



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

MEMOIRE DE MASTER

Présenté par : BOUGRINE Houda

BENBOUZID Chaima

DOMAINE : Sciences et Technologies

FILIERE : Génie des Procédés

OPTION : Génie Chimique

Thème

Étude du pouvoir d'inhibition de l'acier ordinaire contre la corrosion en présence du nitrate de cérium et du polyéthylène glycol (PEG) dans le milieu sulfaté

Jury de soutenance :

Nom et Prénom	Grade	Qualité
ZERROUKI Hamza	MCA	Président
BOUDELLIOUA Hichem	MCA	Examineur
		Rapporteur

Promotion : JUIN 2022

Remerciements

Nous remercions notre créateur Allah, Grand et Miséricordieux, Ce tout puissant pour le courage qu'il nous a donné pour réaliser ce travail.

Nous commençons par exprimer nos profondes reconnaissances et nos vifs remerciements à notre directeur de mémoire Mr BOUDELLIOUA Hichem, qui nous a honorés en acceptant de diriger ce travail, pour ses encouragements, ses conseils fructueux et sa disponibilité, merci de nous avoir guidés avec patience.

Nous remercions également à Mr MECHRAOUI Omar d'avoir accepté de présider le jury de notre soutenance.

Nous exprimons notre gratitude à Mr ZERROUKI Hamza d'avoir accepté d'examiner notre mémoire.

Notre gratitude va également à l'ensemble des enseignants de la faculté de technologie, et plus particulièrement à ceux du département de génie des procédés de l'université de Laghouat.

Enfin, nous tenons à remercier sincèrement toute personne qui a participé de près ou de loin, directement ou indirectement au succès de notre travail.

Dédicace

Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui, quels que soient les termes embrassés, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère.

A l'homme, mon précieux offre du dieu, qui doit ma vie, ma réussite et tout mon respect : mon cher père.

A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse : mon adorable mère.

A mes chères frères : Mohammed, Walid et Mehdi qui n'ont pas cessée de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études. Que Dieu les protège et leurs offres la chance et le bonheur.

A mon adorable petite frère Abdelkader, qui sait toujours comment procurer la joie et le bonheur pour toute la famille.

A ma grand-mère, mes oncles : Lakhdar que Dieu lui accorde sa miséricorde, Bachir, Mohammed et Abdelkader Pour leur amour et leurs encouragements pour moi tout au long de mon parcours académique. Que Dieu leur donne une longue et joyeuse vie.

Sans oublier les deux meilleures amies de mon cœur, Inas et Ilham, que Dieu leur accorde la santé et le bien-être.

BOUGRINE Houda

DEDICACE

A celle qui a attendu avec patience les fruits de sa bonne éducation et de ses
dévouements

A ma chère mère

A celui qui s'est changé la nuit en jour pour m'assurer les bonnes conditions

A mon cher père

A ma petite famille qui m'a toujours soutenue

A tous mes collègues et amies

Je dédie ce modeste travail.

BENBOUZID Chaima

المخلص : تم تقييد استخدام المواد السامة كمثبطات للتآكل، وخاصة الكرومات والفوسفات، خلال العقدين الماضيين، بسبب طبيعتها الضارة فيما يتعلق بالبيئة وصحة الإنسان. الهدف الرئيسي من هذا العمل هو دراسة التأثير التثبيطي لما يسمى بالمركبات الخضراء على الكربون الصلب في وسط كبريتات، وهي نترات السيريوم والبولي إيثيلين جلايكول (PEG). أجريت الاختبارات بتقنيات كهروكيميائية مثل: منحنيات OCP و Rp والاستقطاب (Tafel) والتقنية التحليلية للفحص المجهرى البصري. أظهرت النتائج أن وجود نترات السيريوم 400 ملجم / لتر جعل من الممكن زيادة الكفاءة التثبيطية بنسبة تصل إلى 73.38 %. وبالتالي، أدت إضافة PEG إلى تحسين مقاومة التآكل للصلب، حيث سجلت كفاءة قصوى تبلغ 97.47% عند 0.1 جم / لتر من PEG. بالإضافة إلى ذلك، كشف حساب المعلمات الديناميكية الحرارية (E_a و ΔH_a و ΔS_a) عن الطابع المختلط للتفاعل على سطح المادة.

كلمات مفتاحية: الكربون الصلب، التآكل، مثبطات الأرض النادرة، الاستقطاب.

Abstract : The use of toxic substances as corrosion inhibitors, in particular chromates and phosphates, has been limited in the last two decades, due to their harmful character to the environment and human health. The main objective of this work is to study the inhibitory effect of the so-called green compounds on mild steel in a sulfated medium, namely, cerium nitrate and polyethylene glycol (PEG). The tests were carried out by electrochemical techniques, such as: OCP, Rp and polarization curves (Tafel), and the analytical technique of optical microscopy. The results found show that the presence of cerium nitrate with 400 mg/L, increased the inhibitory efficiency up to 73.38 %. Thus, the addition of PEG further improved the corrosion resistance of the mild steel, recording a maximum efficiency of 97.47% at 0.1 g/L of PEG. Furthermore, the calculation of thermodynamic parameters (E_a , ΔH_a and ΔS_a) revealed the mixed interaction character at the surface of the material.

Key words: Mild steel, corrosion, rare earth-based inhibitor, polarization.

Résumé : L'utilisation des substances toxiques en tant qu'inhibiteurs de corrosion, en particulier les chromates et les phosphates, a été limitée ces deux dernières décennies, en raison de leur caractère nocif vis-à-vis de l'environnement et la santé humaine. L'objectif principal de ce travail est d'étudier l'effet inhibiteur des composés dits verts sur l'acier au carbone dans un milieu sulfaté, à savoir, le nitrate de cérium et le polyéthylène glycol (PEG). Les essais ont été réalisés par des techniques électrochimiques, comme : OCP, Rp et les courbes de polarisation (Tafel), et la technique analytique de microscopie optique. Les résultats trouvés montrent que la présence du nitrate de cérium avec 400 mg/L, a permis d'augmenter l'efficacité inhibitrice jusqu'à 73,38 %. Ainsi, l'ajout du PEG a amélioré davantage la résistance à la corrosion de l'acier, en enregistrant une efficacité maximale de 97,47 % à 0,1 g/L de PEG. Par ailleurs, le calcul des paramètres thermodynamiques (E_a , ΔH_a et ΔS_a) a révélé le caractère mixte d'interaction à la surface du matériau.

Mots clés : Acier au carbone, corrosion, inhibiteur à base de terres rares, polarisation.

Notations Symboliques

Symboles latins :

A : Constante d'Arrhenius

Ea : Potentiel d'abandon (V) ou (mV)

Ecorr : Potentiel de corrosion (V) ou (mV)

Ei : 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 ($A \cdot cm^{-2}$)

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

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

Icorr : 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⁻¹)

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

R : Constante des gaz parfaits ($8,314$ J.mol⁻¹.K⁻¹)

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

R2 : 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 :

α : coefficient de transfert de charge

β_a : Coefficient de Tafel anodique (mV/dec)

β_c : Coefficient de Tafel cathodique (mV)

ΔH_a : Enthalpie d'activation (kJ/mol)

ΔS_a : Entropie d'activation (J/mol.K⁻¹)

η : Surtension appliquée à l'électrode η (V)

θ : Taux de recouvrement de surface

Symboles Acronymes :

ECS : Electrode au calomel saturée en KCl

OCP : Suivi du potentiel en circuit ouvert (open circuit potential)

SIE : Spectroscopie d'impédance électrochimique

ASTM : American Society for Testing and Materials

CE : Contre électrode

ER : Electrode de référence

ECS : Electrode au calomel saturé en KCl

Liste des produits inhibitrice :

CeO₂ : Oxyde de cérium

Ce(OH)₃ : Hydroxyde de cérium

PEG : Polyéthylène glycol

Liste des Figures

Chapitre	N°	Le titre de figure	Page
Chapitre I	Figure 1	Electrode de travail en acier ASTM A915, enrobée par de la résine époxy et portant une connexion électrique (face de devant).	04
	Figure 2	Schéma du montage électrochimique à trois électrodes.	05
	Figure 3	Courbes de polarisation et droites de Tafel d'un système redox à l'équilibre.	07
	Figure 4	Détermination graphique de la résistance de polarisation.	08
Chapitre 2	Figure 5	Evolution du potentiel en circuit ouvert de l'acier ordinaire dans une solution 0,1 M Na ₂ SO ₄ à différentes concentrations de nitrate de cérium, à la température ambiante.	10
	Figure 6	Courbes de polarisation de l'acier enregistrées après 15 min d'immersion, dans 0,1 M Na ₂ SO ₄ à différentes concentrations du nitrate de cérium, à la température ambiante.	12
	Figure 7	Représentation schématique des modes d'adsorption des molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.	14
	Figure 8	Structure du polyéthylène glycol.	15
	Figure 9	Courbes de polarisation de l'acier dans une solution (0,1 M Na ₂ SO ₄ + 400 mg/L de Ce ³⁺) à différentes concentrations du PEG, à la température ambiante.	16
	Figure 10	Images de l'acier, prises par microscope optique, après 15 minutes d'immersion, dans 0,1 M Na ₂ SO ₄ (a et b), en présence du cérium (c) et avec ajout de PEG (d), à la température ambiante.	17
	Figure 11	Tracés potentiodynamiques obtenus après 15 minutes d'immersion dans la solution électrolytique 0,1 M Na ₂ SO ₄ (a), en présence de nitrate de cérium (b) et (c) en présence de nitrate de cérium + PEG (25, 35, 45 et 55 °C), à différentes températures.	20
	Figure 12	Tracé des courbes d'Arrhenius : (a) Ln(I _{corr}) = f(1/T), sans et avec le nitrate de cérium et avec ajout de PEG ; (b) Ln(I _{corr} /T) = f(1/T) avec le nitrate de cérium et ajout de PEG, dans 0,1 M Na ₂ SO ₄ .	24
	Figure 13	Tracé de l'évolution de R _p de l'acier en fonction du temps d'immersion dans 0,1 M Na ₂ SO ₄ (blanc), en présence de nitrate de cérium et en présence de nitrate de cérium + PEG.	27

Liste des Tableaux

Chapitre	N°	Le titre de Tableau	Page
Chapitre I	Tableau 1	Paramètres électrochimiques et l'efficacité d'inhibition de l'acier ordinaire dans une solution 0,1 M Na ₂ SO ₄ , en fonction de la concentration du nitrate de cérium	04
Chapitre 2	Tableau 2	Courbes de polarisation de l'acier enregistrées après 15 min d'immersion, dans 0,1 M Na ₂ SO ₄ à différentes concentrations du nitrate de cérium, à la température ambiante.	12
	Tableau 3	Paramètres électrochimiques de l'acier, extraits à partir des courbes potentiodynamiques dans (0,1 M Na ₂ SO ₄ + 400 mg/L Ce ³⁺), avec le PEG à différentes concentrations, après 15 minutes d'immersion, à la température ambiante	16
	Tableau 4	Paramètres électrochimiques de l'acier, obtenus à partir des courbes potentiodynamiques, après 15 minutes d'immersion dans une solution 0,1 M Na ₂ SO ₄ , en absence et en présence du nitrate de cérium, et avec l'ajout du PEG, à différentes températures.	22
	Tableau 5	Paramètres cinétiques et thermodynamiques de l'acier en présence du nitrate de cérium, et avec ajout de PEG dans une solution 0,1 M Na ₂ SO ₄ .	23
	Tableau 6	Evolution de R _p de l'acier nu, en présence de cérium et avec ajout du PEG dans 0,1 M Na ₂ SO ₄ , en fonction du temps d'immersion.	26

Sommaire

Introduction Générale	01
------------------------------------	----

Chapitre I

Partie expérimentale

Introduction	03
I. 1. Matériel et méthodes expérimentales	03
I. 1. 1. Matériau et Préparation de l'échantillon	03
I. 1. 2. Cellule électrochimique	04
I. 2. 1. Techniques électrochimiques	06
I. 2. 1. 1. Techniques stationnaires	06
A. Suivi de potentiel en circuit ouvert (Chrono-potentiométrie ou OCP)	06
B. Courbes de polarisation (méthode de Tafel)	06
C. Méthode de la résistance de polarisation (Stern et Geary)	07
I. 2. 2. Techniques transitoires	09
I. 2. 2. 1. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	09
I. 2. 3. Techniques non électrochimiques (analytiques)	09
I. 2. 3. 1. Le microscope optique	09

Chapitre II

Résultats et discussion

Introduction	10
II. 1. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier par le nitrate de cérium (effet de la concentration) :.....	10
II. 2. Effet de l'ajout du PEG	15
II. 3. Effet de la température de la solution	19
II. 4. Effet du temps d'immersion	26
Conclusion Générale	29
Références Bibliographiques	30

Introduction Générale

L'acier est le plus répandu des matériaux de construction. Il est largement utilisé dans de très nombreux secteurs et applications, tels que : les équipements publics, les circuits de refroidissement, l'électroménager, l'industrie automobile et pétrochimique. Également, il représente l'un des indicateurs de développement d'un pays. La large utilisation de ce matériau est due à plusieurs facteurs, dont : la disponibilité, l'excellente soudabilité, la résistance à la rupture et le coût relativement faible [1]. En revanche, le défaut majeur de l'acier consiste en sa sensibilité aux agressions chimiques, en particulier au contact de l'air ou l'eau, et en présence d'espèces corrosives, telles que les chlorures [2].

La corrosion résulte d'une action chimique ou électrochimique d'un environnement sur les métaux et les alliages. Les conséquences sont importantes dans divers domaines et en particulier dans l'industrie : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents et risques de pollution sont des événements fréquents qui entraînent parfois de lourdes incidences économiques [3]. D'où il est primordial que les installations et équipements industriels susceptibles de se corroder soient conçus et réalisés sur la base des traitements anticorrosifs disponibles [4].

L'utilisation d'inhibiteurs est une des méthodes les plus pratiques de protection contre la corrosion en milieu acide. Les inhibiteurs de corrosion sont des composés chimiques qui lorsqu'ils sont ajoutés, en petites quantités, peuvent retarder la dégradation des métaux dans des environnements hostiles. Les inhibiteurs organiques synthétisés ont été largement utilisés en raison de leur synthèse facile et économique, leur bonne efficacité d'inhibition, leur faible coût et leur capacité à prévenir le matériau de la corrosion dans divers environnements corrosifs. Auparavant, il a été signalé que la plupart des inhibiteurs efficaces sont des composés synthétiques contenant des hétéroatomes (tels que N, O, S et P), ainsi que des liaisons multiples (doubles et triples liaisons) et toutes les formes de cycles aromatiques. Ces composés synthétiques peuvent s'adsorber sur la surface de l'acier et bloquer les sites actifs, réduisant ainsi le taux de corrosion. De plus, il a été rapporté que divers composés organiques sont efficaces comme Inhibiteurs de corrosion lors de l'acidification dans des processus de nettoyage industriels [5]. A chaque type de métal correspond une famille d'inhibiteurs bien spécifiques, ainsi les inhibiteurs organiques sont souvent utilisés dans des structures en acier, notamment l'acier ordinaire [6].

Dans ce travail, nous étudions la corrosion de l'acier en absence et en présence d'inhibiteurs non toxiques et respectueux de l'environnement. C'est le cas, du nitrate de cérium et du polyéthylène glycol (PEG). L'objectif est d'évaluer la force protectrice de ces inhibiteurs sur l'acier dans un milieu sulfaté faiblement concentré et élucider leur mode d'interaction avec le substrat.

Ainsi ce mémoire a été structuré comme suit :

- Tout d'abord, une introduction générale où on a résumé les pertes économiques et les risques sur l'environnement que peut causer le phénomène de corrosion. Les différentes méthodes pratiquées en recherche de solution pour ce problème ; dont l'inhibition par des composés verts de terres rares et les polymères.
- Un premier chapitre consacré à la partie expérimentale, où on a présenté les différentes techniques électrochimiques et d'analyse de surface utilisées dans ce travail, la préparation de nos échantillons et du milieu réactionnel.
- Un deuxième chapitre qu'est consacré à exposer, discuter et interpréter avec détail les résultats obtenus.
- Enfin une conclusion générale, qui résume l'essentiel des résultats aboutis dans ce travail.

Chapitre I

Partie expérimentale

Introduction :

La corrosion est un phénomène naturel destructif et complexe. Pour l'étudier, on recourt à l'utilisation de certain nombre de méthodes expérimentales appelées "techniques électrochimiques", à savoir : le suivi du potentiel en circuit ouvert (OCP), polarisation linéaire et courbes de Tafel. On présente également une seule technique analytique qui est le microscope optique. Ainsi, nous tenons à présenter, dans ce chapitre, le matériau objet de cette étude, le montage de ce travail et la solution électrolytique utilisé comme milieu réactionnel de corrosion.

I. 1. Matériel et méthodes expérimentales :**I. 1. 1. Matériau et Préparation de l'échantillon :**

Nos échantillons sont des surfaces circulaires d'un diamètre de 1,10 cm et d'une aire de $0,95 \text{ cm}^2$, représentant une des faces de petites pièces obtenues après découpage d'un morceau cylindrique de l'acier ordinaire ASTM A915, et enrobage ensuite du reste de la surface par de la résine époxy pour empêcher toute infiltration probable d'électrolyte (**Figure 1**). Ce après avoir bien sûr soudé solidairement à l'autre face de la petite pièce un bout de fil conducteur pour assurer la connexion électrique pendant le travail expérimental. Lors des essais, la face dénuée de la résine de la petite pièce entre au contact direct avec la solution électrolytique et devient siège à ses influences corrosives. La **figure 1** ci-dessous illustre l'électrode de travail (échantillon) qu'on a utilisé dans cette étude.

Ainsi, nos échantillons ont été ensuite polis avec du papier abrasif de SiC #350 jusqu'au SiC #2000, lavés avec de l'eau distillée, dégraissés avec de l'éthanol, rincés une autre fois avec de l'eau distillée pour éliminer les traces de l'éthanol, et enfin séchés avec l'air chaud. Cette étape de préparation est réalisée immédiatement avant l'immersion de l'échantillon dans la solution électrolytique.

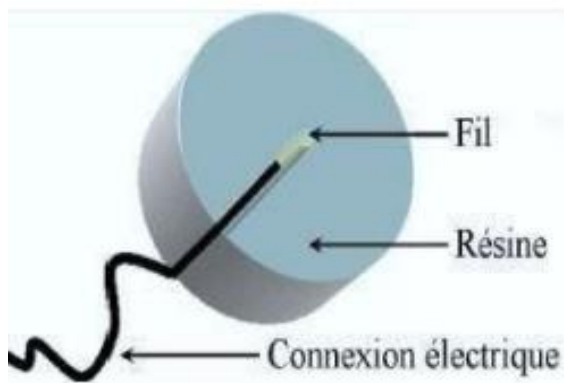


Figure 1 : Electrode de travail en acier ASTM A915, enrobée par de la résine époxy et portant une connexion électrique (face de devant).

Le **tableau 1** présente la composition chimique de l'acier ordinaire ASTM A915. Cet acier se distingue par sa moyenne de concentration en carbone et sa haute teneur en fer.

Tableau 1 : Eléments chimiques présents dans l'acier doux ASTM A915 (en masse %).

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

I. 1. 2. Cellule électrochimique :

Nos mesures électrochimiques sont réalisées à l'aide d'un montage classique à trois électrodes, connecté avec un Potentiostat-galvanostat intégrant un logiciel VOLTAMASTRE4 (**Figure 2**) :

Ce montage est composé d'éléments suivants : la cellule électrochimique, elle porte l'électrolyte et les trois électrodes utilisées (de travail, auxiliaire et de référence).

La cellule porte un couvercle à cinq orifices qui permettent le maintien des électrodes émerger dans la cellule électrochimique.

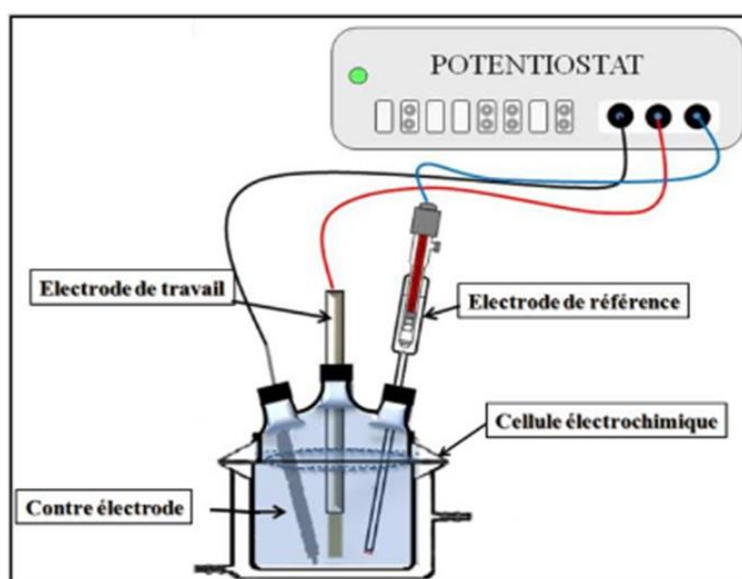


Figure 2 : Schéma du montage électrochimique à trois électrodes [7].

Les trois électrodes utilisées sont les suivantes :

Electrode de travail : il s'agit de l'échantillon à étudier, notre acier ASTM A915.

Electrode de référence : les tensions sont mesurées par rapport à une électrode de référence. Celle qu'on a utilisée dans notre travail est au calomel saturée en KCl (ECS).

Electrode auxiliaire : un fil de platine est utilisé comme contre-électrode dans les études où des perturbations en tension ou en courant sont imposées au système.

Lors du travail, ces trois électrodes sont immergées dans la cellule électrochimique contenant l'électrolyte du milieu d'étude. Le potentiostat/galvanostat utilisé est PGZ 301 (modèle voltalab 40), et il est piloté par un micro-ordinateur à l'aide d'un logiciel Volta Master 4.

I. 1. 3. Électrolyte (milieu réactionnel) :

L'électrolyte corrosif est une solution de Na_2SO_4 avec 0,1 M de concentration. Le nitrate de cérium et le polyéthylène glycol (PEG) sont les inhibiteurs utilisés pour empêcher le phénomène de corrosion de se produire. L'ensemble est relié à un micro-ordinateur avec un logiciel qui permet de tracer les courbes de polarisation, qui permettent l'obtention du taux de corrosion en (mm/an), la vitesse de corrosion (A/cm^2) et l'efficacité de ces inhibiteurs. Les courbes de polarisation ont été tracées pour un potentiel allant de -250 mV à +250 mV par rapport au potentiel de corrosion (E_{corr}). Les essais avec inhibiteurs ont été réalisés à températures ambiante (25°C) et après 15 min d'immersion dans le milieu électrolytique.

I. 2. Techniques électrochimiques :

L'étude électrochimique du comportement des aciers dans un milieu corrosif en absence ou en présence d'inhibiteur, faite dans le présent travail, est basée essentiellement sur les tracés des courbes de polarisation linéaire $I = f(E)$ et logarithmique (Tafel) $\text{Log}(I) = f(E)$.

Les méthodes électrochimiques ont l'avantage d'être assez rapides en termes de temps de mesure et elles peuvent fournir non seulement des informations sur la résistance à la corrosion, mais aussi d'autres données mécaniques qui pourraient aider à la conception d'inhibiteurs de corrosion et de stratégies. Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes distincts : les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires [8].

I. 2. 1. Techniques stationnaires :

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique ; elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution [9].

A. Suivi de potentiel en circuit ouvert (Chrono-potentiométrie ou OCP) :

Egalement désigné par potentiel d'abandon ou potentiel libre, il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus en cours, à l'interface métal / électrolyte, corrosion, passivation, etc.

B. Courbes de polarisation (méthode de Tafel) :

La détermination des courbes intensité-potentiel des matériaux en milieu corrosif est un outil fondamental de l'étude des phénomènes de corrosion. Elles donnent la variation de l'intensité du courant qui circule entre l'électrode à étudier et une électrode de platine, en fonction du potentiel imposé à l'électrode à étudier, repéré par rapport à une électrode de référence. Il permet de déterminer le mécanisme de corrosion (cinétique de transfert de charge, transfert de matière, adsorption d'espèces sur l'électrode, etc.) [7].

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 (l'écart entre le potentiel appliqué au système E ($E_{irr}-E_{rev}$)) [10].

$$I(\eta) = I_a + I_c = (\exp(a n F \eta / RT) - \exp(-(1-a) n F \eta / RT)) \quad \text{Eq (1)}$$

Avec :

n : nombre d'électrons mis en jeu

I : densité de courant global (A/cm^2)

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

η : surtension appliquée à l'électrode η (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)

Pour déterminer expérimentalement ces paramètres électrochimiques, une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel (**figure 3**). Le tracé permet de confirmer les indications données par l'évolution du potentiel de corrosion et de les préciser en distinguant l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode.

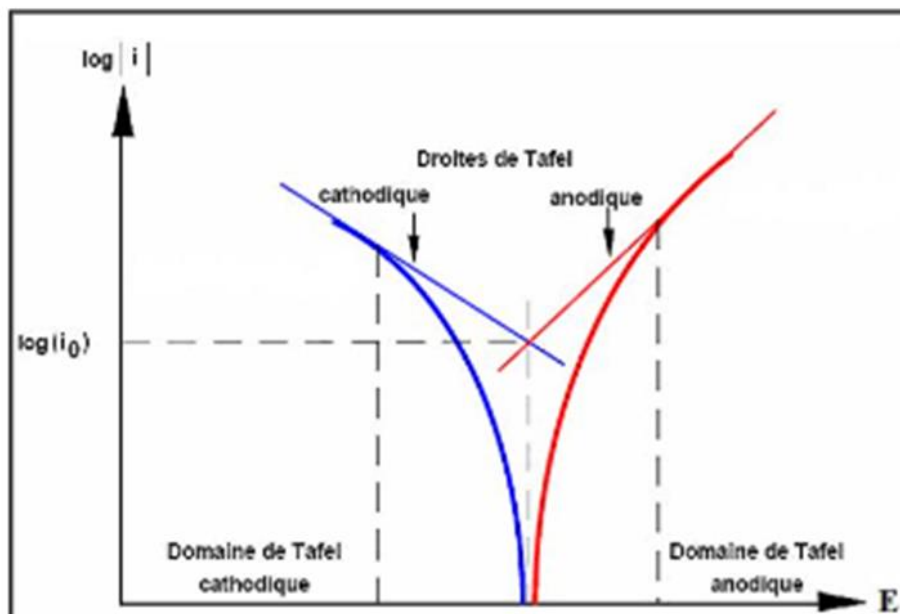


Figure 3 : Courbes de polarisation et droites de Tafel d'un système redox à l'équilibre.

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

La mesure de la résistance de polarisation (R_p) consiste à faire un balayage de quelques millivolts autour du potentiel de corrosion et de déterminer le courant correspondant. La pente de la droite permet de calculer la résistance de polarisation R_p . Elle est définie par la formule de Stern et Geary :

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = R_p = \frac{B_a \times B_c}{(B_a + B_c)} \times \frac{1}{I_{corr}} = \frac{K}{I_{corr}} \quad \text{Eq (2)}$$

Où : B_a et B_c sont respectivement les pentes de Tafel anodique et cathodique.

L'expression (eq 1) est établi par Stern et Geary. La figure 4 illustre la méthode graphique de calcul du rapport $\left(\frac{\Delta E}{\Delta I}\right)$ (selon la loi d'Ohm).

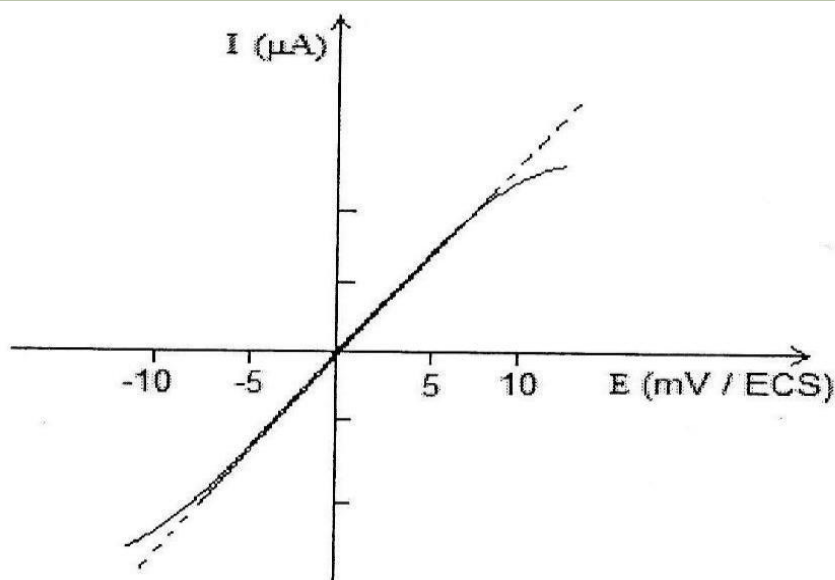


Figure 4 : Détermination graphique de la résistance de polarisation [11].

Cette technique de mesure est simple, rapide et ne perturbe pas le système, et suppose la linéarité d'une portion de la courbe $E = f(I)$, autour du potentiel de corrosion (E_{corr}) [12].

I. 2. 2. Technique transitoire :

Les différentes méthodes transitoires se différencient les unes des autres par la forme du signal respectif appliqué : une impulsion, un balayage ou une modulation. Les techniques transitoires ne sont pas utilisées pour réaliser le travail de cette thèse de fin d'étude.

I. 2. 2. 1. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) :

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode qui permet de séparer les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques se déroulant à l'interface métal / solution. Cette méthode consiste à appliquer une perturbation sinusoïdale en tension, de faible amplitude et de fréquence variable, autour d'un potentiel (le plus souvent le potentiel libre) et de mesurer la réponse en courant.

I. 2. 3. Techniques non électrochimiques (analytiques) :

I. 2. 3. 1. Le microscope optique :

Pour une bonne compréhension de phénomène de corrosion, il est nécessaire de connaître la composition minérale des matériaux étudiés. La technique qualifiée pour cela est la microscopie optique pour observer l'état de surface du film formé.

Le microscopie optique permet, d'une part, de déterminer la microstructure et la texture granulaire des matériaux étudiés, et d'autre part, de caractériser l'état de dégradation des échantillons après différents tests de corrosion.

Chapitre II

Résultats et discussion

Introduction :

Parmi les nombreuses méthodes utilisées pour éviter et empêcher la destruction ou la dégradation des surfaces métalliques, l'inhibition de corrosion qui est l'une des méthodes des plus économiques connues.

Dans cette partie, nous avons utilisé l'acier ordinaire ASTM A915 qu'on a plongé dans le milieu sulfaté de 0,1 M de concentration, dans le but d'étudier l'effet inhibiteur du nitrate de cérium et du polyéthylène glycol (PEG) sur sa corrosion. Le travail expérimental a été réalisé par les méthodes électrochimiques stationnaires et analytiques, à savoir : OCP, polarisation linéaire, courbes de Tafel et microscope optique, et ce en variant des paramètres de la concentration, la température de la solution et le temps d'immersion, en absence et en présence d'inhibiteurs.

II. 1. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier par le nitrate de cérium (effet de la concentration) :

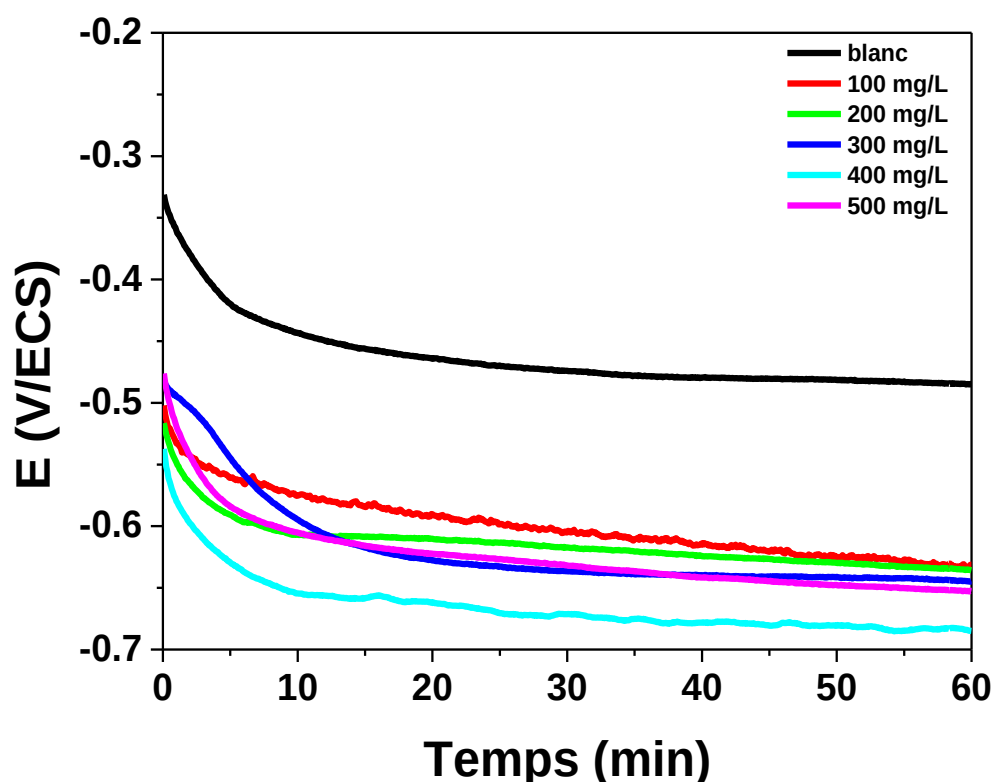


Figure 5 : Evolution du potentiel en circuit ouvert de l'acier ordinaire dans une solution 0,1 M Na_2SO_4 à différentes concentrations de nitrate de cérium, à la température ambiante.

Pour faire une approche générale du comportement de notre acier dans le milieu électrolytique 0,1 M Na₂SO₄, on trace les courbes d'évolution du suivi du potentiel d'abandon dans le temps en circuit ouvert, en absence, et en présence de nitrate de cérium avec les concentrations (100, 200, 300, 400 et 500 mg/L), en sachant que le potentiel du matériau est déterminé par les interactions qui se produisent à la surface du métal.

La **figure 5** illustre cette évolution, où on remarque que lors des essais d'immersion réalisés à blanc (sans inhibiteur), le potentiel de corrosion chute très rapidement pendant les premières minutes avant qu'il n'atteigne sa stabilité, signe de disparition de la couche superficielle préexistence, suite à la pénétration des ions SO₄²⁻ dans le matériau, et a conduit à la formation d'une double couche électrique stable.

Alors qu'en présence d'inhibiteur, il est constaté des chutes de tension plus prononcées vers le domaine cathodique, surtout à 400 mg/L, on remarque que le matériau a développé moins de produits de corrosion, ceci suite à la formation d'une couche protectrice (film inhibiteur) sur la surface du matériau. De même, la stabilité du potentiel est atteinte après 15 minutes d'immersion pour toutes les concentrations.

Les courbes de polarisation potentiodynamiques ont été tracées pour l'acier ordinaire ASTM A915, dans le milieu sulfaté de 0,1 M, en absence et en présence des différentes concentrations de nitrate de cérium (voir **figure 6**).

Le potentiel de corrosion (E_{corr}), les densités de courant de corrosion (I_{corr}), les paramètres cinétiques de corrosion (β_a , β_c sont déduits par extrapolation des pentes anodiques et cathodiques de Tafel) et l'efficacité inhibitrice ($E\%$) est obtenue à partir de l'équation Eqt (3) :

$$E\% = \frac{I_0 - I_{\text{inb}}}{I_0} \times 100 \quad \text{Eq (3)}$$

Où, I_0 et I_{inb} représentent respectivement les courants de corrosion en absence et en présence d'inhibiteur. Les paramètres électrochimiques sont regroupés dans le **tableau 2**.

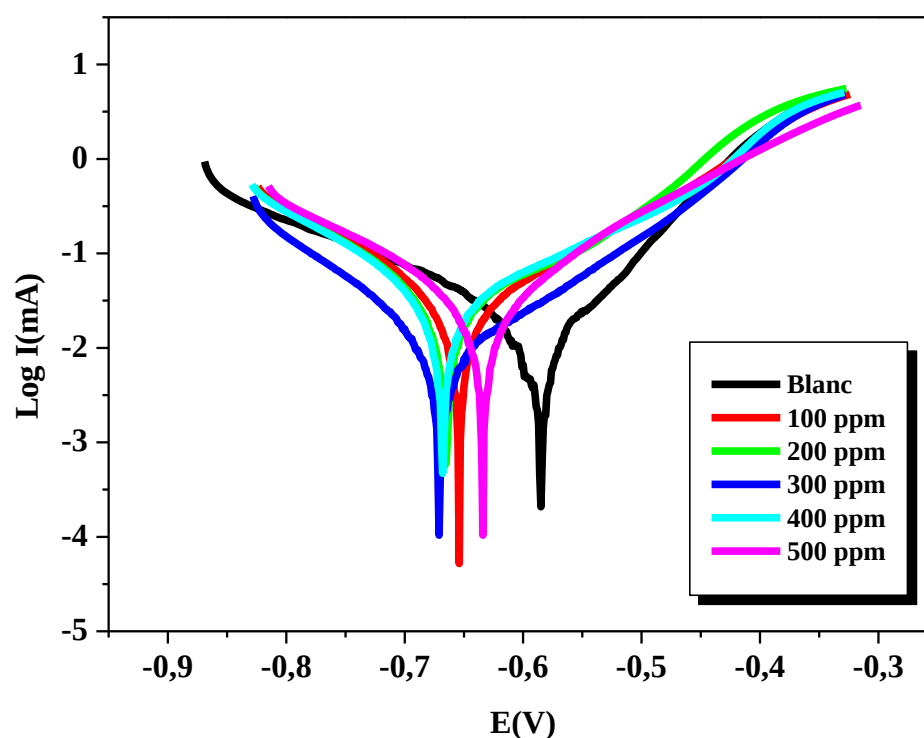


Figure 6 : Courbes de polarisation de l'acier enregistrées après 15 min d'immersion, dans 0,1 M Na_2SO_4 à différentes concentrations du nitrate de cérium, à la température ambiante.

Tableau 2 : Paramètres électrochimiques et l'efficacité d'inhibition de l'acier ordinaire dans une solution 0,1 M Na_2SO_4 , en fonction de la concentration du nitrate de cérium.

Concentration (mg/L)	E_{corr} (mV)	Ba (mV/dec)	β_c (mV)	R_p (Ω)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Ei (%)
Blanc	- 584,707	85,000	156,900	97,760	245 ,189	-
100	- 633,901	146,100	161,100	157,980	210,797	14 ,029
200	- 653,945	167,300	143,400	374,990	89 ,527	63 ,487
300	- 665,388	178,100	131,700	385,480	85 ,396	65 ,172
400	- 670,683	148,400	102,500	403,900	65 ,261	73 ,384
500	- 67,672	216,500	148,500	385,790	99 ,260	59 ,518

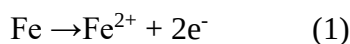
La **figure 6** représente les courbes de polarisation obtenues après 15 minutes d'immersion dans une solution de 0,1 M Na₂SO₄, en absence et en présence des différentes concentrations du nitrate de cérium. Les résultats issus de cette figure sont présentés dans le **tableau 2**.

En comparant les courbes de polarisation en absence et en présence du nitrate de cérium, on constate que la présence du nitrate de cérium a permis le déplacement du potentiel de corrosion (E_{corr}) vers les valeurs du domaine cathodique. On remarque également la diminution des densités de courant des branches cathodiques avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur (de 100 à 500 ppm). De même, l'efficacité inhibitrice du nitrate de cérium augmente avec la concentration, ce qui confirme que la présence du nitrate de cérium a amélioré la résistance de corrosion de notre acier, par la formation d'une couche protectrice qui a permis de ralentir le processus d'usure du matériau. Alors qu'une augmentation de la concentration de l'inhibiteur au-delà du seuil (400 ppm), conduit à un affaiblissement relatif de la couche de protection, ce qui permet de diminuer la résistance de corrosion dans le milieu corrosif. L'efficacité inhibitrice maximale atteinte est 73,38 % et elle est enregistrée pour la concentration 400 ppm de nitrate de cérium (voir **tableau 2**), valeur après laquelle l'efficacité inhibitrice prend un penchant décroissant, ce qui s'explique par l'état de saturation des sites actifs présents sur la surface du substrat, où chacun d'eux devient occuper au moins par une seule molécule inhibitrice.

De plus, les résultats du **Tableau 2**, montrent que l'augmentation de concentration de l'inhibiteur diminue la densité de courant de corrosion (I_{corr}) jusqu'à la valeur minimale 65,26 μA à 400 ppm de la concentration (concentration optimale), où l'efficacité inhibitrice culmine la valeur 73,38 % (maximale). La croissance progressive de l'efficacité d'inhibition avec la concentration suggère que les molécules inhibitrices sont adsorbées sur la surface de l'acier et ont formé une couche qui a bloqué le processus de corrosion (**Figure 7**).

En général, les réactions anodique et cathodique d'un alliage de fer (acier au carbone) dans une solution neutre aérée sont caractérisées par l'oxydation du fer et par la réduction de l'oxygène dissous ou de l'eau dans le milieu, selon :

- Réaction anodique :



Ainsi l'oxygène dissous diffuse vers la surface où il génère des ions hydroxydes utilisés pour former l'hydroxyde de fer, qui se transforme en oxyde de fer ;

En présence de l'inhibiteur (le nitrate de cérium), le film de passivation peut s'expliquer par une adsorption probable des molécules inhibitrices / ions fer (Fe^+), fortement adsorbées sur la surface métallique via un processus d'oxydoréduction, selon :

- Réaction cathodique :

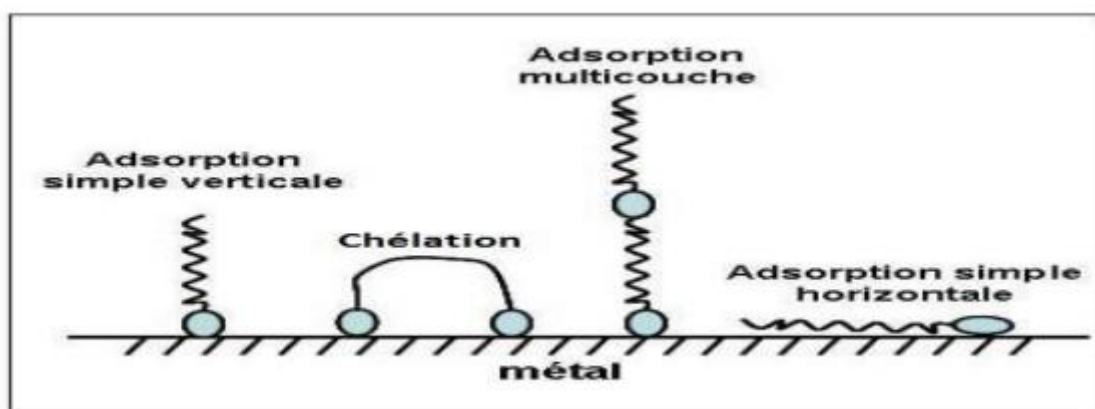
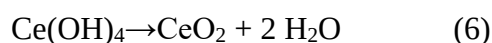
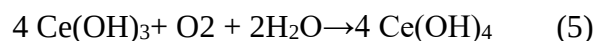
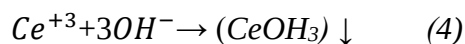
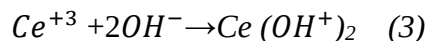
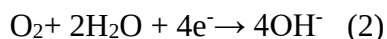


Figure 7 : Représentation schématique des modes d'adsorption des molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique [13].

II. 2. Effet de l'ajout du PEG :

Les polyéthylènes glycols (PEG) sont des chaînes carbonées, formées par la répétition du motif éthylène glycol, également appelé oxy-éthylène. La masse moléculaire augmente avec la longueur de la chaîne, et elle est baptisée par les initiales PEG : on parle donc de PEG 400, 1500, 4000...où il s'agit de moyennes de mélanges de chaînes : par exemple le PEG 400 est composé d'un mélange de PEG avec des chaînes de 8 ou 9 motifs aréométriques.

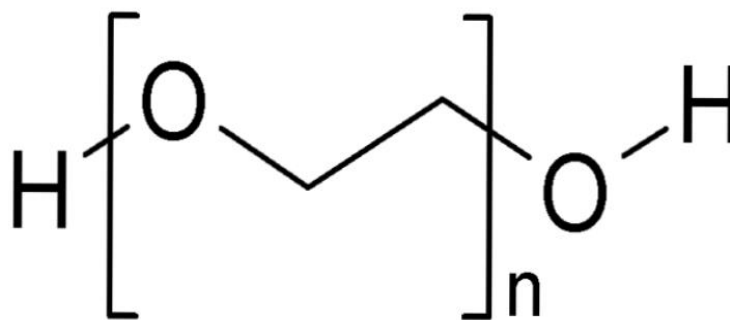


Figure 8 : Structure du polyéthylène glycol [14].

Le choix d'inhibition par le PEG dans cette étude est dû à sa non toxicité, son respect de l'environnement et également son aptitude d'affecter le processus de dissolution du métal, d'autant qu'il (PEG) est utilisé dans de nombreux secteurs de l'industrie [15-16], où il sert, par exemple, d'épaississant ou gélifiant à la base de fabrication de nombreux produits cosmétiques (savons liquides, crèmes hydratantes, shampoings) et paramédicaux (gels hydro alcooliques, lubrifiants intimes). Il est également utilisé comme solvant dans les encres pour imprimantes ou pour fabriquer des billes de paint-ball, pour l'antigel, ou bien comme additif alimentaire.

Le but de ce travail est d'améliorer la résistance à la corrosion de notre acier, en ajoutant du PEG à la solution 0,1 mol de sulfate de sodium, avec 400 mg.L⁻¹ de nitrate de cérium (déjà étudié) et de suivre la réponse électrochimique du substrat après 15 min d'immersion (voir **Figure 9**). Les résultats issus de cette figure, sont listés dans le **tableau 3**.

Ainsi, on peut observer qu'en présence du PEG, le potentiel de corrosion s'est déplacé vers la partie positive (par rapport à la courbe obtenue en présence de 400 mg/L Ce³⁺). On remarque également une légère baisse dans la densité de la branche anodique lorsqu'on augmente la concentration du PEG, et un quasi stabilité dans la partie anodique, ce qui montre que le PEG a empêché la réaction de dissolution du métal, en agissant comme un inhibiteur anodique.

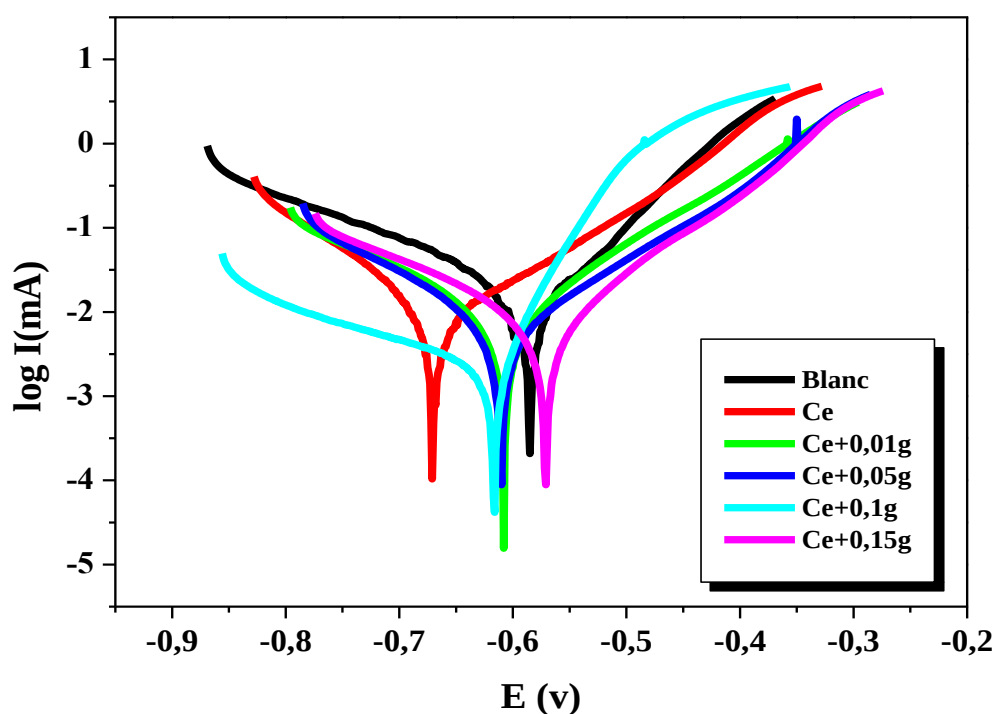


Figure 9 : Courbes de polarisation de l'acier dans une solution (0,1 M Na_2SO_4 + 400 mg/L de Ce^{3+}) à différentes concentrations du PEG, à la température ambiante.

Tableau 3 : Paramètres électrochimiques de l'acier, extraits à partir des courbes potentiodynamiques dans (0,1 M Na_2SO_4 + 400 mg/L Ce^{3+}), avec le PEG à différentes concentrations, après 15 minutes d'immersion, à la température ambiante.

Concentration (g)	E (mV/ECS)	β_a (mV/dec)	Bc (mV)	Rp ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Icorr ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Ei (%)
Blanc	- 584,703	-85,000	157,100	97,760	245,300	-
Ce	- 670,682	148,400	102,500	403,920	65,261	73,395
Ce + 0,01	- 608,050	127,000	164,100	602	50,906	79,247
Ce + 0,05	- 610,325	134,200	135,000	676,69	43,432	82,294
Ce + 0,1	- 616,449	65,900	470,200	4053,33	6,199	97,470
Ce + 0,15	- 571,304	113,700	172,000	826,06	36,080	85,289

D'après les résultats du **tableau 3**, on note une diminution du courant de corrosion (I_{corr}) de **65,261** $\mu A/cm^2$ (avec cérium) à **6,199** $\mu A/cm^2$ (avec Ce + PEG), ce qui a permis d'augmenter l'efficacité inhibitrice (E_i) de **73,39** % (avec Ce) à **97,47** % (avec Ce + 0,1g/L de PEG), après 15 minutes d'immersion. Cela signifie que le PEG a offert une protection supplémentaire au substrat contre la corrosion. D'autre part, on constate que la résistance de polarisation augmente constamment avec la concentration du PEG jusqu'à 0,1 g/L, puis diminue pour les concentrations plus élevées (0,1 g/L concentration optimale).

La microscopie optique a été utilisée pour étudier la morphologie de la surface des échantillons d'acier au carbone. Les images de la surface de l'acier après 15 minutes d'immersion dans le Na_2SO_4 blanc (**Figure 10a et b**) montrent qu'elles sont altérées par l'apparition de quelques piqûres sur la surface, ceci montre clairement que l'acier a subi une corrosion. Ce pendant que les micrographies de l'échantillon d'acier au carbone inhibé avec le cérium (**Figure 10.c**) et avec l'ajout de PEG (**Figure 10.d**) pour la même période d'intervalle de temps, apparaissent relativement recouvertes d'un film passivant traduisant la présence d'une couche protectrice adsorbée sur la surface de l'acier au carbone, qui est responsable de l'inhibition de la corrosion. On peut remarquer également la diminution de nombres de fissures en présence du PEG que son absence, ce qui montre que la présence du PEG a offert à la surface un aspect plus homogène.

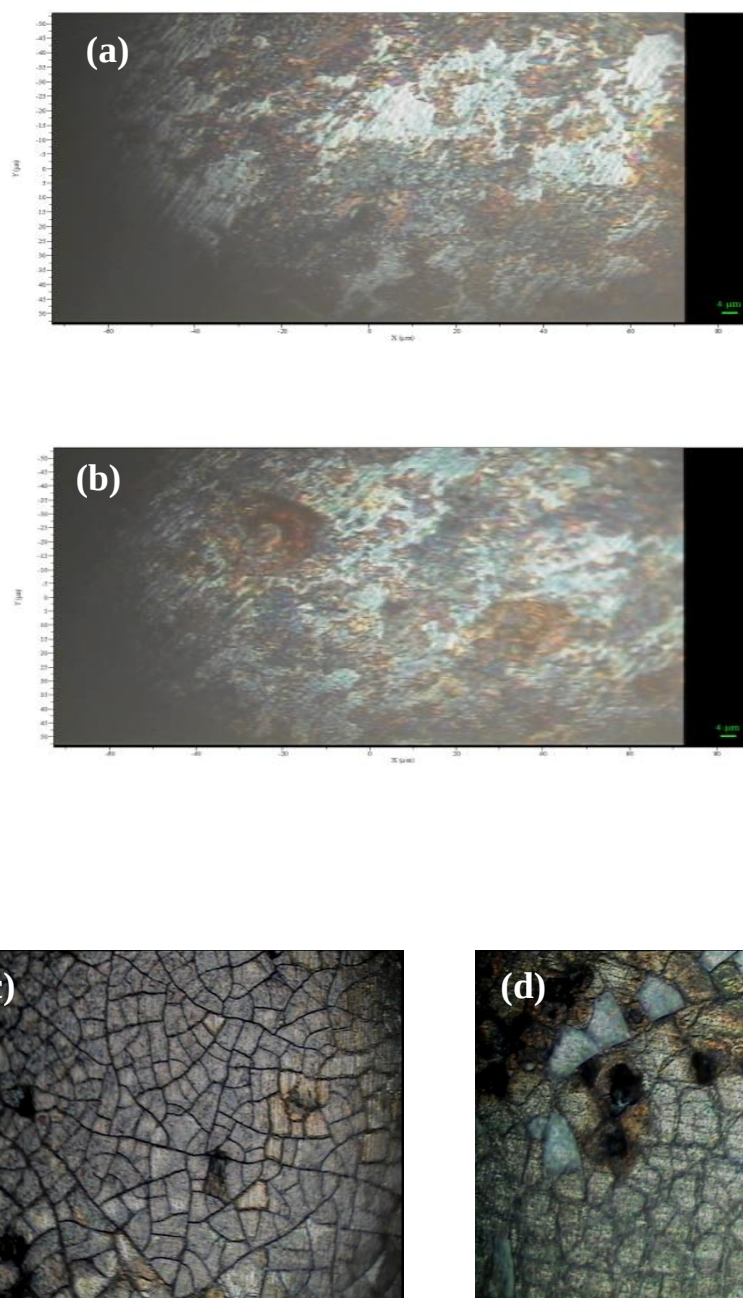


Figure 10 : Images de l'acier, prises par microscope optique, après 15 minutes d'immersion, dans 0,1 M Na_2SO_4 (a et b), en présence du cérium (c) et avec ajout de PEG (d), à la température ambiante.

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

La température est l'un des facteurs pouvant simultanément modifier le comportement de l'inhibiteur et du substrat dans un environnement agressif donné [17]. Pour l'étudier, nous avons effectué des tests sur le pouvoir d'inhibition de nos inhibiteurs. Les courbes de polarisation obtenues dans 0,1 M Na_2SO_4 , sans et avec ajout de 400 mg/L de nitrate de cérium, puis de (400mg/L de cérium + 0,1 g/L de PEG), pour les températures (25, 35, 45 et 55 °C),

après 15 min d'immersion, sont présentées dans les **figures 11** (a, b et c).

En général, la température influence le phénomène de corrosion en augmentant la vitesse de corrosion lorsqu'elle augmente, ce par agissement sur l'inhibiteur et le film, c'est ce que reflètent les résultats obtenus.

Les valeurs des densités de courant de corrosion (I_{corr}), potentiels de corrosion de l'acier (E_{corr}), résistance de polarisation (R_p) et le taux de recouvrement de l'inhibiteur (θ) en fonction de la température sont données dans le **tableau 4**. Sachant que le paramètre θ est déterminé par l'équation suivante :

$$\theta = \frac{I_{corr} - I_{corr(inh)}}{I_{corr}} \quad \text{Eq (4)}$$

Où : I_{corr} et $I_{corr(inh)}$ sont : la densité de courant de corrosion de l'acier en absence et en présence de l'inhibiteur, respectivement.

Ainsi, nous pouvons faire déjà les remarques suivantes :

- Dans la solution électrolytique 0,1 M Na_2SO_4 , (voir **Figure 11a**) : les pentes cathodiques sont presque identiques, et les pentes anodiques augmentent avec la température, due à la décomposition accrue du métal.
- En présence de nitrate de cérium (voir **Figure 11b**) et de nitrate de cérium + PEG, (**Figure 11c**), lorsque la température augmente, les potentiels de corrosion se déplacent vers des valeurs de moins en moins nobles. Avec l'augmentation de la température, les densités de courant de corrosion prennent des valeurs plus importantes, donc dès que la température est augmentée, la vitesse de corrosion augmente. On observe également une croissance au niveau des densités de courant de la branche anodique pour toutes les températures. En même temps, les branches 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, c'est ce que traduit la croissance des valeurs des densités de courant (I_{corr}) avec la température, en absence ou en présence des inhibiteurs.

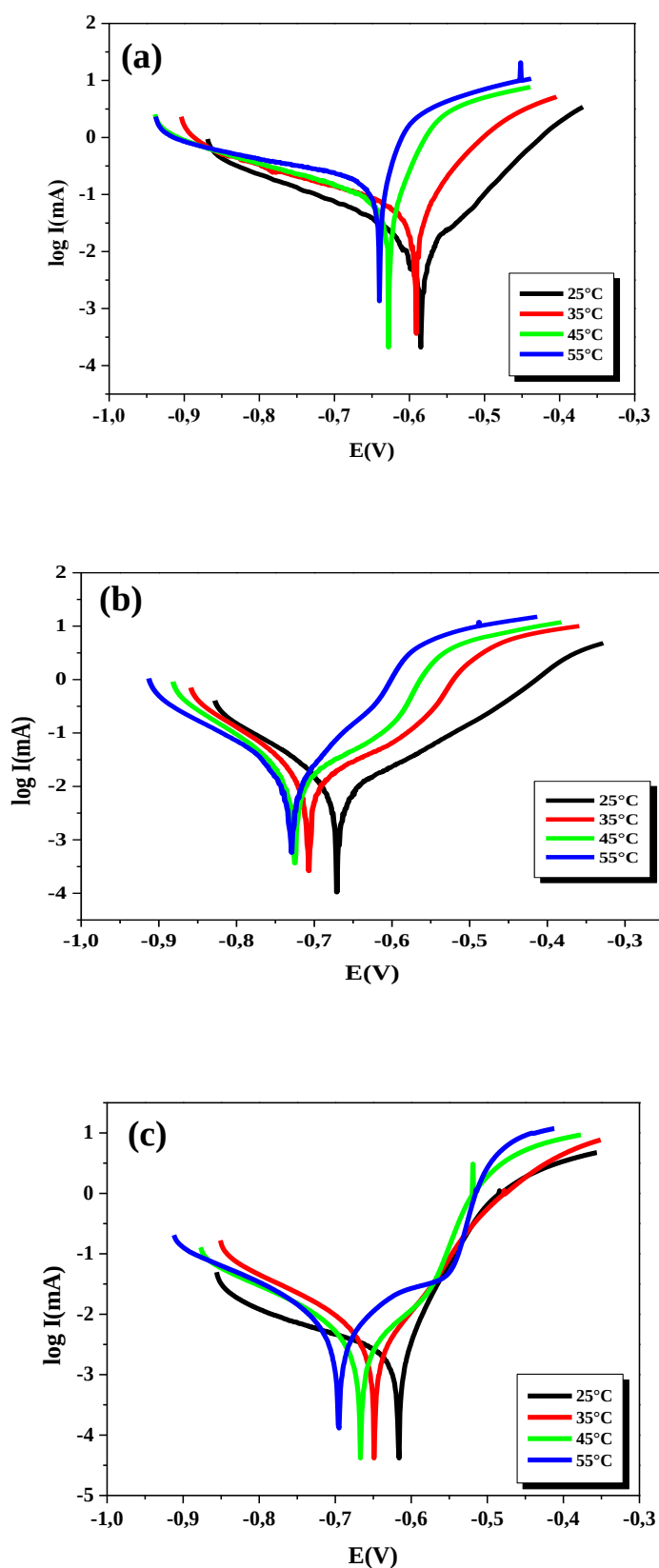


Figure 11 : Tracés potentiodynamiques obtenus après 15 minutes d'immersion dans la solution électrolytique 0,1 M Na_2SO_4 (a), en présence de nitrate de cérium (b) et (c) en présence de nitrate de cérium + PEG (25, 35, 45 et 55 °C), à différentes températures.

De plus et d'après les résultats issus de la **figure 11**, et listés dans le **tableau 4**, on observe avec la croissance de la température de la solution, une diminution de la résistance de polarisation (R_p), ce qui signifie que le film passif est devenu moins protecteur. Aussi il y a augmentation de densité de courant (I_{corr}), et de la valeur (θ) avec la température (de $T=25^\circ\text{C}$ = 0,73 jusqu'à $T=55^\circ\text{C}$ = 0,87) en présence du cérium. Avec l'ajout du PEG, la valeur (θ) s'élève à ($T = 25^\circ\text{C}$ et 35°C = 0,97), puis très légèrement à ($T = 45^\circ\text{C}$ et 55°C = 0,98 et 0,99, respectivement).

Tableau 4 : Paramètres électrochimiques de l'acier, obtenus à partir des courbes potentiodynamiques, après 15 minutes d'immersion dans une solution 0,1 M Na_2SO_4 , en absence et en présence du nitrate de cérium, et avec l'ajout du PEG, à différentes températures.

Echantillon	Température (°C)	E_{corr} (mV/ECS)	β_a (mV/dec)	β_c (mV)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	θ	R_p ($\Omega.\text{cm}^2$)
Acier nu	25	-584,704	85,000	157,100	245,310	-	97,975
	35	-591,177	102,300	541,300	590,225	-	63,380
	45	-627,950	102,100	797,600	821,495	-	48,735
	55	-639,885	119,400	1262,900	1017,831	-	46,598
Avec Ce^{3+}	25	-670,682	148,400	102,500	65,249	0,734	403,972
	35	-707,321	133,800	78,300	108,297	0,816	198,303
	45	-723,924	63,800	63,900	83,476	0,89	166,280
	55	-729,306	67,900	105,100	122,43	0,87	148,837
Ce^{3+} + PEG	25	-616,449	65,900	470,200	6,429	0,97	4075,067
	35	-648,667	70,300	127,200	15,755	0,97	1249,458
	45	-666,088	53,000	96,600	13,588	0,98	1095,057
	55	-645,864	31,100	70,100	10,818	0,99	865,801

Dans le but d'avoir plus de détails sur le processus de corrosion d'un point de vue thermodynamique, les paramètres d'activation, tels que l'énergie d'activation (E_a), l'enthalpie (ΔH°_a) et l'entropie (ΔS°_a) sont évalués à partir de l'étude de l'effet de température en utilisant la loi d'Arrhenius et l'équation de transition d'Arrhenius suivantes [18].

$$(I_{corr}) = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \text{Eq (5)}$$

$$I_{corr} = \frac{RT}{N_h} \left(\frac{\Delta S_a}{R} \right) p \left(- \frac{\Delta H_a}{RT} \right) \quad \text{Eq (6)}$$

I_{corr} : est la densité de courant, R est la constante des gaz parfaits, T : est la Température absolue, h : la constante de Planck et N : le nombre d'Avogadro.

Où,

$$h = 6,626176 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$$

$$N = 6,02252 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Ainsi, la **figure 12b** est une illustration du tracé de la droite $\ln(I_{corr} \cdot T^{-1})$ en fonction de $10^3 T^{-1}$, dont la pente = $(-\Delta H_a/R)$, et l'intersection avec l'ordonnée = $[\ln(R/N_h) + (\Delta S_a/R)]$. Les valeurs de (E_a), (ΔH_a) et (ΔS_a) calculées et listées dans le **tableau 5**. Les valeurs de (E_a) montrent que l'énergie d'activation (E_i) (voir **figure 12a** et **tableau 5**) en présence des inhibiteurs est plus faible que celle sans inhibiteurs (E_a), ce qui indique que le pouvoir protecteur a augmenté en présence des inhibiteurs, dû au changement de la nature de l'adsorption à la surface.

Tableau 5 : Paramètres cinétiques et thermodynamiques de l'acier en présence du nitrate de cérium, et avec ajout de PEG dans une solution 0,1 M Na_2SO_4 .

Paramètres thermodynamiques	E_a (kJ/mol)	ΔH_a (kJ/mol)	ΔS_a (J/mol.K)
0,1 M Na_2SO_4	22,33	-	-
+ Ce(III)	17,52	15,45	-273,14
Ce(III) + PEG	23,88	23,25	-265,79

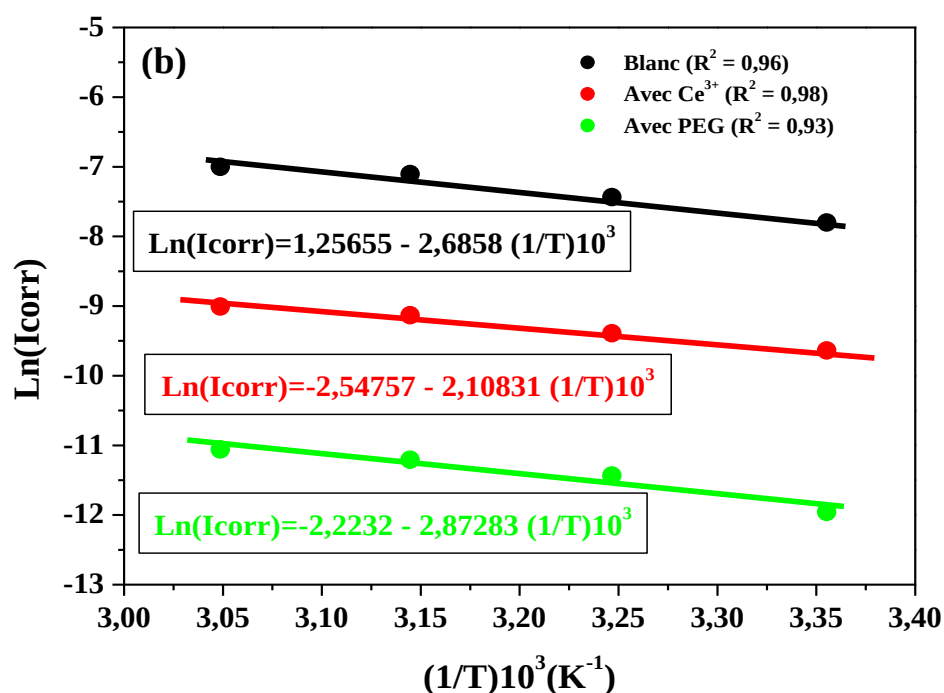
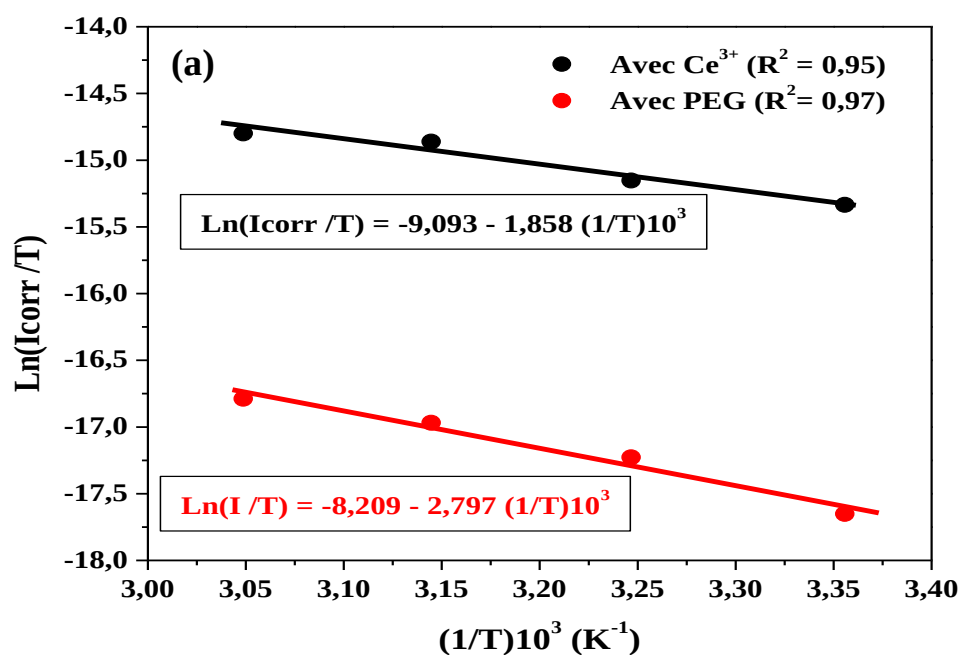


Figure 12 : Tracé des courbes d'Arrhenius : (a) $\text{Ln}(\text{Icorr}) = f(1/T)$, sans et avec le nitrate de cérium et avec ajout de PEG ; (b) $\text{Ln}(\text{Icorr}/T) = f(1/T)$ avec le nitrate de cérium et ajout de PEG, dans 0,1 M Na_2SO_4 .

L'examen de ces résultats permet de constater que :

- L'addition de l'inhibiteur dans le milieu corrosif provoque une variation de l'énergie d'activation, l'enthalpie et l'entropie.
- La diminution des valeurs de l'énergie d'activation en présence de cérium indique que l'adsorption de cet inhibiteur sur la surface de l'acier est due à des liaisons de nature chimique (liaisons stables), les espèces adsorbées entrent au contact direct avec la surface du métal ; mais lorsque le polyéthylène est ajouté, l'énergie d'activation augmente, ce qui implique qu'on assiste à une situation d'adsorption physique.

Ce sont des réactions qui font intervenir un transfert de charge ou un partage d'électron entre les molécules de l'inhibiteur et les orbitales non saturées de la surface du métal (formation de liaisons de coordination ou covalentes).

- Les valeurs positives de l'enthalpie (ΔH) indiquent la nature endothermique de la réaction de dissolution de l'acier.
- Les valeurs élevées et négatives de l'entropie ΔS , indiquent que le complexe actif à l'étape déterminante de la vitesse, représente une association plutôt qu'une dissociation, signifiant qu'il y a diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en fer-complexe, activé dans la solution.

II. 4. Effet du temps d'immersion :

Le temps d'immersion est un autre paramètre important qui permet de vérifier l'effet inhibiteur sur les surfaces métalliques. Le suivi de l'évolution de l'efficacité inhibitrice de l'acier à différents temps d'immersion dans le milieu agressif sans et avec addition de l'inhibiteur permet d'avoir des notions importantes sur la stabilité du film formé lors du phénomène d'inhibition [19].

Le **tableau 6** illustre les valeurs de résistance à la corrosion (R_p) en présence et en absence des inhibiteurs pour différents temps d'immersion, et la **figure 13** est tracée à l'aide des résultats représentés dans ce tableau.

Tableau 6 : Evolution de R_p de l'acier nu, en présence de cérium et avec ajout du PEG dans 0,1 M Na_2SO_4 , en fonction du temps d'immersion.

Temps d'immersion (heures)	R_p (Ohm.cm^2) (Blanc)	R_p (Ohm.cm^2) (Ce)	R_p (Ohm.cm^2) (Ce + PEG)
15 min	97	403	4053
30 min	90	450	4230
1	85	501	4319
2	82	537	4490
4	72	612	4509
8	67	677	4650
12	65	721	4655
24 (1 jour)	60	766	4820
48 (2 jours)	58	809	5010
72 (3 jours)	57	759	5005
120 (5 jours)	53	704	5023
168 (7 jours)	49	660	5040
240 (10 jours)	48	611	5015

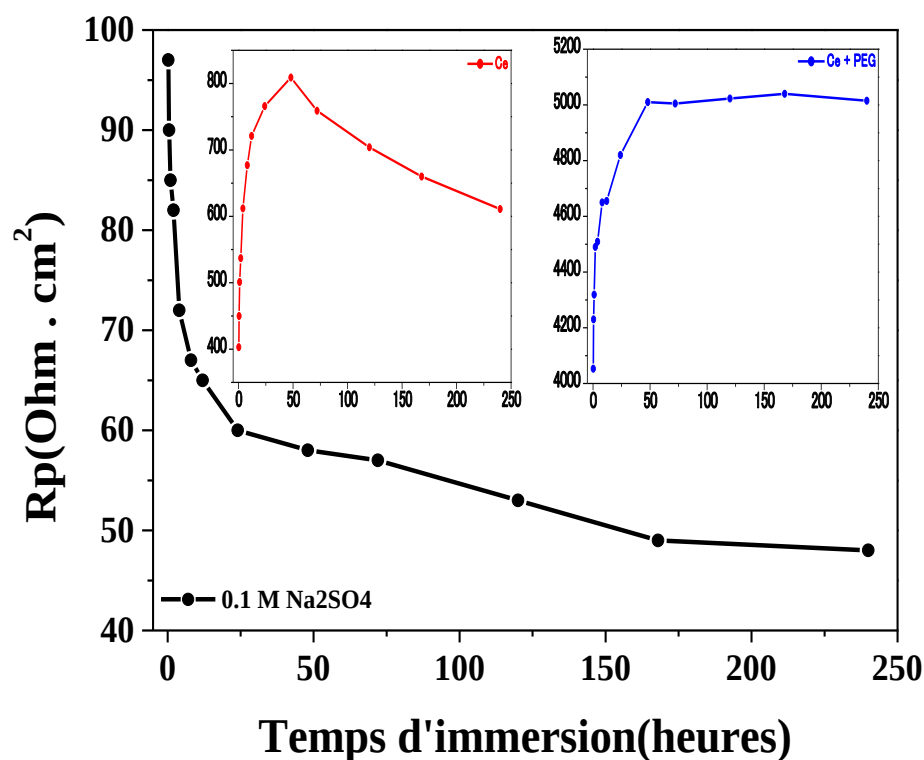


Figure 13 : Tracé de l'évolution de R_p de l'acier en fonction du temps d'immersion dans 0,1 M Na_2SO_4 (blanc), en présence de nitrate de cérium et en présence de nitrate de cérium + PEG.

D'après la **figure 13**, il existe trois cas différents :

Cas 1 (blanc) : On observe une forte diminution de la résistance de polarisation R_p , dès les premiers temps de contact, indiquant une dégradation de surface aux premiers moments, puis la formation de produits de corrosion.

Cas 2 (Ce) : Une augmentation notable des valeurs de R_p au cours des deux premiers jours, ceci s'explique par l'adhésion et la fusion entre le cérium et la surface de l'électrode, en raison de la présence de liaisons fortes (liaisons équivalentes). Et puis une légère diminution, ce qui montre le début de dégradation du film passif, dû à la pénétration des ions sulfates, lorsque le temps d'immersion augmente.

Cas 3 (Ce + PEG) : Une augmentation notable des valeurs R_p (atteignant de grandes valeurs), et ici on peut conclure que l'efficacité d'inhibition augmente avec le temps d'immersion, en raison de la stabilité de la couche absorbante à la surface de l'acier au carbone, ce jusqu'à 7 jours (**5040 Ohm.cm²**). Au jour 10, il diminue légèrement jusqu'à (**5015 Ohm.cm²**).

Donc, les résultats de cette section montrent que l'ajout de PEG a permis de fournir plus de résistance à la corrosion au substrat de l'acier avec le temps d'immersion.

Conclusion Générale

Le présent travail a été consacré à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone ASTM A915 dans le milieu agressif de sulfate de sodium, et se base sur l'étude de l'efficacité inhibitrice du nitrate de cérium et du polyéthylène glycol (PEG), comme composés verts, respectueux de l'environnement, dans la perspective de rechercher des alternatives pour les composés à base de chrome hexavalent, avérés nocifs pour l'environnement et la santé humaine.

Au terme de cette étude, il a été relevé les notes suivantes :

- L'influence du nitrate de cérium sur le comportement de l'acier : l'efficacité est maximale (73,38 %) à 400 mg/L de concentration (optimale). Les valeurs de (E_{corr}) se sont déplacées vers le domaine cathodique, ceci indique que le nitrate de cérium a agi en tant qu'inhibiteur cathodique, en empêchant la réaction de réduction de l'oxygène de se produire.
- Le PEG combiné à différentes concentrations avec 400 mg/L de nitrate de cérium a exhibé un maximum d'efficacité de 97,47 %, pour la concentration ($Ce + 0,1 \text{ g/L}$), Cet inhibiteur présente donc un caractère d'inhibition anodique et a agi par simple adsorption en bloquant les sites actifs sur la surface de l'acier.
- L'efficacité inhibitrice diminue avec l'augmentation de la température de l'électrolyte de 25 à 55 °C. Les valeurs des grandeurs thermodynamiques (E_a , ΔH_a , ΔS_a) obtenues, montrent que les inhibiteurs utilisés caractérisent un processus d'adsorption mixte sur la surface du matériau, avec adsorption chimique (chimisorption) ($E_{a \text{ inh}} < E_a$), et physique (physisorption) ($\Delta H_a \geq -40 \text{ KJ/mol}$).
- La résistance de polarisation (R_p) a vu une dégradation rapide dans ses valeurs, en l'absence d'inhibiteurs, cela indique la dégradation de la surface métallique dès les premières minutes d'immersion. La présence d'inhibiteurs a augmenté très considérablement la résistance surtout pendant les deux premiers jours d'immersion [de 403 à 809 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ (avec Ce) et de 4053 à 5010 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ (avec Ce + PEG)], ce qui montre que le film passif formé a empêché la formation de certains produits de corrosion, ce qui confirme que le film formé a été donc capable de fournir plus de protection à l'acier.
- Les photomicrographies à l'optique prises sur la surface du matériau en présence d'inhibiteurs, montrent la présence d'une couche protectrice le recouvrant. Elle est homogène, avec des fissures en présence du nitrate de cérium, et plus homogène et moins fissurée avec ajout du PEG.

Références Bibliographiques

- [1]. P. Zarras et J. D. S. Smith, Hand book of Smart Coatings for Materials Protection, Woodhead, Cambridge, 2014.
- [2]. M. Pourbaix, Gauthier-Villars, Paris, (1963) 312-313 (in french).
- [3]. M. Abdelghani, influence des inhibiteurs sur la corrosion de l'acier a37 dans différents milieux et leurs effets biocides sur e. coli, Université Badji Mokhtar, Annaba, 2013.
- [4]. Bechki Lazhar, Synthèse et étude électrochimique, photochimique et structurale de quelque N-alkyl-N-acylferrocenylméthylamines, Thèse de doctorat en sciences, Université, Hadj Lakhder - Batna, 2011.
- [5]. Ahmed Mho, Al-Amiery AA, Al-Majedy YK, Kadhum AAH, Mohamad AB et Gaaz TS, Synthesis and characterization of a novel organic corrosion inhibitor for mild steel in 1 M hydrochloric acid, Results in Physics, (8) 2018, 728-733.
- [6]. Verma C, Quraishi MA et Singh A: 5-Substituted 1H-tetrazoles as effective corrosion inhibitors for mild steel in 1 M hydrochloric acid. Journal of Taibah University for Science (10) 2018, 718-733.
- [7].Touri Faride ; Elaboration par voie électrochimique et caractérisation structurale et morphologique des films minces à base d'oxydes et d'alliages de zinc ; Université de Ferhat Abas, Sétif ; 2018.
- [8]. Benothmane Aicha, Nihed Fetatnia Amira ; Inhibition de la corrosion de l'acier AM9 avec l'extrait de feuilles de fenouil (EFF) ; Université 8 mai 1945 Guelma ; 2020.
- [9]. P. Boummersbach : Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques, Thèse de doctorat, université de Lyon (2005).
- [10]. Akif Fatma Zohra & Haddadi Lamia, Evaluation de l'inhibition de la corrosion del'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.
- [11]. M. Stern, A.L. Geary "Electrochemical Polarization: I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves", J. Electrochem. Soc. 104, (1957), 56-63.
- [12]. Badr Assouli, (2002), Etude par émission acoustique associée aux méthodes électrochimiques de la corrosion et de la protection de l'alliage cuivre-zinc (60/40) en milieux neutre et alcalin, thèse doctorat, Institut National Des Sciences Appliquées (Lyon-France).

- [13]. <https://www.semanticscholar.org/> (site internet)
- [14]. <https://www.sigmaaldrich.com/static/merck.svg> (site internet)
- [15]. J. M. Wang, Y. D. Qian, J. Q. Zhang, and C. N. Cao, *J. Appl. Electrochem.*, 30 (2000), 113.
- [16]. D. Zhang, L. Li, L. Cao, N. Yang, C. Huang, *Corr. Sci.* 43 (2001), 1627.
- [17]. Attar T, Benchadli A, Messaoudi B, Benhadria N, Choukchou-Braham E, *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 15, (2020), 454-464.
- [18]. M. Abdallah, *Corros. Sci.*, 46 (2004) 1981-1996.
- [19]. Attar T, Larabi L, Harek Y, *Der Pharma Chemica*, 6 (2014), 181-186.