion dans une solution 0,1 M NaCl.	<b>18</b>
<b>Tableau II.2</b> : Paramètres électrochimiques de l'acier, obtenus à partir des courbes potentiodynamiques, après 20 minutes d'immersion dans une solution 0,1 M NaCl, à différentes températures.	<b>23</b>
<b>Tableau II.3</b> : les paramètres cinétiques et thermodynamiques de l'acier en présence et en absence de film d'oxyde de cérium, dans une solution 0,1M NaCl.	<b>24</b>
<b>Tableau II.4</b> : Évolution des valeurs de la résistance de polarisation de l'acier nu et revêtu en fonction du temps d'immersion.	<b>28</b>

# **INTRODUCTION GENERALE**

## INTRODUCTION GENERALE

L'acier est un alliage métallique, constitué majoritairement du fer et du carbone avec une proportion variante entre 0,02 et 2% en maximum [1]. Il est le matériau le plus utilisable dans le domaine de construction, les installations et les équipements industriels, ainsi que dans de nombreuses applications de la vie quotidienne grâce à ses propriétés telles que son coût moins élevé, sa disponibilité, et de ses propriétés mécaniques intéressantes (résistance à la déformation élastique, à la rupture, à haute température et aux chocs [2]). En revanche, et à cause de sa faible résistance à la corrosion au contact de l'air (corrosion sèche) et l'eau (corrosion humide) ou en présence d'espèces corrosives, telles que les chlorures et les sulfates [3], il nécessite des traitements de protection contre la corrosion pour retarder ce phénomène destructif de s'initier et éviter l'endommagement des équipements et des pièces métalliques.

D'après la norme internationale ISO 8044 (1999), la corrosion est définie comme l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et pouvant conduire à une dégradation significative de la fonction du métal, du milieu environnant ou du système technique dont ils font partie [4]. En raison de l'importance des dommages causés par la corrosion, plusieurs techniques sont mises en œuvre afin de limiter ce phénomène telles que : l'élaboration des revêtements anti-corrosion à base de chrome hexavalent Cr (VI) qui sont montrés des meilleurs résultats inhibitrices vis-à-vis de la corrosion des matériaux. Mais l'utilisation des composés à base de Cr (VI) posent des problèmes de pollution et de santé, en effet ces substances sont hautement toxiques, et sont classées CMR (Cancérogène, Mutagène et Reprotoxique) par les autorités sanitaires européennes, depuis l'année 2007 [3]. À l'heure actuelle, et pour but de préserver notre environnement, le remplacement du (Cr (VI)) par des solutions plus écologiques représentent une des préoccupations principales de nombreux industriels. L'un des traitements alternatifs de passivation utilise des éléments à base de terres rares (17 composés, 15 de Lanthanide et deux métaux de transition Yttrium et le Scandium), notamment le  $CeO_2$ , qui représente des hydroxydes et oxydes insolubles, non toxique, et n'affecte pas la santé humain.

L'élaboration de revêtements à base de terres rares ( $CeO_2$  en particulier) se fait principalement par des conversions chimiques, hydrodynamiques, sol-gel, physiques ou par inhibition. Malgré que ces méthodes reconnues et élégantes, toutefois elles demeurent souvent contraignantes et onéreuses. En revanche, L'obtention de ces revêtements par déposition

électrochimique est très peu étudiée malgré les multiples avantages qu'elle présente. Cette méthode offre la possibilité d'obtenir des dépôts sur des surfaces de géométries complexes, offrir une gamme de températures large, nécessiter un matériel peu onéreux. A cet effet, le transfert technologique vers l'industrie est facilement envisageable.

L'intérêt principal de notre étude est l'élaboration de couches minces à base d'oxyde de cérium par électrodéposition cathodique sur l'acier doux ASTM A915. La formation des dépôts est effectuée en faisant varier le paramètre de densité de courant. Ensuite d'étudier son comportement vis-à-vis de la corrosion dans un milieu chlorure 0,1 M de NaCl. Plusieurs méthodes électrochimiques stationnaires sont utilisées (Voltamétrie cyclique, Chronopotentiométrie, courbe de polarisation, et la polarisation linéaire). Les dépôts formés sont caractérisés par microscopie optique.

Outre l'introduction générale, notre mémoire se compose de :

- Un premier chapitre, qui s'est divisé en trois parties. la première, faite l'objet d'une présentation théorique sur le mécanisme d'élaborer de films passifs via l'électrodéposition cathodique. Le contenu de la seconde partie présente le protocole expérimentale suivi durant notre travail pour élaborer des revêtements à base d'oxydes de cérium sur notre acier doux par voie électrolytique avec une concentration optimale de nitrate de cérium de 600 mg/L. Et la dernière partie, faite la lumière sur les conditions expérimentales mises en jeu et la description de différentes méthodes et les techniques électrochimiques pour l'évaluation de la qualité du revêtement élaboré et pour suivre le comportement des revêtements dans un milieu corrosif (0,1 M de NaCl).
- Un second chapitre qui regroupe les résultats expérimentaux ainsi que leurs interprétations.
- Enfin, une conclusion générale comprend les résultats essentiels obtenus tout au long de cette étude.

# **Chapitre I**

# **Partie expérimentale**

## Chapitre I: Partie expérimentale

### Introduction :

Dans ce chapitre, nous allons décrire successivement la technique d'élaboration des revêtements d'oxyde de cérium par l'électrodéposition sur l'acier au ou à bas carbone ASTM A915, puis les techniques expérimentales utilisées pour leur caractérisation, qui sont divisée en deux parties : la première concerne les méthodes électrochimiques (Chronopotentiométrie, Courbes de polarisation, la voltamétrie cyclique), tandis que la deuxième décrit les techniques de microanalyse utilisées pour avoir des informations sur la morphologie de surface (microscope optique).

### I. Techniques et méthodologie d'élaboration des revêtements :

Pour notre cas, la réaction d'électrodéposition est en milieu aqueux 600 ppm de nitrate de cérium « l'électrolyte » avec, la valeur de concentration de l'électrolyte est déterminé d'après les travaux de (Akif et Haddadi, 2020) [5]. Alors les cations de l'électrolyte sont transférés vers la surface de la cathode (notre acier) pour former le dépôt à base de cérium. Il est couramment admis que ce procédé fait intervenir plusieurs étapes intermédiaires s'appelant mécanismes d'électrodéposition [6].

#### I.1. Mécanismes d'électrodéposition en présence du cérium :

L'électrodéposition des oxydes de cérium souvent appelée déposition électrolytique (ELD), fait généralement intervenir trois étapes principales [7] :

- a. **Le transfert de masse** : correspond à l'apport des ions hydratés au sein de la solution (l'électrolyte) jusqu'à l'interface électrode de travail-solution de  $Ce(NO_3)$  (métal-solution). Ce phénomène est contrôlé par trois facteurs :
  - ⇒ La migration des ions qui résultent de la différence de potentiel entre l'anode (solution) et la cathode (électrode), créés par le champ électrique.
  - ⇒ La diffusion liée au mouvement d'espèces, dû au gradient de concentration au voisinage de l'interface électrode-solution tendant à compenser la consommation de matière à l'électrode.
  - ⇒ La convection de la solution sous l'effet de l'agitation mécanique (pour notre cas).
- b. **Le transfert de charge** : est un phénomène complexe, le processus se produisant plus précisément dans une zone appelée double couche électrochimique, selon Bockris [8-

9], l'ion contenu dans la double couche électrochimique vient s'adsorber à la surface et diffuse alors superficiellement sous la forme d'anion (ion solvate et adsorbé) vers un site d'incorporation, où il se décharge.

**c. Cristallisation (formation de dépôt) :**

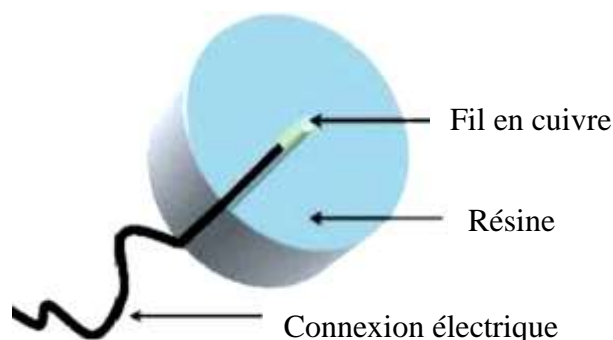
Le développement du réseau cristallin à partir des adions dépend substantiellement des aspects de la surface de l'électrode (nature de surface, additifs, température...), tel que l'adion se développant préférentiellement sur une surface plane, il diffuse alors vers une imperfection du réseau cristallin afin de s'y intégrer pour former le film protecteur [10-11].

**I.2. Protocole expérimental :**

**I.2.1. Matériel :**

**I.2.1.1. Matériau et Préparation de l'échantillon :**

Notre matériau utilisé est l'acier doux ASTM A915, la baguette d'acier a été découpée en plusieurs pièces identiques de 1 cm de diamètre et une épaisseur d'environ 1,5 cm chacune, et chaque pièce a été ensuite soudée solidairement à un bout de fil conducteur afin d'assurer la connexion électrique, et pour obtenir uniquement une seule face nue, les pièces sont enrobées ensuite par de la résine époxy pour empêcher toute infiltration probable d'électrolyte **Figure I.1**



**Figure I.1 :** Électrode en acier ASTM A915, enrobée par la résine époxy et portant une connexion électrique (face de devant).

Un traitement de polissage de l'acier est réalisé avec du papier abrasif d'une granulométrie allant jusqu'à SiC #2000, permet d'assurer une surface de travail parfaite. Les surfaces

obtenues sont lavées avec de l'eau distillée, dégraissées avec de l'éthanol pour éliminer toutes les impuretés de grains de SiC, rincées une autre fois avec de l'eau distillée pour éliminer les traces de l'éthanol, et enfin elles sont séchées dans un courant d'air chaud.

Le **tableau I.1** représente la composition chimique de l'acier ASTM A915. Notre acier est classifié comme un acier modéré ayant une teneur moyenne en carbone.

**Tableau I.1** : La composition chimique de l'acier doux ASTM A915 (en masse %).

<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>Mn</b>	<b>S</b>	<b>Cr</b>	<b>P</b>	<b>Al</b>	<b>V</b>	<b>Sn</b>	<b>Mo</b>
<b>0,33</b>	0,24	0,65	0,024	1,06	0,017	0,007	0,022	0,001	0,015
<b>W</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Co</b>	<b>Ti</b>	<b>Nb</b>	<b>B</b>	<b>Ta</b>	<b>Fe</b>	
0,256	0,003	0,088	0,001	0,001	0,003	0,002	0,014	<b>97,266</b>	

#### I.2.1.2. Milieu réactionnel (électrolyte) :

Notre étude consiste à élaborer un film protecteur à base de cérium de  $CeO_2$  par déposition électrique, et ensuite faire un suivi de son comportement dans un milieu corrosif défini. Pour cette raison deux bains d'électrolytes ont été utilisés :

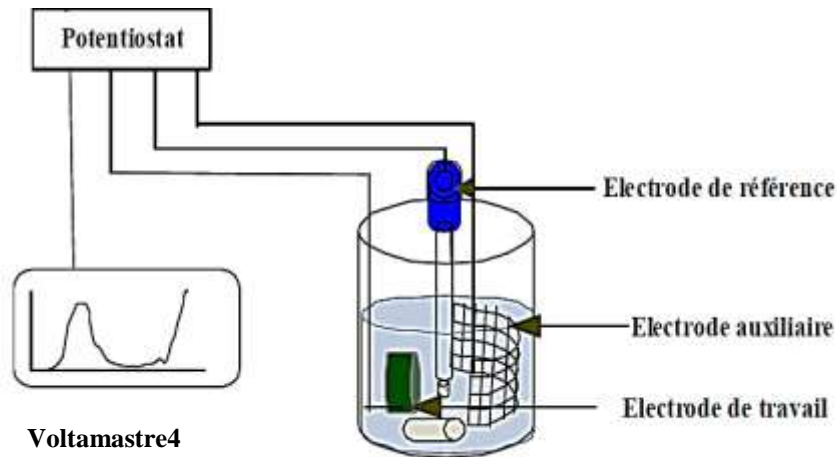
Le premier est constitué de 600 mg/L de nitrate de cérium ( $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ) (99% de pureté).

Le deuxième est constitué de la solution corrosive choisie : 0,1 M NaCl (pH = 6,5) dissous dans l'eau distillée (pH = 5,8) pour préparer une solution ionique.

### I.3. Méthode expérimental :

#### I.3.1. Montage expérimental (à trois électrodes):

Nos mesures électrochimiques sont réalisées à l'aide d'un montage classique, à trois électrodes connecté d'un Potentiostat-galvanostat de type **PGZ 301** intégrant à la fois un ordinateur où le logiciel utilisé est Voltamastre4 (**Figure I.2**) :



**Figure I.2 :** Schéma du montage électrochimique à trois électrodes.

#### I.3.1.1. Électrodes :

Les trois électrodes utilisées pendant ce travail sont les suivantes :

**a) Electrode de travail :**

Notre acier ASTM A915.

**b) Electrode de référence (ER) :**

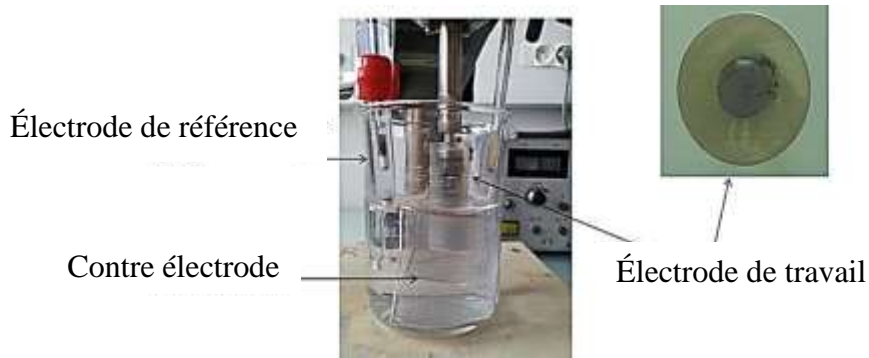
Selon l'électrolyte retenu, est une électrode au calomel saturé en KCl (ECS), elle possède un potentiel rigoureusement constant et reproductible se situant à 0,241 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) [12]. **ER** est placé le plus près possible de l'électrode de travail, afin de limiter les erreurs de mesures dues à la chute ohmique (minimiser la résistance de la solution).

**c) Contre électrode (CE) :**

Aussi appelée électrode auxiliaire, constitué d'un fil de platine, **CE** est placée en face de l'électrode de travail, son rôle est d'assurer le passage du courant électrique dans le montage à trois électrodes, de minimiser l'effet de polarisation et de localiser la chute ohmique au voisinage de l'électrode de travail.

### I.3.1.2. Cellule électrochimique :

La cellule électrochimique utilisée lors des études est un bécher en verre de 250 cm<sup>3</sup>. Les électrodes sont introduites et maintenues à la température ambiante, en milieu aéré et sous une agitation modérée (**Figure I.3**).



**Figure I.3** : Cellule électrochimique à trois électrodes.

### I.4. Méthode et technique de caractérisation :

Afin de suivre les caractérisations du film de passivation formé à partir de 600 ppm de Ce(NO<sub>3</sub>), diverses méthodes électrochimiques sont mises en œuvre électrochimique : Chronopotentiométrie, courbes de polarisation (méthode de Tafel), méthode de la résistance de polarisation (Stern et Geary) et la voltamétrie cyclique. Et des méthodes non électrochimiques (microscope optique) pour la caractérisation et l'analyse de surface.

#### I.4.1. Technique électrochimique :

Les techniques électrochimiques se divisent en deux groupes distincts : les techniques stationnaires et non-stationnaires dites transitoires.

##### ➤ les techniques stationnaires :

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique. Elles prennent en considération toutes les réactions d'oxydo-réduction, qui se déroulent à l'interface matériau/électrolyte [13].

#### I.4.1.1. Chronopotentiométrie (Polarisation galvanostatique) :

Une densité de courant ( $I$ ) est imposée à la cathode pendant un temps ( $t$ ) durant lequel l'évolution du potentiel est enregistrée. Cette technique a été appliquée à la réalisation des dépôts d'oxyde de cérium et de zinc [10].

I.4.1.2. Courbes de polarisation (méthode de Tafel) :

Le tracé des courbes courant-tension est utilisé pour permettre d'évaluer la densité de courant ( $I_{corr}$ ) et estimer l'efficacité des inhibiteurs dans la solution. En effet, la présence d'un inhibiteur ou un film protecteur peut se caractériser par une chute importante du courant dans le domaine de la surtension appliquée [14].

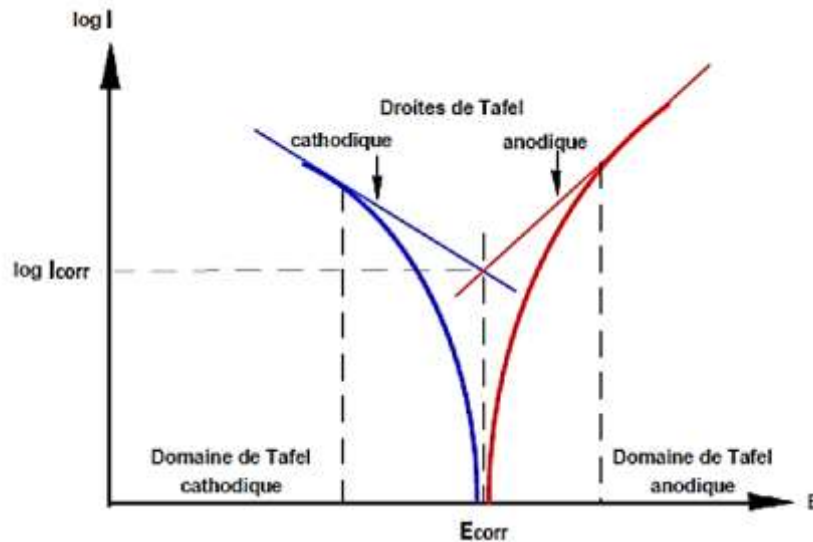


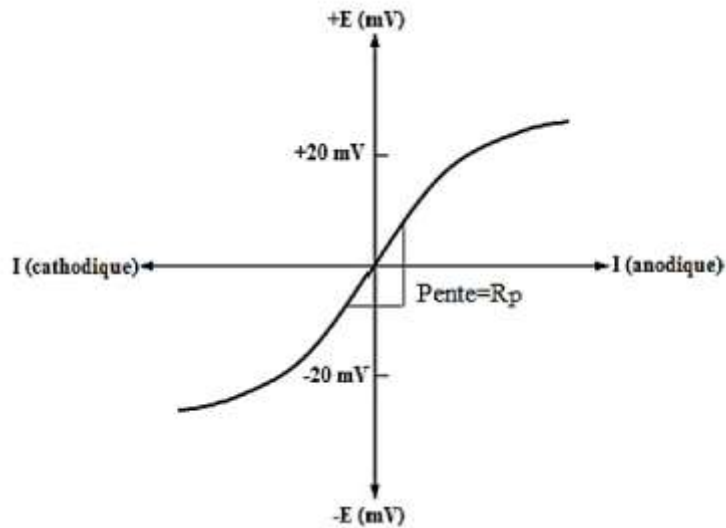
Figure I.4 : Détermination de la vitesse de corrosion par la méthode des droites de Tafel.

Cette technique consiste à effectuer un balayage de potentiel, du sens cathodique vers celui anodique à partir du potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) et décrit l'évolution de la densité de courant. Les courbes de polarisation sont tracées du domaine cathodique vers celui anodique, entre ( $\pm 250$  mV), au voisinage du potentiel de corrosion, et avec une vitesse de balayage de  $1$  mV/s sous une agitation modérée de la solution électrolytique contenant  $0,1$  M NaCl.

Il est possible de déterminer d'une façon précise à partir des courbes de polarisation d'autres paramètres électrochimiques : la densité de courant de corrosion ( $I_{corr}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), les pentes anodiques et cathodiques de Tafel ( $\beta_a$  et  $\beta_c$ ) et la résistance de polarisation ( $R_p$ ). De plus, cette technique donne des mesures rapides et simples à mettre en œuvre.

I.4.1.3. Méthode de la résistance de polarisation (Stern et Geary) :

La résistance de polarisation ( $R_p$ ) est déterminée à partir de la courbe  $E = f(I)$ , au voisinage du potentiel de corrosion entre  $\pm 20 \text{ mV}/E_{\text{corr}}$  (faible surtension afin d'éviter l'endommagement de la surface) à une vitesse de balayage de  $0,1667 \text{ mV/s}$  **Figure 5**.



**Figure I.5** : Tracé pour la détermination de la résistance de polarisation [10-11].

La résistance de polarisation (connue également sous le nom de polarisation linéaire) représente la pente  $\Delta E/\Delta I$  de la courbe de polarisation, l'unité de  $R_p$  est ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ). Cette technique de mesure est simple, rapide, et suppose la linéarité d'une portion de la courbe  $E = f(I)$ .

La relation entre la résistance de polarisation et le courant de corrosion est établie à partir de l'équation de Butler-Volmer, qui donne une relation entre la surtension  $\eta$  (l'écart entre le potentiel appliqué au système  $E$  ( $E_{\text{irr}} - E_{\text{rev}}$ )).

$$I(\eta) = I_a + I_c = I_{\text{corr}} \left( \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)n F \eta}{RT}\right) \right) \quad (\text{eq 1})$$

Avec :

$n$  : nombre d'électrons mis en jeu

$I$  : densité de courant global ( $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ )

$\alpha$  : coefficient de transfert de charge ( $0 < \alpha < 1$ )

$\eta$  : surtension appliquée à l'électrode  $\eta$  (V)

$I_{corr}$  : Densité de courant de corrosion ( $A.cm^{-2}$ )

R : constante des gaz parfaits ( $8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$ )

T : température (K)

F : constante de Faraday (96485 Coulomb/mol)

La densité de courant global (I) représente la somme des deux densités de courant partielles (anodique  $I_a$  et cathodique  $I_c$ ). Par convention, la densité de courant anodique est positive ( $I_a > 0$ ) et la densité de courant cathodique est négative ( $I_c < 0$ ).

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c)I_{corr}} \quad (\Omega.cm^2) \quad (\text{eq 2})$$

Où,  $\beta_a$  et  $\beta_c$  sont les coefficients de Tafel, anodique et cathodique.

$$\beta_a = \frac{RT}{anF} \quad \text{et} \quad \beta_c = \frac{RT}{(1-a)nF} \quad (\text{eq 3})$$

Lorsque, le processus cathodique est sous contrôle diffusionnel,  $\beta_c$  est infini et la formule de Stern et Geary est réduite à :

$$I_{corr} = \frac{\beta_a}{2,303R_p} \quad (\text{eq 4})$$

Lorsque, le processus cathodique est sous contrôle de transfert de charge,  $\beta_a$  est infini et la formule de Stern et Geary est réduite à :

$$I_{corr} = \frac{\beta_c}{2,303R_p} \quad (\text{eq 5})$$

La technique de polarisation linéaire ne donne aucune information sur les valeurs des constantes de Tafel, qui doivent être obtenues séparément à partir de balayage potentiodynamique sur des surfaces exemptes (vides) de produits de corrosion.

#### **I.4.1.4. La voltamétrie cyclique :**

La voltamétrie cyclique ou (voltampèrométrie) est la technique la plus utilisée pour acquérir des informations qualitatives sur les réactions électrochimiques. Elle permet de donner des informations sur le mécanisme réactionnel à l'électrode [15-16]. En mettant en évidence les étapes intermédiaires en précisant si ces étapes sont chimiques ou électrochimiques, d'apprécier le degré de réversibilité des réactions (transfert de charge, diffusion...), et de déterminer l'état physique à l'interface (phénomène d'adsorption et de désorption ...).

Elle peut aussi servir de technique analytique (dosage des ions inorganiques, d'espèces organiques en solution aqueuse).

Leur principe générale consiste à enregistrer le courant (I) traversant l'électrode en fonction du temps, lors de l'application de deux balayages de potentiel en sens contraires aller-retour de potentiel, et de tracer ainsi la courbe de polarisation  $I = f(E)$ . Le tracé "aller", peut caractériser les phénomènes de dissolution du métal (branche anodique), alors que le "retour" caractérise tous les phénomènes cathodiques.

La vitesse de balayage imposée doit être faible pour que le système puisse être considéré dans un état quasi-stationnaire, permettant la réaction électrochimique à l'interface métal/électrolyte et ne perturbe pas la surface du métal. La vitesse choisie pour notre étude est 20 mV/s. Le potentiel d'abandon  $E_a$  expérimental se situe entre -0,6 et -2,5 V/ECS, le choix du potentiel dépend de la nature de l'électrode de travail (dans notre étude, l'acier au carbone ASTM A915) ainsi que la composition de l'électrolyte.

#### **I.4.2. Technique non électrochimique (analyse microscopique) :**

##### **I.4.2.1. Le microscope optique :**

La microscopie optique est une technique d'analyse largement utilisée pour observer l'homogénéité, la microstructure et l'état de surface du film formé. Elle permet aussi de vérifier la présence ou l'absence des produits de corrosion ayant une couleur distincte du film qui représente la majorité de surface de notre électrode. Elle est caractérisée par une vitesse de mise en œuvre rapide et aussi une facilité d'utilisation.

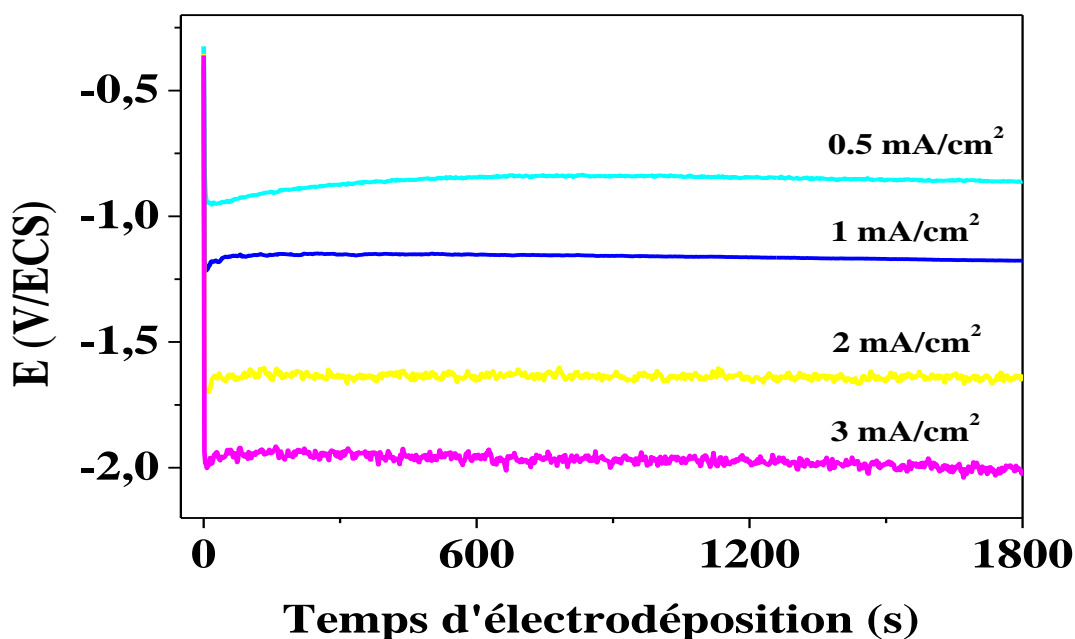
La microscopie optique est utilisée dans notre cas est de type **Laica M165C**, pour contrôler la qualité du film (présence de fissuration, des homogénéités de couleurs,... etc).

# **Chapitre II**

## **Résultats et discussions**

## II. 1. Influence de la densité de courant :

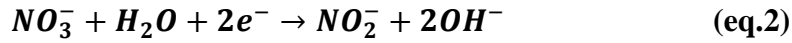
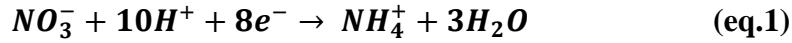
L'importance de cette partie de travail est d'étudier l'effet de la densité de courant sur la forme et la morphologie du film passivant. Des courbes d'électrodéposition en mode chronopotentiométrique ou galvanostatique ont été obtenues à partir de 600 mg/L de nitrate de cérium  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  durant 20 min d'électrodéposition à différentes densités de courant (0,5 ; 1,0 ; 2,0 et 3,0  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) (voir **Figure II.1**).



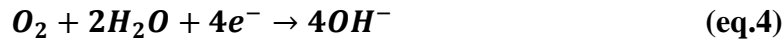
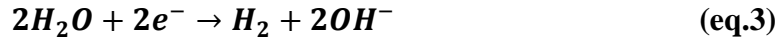
**Figure II.1** : Courbes chronopotentiométriques tracées à partir de 600 mg/L de nitrate de cérium à différentes densités de courant

L'observation minutieuse de l'allure générale de toutes les courbes de la **figureII.1** nous permet de constater que pendant le premier moment ( $t = 0$  s) de l'immersion de l'acier ASTM A915 dans la solution de nitrate de cérium, que le potentiel chute drastiquement (rapidement et de façon monotone) vers les valeurs cathodiques (plus électronégatives) pour des valeurs de la densité de courant plus élevées, suivi d'une stabilisation du potentiel. Cette décroissance de potentiel peut être expliquée par la formation d'une couche protectrice (passivante) d'oxyde ou d'hydroxyde de cérium à la surface de l'électrode.

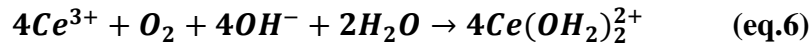
La variation du potentiel se traduit par les réactions de réduction qui se déroulent à l'interface où l'anion participe dans les réactions cathodiques selon les équations suivantes [10] :



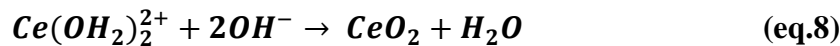
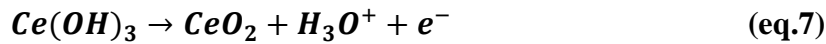
A cet effet, les ions hydroxydes peuvent être produits par les réactions de réduction, à savoir l'oxygène dissous, l'eau et les nitrates :



Ainsi, la production des ions ( $\text{OH}^-$ ) favorise la formation d'un précipité d'hydroxyde de cérium sous forme de  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  et /ou  $\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$ . qui est peu probable à cause du nombre d'espèces réactives misent en jeu.



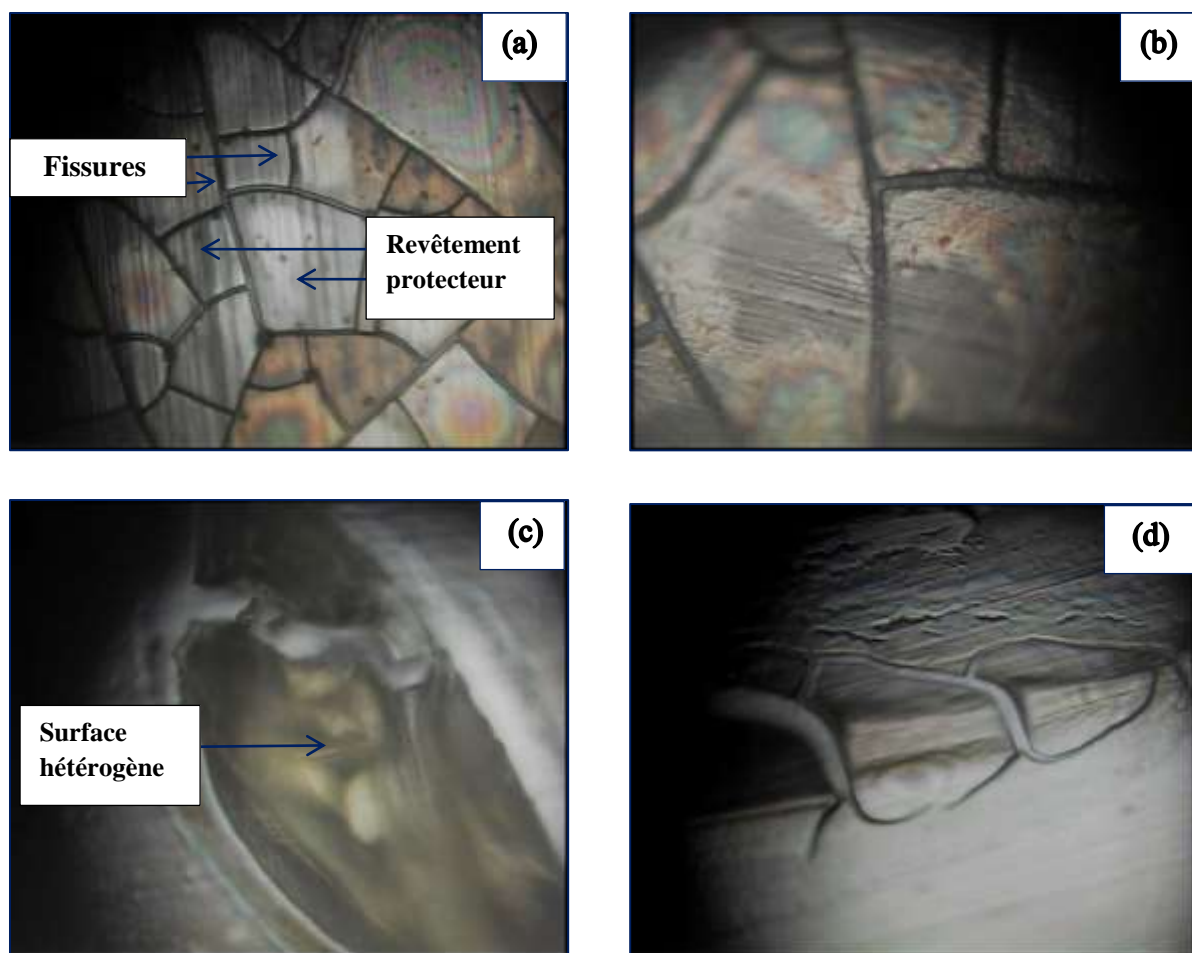
Finalement la formation de l'oxyde de cérium  $\text{CeO}_2$  se fait par l'intermédiaire de l'oxydation de  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  et/ou l'hydrolyse de  $\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$



Le film d'électrodéposition formé devient plus épais pour les densités de courant plus fortes en raison de la difficulté pour l'oxygène à diffuser à travers la couche d'oxyde formée.

Après l'électrodéposition, les différents échantillons revêtus sont rincés à l'éthanol, pour absorber la quantité d'eau maximale piégée et de chasser les nitrates libres dans le revêtement formé, puis séchés au dessiccateur pendant 24 heures.

Afin d'avoir une idée sur la morphologie (l'épaisseur et la qualité de surface) des différents dépôts, des photomicrographies obtenues par microscope optique de la surface de l'électrode après 20 minutes d'immersion dans une solution de 600 mg/L de nitrate de cérium pour différentes densités de courant sont représentés dans la **figure II.2**.



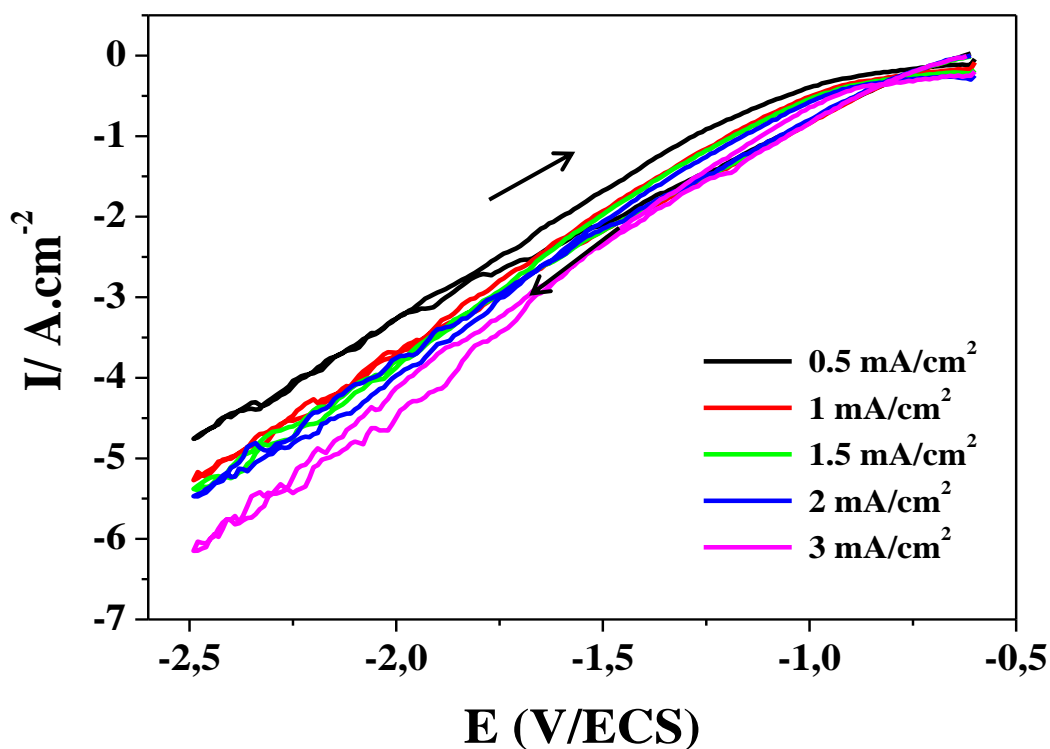
**Figure II.2 :** Photomicrographie au microscope optique de la surface de l'électrode, obtenue après 20 minutes d'immersion dans une solution de 600 mg/L de nitrate de cérium à (a) 0,5 (b) 1,0 (c) 2,0 et (d) 3,0 mA/cm<sup>2</sup>.

On remarque à partir de **la figure II.2**, que le revêtement à base de cérium obtenu est très fin et ne recouvrant pas toute la surface de l'électrode pour 0,5 mA/cm<sup>2</sup> de la densité de courant. La structure de surface est très fissurée. En revanche et à partir de 1,0 mA/cm<sup>2</sup> le dépôt devient plus dense et hétérogène, mais moins fissuré ce qui peut être lié au faible dégagement d'hydrogène au cours de l'électrodéposition [10]. La dense agglomération des particules du revêtement est due à la présence des liaisons hydrogène et la forte force de capillarité durant la période de séchage [17]. L'augmentation énorme de l'épaisseur cause la formation de fils de concassage du revêtement pour 3,0 mA/cm<sup>2</sup> de la densité de courant (cliché (d)). En parallèle, des changements de couleur de la couche formée y sont également observés, avec une couleur grise très foncée, tachée de traces jaunes, rouge et verte pour le cliché (b), et de couleur verte, qui recouvre la majorité de la surface pour le cliché (c), puis

gris foncé avec des traces marrons pour le cliché (d), ce qui traduit un développement des produits de corrosion, due à des réactions de la surface de réduction du dioxygène.

Afin d'étudier la possibilité de l'électrodéposition du cérium à partir d'une solution de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  sur acier, des courbes de polarisation cyclique ont été établies d'électrodéposition à différentes densités de courant (0,5 ; 1,0 ; 1,5 ; 2,0 et 3,0  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) (voir **Figure II.3**). Le balayage est réalisé entre -0,6 et -2,5 V/ECS avec une vitesse de 20 mV/s.

On observe à partir de la **figure II.3**, que les courbes se déplacent vers des valeurs plus négatives, avec l'augmentation de la densité de courant. Ce qui est expliqué par la formation d'une couche passivante de cérium qui devient plus épaisse avec l'augmentation de la densité. Également, on remarque que pour des valeurs élevées du potentiel, les courbes s'aplatissent et forment un seul palier.

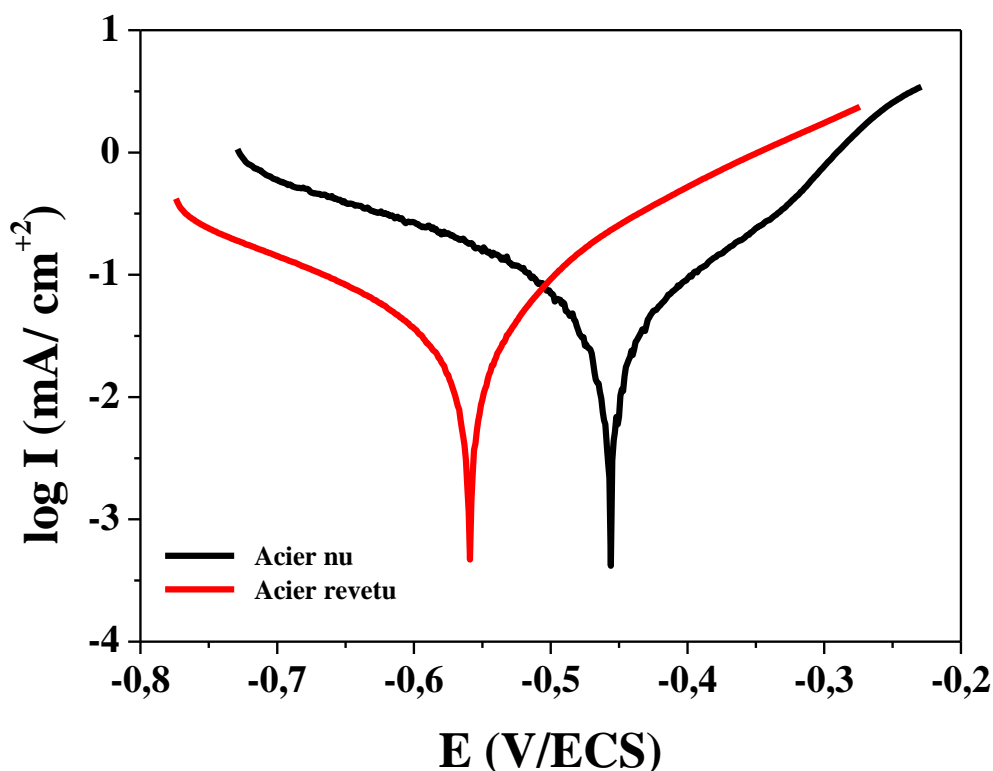


**Figure II.3:** Courbes de polarisation cycliques cathodiques de l'acier dans 600 mg/L de nitrate de cérium à différentes densités de courant, à la vitesse de balayage  $v = 20 \text{ mV/s}$ .

## II. 2. L'effet de l'immersion de l'acier dans 0,1 M NaCl :

L'étude suivante consiste en l'élaboration d'oxyde de cérium sur un acier ASTM A915 pour ensuite étudier son comportement électrochimique, lorsqu'il est mis en contact avec une solution à 0,1 M NaCl.

Afin de connaître la performance des revêtements d'oxyde de cérium formé pour  $1,0 \text{ mA/cm}^2$ . Les aciers nus (sans revêtement) et revêtus (avec revêtement) sont plongés dans un milieu chloruré  $0,1 \text{ M NaCl}$  pendant 20 minutes de suite à la température ambiante. La figure II.4 représente les courbes potentiodynamiques de l'acier sans et avec revêtement à base d'oxyde de cérium ( $\text{CeO}_2$ ). On peut clairement constater que le potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  se déplace vers les valeurs plus électronégatives pour l'acier revêtu. Ce qui signifie selon plusieurs auteurs [10], que l'oxyde de cérium formé à la surface joue le rôle d'un protecteur cathodique.



**Figure II.4 :** Courbes potentiodynamiques de l'acier sans et avec revêtement à base de cérium pour la densité de courant  $1 \text{ mA/cm}^2$  dans  $0,1 \text{ M NaCl}$  pendant 20 minutes

Ces remarques sont bien justifiées par les paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes potentiodynamiques **tableau II.1**, à l'aide du logiciel (l'EClab), où la densité de courant de corrosion ( $I_{corr}$ ) diminue de **0,1982** pour l'acier nu à **0,0906 mA/cm<sup>2</sup>** pour l'acier revêtu. Cette décroissance de ce paramètre s'accompagne d'une augmentation de la résistance de polarisation  $R_p$  ( $\Omega/cm^2$ ), qui est mesurée indépendamment à partir de la loi d'Ohm. L'efficacité du revêtement  $E(\%)$  atteint **54.29%**. Cette valeur montre que  $CeO_2$  joue un rôle protecteur et retarde le processus de corrosion de se produire, qui (processus de corrosion) est contrôlé par la réduction de l'oxygène, accompagnée par une réaction d'oxydation de fer [18-19].



Les valeurs de l'efficacité du revêtement  $E(\%)$  et de la densité de courant de corrosion ( $I_{corr}$ ) sont calculées à partir de la relation suivante :

$$E(\%) = \frac{I_{corr} - I_{corr}^{inh}}{I_{corr}} \times 100 \quad (\text{eq.2-1})$$

Où :  $I_{corr}$  et  $I_{corr}^{inh}$  sont respectivement les valeurs des densités des courants de corrosion sans et avec inhibiteur.

$$I_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)R_p} \quad \text{Relation de Stern-Geary} \quad (\text{eq.2-2})$$

Et:

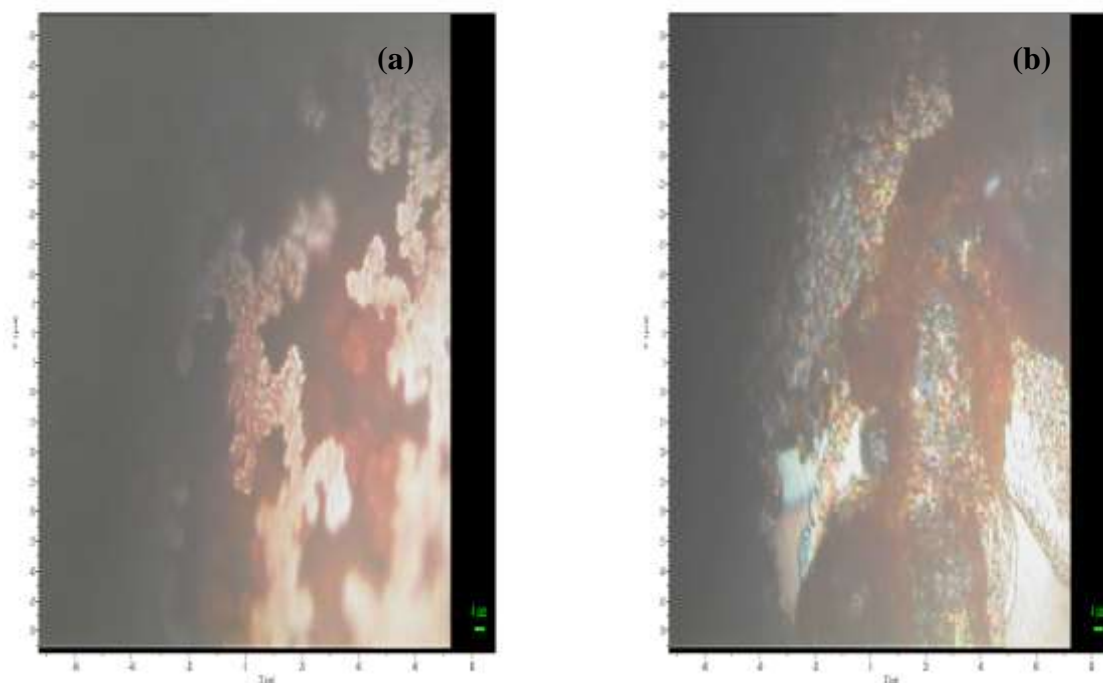
$$I_{corr} = \frac{\beta_c}{2.303R_p} \quad (\text{eq.2-2.1}) \quad \text{pour des valeurs de } \beta_a \text{ très élevées}$$

$$I_{corr} = \frac{\beta_a}{2.303R_p} \quad (\text{eq.2-2.1}) \quad \text{pour des valeurs de } \beta_c \text{ très élevées}$$

**Tableau II.1** : Paramètres électrochimiques de l'acier, obtenus à partir des courbes potentiodynamiques, après 20 minutes d'immersion dans une solution 0,1 M NaCl.

Traitement	$E_{corr}$ (mV/ECS)	$I_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$R_p$ ( $\Omega$ /cm <sup>2</sup> )	Ba (mV/dec)	Bc (mV)	E(%)
Sans revêtement	-456,232	0,1982	152,64	116,2	174,1	-
Avec revêtement	-559,357	0,0906	462,42	149,7	271,6	<b>54.29</b>

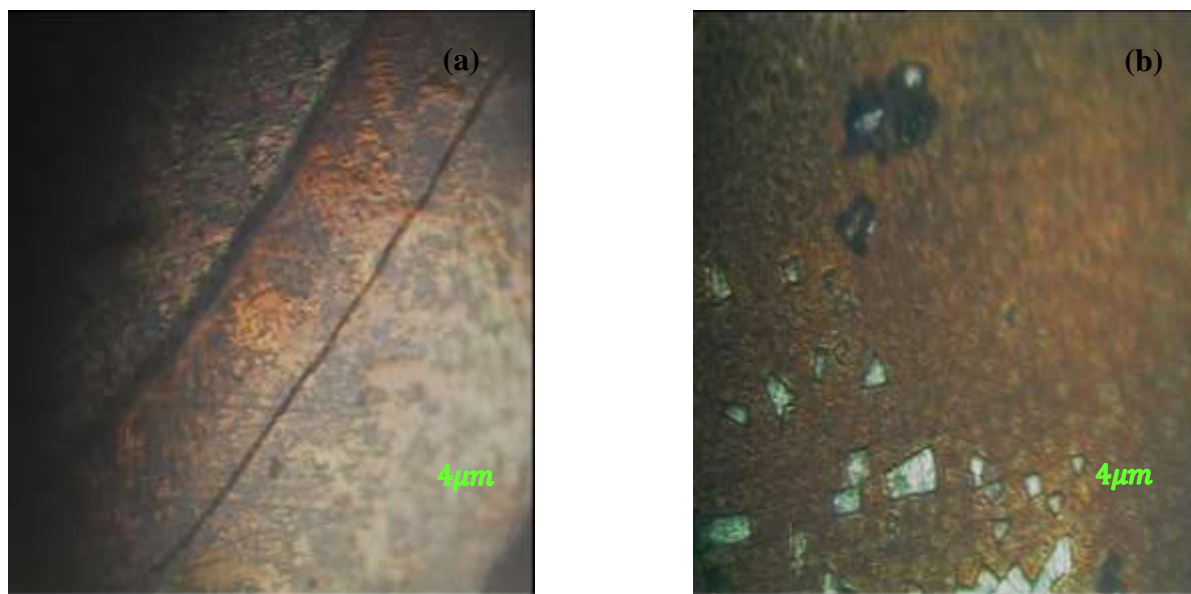
Afin de voir la morphologie de la surface de l'acier après contact avec le milieu chloruré. Des photomicrographies obtenues par microscope optique de la surface de l'électrode après 20 minutes d'immersion dans une solution de 0,1 M de NaCl pour l'acier nu (voir **figure II.5**), et pour l'acier revêtu (voir **figure II.6**).



**Figure II.5** : Photomicrographie au microscope optique de la surface de l'acier nu, obtenue après 20 minutes d'immersion dans une solution de **0,1 M** de **NaCl**

A partir de **Figure II.5**, on remarque que la surface du métal est très hétérogène (b), dû à une attaque agressive et continue du milieu chloruré de la couche passivante préexistante (a) et par conséquent un développement des produits de corrosion résultant de réactions de surface de réduction du dioxygène. Et selon la littérature les couleurs bleue et jaune (formant la rouille) (b), sont le résultat de présence de plusieurs produits de corrosion variant selon : l'aération, la concentration, pH et la température du milieu [20-21].

Se basant sur la **figure II.6**, on peut justifier l'aspect des sites corrodés (b) par la discontinuité de la couche protectrice du  $\text{CeO}_2$  (a), qui met à nu une faible surface (zone anodique), alors que le reste de la surface constituant la zone cathodique reste recouverte [22].



**Figure II.6 :** Photomicrographie au microscope optique de la surface de l'acier revêtu, obtenue après 20 minutes d'immersion dans une solution de **0,1 M** de **NaCl**

### II. 3. Effet de la température de la solution :

Selon Chang et *al.* [23] la forme finale du revêtement à base de cérium obtenu par précipitation est fortement dépendante de la température. Puisque, la température est un facteur qui affecte la cinétique du processus de corrosion. Son augmentation accroît principalement la vitesse de corrosion et la densité de courant, et par conséquent diminue sa résistance à la corrosion.

Afin d'étudier cette influence sur le comportement corrosif de notre acier dans le milieu 0,1 M NaCl, il a été fait varier la température par pas de 10 °C, entre 25 et 55 °C. Cette étude a été réalisée par les techniques potentiodynamiques (voir **figure II.7**), pour les deux cas, acier nu (**figure II.7A**) et acier revêtu (**figure 12B**), et après 20 minutes d'immersion.

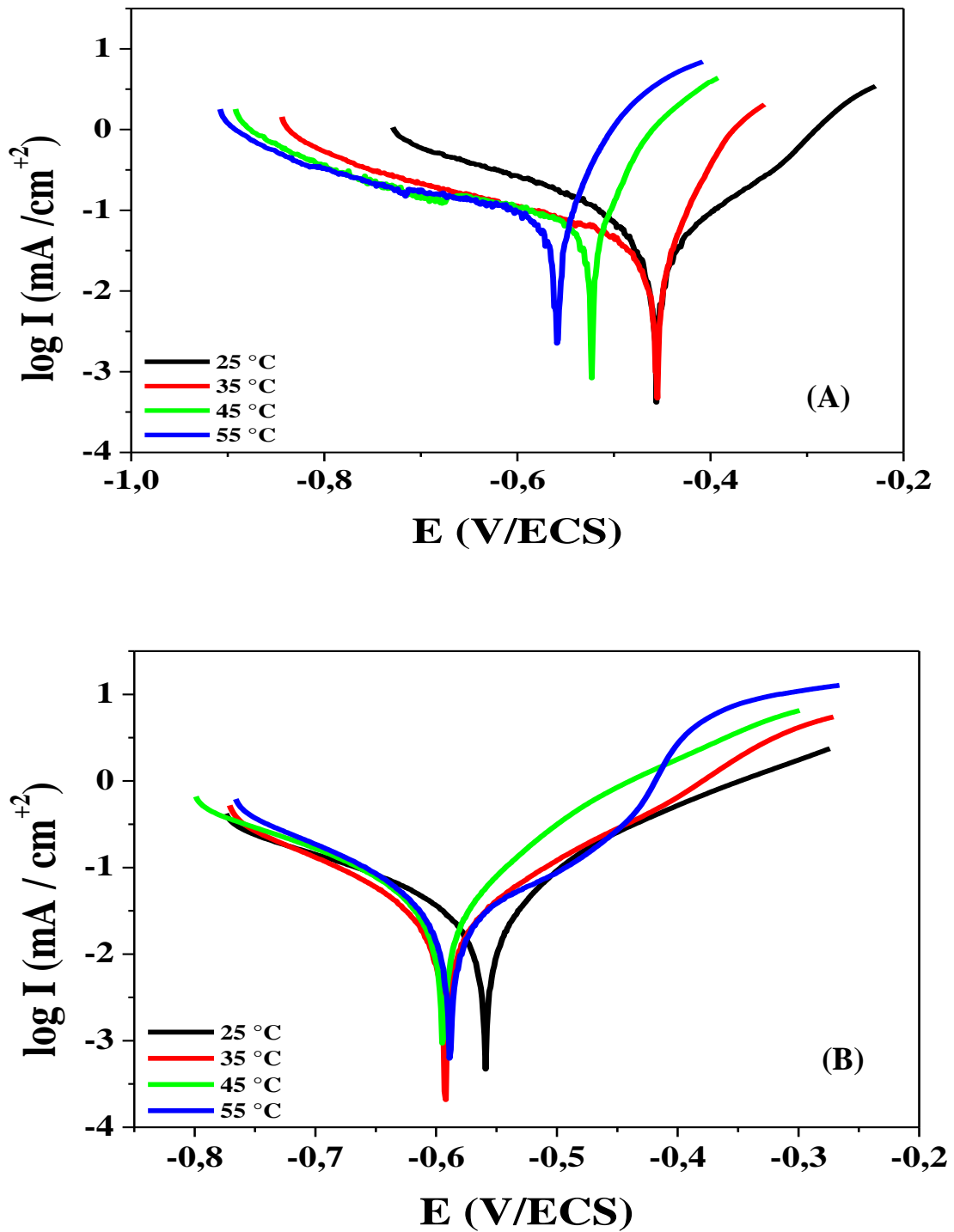
**La figure II.7** représente les courbes potentiodynamiques, enregistrées à différentes températures de la solution 0,1 M NaCl. On remarque un déplacement du potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) vers les valeurs plus électro-négatives pour l'acier nu, ce qui peut expliquer par plus de dégradation de la surface suite à l'augmentation de la température. Également, on remarque le déplacement du potentiel de corrosion vers la partie cathodique pour l'acier revêtu, ce qui indique le comportement cathodique du revêtement.

De plus, pour toutes les valeurs de températures, les lignes des pentes du domaine cathodique restent presque parallèles, ce qui signifie que le phénomène de réduction de l'oxygène vers la surface métallique se fait par le même mécanisme d'activation (les valeurs de  $\beta_c$  plus élevées en comparaison avec  $\beta_a$ ). Cependant, une forte croissance du courant de la branche anodique est observée, et elle est due à la dissolution du métal.

De plus, et d'après les résultats issus de **la figure II.7**, et qui sont listés dans le **tableau II.2**, on observe avec la croissance de la température de la solution :

- La diminution de la résistance de polarisation ( $R_p$ ), due à l'augmentation de densité de courant ( $I_{\text{corr}}$ ), qui résulte de l'interaction des ions  $\text{Cl}^-$  avec la surface de l'acier à travers les fissures du film passif (formation des produits de corrosion), qui sous l'effet des attaques des ions  $\text{Cl}^-$  devient moins protecteur, donc, plus de dégradation de la surface.
- L'augmentation du taux de recouvrement  $\theta$ , est due à la diffusion des oxydes de cérium dans la surface de l'acier, parallèlement si on relie entre les deux paramètres ( $R_p$ ) qui diminue et  $\theta$  qui augmente, on conclut que la couche de  $\text{CeO}_2$  existante et moins adhérente et moins compacte.

- Le potentiel de corrosion  $E_{c_{orr}}$  est peu modifié par la température



**Figure II.7** : Courbes potentiodynamiques de l'acier nu (sans revêtement) « A » et de l'acier revêtu (avec revêtement) « B » à différentes températures du milieu corrosif NaCl.

**Tableau II.2 :** Paramètres électrochimiques de l'acier, obtenus à partir des courbes potentiodynamiques, après 20 minutes d'immersion dans une solution 0,1 M NaCl, à différentes températures.

	Température (°C)	$E_{corr}$ (mV/ECS)	$I_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	Rp (Ω/cm <sup>2</sup> )	$\beta_a$ (mV/dec)	$\beta_c$ (mV)	$\theta$
Sans revêtement	25	-456,232	0,1982	152,64	116,2	174,1	-
	35	-455,620	0,1895	110,57	58,6	273,0	-
	45	-523,189	0,4363	80,12	80,5	3911,0	-
	55	-558,679	0,5237	69,32	83,6	1821,4	-
avec revêtement	25	-559,357	0,0906	462,42	149,7	271,6	0,54
	35	-592,409	0,1082	303,14	143,2	159,8	0,43
	45	-593,909	0,1152	283,89	121,1	199,4	0,73
	55	-587,576	0,0672	262,79	75,2	88,5	0,87

Le taux de recouvrement est calculé par la relation suivante :

$$\theta = \frac{I_{corr} - I_{corr}^{inh}}{I_{corr}} \quad (\text{eq.3.1})$$

En utilisant les valeurs de la densité de courant ( $I_{corr}$ ), obtenues par la méthode potentiodynamique de Tafel, présentées dans le **tableau 3**, pour la détermination et de l'énergie d'activation du processus de corrosion en absence et en présence de revêtement, en utilisant la relation d'Arrhenius (eq.3.2) [24] :

$$\ln I_{corr} = \ln A - \left(\frac{E_a}{R}\right) \left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{eq. 3.2})$$

Où,  $E_a$ ,  $R$ ,  $A$  et  $T$  sont l'énergie d'activation du processus de corrosion, la constante des gaz parfaits, la constante d'Arrhenius et la température absolue, respectivement.

La **figure II.8 (a et b)** représente les tracés des courbes d'Arrhenius. Le **tableau II.3**, représente les résultats issus de ces figures, calculés à partir des pentes ( $-E_a/R$ ).

D'autre part, la forme (eq.3.2) de l'équation d'Arrhenius peut conduire à la détermination de l'enthalpie et de l'entropie (eq.3.3) [25].

$$I_{corr} = \frac{RT}{N_A h} \exp\left(\frac{\Delta S_a}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a}{R}\right) \left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{eq.3.2})$$

Ou ;

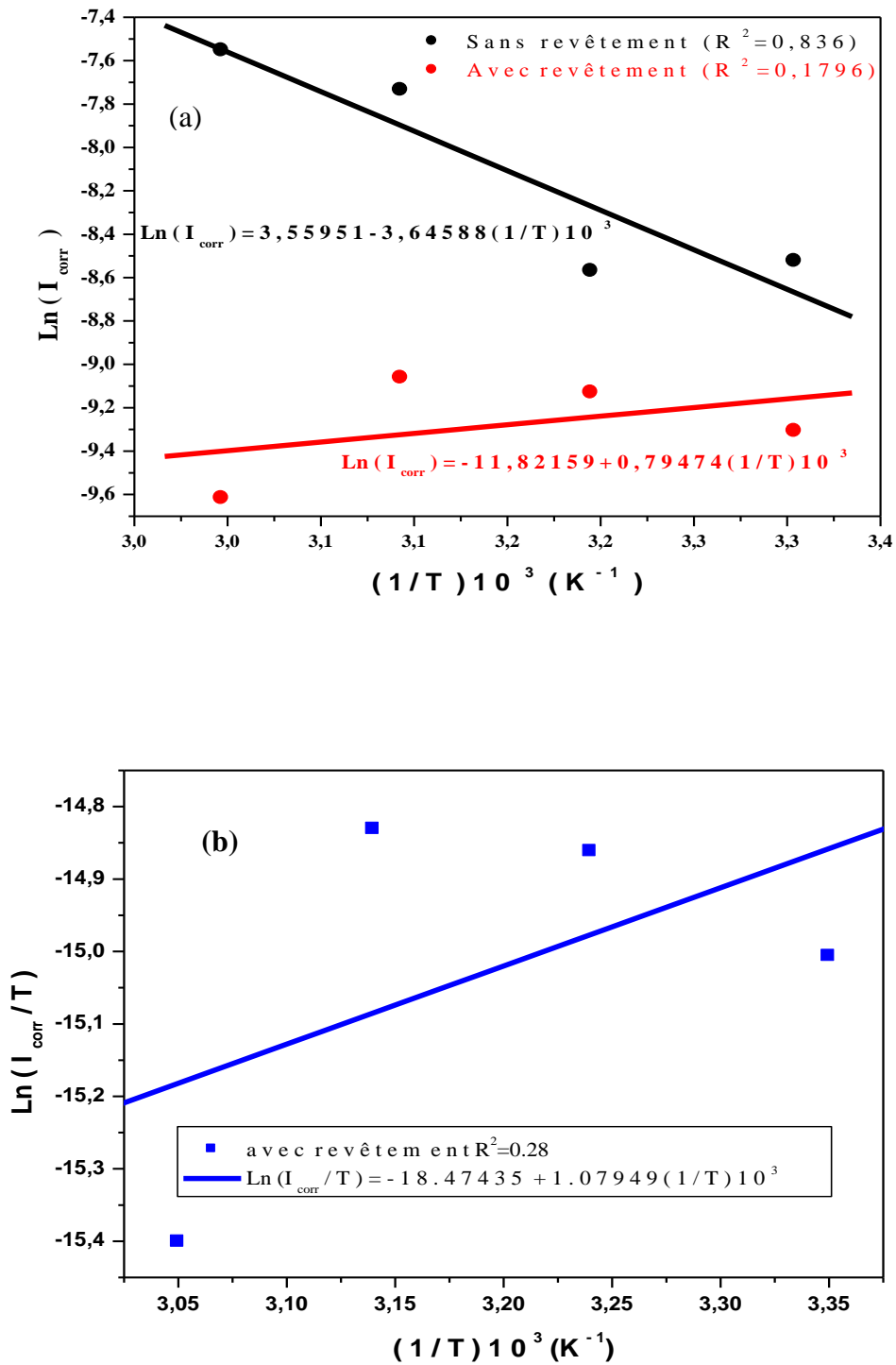
$$\ln\left(\frac{I_{corr}}{T}\right) = \left(\ln\left(\frac{R}{N_A h}\right) + \left(\frac{\Delta S_a}{R}\right)\right) - \frac{\Delta H_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{eq.3.2-1})$$

Où,  $h$  ( $h = 6,626176 \cdot 10^{-34}$  J.s) ;  $N_A$  ( $N_A = 6,02252 \cdot 10^{23}$  mol<sup>-1</sup>) ;  $\Delta S_a$  et  $\Delta H_a$ , sont la constante de Planck, le nombre d'Avogadro, l'entropie et l'enthalpie d'activation, respectivement. Ainsi, la **figure II.8b** est une illustration du tracé de la droite  $\ln\left(\frac{I_{corr}}{T}\right)$  en fonction de  $\left(\frac{1}{T}\right) 10^{+3}$ , dont la pente  $=\left(-\frac{\Delta H_a}{R}\right)$ , et l'intersection avec l'ordonnée  $=\left(\ln\left(\frac{R}{N_A h}\right) + \left(\frac{\Delta S_a}{R}\right)\right)$ . Les valeurs de ( $E_a$ ), ( $\Delta H_a$ ) et ( $\Delta S_a$ ) sont calculées et représentées dans le **tableau II.3**. Les valeurs de ( $E_a$ ) montrent que l'énergie d'activation ( $E_i$ ) en présence de revêtement est plus faibles que celle sans revêtement ( $E$ ) ce qui indique que la présence du film passif donne plus de protection au métal, puisque il existe un changement de la nature de l'adsorption.

D'après Radovici [26] les inhibiteurs, pour lesquels  $E_a^i < E$ , présentent une augmentation du pouvoir protecteur avec la température (à vérifier). Les molécules organiques de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface métallique par liaisons fortes (chimisorption).

**Tableau II.3:** les paramètres cinétiques et thermodynamiques de l'acier en présence et en absence de film d'oxyde de cérium, dans une solution 0,1M NaCl.

	$E_a$ (KJ/mol)	$\Delta H_a$ (KJ/mol)	$\Delta S_a$ (J/mol.K)
<b>Sans revêtement</b>	30,34	/	/
<b>Avec revêtement</b>	- 6,61	- 8,97	- 351,14



**Figure II.8 :** Tracé des courbes d'Arrhenius : (a)  $\text{Ln}(I_{\text{corr}}) = f(1/T)$ , sans et avec revêtement de cérium ; (b)  $\text{Ln}(I_{\text{corr}}/T) = f(1/T)$  avec revêtement, dans 0,1 M NaCl.

- Le signe (-) d'enthalpie montre que processus de corrosion est exothermique. Le processus d'adsorption est aussi physisorption, puisque selon Pournazari et al [27]. le processus d'adsorption est physisorption ( $\Delta H_a \geq -40$  kJ/mol), chimisorption ( $\Delta H_a \leq -100$  kJ/mol), ou un mélange des deux phénomènes (valeurs entre -40 et -100 kJ/mol). Alors les liaisons formées à la surface sont des liaisons mixtes (adsorption mixte)
- De plus, la valeur de ( $\Delta S_a$ ) est négative, ceci indique que le complexe activé dans le film, présente plutôt une association qu'une dissociation entre les molécules (l'inhibiteur et les produits de corrosion), ainsi qu'il y a diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en complexe fer-molécule activé dans la solution [28].

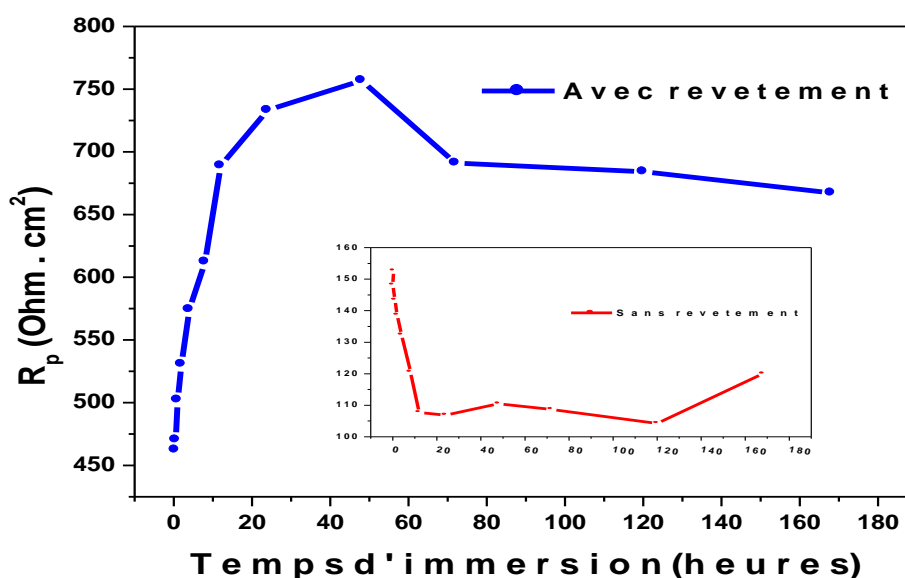
## II. 4. Effet du temps d'immersion dans 0,1 M NaCl :

Pour mieux visualiser l'effet du film protecteur contre la corrosion. L'étude a été menée sur l'acier nu et revêtu immergés pendant une semaine (07 jours) dans une solution de 0.1 M de NaCl.

La **figure II.9** tracée à l'aide des résultats du **tableau II.4**, représente l'évolution de  $R_p$  de l'acier nu et revêtu dans 0,1 M NaCl, en fonction du temps d'immersion.

L'allure de la courbe temporelle pour l'acier revêtu, nous permet de distinguer 2 phases différentes : la première phase se caractérise par une croissance remarquable des valeurs de  $R_p$  pour les premières 48 heures, ce qui est expliqué par l'adhérence et la compacité entre le film protecteur du  $CeO_2$  et la surface de l'électrode, dû à la présence de fortes liaisons (liaisons équivalentes) formées entre les deux (chimisorption). Et la deuxième phase se caractérise par une légère décroissance (après 2 jours d'immersion), ce qui montre le début de dégradation du film passif dû des ions chlorures lorsque le temps d'immersion augmente.

Pour l'acier sans revêtement (nu), la décroissance de la résistance de polarisation  $R_p$  commence dès les premiers temps de contact, indiquant la dégradation de la surface pour les premiers moments, et ensuite la formation de produits de corrosion, après les premiers 5 jours, on remarque que la résistance de transfert ( $R_p$ ) augmente d'une manière significative de 104,25 à 120.01  $\text{Ohm.cm}^2$ , cela veut dire que la surface du substrat est devenue recouverte d'un film passif (rouille), qui ralentit l'effet corrosif du milieu et qui joue le rôle d'auto-protecteur.



**Figure II.9** : Évolution de **R<sub>p</sub>** de l'acier nu et revêtu dans 0,1 M NaCl en fonction du temps d'immersion.

**Tableau II.4**: Évolution des valeurs de la résistance de polarisation de l'acier nu et revêtu en fonction du temps d'immersion.

	(sans revêtement)	(avec revêtement)
Temps d'immersion (heures)	R <sub>p</sub> (Ohm.cm <sup>2</sup> )	R <sub>p</sub> (Ohm.cm <sup>2</sup> )
20 min	152,64	462,42
30 min	148,18	470,50
1	143,41	502,23
2	138,60	530,77
4	132,34	574,40
8	120,57	612,22
12	107,73	689,01
24 (1 jour)	106,88	733,25
48 (2 jours)	110,49	756,94
72 (3 jours)	108,68	691,07
120 (5 jours)	104,25	684,16
168 (7 jours)	120,01	667,30

# Conclusion Générale

## CONCLUSION GENERALE

Ce travail a été proposé dans le but d'élaborer un revêtement à base d'oxyde de cérium par l'électrodéposition cathodique sur l'acier ASTM A915. Puis d'étudier le comportement de cette barrière vis-à-vis de la corrosion par des différentes méthodes électrochimiques dans un milieu corrosif (0,1 M de NaCl).

L'examen des résultats obtenus nous permet d'en tirer les principaux points suivants :

✓ Le processus de l'électrodéposition est très influencé par la densité de courant, avec le comportement cathodique du cérium, il devient très remarquable pour des valeurs fortes de la densité de courant, la décroissance instantanée de l'allure des courbes chronopotentiométriques signifie la formation du film à base de  $\text{CeO}_2$ . D'autre part, le mode de croissance des dépôts d'oxyde de cérium ( $\text{CeO}_2$ ) est lié directement par les réactions d'oxydo-réduction de  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{O}_2$ , et de  $\text{H}_2\text{O}$ . De plus, et pour l'analyse microscopique, il est bien montré que le film formé à base de  $\text{CeO}_2$  le plus adéquat (moins fissuré et le plus compact) est celui avec  $1 \text{ mA/cm}^2$ .

✓ L'efficacité des dépôts formés à partir de 600 mg/L de nitrate de cérium dans le milieu chlorure (0,1 M de NaCl) est 54,29 %.

✓ La température affecte l'efficacité inhibitrice, la couche formée commence à perdre sa stabilité avec l'augmentation de la température. Les données thermodynamiques ( $E_a$ ,  $\Delta H_a$ , et  $\Delta S_a$ ) obtenues montrent que la formation des revêtements sur la surface de l'électrode s'est caractérisée par un processus mixte, avec adsorption chimique (chimisorption) ( $E_a^{\text{inh}} < E_a$ ), et physique (physisorption) ( $\Delta H_a \geq -40 \text{ KJ/mol}$ ).

✓ Ainsi, l'étude de comportement de l'acier revêtu et nu dans 0,1 M de NaCl, se fait en suivant la résistance de polarisation ( $R_p$ ). Telle qu'une augmentation très notable de la résistance est remarquée pour les deux premiers jours de 462,42 à 756,94  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ , ce qui montre que le film passif formé empêche la formation de certains produits de corrosion, avant qu'elle commence à diminuer légèrement avec le temps, ce que confirme que le film formé est donc capable de fournir plus de protection à l'acier.

### Références Bibliographiques :

- [1]. Bensaada-S, *Élaboration Des Métaux Ferreux*, p188, International Book Market Service Limited, 2010.
- [2]. Daoud Djamel, Thèse de doctorat, *Étude du pouvoir complexant et inhibiteur de nouveaux ligands bases de Schiff*, Université Ferhat Abbas Sétif, 2016.
- [3]. Boudellioua Hichem, Thèse de doctorat, *Applicabilité et efficacité d'une nouvelle voie d'inhibition de la corrosion des aciers à usage général*, Université Badji mokhtar, ANNABA, 2018.
- [4]. Anaïs Maillet, Thèse de doctorat, *Interactions argilite de Tournemire /Fer métal en contexte in situ : Résultats à 10 ans de contact*, Ecole doctorale : Gay Lussac, 2012.
- [5]. Akif Fatma Zohra & Haddadi Lamia, *Evaluation de l'inhibition de la corrosion de l'acier par le nitrate de cérium dans un milieu chloruré : Effet de l'ajout de polyéthylène glycol (PEG)*, Thèse de Master, Université de Amar Telidji, Laghouat, soutenue Septembre 2020.
- [6]. J. Amblard, "Electrocristallisation -Aspects fondamentaux", *Techniques de l'Ingénieur D906* (1976).
- [7]. B. Trachli, thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), Université Ibn Tofail (Maroc), (2001).
- [8]. W. Lorenz, *Z. Naturforsch*, 9A (1954) 716.
- [9]. J. Bockris, B. E. Conway, *Electrochim. Acta*3 (1961) 340.
- [10]. Youcef Hamlaoui, *Élaboration et caractérisation de revêtements d'oxyde de cérium sur acier et acier électrozingué*, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba, 2008
- [11]. Tebbakh Salim, *Effet de l'ajout de la saccharine sur les propriétés de nanostructures de Ni-Co obtenues par électrodéposition*, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas, Sétif, 2016.
- [12]. Dieter Landolt, *Corrosion et Chimie de surfaces des métaux*, (1993) 2003 réimpression corrigée.
- [13]. W. B. Rossiter, F. J. Hamilton, *Physical methods of chemistry, Electrochemical methods*, New York: John Wiley & sons, Inc, vol 2 (1986) p904.
- [14]. D. Landolt, *Traité des matériaux, corrosion et chimie des surfaces des matériaux*, Ed. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1993) 490-493.

- [15]. G. Rauwel, F. Durand, J. Criquelion, Corrosion des aciers de l'instrumentation chirurgicale. Evaluation des potentiels de piqûre et de repassivation des principes actifs antimicrobiens et excipients, (2001).
- [16]. H. Mayet. Etude de la corrosion par piqûres des alliages d'aluminium par l'analyse des fluctuations de courant et de potentiel à l'abandon. Thèse Science et Génie des Matériaux. Grenoble : Institut National Polytechnique de Grenoble (1992).
- [17]. H. S. Kang, Y.C. Kang, H.Y. Koo, S.H. Ju, D.Y. Kim, S.K. Hong, J.R. Sohn, K.Y. Jung, S.B. Park, *Mat. Sci. Eng.*, 127B (2006) 99-104.
- [18]. C. agrafiotis. A. Tsetsekou, C. J. Stournaras, A. Julbe, L. Dalmazio, C. Guizard, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22 (2002).
- [19]. Cefracor. Matériaux métalliques. Phénomènes de corrosion, quatrième partie les différentes formes de corrosion aqueuse. CEFRACOR 2003,15-25.
- [20]. A. L. Mackay. *Reactivity of Solids* (Eds. J. H. De Boer et al.), Elsevier, Amsterdam, (1961) p571.
- [21]. M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques*, Gauthier-Villars, Paris (1963).
- [22]. Sameh ATHMANI, Thèse de majister Etude des couches minces à base de terre rare destinées à la protection des matériaux contre la corrosion, Université Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras, 2013.
- [23]. Hang-Yi. Chang, Huey-ing, Chen, *Journal of crystal growth*, 283 (2005) 457-468
- [24]. M. Abdallah, *Corros. Sci.*, 46 (2004) 1981-1996.
- [25]. A. S. Fouda, A. A. Al-Sarawy, F. Sh-Ahmed, H. M. El-Abbasy, *Corrosi. Sci.*, 51 (2009) 485-492.
- [26]. O. Radovici, *Proceedings of the 2nd European Symposium of Corrosion Inhibitors*, *Ann.Univ. Ferrara (ITALIE)*, (1965) p178.
- [27]. Hichem Boudellioua, Youcef Hamlaoui, Lakhdar Tifouti, Fernando Pedraza, Effect of the temperature of cerium nitrate–NaCl solution on corrosion inhibition of mild steel, DOI: 10.1002/maco.201911472.
- [28]. S. Martinez, I. Stern, *Appl. Surf. Sci.* 199 (2002) 83.

عنوان المذكرة : راسة القوة المثبطة للفولاذ الكربوني ASTM A915 ضد التآكل في محلول كلوريد الصوديوم 0.1 مول/ل، من الطلاءات المصنوعة من أكسيد السيريوم.

المؤطر: بولوية هشام

الإسم: فاطمة

اللقب: بن يحي

**ملخص:** هذه الدراسة موضوع طريقة جديدة لمكافحة التآكل، باستخدام العناصر الخضراء التي تحترم الظروف البيئية، والتي يمكن أن تحل محل العناصر التقليدية القائمة على الكروم سداسي التكافؤ (Cr VI) على الرغم من كفاءتها العالية فيما يتعلق بظاهرة التآكل، لأنها تعتبر مركبات سامة ومسببة للسرطان للإنسان. أحد العلاجات البديلة لإنشاء طبقة واقية هو استخدام العناصر الأرضية النادرة، وخاصة السيريوم. يتم إجراء المعالجة بالترسيب الكهربائي على الفولاذ الكربوني ASTM A915 باستخدام محلول 600 ملجم / لتر من نترات السيريوم، حيث تتكون الطبقة المكونة عموماً من أكسيد و / أو هيدروكسيد السيريوم يتم تنفيذ هذا العمل باستخدام تقنيات كهروكيميائية وغير كهروكيميائية، بما في ذلك المجهر الضوئي. تظهر النتائج التي تم الحصول عليها أن كثافة التيار المفروضة تجعل من الممكن تكوين طلاء على سطح الفولاذ، وبالتالي، فإن غمر الفولاذ المطلي في محلول تآكل 0.1 مول/ لتر كلوريد الصوديوم يعطي كفاءة 54.29٪ كما أن زيادة درجة حرارة المحلول المسبب للتآكل يؤدي إلى انخفاض مقاومة الفولاذ للتآكل. بالإضافة إلى ذلك، تؤكد البيانات الديناميكية الحرارية المحسوبة أن عملية امتزاز جزيئات المثبط على على سطح الفولاذ مختلطة (كيميائية وفيزيائية).

**الكلمات المفتاحية:** تآكل، الفولاذ الكربوني، غلاف أكسيد السيريوم، الكهرو ترسيب (الطلاء الكهربائي)، التقنيات الكهروكيميائية.

**Memory title:** Study of the inhibitory power of ASTM A915 carbon steel against corrosion in a 0.1 M NaCl solution, from coatings made from cerium oxide.

**Name:** BENYAHIA **First name:** Fatma **Directed by:** BOUDELLIOUA Hichem

**Abstract:** This study is the subject of a new way to fight against corrosion, by the use of green and environmentally friendly elements, which can replace conventional elements based on hexavalent chromium (Cr VI), despite their efficiency against the phenomenon of corrosion, because they are considered to be toxic and carcinogenic compounds for humans. One of the alternative treatments to create a protective film is to use rare earth elements, especially cerium. The passivation treatment is carried out electrolytically (CELD) on ASTM A915 carbon steel from a 600 mg / L solution of cerium nitrate. Or the elaborate layer generally consists of oxides and /or hydroxides of cerium. This work is realized using electrochemical techniques namely, cyclic voltammetry, chronopotentiometry, polarization curve and linear polarization, and surface characterization with, the optical microscope. The results obtained show that the imposed current density makes it possible to create a coating on the surface of the steel, and this coating becomes more heterogeneous and thick with increasing current. Thus, immersing the coated steel in a corrosive solution of 0.1 M NaCl gives an efficiency of 54.29 %. And, increasing the temperature of the corrosive solution causes a decrease in the corrosion resistance of bare and coated steel. In addition, the calculated thermodynamic data confirms that the process of adsorption of inhibitor molecules to the steel surface is mixed.

**Key words:** corrosion, carbon steel, cerium oxide film, electrodeposition, electrochemical techniques.

**Titre du mémoire :** Etude du pouvoir d'inhibition de l'acier au carbone ASTM A915 contre la corrosion dans une solution de 0,1 M de NaCl, à partir des revêtements élaborés à base d'oxyde de cérium.

**Nom:** BENYAHIA **Prénom:** Fatma **Encadreur:** BOUDELLIOUA Hichem

**Résumé :** Cette étude fait l'objet d'une nouvelle voie de lutter contre la corrosion, par l'utilisation des éléments verts et respectueux aux conditions écologiques, qui peuvent remplacer les éléments conventionnels à base de chrome hexavalent (Cr VI) malgré leur grande efficacité vis à vis du phénomène de corrosion, car ils sont considérés comme des composés toxique et cancérigène pour l'être humain. L'un des traitements alternatifs pour créer un film protecteur est d'utiliser les éléments à base de terres rares, en particulier le cérium. Le traitement de passivation est effectué par voie électrolytique (CELD) sur l'acier au carbone ASTM A915 à partir d'une solution de 600 mg/L du nitrate de cérium, où la couche élaborée se compose généralement d'oxydes et/ou d'hydroxydes de cérium. Le présent travail est réalisé à l'aide des techniques électrochimiques à savoir, la voltamétrie cyclique, chronopotentiométrie, courbe de polarisation et la polarisation linéaire, et de caractérisation de surface par, le microscope optique. Les résultats obtenus montrent que la densité de courant imposé permet de créer un revêtement sur la surface de l'acier, et ce revêtement devient plus hétérogène et épais avec l'augmentation du courant. Ainsi, l'immersion de l'acier revêtu dans une solution corrosive de 0,1 M NaCl donne une efficacité de 54,29 %. Et, l'augmentation de la température de la solution corrosive provoque une diminution de la résistance à la corrosion de l'acier nu et revêtu. De plus, les données thermodynamiques calculées confirment que le processus d'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface de l'acier est mixte.

**Mots clés :** corrosion, acier doux, film d'oxyde de cérium, électrodéposition, techniques électrochimiques.