



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 : **BOUGHAR Fatima E-Zahra El-Batoul**  
**REGGAB Imane**

**DOMAINE : Sciences et Technologies**

**FILIERE : Génie des Procédés**

**OPTION : Génie Chimique**

### **Thème**

**Étude de la synergie du nitrate de cérium et du sulfate de sodium sur l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone dans un milieu chloruré**

#### **Jury de soutenance :**

| <b>Nom et Prénom</b> | <b>Grade</b> | <b>Qualité</b> |
|----------------------|--------------|----------------|
| BOUREZG Mohamed      | MAA          | Président      |
| ZERROUKI Hamza       | MCA          | Examineur      |
| BOUDELLIOUA Hichem   | MCA          | Rapporteur     |

**Promotion : JUIN 2022**

# Dédicace

**Avec l'aide d'Allah le tout puissant, ce travail est achevé.**

**Je dédie ce modeste travail A mon très cher père, Djillali, pour son soutien sans limite, sa patience et ses sacrifices.**

**A la flamme qui éclaire ma vie et me guidé vers le droit chemin, à ma très chère mère, Daimia.**

A mon très cher père, autant de phrases et d'expressions aussi éloquentes soit-elles ne sauraient exprimer ma gratitude et ma reconnaissance. Tu as su m'inculquer le sens de la responsabilité, de l'optimisme et de la confiance en soi face aux difficultés de la vie. Ta patience sans fin, ta compréhension et ton encouragement sont pour moi le soutien indispensable que tu as toujours su m'apporter. Je te dois ce que je suis aujourd'hui et ce que je serai demain. Que Dieu le tout puissant te préserve, t'accorde santé, bonheur, quiétude de l'esprit et te protège de tout mal.

A ma très chère mère pour ton soutien et ton réconfort pendant toutes ces années d'études. Tes conseils ont toujours guidé mes pas vers la réussite. En ce jour mémorable, pour moi ainsi que pour toi, Je vous dédie aujourd'hui ma réussite. Puisse le tout puissant te donner santé, bonheur et longue vie afin que je puisse te combler à mon tour.

**A l'âme de mon grand-père**

En témoignage d'affection et de reconnaissance

**A mes frères: Hakim, Youcef**

**A mes sœurs: Bouchra, Amina**

**A toute ma famille et ma belle-famille**

**A tous mes amis et mes collègues de promotion de MASTER II du département de Génie des procédés et plus spécialement de génie chimique.**

**BOUGHAR Fatima E-Zahra El-Batoul**

# Dédicace

Je dédie ce travail :

À l'homme qui doit ma vie, ma réussite et tout mon respect, **mon cher père, Mohamed,**  
Que dieu le préserve, à **ma chère mère, Aïcha,** qui m'a encouragé à aller de l'avant et qui m'a  
donné tout son amour.

**A mes frères: Mohamed, Saadi**

**A mes chères sœurs: Mighnia, Amina, Khadidja.**

Ceux qui ont partagé avec moi tous les moments d'émotion lors de la réalisation de ce travail.

Ils m'ont chaleureusement soutenu et encouragé tout au long de mon parcours.

**A ma famille, mes proches et à ceux qui me donnent de l'amour et de la vivacité.**

**A tous mes amis à qui je souhaite plus de succès.**

**A tous ceux que j'aime.**

**REGGAB Imane**

# *Remerciement*

Avant tout,

Nous tenons à remercier Dieu pour tout le courage et la force qui nous a donné pour faire ce travail.

Nous remercions notre encadreur Mr. Hichem Boudellioua de son encadrement, sa disponibilité, sa compétence, son dévouement et de ses conseils judicieux qui m'ont amené à réaliser ce travail, les orientations et l'aide qu'il nous a accordés pour mener ce travail à terme.

Nos remerciements sont destinés également à tous nos enseignants et tous les employeurs du département génies des procédés.

Enfin, nous remercions tous ceux qui ont contribué à la réussite de ce projet de près ou de.

**المخلص:** يركز العمل الحالي على البحث عن طريقة جديدة لمنع تآكل المعادن والسبائك، باستخدام مثبطات خضراء وقابلة للتحلل الحيوي، من أجل استبدال العناصر التقليدية القائمة على الكروم والفوسفات. والتي شهد استخدامها قيود في العقود الأخيرة. لهذا الغرض، استخدمنا نترات السيريوم وكبريتات الصوديوم كمثبطات للتآكل لحماية الفولاذ الكربوني في الوسط المكلور 0.1 م. تم تنفيذ هذا العمل باستخدام التقنيات الكهروكيميائية والتحليلية، وهي: مقاومة الاستقطاب، قياس الجهد الزمني، منحنيات الاستقطاب (تافل) والمجهر الضوئي. تظهر النتائج التي تم الحصول عليها أن نترات السيريوم قد زادت بشكل ملحوظ من مقاومة التآكل لمادتنا، مما يعطي كفاءة بنسبة 72.42% عند تركيز 300 مجم/لتر. وبالتالي، فإن إضافة كبريتات الصوديوم زادت من مقاومة التآكل من خلال إظهار كفاءة 97.72% عند 30 مجم/لتر. بالإضافة إلى ذلك، أكد حساب المعلمات الديناميكية الحرارية (طاقة التنشيط، الانتروبي، ولونتالبي) الطابع الكيميائي لعملية امتصاص الجزيئات المثبطة على سطح الركيزة.

**الكلمات الرئيسية:** التآكل؛ فولاذ الكربون؛ مثبطات الأرض النادرة؛ التقنيات الكهروكيميائية.

### Résumé :

Le présent travail porte sur la recherche d'une nouvelle voie d'inhibition de la corrosion des métaux et alliages, en utilisant des inhibiteurs dits verts et biodégradables, afin de remplacer des éléments traditionnels à base de chrome et de phosphate, dont leur emploi a vu des restrictions ces dernières décennies, à cause de leur caractère nocif vis-à-vis de l'environnement. A cet effet, nous avons utilisé le nitrate de cérium et le sulfate de sodium, comme inhibiteurs de corrosion pour protéger l'acier au carbone ASTM A915, dans le milieu chloruré 0,1 M. Ce travail a été réalisé à l'aide des techniques électrochimiques et analytique, qui sont : OCP, Rp, les courbes de polarisation (Tafel) et la microscopie optique. Les résultats obtenus montrent que le nitrate de cérium a augmenté remarquablement la résistance à la corrosion de notre matériau, en donnant une efficacité de 72,42% à 300 mg/L de concentration. Ainsi, l'ajout du sulfate de sodium a amélioré davantage la résistance à la corrosion en exhibant une efficacité de 97,72 % à 30 mg/L. Par ailleurs, le calcul des paramètres thermodynamiques ( $E_a$ ,  $\Delta H_a$  et  $\Delta S_a$ ) a confirmé le caractère chimique du processus d'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface du substrat.

**Mot clés :** Corrosion ; Acier au carbone ; Inhibiteurs à base de terres rares ; Techniques électrochimiques ; Adsorption.

### Abstract:

The present work focuses on the search for a new way of inhibition the corrosion of metals and alloys, using green and biodegradable inhibitors, in order to replace traditional elements based on chromium and phosphate, its use has seen constraints in recent decades. For this purpose we used cerium nitrate and sodium sulphate as corrosion inhibitors to protect ASTM A915 mild steel in the 0.1 M chloride solution. This work was carried out by using electrochemical and analytical techniques, which are: OCP, Rp, polarization curves (Tafel) and optical microscopy. The results obtained show that cerium nitrate has remarkably increased the corrosion resistance of mild steel, giving an efficiency of 72.42% at 300 mg/L concentration. Thus, the addition of sodium sulphate further improved corrosion resistance by showing an efficiency of 97.72% at 30 mg/L. In addition, the calculation of thermodynamic parameters ( $E_a$ ,  $\Delta H_a$  and  $\Delta S_a$ ) confirmed the chemical character of the process of adsorption of inhibitory molecules on the substrate surface.

**Keywords:** Corrosion; Mild steel; Rare earth inhibitors; Electrochemical techniques; Adsorption.

---

---

## Table des matières

|                             |    |
|-----------------------------|----|
| Introduction générale ..... | 01 |
|-----------------------------|----|

### **Chapitre 1 : Partie expérimentale**

|   |    |
|---|----|
| Introduction .....  | 04 |
| <b>I.1</b> Matériel et méthode expérimentale .....                                | 04 |
| I.1.1 Matériau et Préparation de l'échantillon .....                              | 04 |
| I.1.2 Chaîne électrochimique .....  | 05 |
| I.1.3 Électrolyte (milieu réactionnel) .....                                      | 06 |
| <b>I.2</b> Méthodes et techniques de caractérisation .....                        | 07 |
| I.2.1 Techniques électrochimiques .....   | 07 |
| I.2.1.1 Techniques stationnaires .....  | 07 |
| I.2.1.2 Suivi de potentiel en circuit ouvert (Chrono-potentiométrie ou OCP) ..... | 07 |
| I.2.1.3 Courbes de polarisation (méthode de Tafel) .....                          | 08 |
| I.2.1.4 Méthode de la résistance de polarisation (Stern et Geary) .....           | 09 |
| I.2.2 Technique non électrochimiques (analytique) .....                           | 10 |
| I.2.2.1 Microscope optique .....  | 10 |

### **Chapitre 2 : Résultats et discussion**

|   |    |
|---|----|
| Introduction .....  | 12 |
| <b>II.1</b> Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier par le nitrate de cérium (effet de la concentration) ..... | 12 |
| <b>II.2</b> Effet de l'ajout de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .....  | 16 |
| <b>II.3</b> Effet de la température de la solution .....  | 19 |
| <b>II.4</b> Effet du temps d'immersion .....  | 25 |
| <br>  |    |
| Conclusion générale .....   | 29 |
| Les références .....  | 30 |

---

---

## Liste des symboles

### Symboles latins :

A : Constante d'Arrhenius

E<sub>a</sub> : Energie d'activation du processus de corrosion (kJ/mol)

E<sub>abandon</sub> : Potentiel d'abandon (V) ou (mV)

E<sub>corr</sub> : Potentiel de corrosion (V) ou (mV)

E<sub>i</sub> : 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<sub>corr</sub> : Densité de courant de corrosion ( $A \cdot cm^{-2}$ ) ou ( $mA \cdot cm^{-2}$ )

I<sub>inhcorr</sub> : Densité de courant de corrosion en présence de l'inhibiteur ( $mA \cdot cm^{-2}$ ) ou ( $\mu A \cdot cm^{-2}$ )

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<sub>p</sub> : Résistance de polarisation ( $\Omega \cdot cm^2$ )

T : Température (K) ou (°C)

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

C : Concentration de la solution (mol/L)

### 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<sup>-1</sup>)

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

$\theta$  : Taux de recouvrement de surface

**a** et **b**: constantes dépendantes du système.

**Symboles Acronymes :**

ECS : Electrode au calomel saturé en KCl

CE : Contre électrode

ER : Electrode de référence

ET : Electrode de travail

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

ASTM: American Society for Testing and Materials

**Liste des produits inhibitrice :**

(Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 6H<sub>2</sub>O) : Le nitrate de cérium

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: Sulfate de sodium

---

---

## Liste des figures

### Chapitre 1 : Partie expérimentale

| Les figures   | page      |
|---|-----------|
| <b>Figure 1</b> : Electrode de travail en acier ASTM A915, enrobée par de la résine époxy et portant une connexion électrique (face de devant). | <b>04</b> |
| <b>Figure 2</b> : Vue générale du montage électrochimique à trois électrodes, mis en jeu (Dispositif expérimental).                             | <b>05</b> |
| <b>Figure 3</b> : Schéma représentatif de la chaîne électrochimique de mesure.  | <b>06</b> |
| <b>Figure 4</b> : Cellule électrochimique à trois électrodes.   | <b>06</b> |
| <b>Figure 5</b> : Détermination de la vitesse de corrosion par la méthode des droites de Tafel.   | <b>08</b> |
| <b>Figure 6</b> : Tracé pour la détermination de la résistance de polarisation.   | <b>09</b> |

## Chapitre 2 : Résultats et discussion

| Les figures   | page      |
|---|-----------|
| <b>Figure 7 :</b> Evolution du potentiel en circuit ouvert de l'acier ordinaire dans une solution 0,1M NaCl à différentes concentrations de nitrate de cérium, à la température ambiante.   | <b>13</b> |
| <b>Figure 8 :</b> Courbes de polarisation de l'acier dans une solution 0,1 M NaCl à différentes concentrations du nitrate de cérium, à la température ambiante.   | <b>14</b> |
| <b>Figure 9 :</b> Courbes de polarisation de l'acier dans une solution (0,1 M NaCl+ 300 mg/L Ce <sup>3+</sup> ) à différentes concentrations du Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , à la température ambiante.  | <b>17</b> |
| <b>Figure 10 :</b> Images de l'acier, prises par microscope optique, après 15 minutes d'immersion, dans 0,1 M NaCl (a), en présence du nitrate de cérium (b) et avec ajout de sulfate de sodium (c), à la température ambiante.   | <b>18</b> |
| <b>Figure 11 a, b et c :</b> Tracés potentio-dynamiques, obtenus après 15 minutes d'immersion dans la solution électrolytique 0,1 M NaCl (a), en présence de nitrate de cérium (b) et avec l'ajout du Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (c), à différentes températures (25, 35, 45 et 55 °C).    | <b>20</b> |
| <b>Figure 12 :</b> Tracé des courbes d'Arrhenius : (a) $\ln(I_{corr}) = f(1/T)$ , sans et avec le nitrate de cérium, et avec ajout de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; (b) $\ln(I_{corr}/T) = f(1/T)$ avec le nitrate de cérium et ajout de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , dans 0,1 M NaCl. | <b>24</b> |
| <b>Figure 13 :</b> Evolution de Rp de l'acier en absence et en présence de cérium et avec l'ajout de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> dans 0,1 M NaCl en fonction du temps d'immersion.  | <b>26</b> |

## Liste des tableaux

### Chapitre 1 : Partie expérimentale

| Le tableau   | page      |
|--|-----------|
| <b>Tableau 1</b> : La composition chimique de l'acier doux ASTM A915 (en masse %). | <b>05</b> |

### Chapitre 2 : Résultats et discussion

| Le tableau  | page      |
|---|-----------|
| <b>Tableau 2</b> : Paramètres électrochimiques de l'acier, déduits à partir des courbes potentiodynamiques dans 0,1 M NaCl, sans et avec le nitrate de cérium à différentes concentrations, après 15 minutes d'immersion, à la température ambiante.  | <b>15</b> |
| <b>Tableau 3</b> : Paramètres électrochimiques de l'acier, extraits à partir des courbes potentiodynamiques dans (0,1 M NaCl + 300 mg/L Ce <sup>3+</sup> ), avec Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à différentes concentrations, après 15 minutes d'immersion, à la température ambiante.                 | <b>17</b> |
| <b>Tableau 4</b> : Paramètres électrochimiques de l'acier, obtenus à partir des courbes potentiodynamiques, après 15 minutes d'immersion dans une solution 0,1 M NaCl, en absence et en présence de nitrate de cérium, et avec l'ajout du Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , à différentes températures. | <b>22</b> |
| <b>Tableau 5</b> : Paramètres cinétiques et thermodynamiques de l'acier en présence du nitrate de cérium, et avec l'ajout de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> dans une solution 0,1 M NaCl.  | <b>23</b> |
| <b>Tableau 6</b> : Evolution de Rp de l'acier en absence et en présence de cérium et avec l'ajout de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> dans 0,1 M NaCl en fonction du temps d'immersion.  | <b>27</b> |

# Introduction Générale

## **INTRODUCTION GENERALE**

L'acier est un alliage métallique, constitué majoritairement du fer et du carbone avec une proportion variant entre 0,02 et 2 % [1]. L'utilisation des métaux dans le domaine industriel est très large à cause de leurs propriétés mécaniques et chimiques, si bien que la majorité des métaux et des alliages placés dans des environnements variés soient affectés par différentes formes de corrosion uniforme ou localisée. Ces attaques sont particulièrement dangereuses lorsqu'elles sont localisées [2].

Pour remédier au problème de corrosion, on rechange dans la plupart des cas, la pièce du métal utilisée, mais cette méthode s'avère très coûteuse, ce qui renvoie sur la recherche d'autres moyens plus efficaces. En matière de protection, les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion des métaux et alliages. Un inhibiteur est un composé chimique que si l'on ajoute, en faible quantité à un milieu agressif, il diminue la vitesse de corrosion des matériaux. Il peut être destiné soit à une protection permanente de la pièce dans des installations, soit à une protection provisoire [3]. Les inhibiteurs présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui fait d'eux une méthode de contrôle de corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse.

Parmi les inhibiteurs les plus répandus et les plus utilisés, ayant déjà montré leur efficacité inhibitrice vis à vis de la corrosion des matériaux, on distingue en particulier, les composés à base de chrome hexavalent Cr (VI), dont leur utilisation a rétréci ces deux dernières décennies, à l'issue des nouvelles directives européennes de plus en plus sévères en termes d'écologie, qui préconisent leur interdiction progressive, dû à leur toxicité et leur caractère cancérigène [4]. Les inhibiteurs de corrosion, dits verts et biodégradables, en l'occurrence à base de terres rares sont devenues, de nos jours, l'enjeu majeur pour remplacer les composés à base de chrome hexavalent, parce qu'ils sont considérés comme des oxydes non toxiques et n'affectent pas la santé humaine. D'où les recherches actuelles se dirigent vers leur utilisation.

C'est aussi dans ce sens qu'on va conduire ce travail en utilisant le nitrate de cérium et le sulfate de sodium comme inhibiteurs verts et respectueux de l'environnement pour protéger notre acier contre la corrosion. De plus, l'objectif du présent travail est d'évaluer le pouvoir protecteur de l'acier en utilisant le nitrate de cérium dans un milieu chloruré, élucider le mécanisme d'inhibition fourni par ces inhibiteurs, et améliorer la qualité du film obtenu,

par ajout de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Ainsi ce mémoire est structuré de la manière suivante :

- Tout d'abord, on commence par une introduction générale, dans laquelle on présente un résumé explicatif sur l'évolution de la protection des métaux, le processus d'inhibition et les grandes lignes de notre travail.
- Un premier chapitre qui expose les méthodes expérimentales, ainsi que les techniques de caractérisation utilisées.
- Un deuxième chapitre qui présente et discute les résultats des tests électrochimiques et les différentes analyses apportées.

Enfin on clôt ce travail avec une conclusion générale résumant l'essentiel des résultats et les perspectives d'avenirs à entreprendre.

# Chapitre I: Partie expérimentale

## Introduction :

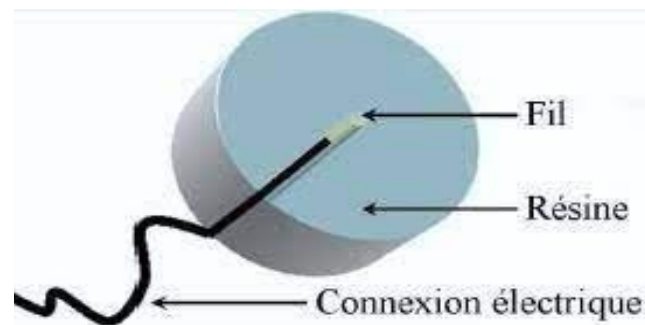
Ce chapitre a pour but, de présenter le matériau utilisé, les solutions électrolytiques, le dispositif expérimental et également décrire les techniques électrochimiques et analytique utilisées lors de la réalisation de cette étude. Les méthodes électrochimiques sont les suivantes : suivi du potentiel en circuit ouvert, polarisation linéaire et les courbes de Tafel. Par ailleurs, le microscope optique est la seule technique d'analyse qui a été utilisée dans ce travail.

## I.1. Matériel et méthode expérimentale :

### I.1-1. Matériau et Préparation de l'échantillon :

Pendant nos essais expérimentaux, nous avons utilisé l'acier ASTM A915, comme échantillon de travail. La baguette d'acier a été découpée en plusieurs petits morceaux cylindriques de structure homogène et identique, avec un diamètre de 1,10cm et une épaisseur d'environ 0,5cm, puis chaque pièce a été soudée, dans l'une des deux faces, avec un fil conducteur pour assurer la connexion électrique lors de nos essais électrochimiques.

Pour éviter toute éventuelle infiltration d'électrolyte à l'intérieur de l'échantillon, et afin d'avoir une seule face exposée aux influences du milieu électrolytique, l'échantillon a subi un enrobage global à la résine époxy, excepté la face qui sera siège de notre étude (voir **figure 1**).



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

Pour assurer une surface de travail homogène, un prétraitement de polissage de l'échantillon est réalisé avec des papiers abrasifs d'une granulométrie allant de 800 à 2000 grades, puis pour éliminer les impuretés, notamment les particules de SiC liées au polissage, on rince soigneusement les échantillons à l'eau distillée, puis on les dégraisse à l'éthanol et les rincer à

nouveau à l'eau distillée pour éliminer les traces d'éthanol, et enfin les sécher à l'air chaud. Ces dernières étapes sont réalisées avant que les échantillons soient immergés dans la solution.

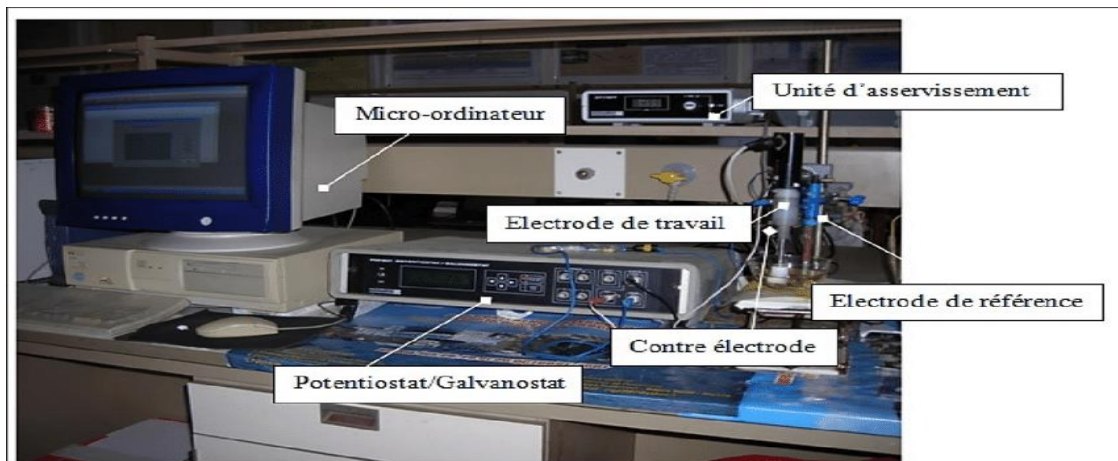
Le **tableau 1** représente la composition chimique de l'acier ASTM A915, classifié comme un acier modéré ayant une teneur moyenne en carbone.

**Tableau 1** : La composition chimique de 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. Chaîne électrochimique :

Au laboratoire, nos mesures électrochimiques sont réalisées à l'aide d'un montage classique, à trois électrodes (voir **figure 2**), composé d'une chaîne électrochimique qui comprend :



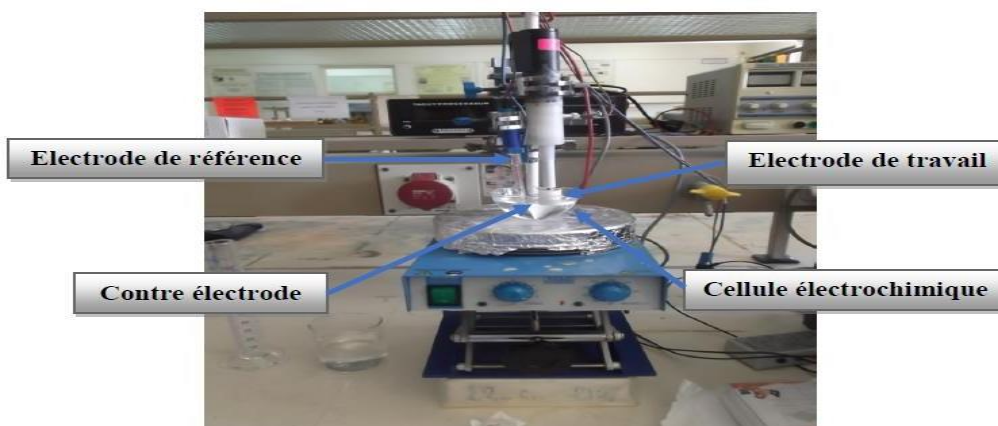
**Figure 2** : Vue générale du montage électrochimique à trois électrodes, mis en jeu (dispositif expérimental) [5].

- Un potentiostat/galvanostat PG301.
- Une unité de traitement informatique comprenant un micro-ordinateur PC, doté d'un logiciel (Volta Master 4) permettant de fournir toutes les données nécessaires pour calculer les paramètres électrochimiques.

- Une cellule d'électrolyse en verre pyrex (bêcher dans notre cas), à trois électrodes.
- Une électrode de travail (ET) (notre matériau).
- Une contre électrode en Platine (CE), pour assurer le passage du courant électrique.
- Une électrode de référence au calomel saturée en KCl (ECS) [6].



**Figure 3 :** Schéma représentatif de la chaîne électrochimique de mesure.



**Figure 4 :** Cellule électrochimique à trois électrodes [7].

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

Tous les essais électrochimiques sont réalisés dans une solution de 0,1 M NaCl en présence et en absence d'inhibiteurs. Tous les produits chimiques utilisés dans notre étude sont des produits de pureté analytique supérieure à 99%. Les réactifs sont dissous dans l'eau distillée (pH = 5,8) pour préparer une solution ionique. Les inhibiteurs choisis sont, le nitrate de cérium ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) et le sulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).

La cellule utilisée lors des études électrochimiques est un bécher de 500 cm<sup>3</sup>, aéré, à la température ambiante et sous une agitation modérée. Pour assurer la bonne reproductibilité des résultats, chaque essai a été refait entre 3 et 6 fois.

## **I.2. Méthodes et techniques de caractérisation :**

Afin d'évaluer les pouvoirs inhibiteurs du en utilisant nitrate de cérium et sulfate de sodium dans le milieu corrosif chloruré, certaines techniques électrochimiques et analytique ont été employées. Les techniques électrochimiques utilisées sont : le suivi du potentiel en circuit ouvert (OCP), les courbes de polarisation (Tafel) et la polarisation linéaire, ainsi que le microscope optique comme technique analytique.

### **I.2-1. Techniques électrochimiques :**

Les techniques électrochimiques se divisent en deux parties : les techniques stationnaires et non-stationnaires appelées aussi transitoires [8].

#### **I.2-1.1. Techniques stationnaires :**

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système situé quasiment dans un état d'équilibre thermodynamique. Elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution. Ces méthodes sont largement utilisées en laboratoire pour l'étude de la corrosion [9].

#### **I.2-1.2. Suivi de potentiel en circuit ouvert (Chrono-potentiométrie ou OCP) :**

Un métal plongé dans un milieu électrolytique quelconque tend à dissoudre et à se charger électriquement avec création d'une double couche électrochimique assimilable à un condensateur électrique. Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend par rapport à la solution un potentiel, appelé potentiel de corrosion. Ce potentiel ne peut être connu en valeur absolue, et il est repéré par rapport à une électrode de référence [10]. Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus en cours à l'interface métal/électrolyte : corrosion, passivation, et nous informe sur l'évolution de la noblesse des métaux. Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire, ce qui est indispensable pour les mesures potentiodynamiques [11-12].

### I.2-1.3. Courbes de polarisation (méthode de Tafel) :

La détermination du courant de corrosion ( $I_{\text{corr}}$ ) est possible en utilisant l'hypothèse de Tafel :

- ✓ La surface des micro-anodes est sensiblement égale à celle de la micro-cathode
- ✓ Les micro-anodes sont le siège d'une seule surface d'électrode ( $\text{cm}^2$ ).
- ✓ Les réactions électrochimiques sont contrôlées par une polarisation d'activation, c'est-à-dire que les courbes correspondantes peuvent être assimilées à des portions d'exponentielles.

La cinétique de ces réactions obéit alors à la loi de Tafel :

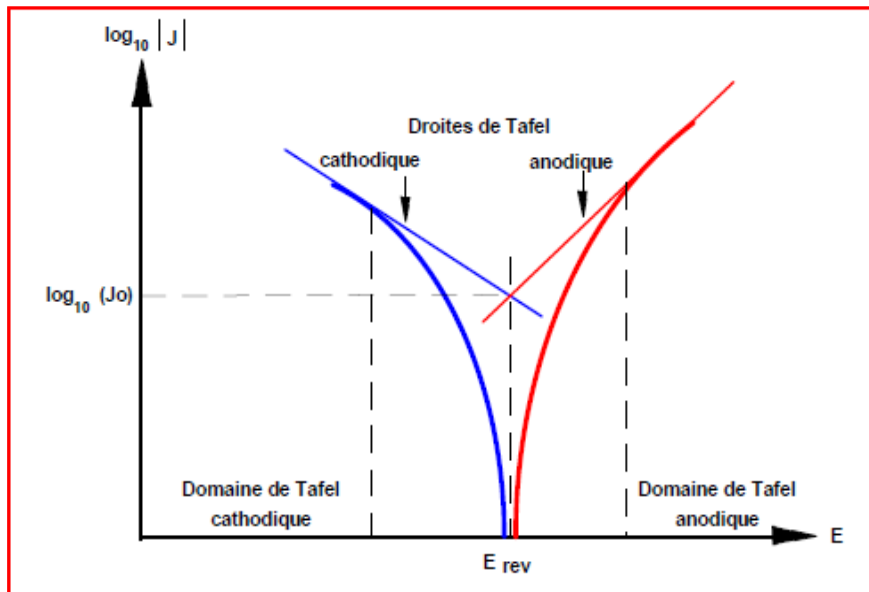
$$\eta = a + b \log i$$

Avec :

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

**a** et **b**: constantes dépendantes du système.

**i**: la densité du courant ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ) [13].



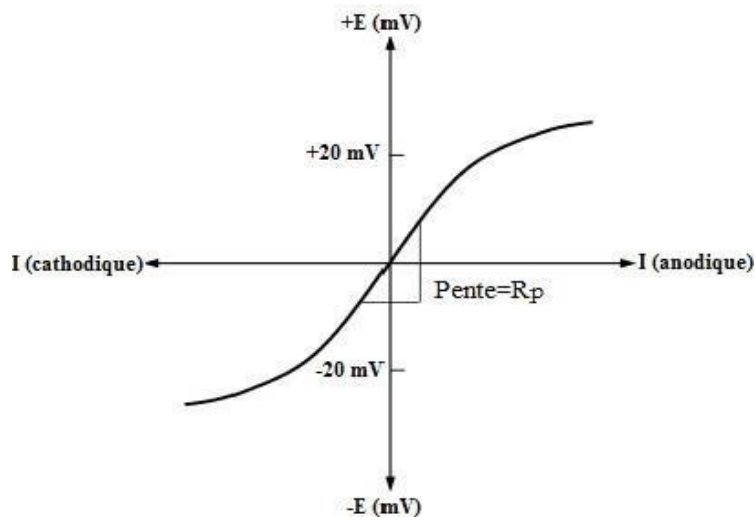
**Figure 5** : Détermination de la vitesse de corrosion par la méthode des droites de Tafel.

Cette technique consiste à effectuer un balayage de potentiel, du sens cathodique vers celui anodique à partir du potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) 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 0,1 M NaCl. Il est possible de

déterminer d'une façon précise à partir des courbes de polarisation d'autres paramètres électrochimiques comme : 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 ( $R_p$ ).

**I.2-1.4. Méthode de la résistance de polarisation (Stern et Geary) :**

Cette méthode présente l'avantage de faire intervenir la courbe de polarisation au voisinage immédiat du potentiel de corrosion dans la région où cette courbe est linéaire. Si les mesures sont faites au voisinage du potentiel de corrosion (voir **figure 6**), la résistance de polarisation peut être déterminée par la loi de Stern et Geary (**Eq 1**) [14].



**Figure 6** : Tracé pour la détermination de la résistance de polarisation [15-16].

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303 (\beta_a + \beta_c) I_{Corr}} \quad (\Omega \cdot cm^2) \dots \dots \dots Eq (1)$$

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

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha n F} \quad \text{et} \quad \beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \dots \dots \dots Eq (2)$$

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

$$I_{corr} = \frac{\beta_a}{2.303 R_p} \dots \dots \dots Eq (3)$$

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 :

$$I_{corr} = \frac{\beta_c}{2.303R_p} \dots\dots\dots \text{Eq (4)}$$

**Avec:**

$n$  : nombre d'électrons mis en jeu.

$I_{Corr}$ : 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).

### **I.2-2. Technique non électrochimiques (analytique) :**

#### **I.2-2. Microscope optique :**

La microscopie optique est une technique analytique largement utilisée pour observer la morphologie, l'uniformité, la microstructure et l'état de surface des films formés. Elle vérifie également la présence de produits de corrosion. Les caractéristiques du microscope optique c'est l'exécution rapide et la facilité d'utilisation. Dans notre cas, le microscope optique nous a servi pour contrôler la qualité du film formé sur le substrat.

# Chapitre II: Résultats et discussions

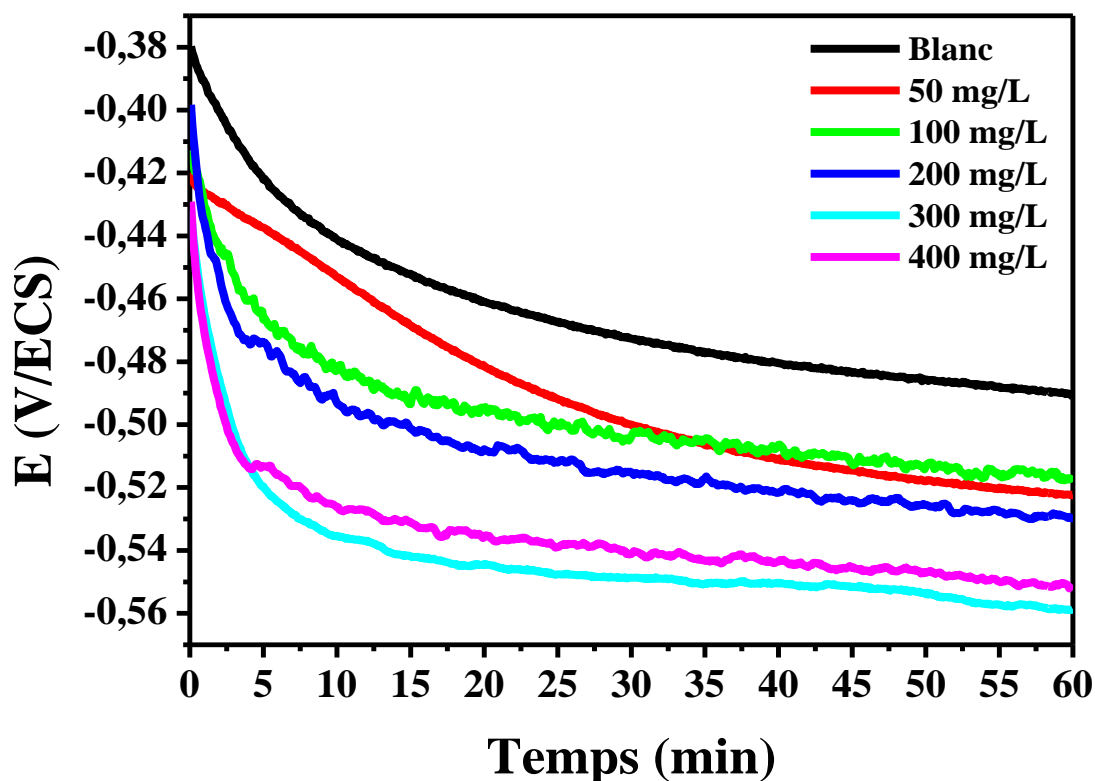
## **Introduction :**

Ce chapitre contient les résultats électrochimiques et d'analyse de surface obtenus sur l'acier ASTM A915, en vue d'étudier l'effet synergique d'inhibition de sa corrosion par des inhibiteurs dits verts et biodégradables, à savoir : le nitrate de cérium et sulfate de sodium dans un milieu chloruré de 0,1 M de concentration, ainsi que les interprétations apportées. L'étude a été faite par les techniques électrochimiques de chronopotentiométrie (OCP), polarisation linéaire ( $R_p$ ) et courbe de Tafel, et d'analyse, le microscope optique.

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

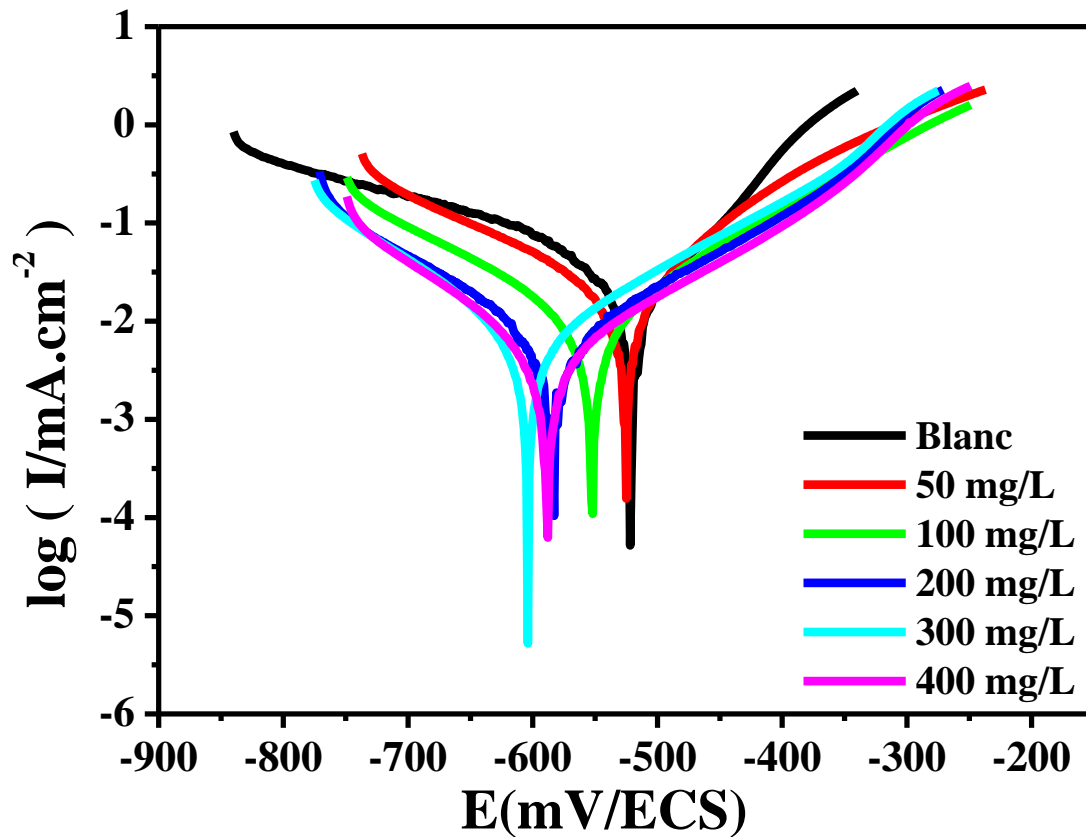
Le contact de l'acier avec l'air corrode sa surface et permet l'apparition d'une couche préexistante [17]. En effet, les ions  $Cl^-$  provoquent des attaques localisées sur cette couche et peuvent pénétrer à l'intérieur, grâce à leur grand pouvoir de pénétration, leur petite taille et leur grande mobilité [18-19], et agir sur la corrosion de l'acier, via un processus à trois étapes essentielles et successives, qui sont l'interaction, la pénétration et la propagation [20].

Dans la **figure 7**, la courbe représente l'évolution du potentiel en circuit ouvert de l'acier ordinaire dans une solution 0,1M NaCl en absence et en présence de nitrate de cérium, à la température ambiante, pendant une heure d'immersion. Indépendamment de la concentration, toutes les courbes affichent une tendance identique, où le potentiel tombe rapidement vers des valeurs plus cathodiques au début de l'immersion avant de commencer à se stabiliser avec le temps (après environ 15min d'immersion). Ce palier (de stabilisation) peut être attribué à la formation de la double couche électrique et/ou au dépôt des films à base de cérium sur la surface, ce qui limite le transfert de l'oxygène vers la surface de l'acier et ralentit la réaction de réduction de l'oxygène [21].



**Figure 7 :** Evolution du potentiel en circuit ouvert de l'acier ordinaire dans une solution 0,1M NaCl à différentes concentrations de nitrate de cérium, à la température ambiante.

La **figure 8** présente le tracé des courbes potention-dynamiques de polarisation de notre acier dans la solution chlorurée, à blanc et en présence de différentes concentrations du nitrate de cérium. Le **tableau 2** rassemble les valeurs des paramètres électrochimiques ( $E_{\text{corr}}$ ,  $I_{\text{corr}}$ ,  $\beta_a$  et  $\beta_c$ ), calculés par extrapolation des pentes de Tafel, et de l'efficacité inhibitrice EI (%), pour l'acier modéré après 15 minutes d'immersion, à température ambiante. L'examen rapide à l'œil des courbes montre qu'elles ont toutes des allures identiques, où le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) se déplace vers les valeurs du domaine cathodique, lorsqu'on varie la concentration de l'inhibiteur de 50 à 400 mg/L. On note également la diminution progressive de la densité du courant cathodique avec la concentration, par conséquent, l'efficacité inhibitrice augmente et atteint son maximum 72.42% à 300 mg.L<sup>-1</sup> (valeur optimale). Cette augmentation suggère que les molécules inhibitrices forment une couche adsorbée sur la surface de l'acier, qui croît au fur et à mesure que l'on élève la concentration (jusqu'à la valeur optimale) de l'inhibiteur, et bloque le processus de corrosion [8].



**Figure 8** : Courbes de polarisation de l'acier dans une solution 0,1 M NaCl à différentes concentrations du nitrate de cérium, à la température ambiante.

Ainsi l'analyse des valeurs du **tableau 2** conduit aux constatations suivantes :

- La densité du courant de corrosion diminue au fur et à mesure que la concentration du nitrate de cérium augmente.
- L'efficacité inhibitrice et la résistance de corrosion ( $R_p$ ) augmentent.

Ce, en sachant que les valeurs de ( $I_{corr}$ ) sont calculées à partir de l'équation de Stern et Geary (voir **chapitre I**). De plus, l'efficacité inhibitrice  $E_i(\%)$  est calculée à partir de la relation suivante :

$$E_i(\%) = \frac{I_{corr} - I_{corr(inh)}}{I_{corr}} \times 100 \dots \dots \dots \text{Eq (5)}$$

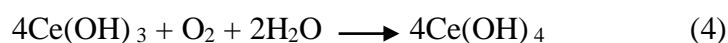
Où  $I_{coor}$  et  $I_{coor(inh)}$ : sont respectivement les valeurs des densités des courants de corrosion sans et avec inhibiteur.

**Tableau 2** : Paramètres électrochimiques de l'acier, déduits à partir des courbes potentiodynamiques dans 0,1 M NaCl, sans et avec le nitrate de cérium à différentes concentrations, après 15 minutes d'immersion, à la température ambiante.

| Concentration<br>(mg/L) | R <sub>p</sub><br>(Ω.cm <sup>2</sup> ) | E <sub>corr</sub><br>(mV/ECS) | β <sub>c</sub> (mV) | β <sub>a</sub><br>(mV/dec) | I <sub>corr</sub><br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | E <sub>i</sub> (%) |
|-------------------------|--|-------------------------------|---------------------|----------------------------|--|--------------------|
| Blanc                   | 187,866                                | -521,899                      | 168,1               | 85,7                       | 131,19                                     | —                  |
| 50                      | 331,988                                | -525,213                      | 199,2               | 127,2                      | 101,53                                     | 22,608             |
| 100                     | 455,696                                | -552,430                      | 155,6               | 134,5                      | 68,74                                      | 47,60              |
| 200                     | 631,576                                | -583,107                      | 127                 | 140,5                      | 45,86                                      | 65,04              |
| 300                     | 774,503                                | -604,023                      | 116,3               | 144,9                      | 36,17                                      | 72,42              |
| 400                     | 633,662                                | -588,359                      | 114,9               | 146,3                      | 44,10                                      | 66,38              |

Il est bien connu que les ions  $Ce^{3+}$  précipitent sur la surface sous forme d'hydroxyde, dû à la génération des ions  $OH^-$ , qui mène à l'augmentation du pH inter-facial par réaction de réduction de l'oxygène [22-23]. Cette dernière réaction conduit à la formation d'un film d'hydroxyde sur la surface, en empêchant la réaction cathodique, et par conséquent, cela empêche l'oxygène de passer à l'intérieur du métal, ce qui permet à l'acier d'améliorer sa résistance à la corrosion.

Dû à la réaction de réduction de l'oxygène, les hydroxy-oxydes de cérium sont créés sur les sites cathodiques, à la suite de la série des réactions suivante (1 à 5) :



D'autre côté, la réaction de dissolution du fer à l'anode (réaction 6) est la suivante :



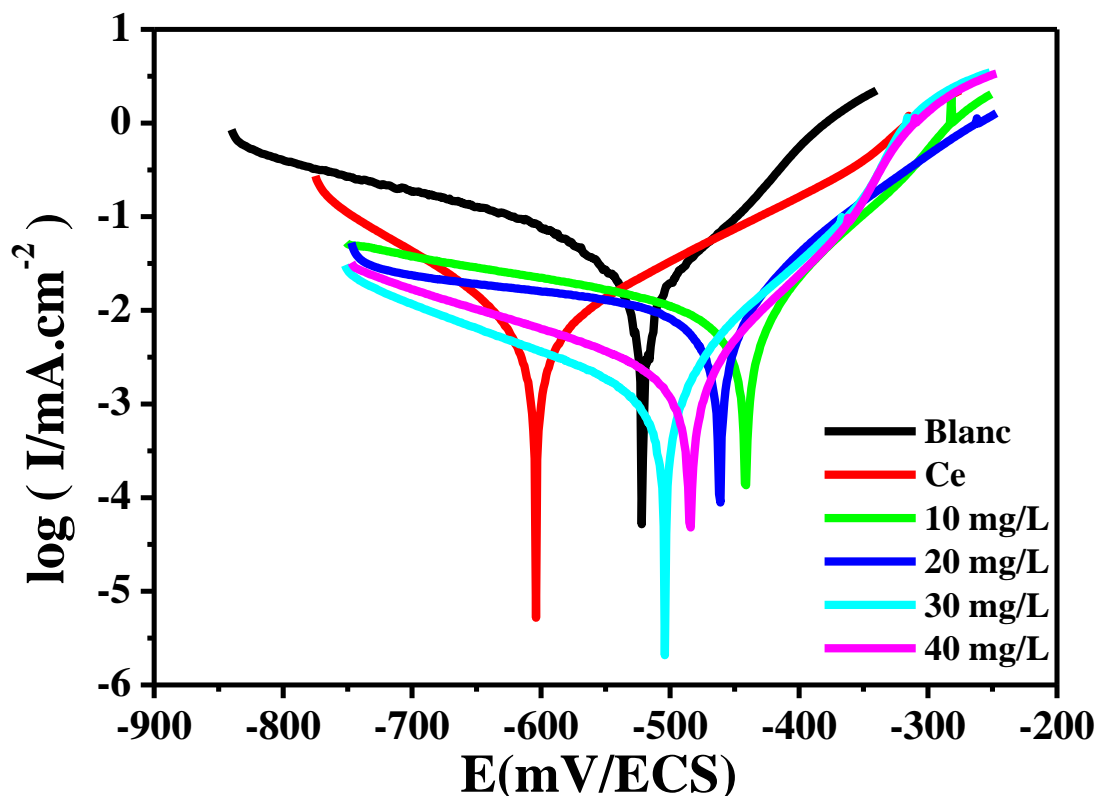
## II.2. Effet de l'ajout de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ :

En vue de renforcer la résistance à la corrosion de notre acier et donner plus de stabilité au film formé, on a choisi d'inhiber, dans la suite de l'étude, avec l'association de sulfate de sodium comme un deuxième candidat potentiel d'inhibition et le nitrate de cérium. Et on a procédé à une augmentation graduelle de la concentration en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , que l'on a ajouté à  $300 \text{ mg.L}^{-1}$  de nitrate de cérium dans le milieu chloruré, pour déterminer la valeur optimale.

La **figure 9** représente le tracé des courbes potentio-dynamiques de l'acier après 15 minutes d'immersion dans ( $0,1 \text{ M NaCl} + 300 \text{ mg/L Ce}^{3+}$ ) avec différentes concentrations de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Les résultats issus de cette figure sont regroupés dans le **tableau 3**.

L'allure générale des courbes montre que la présence du  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a permis le déplacement du potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) vers le domaine anodique (comparées avec celles obtenues en présence de  $300 \text{ mg/L}$  de  $\text{Ce}^{3+}$ ), ce qui indique que la présence du  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a permis de ralentir la réaction de dissolution de l'acier.

Aussi, d'après les résultats du **tableau 3**, on remarque que l'augmentation de la concentration en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a diminué la densité du courant de corrosion ( $I_{\text{corr}}$ ) de la valeur  $36,17 \text{ mA/cm}^2$  (avec le  $\text{Ce}^{3+}$ ) jusqu'à  $2,99 \text{ mA/cm}^2$  (avec  $\text{Ce} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ ) pour la concentration  $30 \text{ mg/L}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , et par suite, l'efficacité inhibitrice ( $E_i$ ) est passée de  $72,42 \%$  (avec le cérium) à  $97,72\%$  (avec  $\text{Ce} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ ) après 15 minutes d'immersion. L'augmentation de l'efficacité inhibitrice en présence du sulfate de sodium confirme bien l'effet inhibiteur, fourni par le nitrate de cérium et le sulfate de sodium réunis. Egalement, la croissance de la résistance à la corrosion en présence du sulfate de sodium montre que le film passif est devenu plus stable.

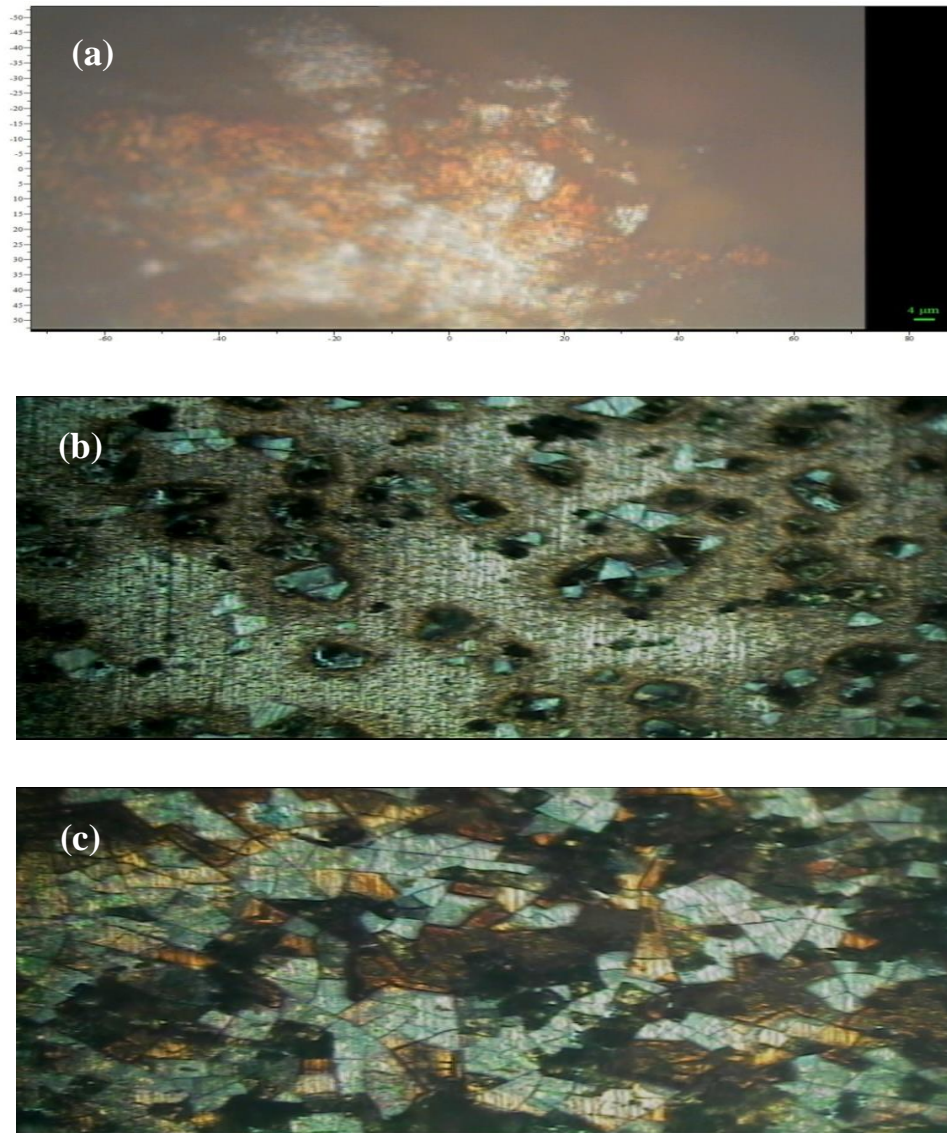


**Figure 9** : Courbes de polarisation de l'acier dans une solution (0,1 M NaCl+ 300 mg/L Ce<sup>3+</sup>) à différentes concentrations du Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, à la température ambiante.

**Tableau 3** : Paramètres électrochimiques de l'acier, extraits à partir des courbes potentiodynamiques dans (0,1 M NaCl + 300 mg/L Ce<sup>3+</sup>), avec Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à différentes concentrations, après 15 minutes d'immersion, à la température ambiante.

| Concentration (mg/L) | R <sub>p</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> ) | E <sub>corr</sub> (mV/ECS) | β <sub>c</sub> (mV) | β <sub>a</sub> (mV/dec) | I <sub>corr</sub> (mA/cm <sup>2</sup> ) | E <sub>i</sub> (%) |
|----------------------|-------------------------------------|----------------------------|---------------------|-------------------------|---|--------------------|
| Blanc                | 187,866                             | -521,899                   | 168 ,1              | 85,7                    | 131,19                                  | —                  |
| 0                    | 774,503                             | -604,203                   | 116,3               | 144,9                   | 36,17                                   | 72,42              |
| 10                   | 2738,738                            | -441,447                   | 370,4               | 78,3                    | 10,24                                   | 92,19              |
| 20                   | 4178,694                            | -461,456                   | 1085,7              | 103,9                   | 9,85                                    | 92,49              |
| 30                   | 6755,555                            | -503,959                   | 176,6               | 63,2                    | 2,99                                    | 97,72              |
| 40                   | 5404,444                            | -484,372                   | 186                 | 62,7                    | 3,76                                    | 97,13              |

D'autre part, des photomicrographies prises par microscope optique sur la surface du substrat après 15 minutes d'immersion dans la solution de 0,1 M de NaCl (à blanc) (a), en présence du nitrate de cérium (b) et avec ajout du Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (c) révèlent ce qui suit :



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

- Pour la **figure 10** (a), la surface de l'acier est très hétérogène, dû au développement des produits de corrosion sur la surface, et la détérioration de cette surface ne cessent d'augmenter du fait de l'attaque par le milieu corrosif (milieu chlorure) sur le film de passivation.
- Dans la figure (b), on remarque la formation d'une couche protectrice à base d'oxyde de cérium, ce qui limite le développement du phénomène de corrosion sur la surface, et également, la surface du substrat devient plus homogène.
- La figure (c) montre une surface moins fissurées, ce qui indique que le film formé en présence du  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  est plus stable.

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

L'effet de la température sur l'inhibition de la corrosion de notre acier dans le milieu 0,1M NaCl a été étudié en l'absence et en présence du nitrate de cérium (300 mg.L<sup>-1</sup>) et avec ajout de 30 mg.L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, dans la plage de température (25-55°C). Les **figures 11** (a, b et c) sont enregistrées après 15 minutes d'immersion.

La température peut modifier les mécanismes d'interaction entre le métal et le milieu agressif en présence d'inhibiteurs, car il existe de nombreux changements qui se produisent à la surface du métal, tels que la dégradation rapide du substrat et la désorption des molécules d'inhibiteurs[24]. L'efficacité d'inhibition générée par le cérium (Ce) en tant qu'inhibiteur dépend généralement de différents facteurs, notamment la réduction de l'oxygène (pour augmenter le pH local), l'étendue de la corrosion avant la formation du film d'hydroxyde de cérium et (les produits de solubilité de l'hydroxyde pour atteindre sa précipitation. Tous ces facteurs dépendent de la température. De plus, les changements de température contribuent à l'augmentation de la granulométrie des dépôts [25]. Généralement, l'augmentation de la température accélère le phénomène de corrosion, car elle diminue la stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réaction et de transfert. Egalement, l'importance de son influence diffère en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau [26].

Les valeurs des densités de courant de corrosion ( $I_{\text{corr}}$ ), potentiels de corrosion de l'acier ( $E_{\text{corr}}$ ), la résistance de polarisation ( $R_p$ ) et le taux de recouvrement de l'inhibiteur ( $\theta$ ) en fonction de la température sont données dans le **tableau 4**.

Le paramètre  $\theta$  est déterminé par l'équation suivante :

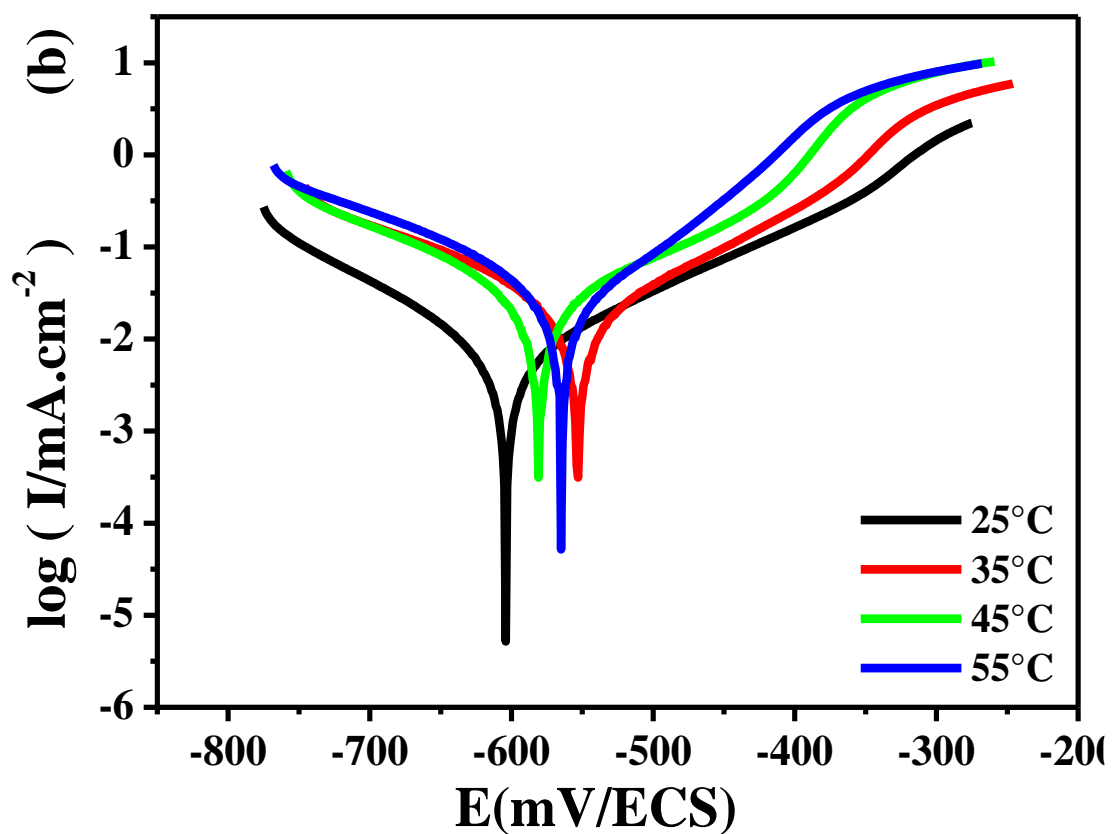
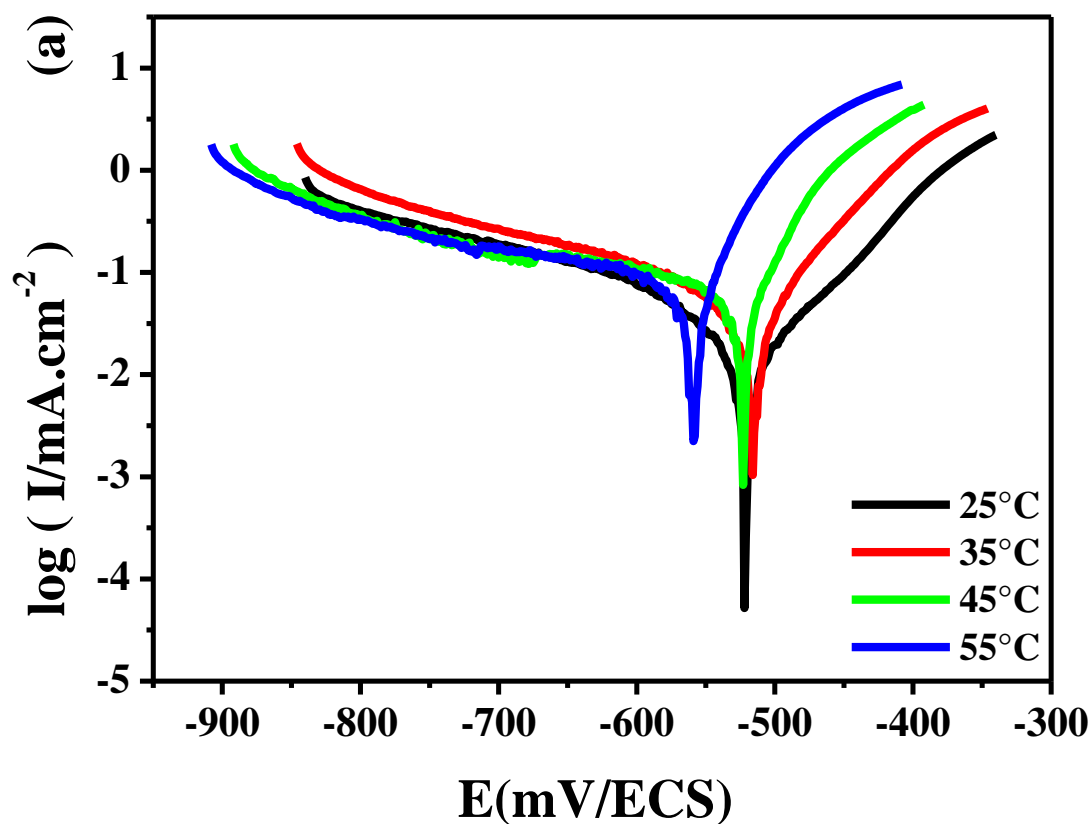
$$\theta = \frac{I_{\text{corr}} - I_{\text{corr}}(\text{inh})}{I_{\text{corr}}} \dots \dots \dots \text{Eq (6)}$$

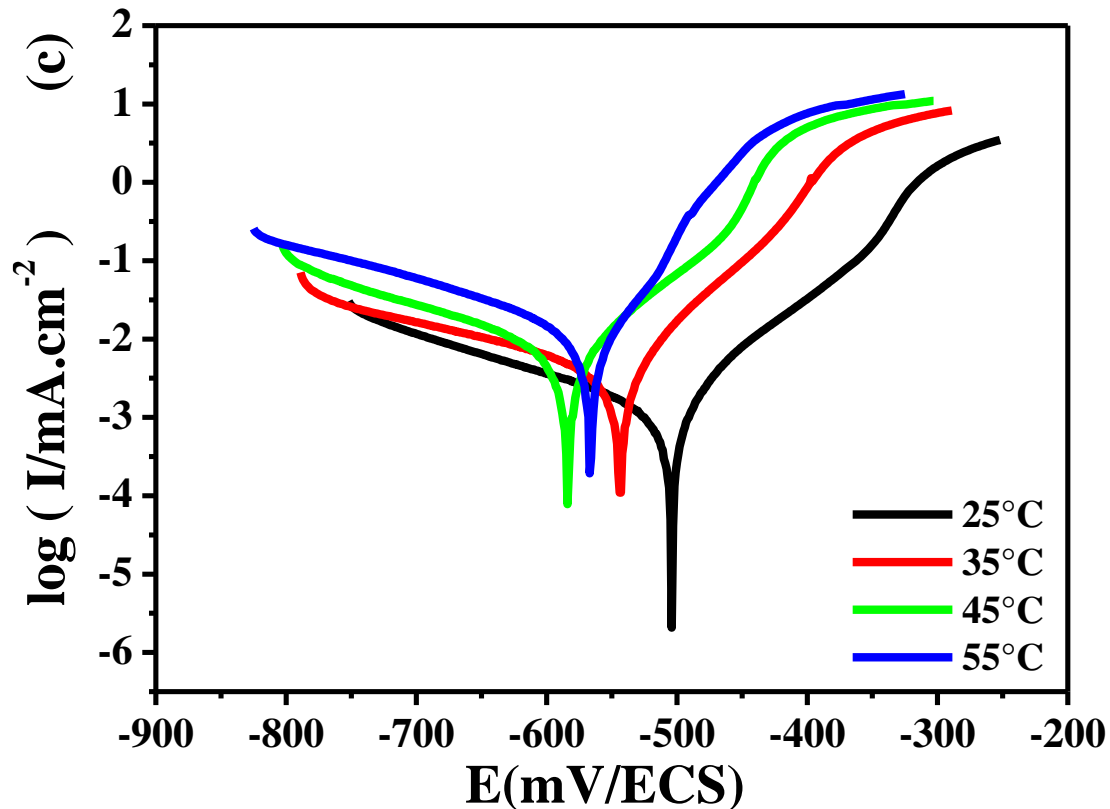
Où :  $I_{\text{corr}}$  et  $I_{\text{corr}}(\text{inh})$  sont les densités de courant de corrosion de l'acier en absence et en présence de l'inhibiteur, respectivement.

A partir des résultats obtenus, nous pouvons donner les remarques suivantes :

-Les tracés potentiodynamiques à différentes températures montrent que lorsque la température augmente, les lignes des pentes de densité de courant de la branche anodique montent, ce qui signifie que la réaction anodique est activée thermodynamiquement. En revanche, les branches des pentes du domaine cathodique restent quasiment parallèles quelle que soit la température, ce qui indique que le phénomène de réduction de l'oxygène à la

surface du métal se fait par le même mécanisme d'activation (la valeur de  $\beta_c$  tend vers presque l'infini), ce qui traduit l'augmentation des valeurs de densité de courant ( $I_{\text{corr}}$ ) avec l'augmentation de la température.





**Figure 11** a, b et c : Tracés potentiodynamiques, obtenus après 15 minutes d'immersion dans la solution électrolytique 0,1 M NaCl , en absence (a) et en présence du nitrate de cérium (b) et avec ajout du Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (c), à différentes températures (25, 35, 45 et 55 °C).

Le potentiel de corrosion de l'acier ( $E_{\text{corr}}$ ) est peu modifié par l'accroissement de la température de 25 à 55 °C dans NaCl 0,1 M, sans et avec inhibiteurs.

La résistance de polarisation ( $R_p$ ) de l'acier diminue considérablement avec l'augmentation de la température de la solution.

La densité du courant de corrosion de l'acier augmente avec la température.

La valeur du taux de recouvrement passe de 0,72 à 0,82, lorsque la température augmente de 25°C à 55°C, respectivement ; en présence du nitrate de cérium.

Par ailleurs, avec l'ajout du sulfate de sodium, la valeur du taux de recouvrement ( $\theta$ ) reste stable jusqu'à 45°C, puis commence à diminuer, pour atteindre la valeur 0,93 à  $T = 55^\circ\text{C}$ , après 15 minutes d'immersion.

**Tableau 4:** Paramètres électrochimiques de l'acier, obtenus à partir des courbes potentiodynamiques, après 15 minutes d'immersion dans une solution 0,1 M NaCl, en absence et en présence du nitrate de cérium, et avec l'ajout du Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, à différentes températures.

| Echantillon   | Température<br>(°C) | E <sub>corr</sub><br>(mV/ECS) | β <sub>c</sub> (mV) | β <sub>a</sub><br>(mV/dec) | R <sub>p</sub><br>(Ω.cm <sup>2</sup> ) | I <sub>corr</sub><br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | θ    |
|---|---------------------|-------------------------------|---------------------|----------------------------|--|--|------|
| <b>Acier nu</b>                                       | 25                  | -521,899                      | 168,1               | 85,1                       | 187,866                                | 130,58                                     | —    |
|   | 35                  | -515,556                      | 312,1               | 90,9                       | 89,817                                 | 340,32                                     | —    |
|   | 45                  | -523,156                      | 399532,7            | 81,3                       | 73,544                                 | 479,91                                     | —    |
|   | 55                  | -558,681                      | 1821,4              | 82,7                       | 64,573                                 | 531,95                                     | —    |
| <b>Avec Ce<sup>3+</sup></b>                           | 25                  | -604,023                      | 116,3               | 144,9                      | 774,503                                | 36,17                                      | 0,72 |
|   | 35                  | -553,451                      | 147,7               | 131,5                      | 359,101                                | 84,11                                      | 0,75 |
|   | 45                  | -580,559                      | 120,5               | 119,9                      | 236,550                                | 110,32                                     | 0,77 |
|   | 55                  | -565,057                      | 122,4               | 85,4                       | 234,527                                | 93,13                                      | 0,82 |
| <b>Ce<sup>3+</sup> + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b> | 25                  | -503,959                      | 176,6               | 63,2                       | 6755,555                               | 2,99                                       | 0,97 |
|   | 35                  | -543,529                      | 235,4               | 61,2                       | 1578,082                               | 13,43                                      | 0,96 |
|   | 45                  | -583,536                      | 140,6               | 59,2                       | 1282,850                               | 14,10                                      | 0,97 |
|   | 55                  | -566,596                      | 234,7               | 67                         | 705,882                                | 32,06                                      | 0,93 |

En utilisant les valeurs de la densité de courant (I<sub>corr</sub>), obtenues par la technique de Tafel, présentées dans le **tableau 4**, et étant donné que l'énergie d'activation du processus de corrosion, en présence d'inhibiteurs est donnée par la relation d'Arrhenius, **Eq (7)** [27] :

$$\ln(I_{\text{corr}}) = \ln A - \frac{E_a}{RT} \dots\dots\dots \text{Eq (7)}$$

Où, E<sub>a</sub>, 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.

Les **figures 12 a** et **b** représentent les tracés des courbes d'Arrhenius. Le **tableau 5** illustre les résultats issus de ces figures, et calculés à partir des pentes  $(-E_a/R)$  et  $(\Delta H_a/R)$ .

D'autre part, la forme de l'équation d'Arrhenius (**Eq (7)**) peut conduire à la détermination de l'enthalpie et de l'entropie (**Eq (8et9)**) [28].

$$I_{corr} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H_a}{RT}\right) \dots\dots\dots \text{Eq (8)}$$

Ou ;

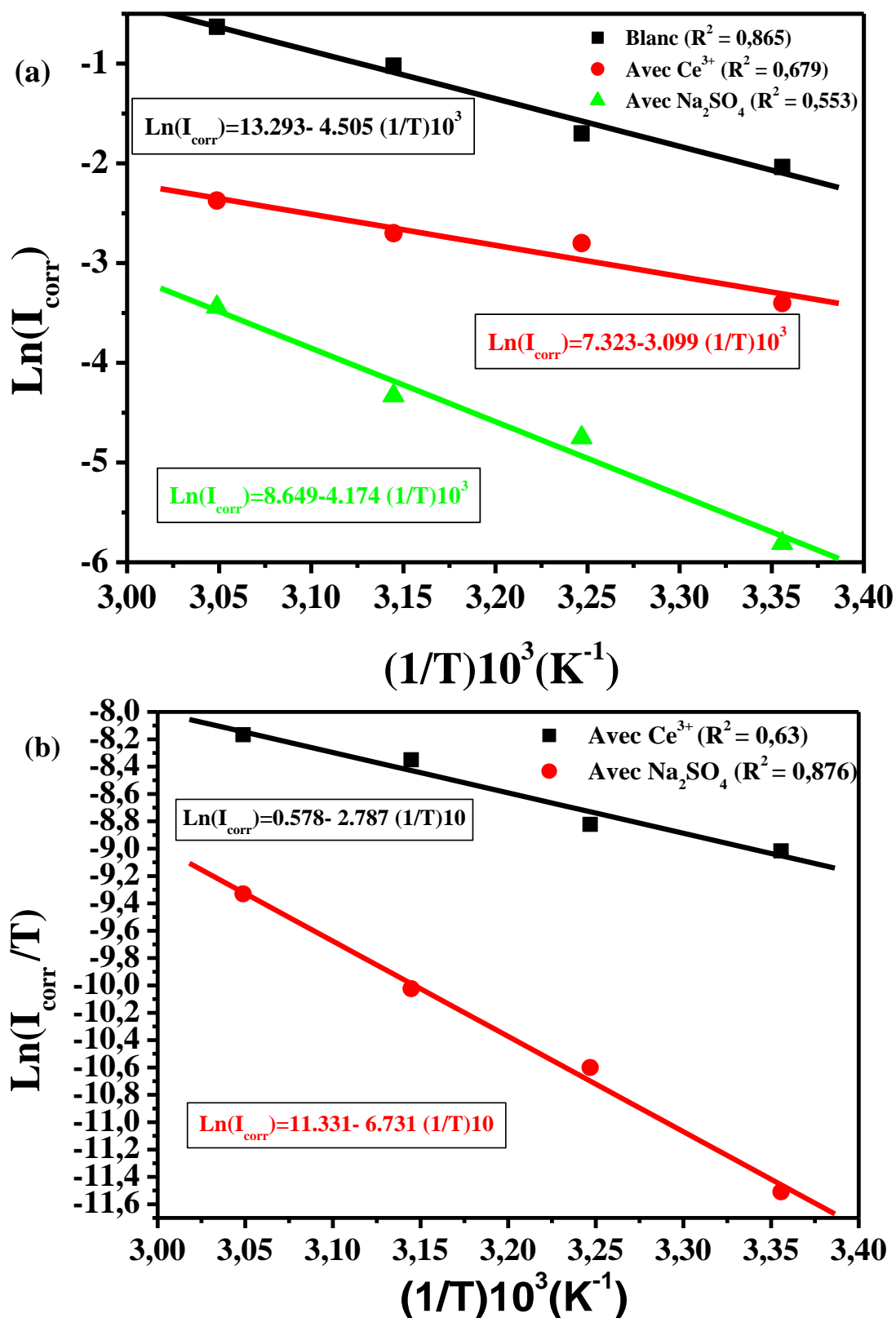
$$\ln\left(\frac{I_{corr}}{T}\right) = \left(\ln\left(\frac{RT}{Nh}\right) + \left(\frac{\Delta S_a}{R}\right)\right) - \frac{\Delta H_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \dots\dots\dots \text{Eq (9)}$$

Où,  $h$  ( $h = 6,626176 \cdot 10^{-34}$  J. s) ;  $N$  ( $N = 6,02252 \cdot 10^{+23}$  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 12 b** 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 =  $[\ln(R/Nh) + (\Delta S_a/R)]$ .

Les valeurs de  $(E_a)$ ,  $(\Delta H_a)$  et  $(\Delta S_a)$  sont calculées et listées dans le **tableau 5**. Les valeurs de  $(E_a)$  montrent que l'énergie d'activation ( $E_{i_a}$ ), en présence d'inhibiteurs est plus faible que celle sans inhibiteurs ( $E_a$ ), ce qui indique que le pouvoir protecteur augmente en présence d'inhibiteurs, dû au changement du processus d'adsorption.

**Tableau 5** : Paramètres cinétiques et thermodynamiques de l'acier en présence du nitrate de cérium et avec ajout du Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dans une solution 0,1 M NaCl.

| Paramètres thermodynamiques              | $E_a$ (kJ/mol) | $\Delta H_a$ (kJ/mol) | $\Delta S_a$ (J/mol.K) |
|--|----------------|-----------------------|------------------------|
| 0,1 M NaCl                               | 37.45          | —                     | —                      |
| + Ce(III)                                | 25.77          | 23.17                 | -192.73                |
| Ce(III) +Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 34.71          | 55.96                 | -103.33                |



**Figure 12** : Tracé des courbes d'Arrhenius : (a)  $\ln(I_{corr}) = f(1/T)$ , sans et avec le nitrate de cérium, et avec ajout du  $Na_2SO_4$ ; (b)  $\ln(I_{corr}/T) = f(1/T)$  avec le nitrate de cérium et ajout du  $Na_2SO_4$ , dans 0,1 M NaCl.

En 1965, Radovici a proposé un classement des inhibiteurs reposant sur la comparaison des énergies d'activation obtenues en leur présence ( $E_{ai}$ ) ou non ( $E_a$ ) [29]. Il distingue :

1. Les inhibiteurs pour lesquels  $E_{ai} > E_a$ , qui s'adsorbent sur le substrat par des liaisons de nature électrostatique (physisorption). Ce type de liaisons sensibles à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente.
2. Les inhibiteurs pour lesquels  $E_{ai} < E_a$ . Ces inhibiteurs présentent, quant à eux, une augmentation du pouvoir protecteur avec la température. Les molécules organiques de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface métallique par liaisons fortes (chimisorption).
3. Les inhibiteurs pour lesquels  $E_{ai} = E_a$ . Cette catégorie ne présente pas d'évolution du pouvoir protecteur avec la température.

Il est clair que l'énergie d'activation du processus de corrosion (voir **tableau 5**), a diminué en présence d'inhibiteurs, ce qui indique le caractère chimique des liaisons.

D'un autre côté, la valeur de l'enthalpie  $\Delta H_a$  donne des informations sur le mécanisme d'inhibition de corrosion. Le signe négatif de  $\Delta H_a$  montre que l'adsorption de l'inhibiteur est contrôlée par un processus exothermique, tandis que le signe positif représente un processus endothermique [30]. Dans notre étude, on remarque (voir **tableau 5**) que la valeur de l'enthalpie est positive, ce qui indique que le processus d'inhibition en présence du nitrate de cérium et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  est contrôlée par le processus endothermique.

Egalement, la valeur négative de  $\Delta S_a$  suggère que la mixture activée représente une association de molécules adsorbées et des produits de corrosion.

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

Pour mieux évaluer l'effet du film protecteur contre la corrosion. L'étude a été menée sur l'acier en absence et en présence de cérium et avec ajout du  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en fonction du temps d'immersion (10 jours) dans une solution de 0.1 M NaCl.

La **figure 13** tracée à l'aide des résultats du **tableau 6**, représente l'évolution de  $R_p$  de l'acier en absence et en présence de cérium et avec l'ajout du  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dans 0,1 M NaCl, en fonction du temps d'immersion.

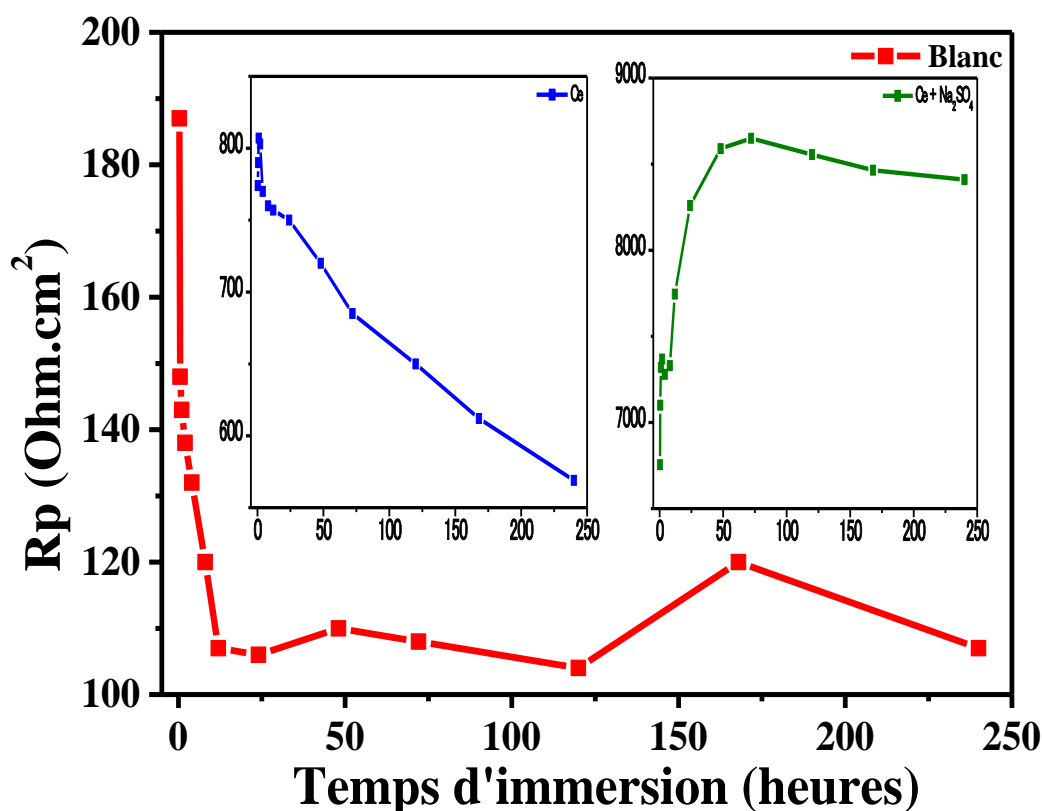
La courbe du temps d'immersion pour l'acier nous donne les observations suivantes : On constate que la résistance de polarisation ( $R_p$ ) de l'acier en l'absence d'inhibiteur (blanc) commence à diminuer dès les premiers moments de contact. Après les cinq premiers jours, on

constate une augmentation légère de ( $R_p$ ), ce qui indique qu'il y a un dépôt de produits de corrosion sur le métal qui ralentit ce phénomène de se développer.

En présence de cérium, on remarque que ( $R_p$ ) augmente pendant les deux premières heures (de 774 à 803  $\text{Ohm.cm}^2$ ) puis décroît lentement à partir de 4 heures d'immersion jusqu'à 10 jours, (de 770 à 569  $\text{Ohm.cm}^2$ ), cela est peut-être dû au fait que le film à base de cérium n' a pas apporté d'autoprotection à long terme au substrat durant l'immersion, ce qui impose d'ajouter un inhibiteur anodique, pour maintenir la stabilité du film [31].

Quant à la résistance de polarisation lors d'ajout de ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), on remarque une augmentation très sensible depuis les premiers temps de contact (6755  $\text{Ohm.cm}^2$ ) jusqu'au jour 3, où elle atteint (8650  $\text{Ohm.cm}^2$ ), ce qui signifie que l'ajout de sulfate de sodium a empêché la détérioration de l'acier et a stabilisé le film à base de cérium.

On note que du jour 5 au jour 10, la résistance de polarisation est quasiment stable, ce qui signifie que le film formé sur la surface de l'acier a fourni une bonne protection contre la corrosion. Ce film joue le rôle d'autoprotection, cela confirme qu'on a apporté plus de protection pour l'acier.



**Figure 13 :** Évolution de  $R_p$  de l'acier en absence et en présence de cérium et avec l'ajout de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dans 0,1 M NaCl en fonction du temps d'immersion.

**Tableau 6 :** Évolution de  $R_p$  de l'acier en absence et en présence de cérium et avec ajout de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dans 0,1 M NaCl en fonction du temps d'immersion.

| Temps d'immersion<br>(heures) | $R_p$<br>( $\text{Ohm.cm}^2$ )<br>(dans 0.1 M NaCl) | $R_p$<br>( $\text{Ohm.cm}^2$ )<br>(avec Ce) | $R_p$<br>( $\text{Ohm.cm}^2$ ) (avec<br>Ce + $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) |
|-------------------------------|---|---|---|
| <b>15 min</b>                 | 187   | 774   | 6755  |
| <b>30 min</b>                 | 148   | 790   | 7100  |
| <b>1</b>                      | 143   | 807   | 7320  |
| <b>2</b>                      | 138   | 803   | 7368  |
| <b>4</b>                      | 132   | 770   | 7280  |
| <b>8</b>                      | 120   | 760   | 7330  |
| <b>12</b>                     | 107   | 757   | 7745  |
| <b>24 (1 jour)</b>            | 106   | 750   | 8260  |
| <b>48 (2 jours)</b>           | 110   | 720   | 8590  |
| <b>72 (3 jours)</b>           | 108   | 685   | 8650  |
| <b>120 (5 jours)</b>          | 104   | 650   | 8556  |
| <b>168 (7 jours)</b>          | 120   | 612   | 8465  |
| <b>240 (10 jours)</b>         | 107   | 569   | 8410  |

# Conclusion Générale

**CONCLUSION GENERALE**

Ce travail a été proposé dans le but d'étudier l'effet des inhibiteurs verts et biodégradables à savoir : le nitrate de cérium et le sulfate de sodium sur l'acier ASTM A915, en milieu chloruré par la méthode électrochimique en utilisant des techniques électrochimiques (OCP, Rp et courbes de polarisation) et d'analyse de surface (microscopie optique). En guise de conclusion des résultats obtenus, on résume les points importants suivants :

- L'inhibition de corrosion de l'acier au carbone avec du nitrate de cérium exhibe une efficacité inhibitrice maximale (72,42%) à 300 mg.L<sup>-1</sup> de la concentration (valeur optimale), et il a agi comme un inhibiteur cathodique, en diminuant la densité de courant de la branche cathodique, par limitation du transfert d'oxygène à la surface (réduction de la réaction d'oxygène), et il en a résulté la formation d'une couche absorbante homogène, composée de molécules inhibitrices couvrant l'acier, bien qu'elle renferme des fissures.
- L'ajout de sulfate de sodium a donné plus de protection au matériau, ce qui a augmenté l'efficacité inhibitrice jusqu'à 97,72% à 30 mg.L<sup>-1</sup> de concentration (optimale) et cette augmentation a confirmé l'effet inhibiteur fourni par le nitrate de cérium et le sulfate de sodium ensemble, et a agi comme inhibiteur anodique. Le film formé est plus homogène et stable, et contient moins de fissures.
- D'une manière générale, les températures élevées affectent le processus d'inhibition du matériau, et permettent la formation d'un film déformé.
- L'étude thermodynamique en calcul de ( $E_a$ ,  $\Delta H_a$  et  $\Delta S_a$ ) montre que l'adsorption des molécules inhibitrices à la surface du métal (soit dans le cas d'inhibition par le cérium ou avec ajout de sulfate de sodium) est chimique, c'est-à-dire par des liaisons covalentes fortes (adsorption chimique), qui est contrôlé par un processus endothermique.
- L'étude de l'effet du temps d'immersion jusqu'à 10 jours montre que la présence du nitrate de cérium n'a pas stoppé le phénomène de corrosion. Par ailleurs, l'ajout du sulfate de sodium a augmenté notablement la résistance de la corrosion de l'acier.

### Références Bibliographiques

- [1]. Bensaada-S, Elaboration Des Métaux Ferreux, p188, International Book Market Service Limited, 2010.
- [2]. Bouguerra Saliha, Tahari warda, L'efficacité inhibitrice des sels de cérium (III) / (IV) contre la corrosion de l'alliage d'aluminium A2024, thèse de Master Académique, Université Mohamed Boudiaf - M'sila, (2019).
- [3]. E. Heitz, Proc. 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann, Univ. Ferrara, Italy, N.S., Sez. V, Suppl. 6 .432, (1975).
- [4]. D. G. Shchukin, M. Zheludkevich, K. Yasakau, S. Lamaka, M. G. S. Ferreira, H. Möhwald, Adv. Mater., 18 (2006) 1672-1678.
- [5]. Zaabar, A. Electrodeposition, par voltampérométrie et cémentation, des métaux cuivre et zinc en présence d'extrait de la plante d'ortie (*Urtica dioica* L.). Application de l'extrait à la corrosion, p60, thèse de doctorat, université de Bejaia, 2015.
- [6]. Zerzour Imad Eddine et Gherraf Noureddine. Etude de l'effet inhibiteur de corrosion des extraits des plantes *Lactuca virosa* L. et *Verbascum thapsus* L. sur l'acier X60 dans un milieu acide H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M. Thèse de master, université de Bejaia, (2020).
- [7]. N. Bouamama, S. Madene, « Elaboration d'un revêtement à base d'oxyde de cérium destiné à la protection de la corrosion de l'acier en milieu marin », mémoire de master, Université Bejaia, (2015).
- [8]. Dob, K. Etude électrochimique de l'efficacité inhibitrice de substances vertes sur la corrosion de l'acier au carbone dans un milieu aqueux. Université, 1955, vol. 20, p. 79.
- [9]. ATHMANI, Sameh. Etude des couches minces à base de terre rare destinées à la protection des matériaux contre la corrosion. Thèse de doctorat. University of Souk Ahras, (2012) p22.
- [10]. B. Assouli, Etude par émission acoustique associée aux méthodes électrochimiques de la corrosion et de la protection de l'alliage Cuivre-Zinc (60/40) en milieu neutre et alcalin, Thèse de doctorat, université Ibn Toafil (Kenitra-Maroc) et INSA (Lyon-France).N° (02ISAL0103), (2002) 45-54.
- [11]. S. Payan, Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut module, Thèse de doctorat Université de Bordeaux, 242 (2002) 34-48.

- [12]. L.S. Hernandez, G. Garcia, B. Delamo, R. Romagnoli, C. Lopez, Evaluation of non toxic Alkyd primers by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Corrosion* (1998), N° (303) NACE (Houston, Texas) 2.
- [13]. Iman, K. I. R. Étude de l'influence du traitement thermique sur la dissolution anodique d'un acier au carbone en milieu aqueux. Thèse de master, université d'El-Oued, Algérie, 2014.
- [14]. M.Sahin, S.Bilgic, H.YIlmaz, «The inhibition effects of some cyclic nitrogen compounds on the corrosion of the steel in NaCl mediums», *Applied Surface Science* 195, (2002).
- [15]. J. P. Millet, S. Audisio, G. Beranger, F. Derrien, F. Moran, G. Tache, Introduction aux méthodes électrochimiques d'étude de la corrosion In *Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels*, Lausanne: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (2010) 617-632.
- [16]. M. Stern, A. L. Geary, *Journal of the Electrochemical Society*, 104 (1957) 56-63.
- [17]. M. Pourbaix, Gauthier-Villars, Paris, (1963) 312-313 (in french).
- [18]. C. Augustin, Prévission des cinétiques de propagation des défauts de corrosion affectant les structures en alliage d'aluminium 2024, thèse INPT, Université de Toulouse, Novembre (2008).
- [19]. F. Atmani, Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu neutre par des composés organiques et inorganiques –Influence de la préparation de surface, thèse UMONS, Université de Mons, Juillet (2012).
- [20]. B. Baroux, P. Maraus, J. Oudarand M. Dekker, In *corrosion mechanisms in theory and practice*, Inc, New York (1995) chapter 9, p265-309.
- [21]. H. Shi, E.H. Han, F. Liu, *Corros. Sci.* 53 (2001) 2374–2384.
- [22]. A.J. Davenport, H.S. Issacs, M.W. Kendig, *Corros. Sci.* 32 (1991) 653–663.
- [23]. M.R. Majdi, I. Danaee, S.S. Seyyed Afghahi, *Mater. Res.* 20 (2017) 445–451.
- [24]. P. Bommersbach, C. Alemany-Dumont, J. P. Millet, B. Normand, *Electrochim. Acta* 2005, 51, 1076.
- [25]. N. Um, T. Hirato, *Mater. Trans.* 2012, 53, 1986.
- [26]. S. Payan, « Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut-module », Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, France (2001).
- [27]. M. Abdallah, *Corros. Sci.*, 46 (2004) 1981-1996.
- [28]. A. S. Fouda, A. A. Al-Sarawy, F. Sh-Ahmed, H. M. El-Abbasy, *Corrosi. Sci.*, 51 (2009) 485-492.

[29]. O. P. Radovico, —7th th European Symposium on Corrosion Inhibitor—, Ann. Univ. Ferrara, Italy, (1990) PP.330.

[30]. S. Pournazari, M. H. Moayed, M. Rahimizadeh, Corros. Sci. 2013, 71, 20.

[31]. M. G. S. Ferreira, R. G. Duarte, M. F. Montemor, A. M. P. Simoes, Electrochem. Acta., 49 (2004) 2927-2935.