

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY  
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجي مختار – عنابة

Faculté des Sciences de l'Ingéniorat

Année 2018

Département de Génie des Procédés

## THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de **DOCTORAT**

# Applicabilité et efficacité d'une nouvelle voie d'inhibition de la corrosion des aciers à usage général

*Option :*

**Génie Chimique**

*Par*

**BOUDELLIOUA Hichem**

DIRECTEUR DE THÈSE : **HAMLAOUI Youcef**

Pr. Univ. Souk Ahras

CO-DIRECTEUR DE THÈSE : **TIFOUTI Lakhdar**

Pr. Univ. Annaba

*DEVANT LE JURY*

Président : **HAMDAOUI Oualid**

Pr. Univ. Annaba

Rapporteur : **HAMLAOUI Youcef**

Pr. Univ. Souk Ahras

Rapporteur : **TIFOUTI Lakhdar**

Pr. Univ. Annaba

Examineurs : **DJERAD Souad**

Pr. Univ. Annaba

**ZOUGAR Saida**

MCA. Univ. Annaba

**CHIKHI Mustapha**

Pr. Univ. Constantine 3

**Dédicace**

A tous ceux qui ont marqué ma vie :

Ma chère mère et mon cher père,

Ma sœur et mon frère,

Mes aimables grand-mère et grand-père,

Mes tantes et mes oncles, et l'ensemble de toute ma famille,

Ainsi qu'à mes amis,

Je dédie le suc de mes efforts : ce travail

**H. BOUDELLIOUA**

## **Remerciements**

Je souhaite par le présent préambule m'exprimer de mes sentiments envers des personnes ou des entités, qui m'ont aidé ou soutenu, de près ou de loin, à concrétiser ce travail :

Tout d'abord, toute ma gratitude et reconnaissance à monsieur HAMLAOUI Youcef, professeur à l'université Mohamed chérif Messaadia/Souk Ahras, pour m'avoir proposé et dirigé ce travail de thèse, ainsi pour la disponibilité, la patience, le grand sérieux qu'il a montrés et la confiance qu'il m'a prêtée durant ces années.

Je remercie aussi monsieur TIFOUTI Lakhdar, professeur à l'université de Badji Mokhtar/Annaba, également co-directeur de thèse et ex-directeur du laboratoire de Génie de l'Environnement (LGE), pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire de recherche, et pour tout ce qu'il a fait pour moi, afin que je puisse réaliser ce travail dans les meilleures conditions.

Monsieur HAMDAOUI Oualid, professeur à l'université de Badji Mokhtar/Annaba et le nouveau directeur du laboratoire de Génie de l'Environnement (LGE), est aussi digne de mes remerciements, pour avoir accepté de présider le jury de ma soutenance.

Ainsi madame DJERAD Souad, professeur à l'université de Badji Mokhtar/Annaba, et monsieur CHIKHI Mustapha, professeur à l'université de Constantine 3, sont largement remerciés, pour avoir pris part dans le jury examinant ma thèse.

Mes amples remerciements sont aussi dédiés à madame ZOUGAR Saida, maitre de conférences "A" à l'université de Badji Mokhtar/Annaba, tout d'abord pour m'avoir permise à utiliser les différents outils et appareillages du laboratoire, ainsi pour ses précieux conseils, puis pour avoir acceptée d'être parmi le jury de soutenance.

Je veux que monsieur KHARRAT Rochdi, professeur à l'université de Badji Mokhtar/Annaba, et chef d'équipe "capteurs, biopiles et corrosion" soit remercié ici, pour m'avoir accueilli au sein de sa propre équipe de recherche.

Je n'oublierai jamais les efforts consentis par monsieur PEDRAZA Fernando, professeur à l'université de La Rochelle, tout d'abord pour m'avoir accompagné et dirigé mes deux stages au sein du laboratoire des sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement (LaSIE) de La Rochelle/France, puis pour la grande gentillesse et la sympathie dont il jouit. Qu'il trouve ici les expressions de ma gratitude et ma reconnaissance.

Mes sincères sentiments aussi à tous mes collègues de l'équipe "capteurs, biopiles et corrosion", pour le climat de respect et d'amitié, qui a prévalu durant ces années de travail, et les bons moments, que nous avons passés ensemble.

Sans oublier finalement tout le personnel du département de génie des procédés, de l'université Badji Mokhtar/Annaba, auquel j'adresse mes remerciements, qu'ils soient, enseignants, secrétaires, ingénieurs, techniciens, agents, thésards ou étudiants.

**Titre** : Applicabilité et efficacité d'une nouvelle voie d'inhibition de la corrosion des aciers à usage général

**Résumé** :

L'utilisation des inhibiteurs à base de terres rares pour la protection des métaux et alliages contre la corrosion, s'inscrit dans le sens de rechercher des inhibiteurs de corrosion, verts et respectueux aux conditions écologiques, qui peuvent remplacer les inhibiteurs à base de chrome hexavalent, proscrits en raison de leur forte toxicité et leur effet cancérigène. A cet effet, nous avons utilisé dans cette étude, le nitrate de cérium et le polyéthylène glycol (PEG), qui sont -eux aussi- des composés verts et respectueux de l'environnement, et ce en vue de protéger l'acier à bas carbone ASTM A915, respectivement dans les milieux corrosifs NaCl et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, souvent rencontrés dans les circuits de refroidissement. Les résultats obtenus, à l'aide des techniques électrochimiques et de caractérisation de surface, montrent que le processus électrochimique se fait sous contrôle diffusionnel-convectif. Ainsi, l'augmentation de la concentration et/ou de la température de la solution corrosive provoque une diminution de la résistance à la corrosion de l'acier nu. Par ailleurs, l'ajout de nitrate de cérium au milieu agressif offre une protection temporaire au substrat à travers la formation d'une couche d'oxyde de cérium. Et le phénomène d'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface est régi par un processus physique. Toutefois, l'ajout de PEG au nitrate de cérium permet d'améliorer davantage la résistance à la corrosion de l'acier, dû à la diminution du nombre de nodules et de fissures au sein du film protecteur.

**Mots clés** : Corrosion ; Inhibiteurs à base de terres rares ; Chrome hexavalent ; Polarisation stationnaire et transitoire.

---

**Title** : Applicability and efficiency of a new corrosion inhibition pathway for steels at general usage

**Abstract** :

The use of rare earth inhibitors for corrosion protection of metals and alloys focuses to research on green and environmentally friendly new way of corrosion inhibition, which can replace hexavalent chromium-based inhibitors, for the reason of their high toxicity and carcinogenic effect. For this purpose, in the present work, we used nitrate cerium and polyethylene glycol (PEG) as corrosion inhibitors, which are green compounds for the protection of mild steel (ASTM A915), in the both corrosive media NaCl and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, respectively, which are often encountered in cooling circuits. The corrosion monitoring was investigated through electrochemical and surface characterization techniques. The obtained results show that the electrochemical process is under diffusion-convective control. Thus, the increase of the concentration and/or temperature of the corrosive media decreases the corrosion resistance of bare mild steel. Otherwise, the addition of cerium nitrate inhibitor provides a temporary protection to the substrate through the formation of cerium oxide layer. In addition, the values of thermodynamic parameters suggest that the cerium nitrate inhibitor has physisorption character. However, the PEG addition contributes to improve the corrosion protection of mild steel and gives a perfect stability to the film, due to the disappearance of cracks and nodules.

**Keywords** : Corrosion; Rare earth Inhibitors; Chromium hexavalent; Stationary and transient polarization.

## عنوان المذكرة: تطبيقية وفعالية طريقة جديدة لتثبيت تآكل الفولاذ الموجه للاستعمال العام

### ملخص:

استخدام المثبطات القائمة على أساس عناصر الترابيات النادرة الموجهة لحماية المعادن والسبائك ضد التآكل، تندرج في إطار البحث عن مثبطات خضراء وصديقة للبيئة، والتي يمكن لها أن تحل محل المثبطات التي أساسها الكروم سداسي التكافؤ، والتي تم حظرها على المستوى العالمي بسبب سمييتها واثارها المسرطنة. وتحقيقا لهذه الغاية، استخدمنا في هذه الدراسة نترات السيريوم والبولي إيثيلين جلايكول، وهما أيضا مركبان اخضران صديقان للبيئة، بهدف حماية الفولاذ ضد التآكل.

النتائج المتحصل عليها باستخدام التقنيات الالكتروكيميائية والتوصيف المساحي توضح ان الالية الالكتروكيميائية تتم تحت مراقبة انتشار-حرارية. كذلك زيادة تركيز ودرجة حرارة المحلول المسبب للتآكل يؤدي إلى انخفاض مقاومة الفولاذ. من جهة اخرى، إضافة نترات السيريوم إلى المحلول المسبب للتآكل يعطي حماية مؤقتة للفولاذ، من خلال تشكل طبقة من أوكسيد السيريوم. وظاهرة انتشار الجزيئات المثبطة على سطح الفولاذ تحدث وفق الية فيزيائية. غير ان إضافة البولي إيثيلين جلايكول الى نترات السيريوم في المحلول يساهم أكثر برفع مقاومة الفولاذ للتآكل، عبر تخفيض عدد العقيدات والتشققات على مستوى الطبقة التي تحمي الفولاذ.

الكلمات الدلالية: التآكل، مثبطات أساس عناصر الترابيات النادرة، الكروم سداسي التكافؤ، الاستقطاب ثابتة وعابرة.

## **Table des matières**

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Revue bibliographique sur la corrosion des métaux et des alliages, plus particulièrement l'acier ; ainsi que les inhibiteurs de corrosion</b>	<b>5</b>
Introduction	6
<b>I-1. Généralités sur la corrosion</b>	<b>7</b>
<b>I-2. Lutte contre la corrosion</b>	<b>9</b>
<b>I-2.1. Protection par inhibiteurs de corrosion</b>	<b>10</b>
<b>I-2.2. Inhibiteurs de corrosion</b>	<b>11</b>
<b>I-2.3. Classement des inhibiteurs</b>	<b>12</b>
<b>I-2.3.1. Composition chimique de l'inhibiteur</b>	<b>12</b>
<b>I-2.3.2. Mécanismes d'action électrochimique</b>	<b>13</b>
<b>I-2.3.3. Mécanismes d'interface et principe d'action</b>	<b>15</b>
<b>I-2.4. Pouvoir protecteur des inhibiteurs de corrosion</b>	<b>16</b>
<b>I-2.5. Utilisation des inhibiteurs à l'échelle industrielle</b>	<b>17</b>
Références	18
<b>Chapitre II : Généralités sur les terres rares et l'inhibition par le cérium</b>	<b>21</b>
<b>II-1. Introduction sur les terres rares</b>	<b>23</b>
<b>II-2. Approche générale sur le cérium et les terres rares</b>	<b>25</b>
Références	29
<b>Chapitre III : Partie expérimentale</b>	<b>32</b>
<b>III.A. Matériels et méthodes expérimentales</b>	<b>33</b>
<b>III.A-1. Matériau utilisé</b>	<b>33</b>
<b>III.A-2. Préparation des échantillons</b>	<b>34</b>
<b>III.A-3. Milieu réactionnel</b>	<b>35</b>
<b>III.A-4. Techniques et caractérisations expérimentales</b>	<b>35</b>
<b>III.A-5. Précautions à prendre</b>	<b>36</b>
<b>III.B. Techniques expérimentales de caractérisation</b>	<b>36</b>
<b>III.B-1. Techniques électrochimiques</b>	<b>37</b>
<b>III.B-1-a. Techniques stationnaires</b>	<b>37</b>
<b>1- Suivi de potentiel en circuit ouvert (Chronopotentiométrie ou OCP)</b>	<b>37</b>
<b>2- Courbes de polarisation (méthode de Tafel)</b>	<b>38</b>
<b>3- Méthode de la résistance de polarisation (Stern et Geary)</b>	<b>38</b>

4- Méthodes indicatrices à potentiel contrôlé	42
4-a. Vitesse de balayage	42
4-b. Vitesse d'agitation de la solution	43
5- Voltamétrie cyclique	44
III.B-1-b. Techniques non stationnaires (transitoires)	45
Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	45
III.B-2. Techniques de caractérisation de la surface	49
III.B-2-a. Caractérisation physico-chimique par spectroscopie	49
1- La diffraction des rayons X (DRX )	49
2- La spectrophotométrie de Raman	50
III.B-2-b. Analyse microscopique	51
1- Le microscope optique	51
2- La microscopie électronique à balayage (MEB)	51
Références	52
<b>Chapitre IV : Etude de la corrosion de l'acier doux dans un milieu chloruré</b>	<b>54</b>
IV-A. Etude préliminaire : Influence de différents paramètres sur la corrosion de l'acier	56
IV-A.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert (OCP) de l'acier dans une solution NaCl à différentes concentrations	56
IV-A.2. Effet de la vitesse de balayage	58
IV-A.3. Effet de la vitesse d'agitation de la solution	62
IV-A.4. Effet de la concentration de NaCl	66
IV-A.5. Effet de la température de la solution	72
IV-A.6. Effet de l'immersion prolongée dans 0,1M NaCl	76
IV-B. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier par le nitrate de cérium et le polyéthylène glycol (PEG)	83
IV-B.1. Effet de la concentration du nitrate de cérium	83
IV-B.2. Effet de la température de la solution NaCl en présence de nitrate de cérium	91
IV-B.3. Effet de l'ajout de PEG	97
IV-B.4. Etude de l'effet d'immersion prolongée sans et avec ajout de PEG	104
IV-C. Conclusion	117
Références	119

<b>Chapitre V : Etude de la corrosion de l'acier doux dans un milieu sulfaté</b>	<b>125</b>
<b>V-A. Etude préliminaire : Influence de différents paramètres sur la corrosion de l'acier</b>	<b>127</b>
<b>V-A.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert (OCP) de l'acier dans une solution Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à différentes concentrations</b>	<b>127</b>
<b>V-A.2. Effet de la vitesse de balayage</b>	<b>129</b>
<b>V-A.3. Effet de la vitesse d'agitation de la solution</b>	<b>131</b>
<b>V-B.4. Effet de la concentration de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	<b>133</b>
<b>V-A.5. Effet du vieillissement de l'acier doux dans 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	<b>136</b>
<b>V-B. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier par le nitrate de cérium et le Polyéthylène glycol (PEG)</b>	<b>144</b>
<b>V-B.1. Effet de la concentration du nitrate de cérium</b>	<b>144</b>
<b>V-B.2. Effet de la température de la solution Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en présence de nitrate de cérium</b>	<b>149</b>
<b>IV-B.3. Effet de l'ajout de PEG</b>	<b>155</b>
<b>V-B.4. Etude de l'effet d'immersion prolongée sans et avec ajout de PEG</b>	<b>160</b>
<b>V.C. Conclusion</b>	<b>169</b>
Références	172
<b>Conclusion générale et perspective</b>	

## Liste des symboles

### Symboles latins

A : Constante d'Arrhenius

$A_s$  : Surface active de l'échantillon ( $\text{cm}^2$ )

C : Concentration de la solution (mol/L)

$C_c$  : compacité de la couche de corrosion (s)

$CPE_c$  : Elément de phase constante (capacité) du film poreux ( $\text{F cm}^2 \text{s}^{(1-n)}$ )

$CPE_{dl}$  : Elément de phase constante (capacité) de la double couche électrique ( $\text{F cm}^2 \text{s}^{(1-n)}$ )

$CPE_d$  : Elément de phase constante de diffusion de l'oxygène ( $\text{F cm}^2 \text{s}^{(1-n)}$ )

D : Coefficient de diffusion ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )

$E_a$  : Energie d'activation du processus de corrosion (kJ/mol)

$E_{\text{abandon}}$  : Potentiel d'abandon (V) ou (mV)

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

$E_i$  : Efficacité inhibitrice (%)

$E_n$  : Potentiel initial appliqué (V) ou (mV)

$E_f$  : Potentiel final appliqué (V) ou (mV)

F : Constante de Faraday (96485 Coulomb/mol)

f : Fréquence (Hz)

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

$I_{\text{corr}}^{\text{inh}}$  : Densité de courant de corrosion en présence de l'inhibiteur ( $\text{mA.cm}^{-2}$ ) ou ( $\mu\text{A.cm}^{-2}$ )

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

$I_{\text{lim}}$  : Densité de courant limite de corrosion ( $\text{A.cm}^{-2}$ ), ( $\text{mA.cm}^{-2}$ ) ou ( $\mu\text{A.cm}^{-2}$ )

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

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

L : Inductance ( $\text{H.cm}^{-2}$ )

M : Masse atomique (g/mol)

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

n : Nombre d'électrons transférés ou échangés à l'électrode

$n_c$  : Coefficient de non-linéarité

$[\text{O}_2]$  : Solubilité d' $\text{O}_2$  ( $\mu\text{mol Kg}^{-1}$ )

Q : Couche de compactage ( $\text{mA.s/cm}^2$ )

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

$R_c$  : Résistance du film poreux ( $\Omega.\text{cm}^2$ )

$R_{ct}$  : Résistance de transfert de charge ( $\Omega.\text{cm}^2$ )

$R_d$  : Résistance de diffusion de l'oxygène ( $\Omega.\text{cm}^2$ )

$R_L$  : Résistance inductive ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$ )

$R_p$  : Résistance de polarisation ( $\Omega.\text{cm}^2$ )

$R_s$  : Résistance de la solution ( $\Omega.\text{cm}^2$ )

$R^2$  : Coefficient de régression

T : Température (K) ou ( $^{\circ}\text{C}$ )

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

V : Vitesse de balayage (V/s)

$V_{\text{corr}}$  : Vitesse de corrosion (mm/an)

W : Vitesse d'agitation de la solution ( $\text{rad.s}^{-1}$ ) ou (tr/min)

$W_{IP}$  : Coefficient de non-linéarité

$W_{IR}$  : Résistance de diffusion ( $\Omega.\text{cm}^2$ )

$W_{IT}$  : Élément de phase constante de diffusion ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$ )

$Z_r$  : Partie réelle ( $\Omega.\text{cm}^2$ )

$Z_i$  : Partie imaginaire ( $\Omega.cm^2$ )

### **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>)

$|\Delta E|$  : Amplitude de la perturbation imposée

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

$\theta$  : Taux de recouvrement de surface

$O$  : Angle de diffraction (°)

$\nu$  : Viscosité cinématique de la solution (cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>)

$\varphi$  : Angle de déphasage (°)

$\lambda$  : Conductivité ( $\mu S.cm^{-1}$ )

$\omega$  : Pulsation

### **Liste des Acronymes**

BSR : Bactéries sulfato-réductrices

BTR : Bactéries thiosulfato-réductrices

CV : Voltamétrie cyclique

DRX : Diffraction des rayons X

ECS : Electrode au calomel saturée en KCl

EDS : Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie

MEB : Microscope électronique à balayage

NACE : National Association of Corrosion Engineer

OCP : Suivi du potentiel en circuit ouvert

PEG : Poly éthylène glycol

RV : La rouille verte

RV<sub>c</sub>/ RV(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>): La rouille verte carbonatée

RV<sub>Cl</sub>/ RV(Cl<sup>-</sup>): La rouille verte chlorurée

RV<sub>SO</sub>/ RV(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>): La rouille verte sulfatée

### Liste des produits de corrosion

$\gamma$ -FeOOH : Lépidocrocite

$\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Hématite

$\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Maghémite

$\alpha$ -FeOOH : Goethite

$\beta$ -FeOOH : Akaganeite

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> : Magnétite

$\beta$ -Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl : Hydroxychlorure de fer

CeO<sub>2</sub> : Oxyde de cérium

Ce(OH)<sub>3</sub> : Hydroxyde de cérium

FeSO<sub>4</sub> : Sulfate ferreux

Fe<sub>(1+X)</sub>S : Macknawite

## Liste des figures

### Chapitre I

#### **Revue bibliographique sur la corrosion des métaux et des alliages, plus particulièrement l'acier ; ainsi que les inhibiteurs de corrosion**

- Figure I.1 :** Domaine de prédominance des produits de corrosion du fer, le diagramme d'équilibre potentiel-pH du système Fe-H<sub>2</sub>O à T = 25 °C **9**
- Figure I.2 :** Le mécanisme d'action d'un inhibiteur organique agissant par adsorption des molécules inhibitrices sur la surface du métal **13**
- Figure I.3 :** Formation des couches barrières a) cathodique et b) anodique interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide **14**
- Figure I.4 :** Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion, dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion **14**

### Chapitre II

#### **Généralités sur les terres rares et l'inhibition par le cérium**

- Figure II.1 :** Taux de corrosion et efficacité inhibitrice de l'acier en fonction de la concentration en (cérium et lanthane) dans une solution NaCl de 0,6M **24**
- Figure II.2 :** Images du cérium, un métal argenté malléable (image de gauche), et sous forme oxydée (image de droite) **26**

### Chapitre III

#### **Partie expérimentale**

- Figure III.1 :** Morphologie macroscopique (MEB) de l'acier ASTM A915 nu, obtenu après polissage **34**
- Figure III.2 :** Electrode en acier ASTM A915, enrobée par la résine époxy et portant une connexion électrique (face arrière) **35**

<b>Figure III.3</b> : Image globale du montage électrochimique à trois électrodes, mis en jeu	<b>35</b>
<b>Figure III.4</b> : Détermination de la vitesse de corrosion par la méthode des droites de Tafel	<b>38</b>
<b>Figure III.5</b> : Tracé pour la détermination de la résistance de polarisation	<b>39</b>
<b>Figure III.6</b> : Illustration de la perturbation en tension et de la réponse en courant	<b>45</b>
<b>Figure III.7</b> : Schéma de fonctionnement de la SIE, représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant	<b>46</b>
<b>Figure III.8</b> : Différents processus électrochimiques se déroulant à l'interface métal/électrolyte	<b>47</b>
<b>Figure III.9</b> : Différentes représentations d'une interface électrochimique en spectroscopie d'impédance électrochimique (circuit électrique équivalent) (a); diagrammes de Nyquist(b) et de Bode (c)	<b>49</b>
<b>Figure III.10</b> : Diffractogramme RX, caractéristique du substrat (acier ASTM A915) nu	<b>50</b>

## Chapitre IV

### **Etude de la corrosion de l'acier doux dans un milieu chloruré**

<b>Figure IV.1</b> : Evolution du potentiel en circuit ouvert de l'acier dans une solution à différentes concentrations de NaCl, sans agitation de la solution	<b>57</b>
<b>Figure IV.2</b> : Photomicrographie au microscope optique de la surface de l'acier (50X) obtenu, après 10 minutes d'immersion dans une solution de 0,1M NaCl	<b>57</b>
<b>Figure IV.3</b> : Courbes de polarisation de l'acier à différentes vitesses de balayage (de 0,5 à 100mV/s) dans 0,1M NaCl	<b>58</b>
<b>Figure IV.4</b> : Variation de la densité de courant (courant critique) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage	<b>61</b>
<b>Figure IV.5</b> : Courbes de polarisation de l'acier à différentes vitesses d'agitation de la solution (de 100 à 500 tr/min), obtenues avec une vitesse de balayage constante de 0,5 mV/s dans 0,1M NaCl	<b>63</b>

- Figure IV.6** : Variation de la densité de courant (courant limite) en fonction de la racine carrée de la vitesse d'agitation **65**
- Figure IV.7** : Courbes de polarisation (a) et voltamétrie cyclique (b) de l'acier à différentes concentrations de la solution NaCl **66**
- Figure IV.8** : Diagrammes, de Nyquist (a) et Bode (b et c) de l'acier, à différentes concentrations de NaCl **69**
- Figure IV.9** : Schéma électrique équivalent, utilisé pour modéliser les diagrammes d'impédance électrochimiques, obtenus pour l'acier immergé à différentes concentrations de NaCl, (a) pour 0,1 et 0,5M et (b) pour 1M **71**
- Figure IV.10** : Tracés potentiodynamiques obtenus après 30 minutes d'immersion dans la solution électrolytique 0,1M NaCl, à différentes températures **73**
- Figure IV.11** : Diagrammes de Nyquist (a) et Bode (b et c) de l'acier à différentes températures de la solution 0,1M NaCl, après 30 minutes d'immersion **74**
- Figure IV.12** : Schéma électrique équivalent, utilisé pour modéliser les diagrammes d'impédance électrochimiques, obtenus pour l'acier immergé dans 0,1M NaCl, à différentes températures **75**
- Figure IV.13** : Tracé potentiodynamique (a) ; tracé de l'évolution de  $E_{\text{corr}}$  et  $I_{\text{corr}}$  (b) de l'acier dans 0.1M NaCl en fonction du temps d'immersion **76**
- Figure IV.14** : Diagrammes de Nyquist (a) et Bode (b et c) ; et (d) de l'évolution de  $R_{\text{ct}}$  et  $\text{CPE}_{\text{dl}}$ , de l'acier dans 0.1M NaCl en fonction du temps d'immersion **78**
- Figure IV.15** : Images de l'acier, prises par microscope optique, dans 0,1M NaCl en fonction du temps d'immersion : (a) 2 heures, (b) 10 jours, (c) 20 jours et (d) 30 jours, à la température ambiante **79**
- Figure IV.16** : Images MEB de la surface de l'acier dans 0,1M NaCl, prises après : (a, b, c) 30 minutes ; (d, e, f, g) 30 jours d'immersion ; (h) spectre EDS après 30 jours, à la température ambiante **81**
- Figure IV.17** : Diagrammes de Raman des produits de corrosion formés dans une solution de 0,1M NaCl, pour différentes durées d'immersion **82**

- Figure IV.18 :** (a) Variation du suivi du potentiel en circuit ouvert (OCP) ; (b) les courbes potentiodynamiques de l'acier dans 0,1M NaCl en fonction de la concentration du nitrate de cérium, à la température ambiante **84**
- Figure IV.19 :** Diagrammes (SIE) de Nyquist (a) et Bode (b) de l'acier dans 0,1M NaCl en fonction de la concentration du nitrate de cérium, après 30 minutes d'immersion, à la température ambiante **86**
- Figure IV.20 :** (a), (b) et (c) images MEB de l'état de surface de l'acier dans (0,1M NaCl + Ce), prises après 30 minutes d'immersion ; (d) spectre EDS de la couche formée, à la température ambiante **87**
- Figure IV.21 :** Diagrammes de Raman du film formé sur la surface de l'acier dans une solution 0.1M NaCl, sans et avec du nitrate de cérium, après 30 minutes d'immersion, à la température ambiante **88**
- Figure IV.22 :** Tracés potentiodynamiques, obtenus après 30 minutes d'immersion dans la solution électrolytique 0,1M NaCl en présence de nitrate de cérium, à différentes températures **92**
- Figure IV.23 :** Tracé des courbes d'Arrhenius : (a)  $\ln(I_{\text{corr}}) = f(1/T)$ , sans et avec le nitrate de cérium ; (b)  $\ln(I_{\text{corr}}/T) = f(1/T)$  avec le nitrate de cérium, dans 0,1M NaCl **94**
- Figure IV.24 :** Diagrammes de Nyquist (a) et Bode (b) de l'acier, obtenus après 30 minutes d'immersion dans 0,1M NaCl, en présence de nitrate de cérium, à la température ambiante **96**
- Figure IV.25 :** Structure chimique du Poly éthylène glycol (PEG) **97**
- Figure IV.26 :** Voltammogrammes cycliques de l'acier, traité pendant 30 minutes d'immersion dans un bain, à différentes concentrations du PEG (1 ; 2,5 et 5 g/L), à la température ambiante (vitesse de balayage est fixée à 20 mV.s<sup>-1</sup>) **98**
- Figure IV.27 :** Images MEB de la surface de l'acier, traité pendant 30 minutes dans une solution (a, b) 2,5 et (c, d) 5 g/L de PEG, à la température ambiante **100**
- Figure IV.28 :** Courbes de polarisation potentiodynamique (a) ; diagrammes (SIE), Nyquist (b), enregistrées après 30 minutes d'immersion dans un milieu chloruré, sans et avec ajout de PEG, à la température ambiante **101**

- Figure IV.29 :** Image MEB de la morphologie de surface de l'acier, après 30 minutes d'immersion dans 0,1M NaCl, avec ajout de PEG, à la température ambiante **103**
- Figure IV.30 :** Tracés potentiodynamiques ; (a) sans et (b) avec ajout de PEG ; (c) évolution de  $E_{\text{corr}}$  ; (d) évolution de  $I_{\text{corr}}$ , sans et avec PEG de l'acier dans 0,1M NaCl en fonction du temps d'immersion ; (e) courbes potentiodynamiques sans et avec PEG après 30 jours d'immersion **105**
- Figure IV.31 :** Les diagrammes d'impédance (Nyquist et Bode) enregistrés dans 0,1M NaCl en fonction du temps d'immersion : (a, b) avec le nitrate de cérium seulement ; (c, d) avec ajout de PEG ; (e) pour (Ce) et (Ce + PEG), après 30 jours d'immersion **108**
- Figure IV.32 :** Images de l'acier, prises par microscope optique, dans 0,1M NaCl en présence de nitrate de cérium en fonction du temps d'immersion, (a) : 30 min ; (b) : 1 jour; (c) : 2 jours; (d) : 3 jours; (e) : 5 jours; (f) : 10 jours; (g) : 20 jours; (h et i): 30 jours **110**
- Figure IV.33 :** Images de l'acier, prises par microscope optique, dans 0,1M NaCl en présence de (Ce + PEG), en fonction du temps d'immersion : (a) : 30 min ; (b) : 1 jour ; (c) : 2 jours ; (d) : 3 jours ; (e) : 5 jours ; (f) : 10 jours ; (g) : 20 jours ; (h et i) : 30 jours **111**
- Figure IV.34 :** Images MEB de la surface de l'acier, après 30 jours d'immersion dans 0,1M NaCl, (a, b et c) en présence de nitrate de cérium ; (d, e et f) avec ajout de PEG et (g) spectre EDS de la couche formée avec ajout de PEG, à la température ambiante **112**
- Figure IV.35 :** Diagrammes de Raman d'un film formé sur la surface de l'acier dans une solution 0,1M NaCl, avec ajout de PEG, en fonction du temps d'immersion de 1 à 30 jours **114**
- Figure IV.36 :** Diffractogramme RX d'un film obtenu avec ajout de PEG à la solution 0,1M NaCl, pour 30 jours d'immersion **114**
- Figure IV.37 :** Diagrammes de Raman des films obtenus avec du nitrate de cérium seulement et avec ajout de PEG à la solution 0,1M NaCl, après 30 jours d'immersion **115**

**Chapitre V****Etude de la corrosion de l'acier doux dans un milieu sulfaté**

- Figure V.1 :** Evolution du potentiel en circuit ouvert de l'acier dans une solution à différentes concentrations de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , sans agitation de la solution **127**
- Figure V.2 :** Images de la surface de l'acier au microscope optique, en fonction de la concentration de la solution : (a) 0,1 M, (b) 0,5 M et (c) 1 M, après 30 minutes d'immersion dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , à la température ambiante **128**
- Figure V.3 :** (a) Courbes de polarisation de l'acier à différentes vitesses de balayage (de 0,5 à 100mV/s) dans une solution 0,1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; (b) variation de la densité de courant (courant limite) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage **129**
- Figure V.4 :** (a) Courbes de polarisation de l'acier à différentes vitesses d'agitation de la solution (de 100 à 500 tr/min), obtenues avec une vitesse de balayage constante de 0,5 mV/s, dans 0,1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; (b) variation de la densité de courant (courant limite) en fonction de la racine carrée de la vitesse d'agitation **131**
- Figure V.5 :** Courbes de polarisation (a) et voltamétrie cyclique (b) de l'acier à différentes concentrations de la solution  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  **133**
- Figure V.6 :** Diagrammes, de Nyquist (a) et Bode (b) de l'acier à différentes concentrations de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  **135**
- Figure V.7 :** Schéma électrique équivalent, utilisé pour modéliser les diagrammes d'impédance électrochimiques, obtenus pour l'acier immergé à différentes concentrations (a) (0,1 et 0,5M) et (b) 1M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  **135**
- Figure V.8 :** Tracé potentiodynamique (a) ; tracé de l'évolution de  $E_{\text{corr}}$  et  $I_{\text{corr}}$  (b) de l'acier dans 0.1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , en fonction du temps d'immersion **136**
- Figure V.9 :** Diagrammes de Nyquist (a) et Bode (b et c) ; et (d) Evolution de ( $R_{\text{ct}}$ ) et ( $\text{CPE}_{\text{dl}}$ ), de l'acier dans 0,1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , en fonction du temps d'immersion **138**
- Figure V.10 :** Images de l'acier au microscope optique, dans 0,1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en fonction du temps d'immersion : (a) 30 minutes ; (b) 2 heures ; (c) 10 jours et (d) 30 jours, à la température ambiante **139**

- Figure V.11** : Images MEB de la surface de l'acier dans 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, prises après (a, b), (c) spectre EDS, 30 minutes ; (d, e, f, g et i) 30 jours d'immersion ; spectre EDS (h et j) après 30 jours, à la température ambiante **141**
- Figure V.12** : Diagrammes de Raman des produits de corrosion formés dans une solution 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pour différents temps d'immersion **142**
- Figure V.13** : (a) courbes potentiodynamiques, (b) diagrammes (SIE) de Nyquist et (c et d) Bode de l'acier dans 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, en fonction de la concentration du nitrate de cérium, après 30 minutes d'immersion, à la température ambiante **144**
- Figure V.14** : Schéma électrique équivalent, utilisé pour modéliser les diagrammes d'impédance électrochimiques, obtenus pour l'acier immergé dans 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ différentes concentrations du nitrate de cérium (500, 1000 et 1500 mg/L) **146**
- Figure V.15** : (a), (b), (c) et (d) images MEB de l'état de surface de l'acier dans (0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + nitrate de cérium), prises après 30 minutes d'immersion ; (e) spectre EDS de la couche formée, à la température ambiante **148**
- Figure V.16** : Diagrammes de Raman du film formé sur la surface de l'acier dans une solution 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, en présence de nitrate de cérium, après 30 minutes d'immersion, à la température ambiante **148**
- Figure V.17** : Tracés potentiodynamiques, obtenus après 30 minutes d'immersion dans la solution 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: (a) sans, et (b) en présence de nitrate de cérium, à différentes températures **150**
- Figure V.18** : Diagrammes de Nyquist (a) et Bode (b) de l'acier, obtenus après 30 minutes d'immersion dans 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, en présence de nitrate de cérium, à différentes températures **152**
- Figure V.19** : Schéma électrique équivalent, utilisé pour modéliser les diagrammes d'impédance électrochimiques, obtenus pour l'acier immergé pendant 30 minutes dans 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, en présence de nitrate de cérium, à différentes températures **152**
- Figure V.20** : Tracés des courbes d'Arrhénius : (a)  $\ln(I_{\text{corr}}) = f(1/T)$ , sans et avec le nitrate de cérium ; (b)  $\ln(I_{\text{corr}}/T) = f(1/T)$  avec le nitrate de cérium, dans 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> **153**

- Figure V.21 :** Courbes de polarisation potentiodynamiques (a) et diagrammes de Nyquist (b), enregistrés après 30 minutes d’immersion dans un milieu sulfaté 0,1M, sans et avec ajout de PEG, à la température ambiante **155**
- Figure V.22 :** (a), (b) et (c) Images MEB de la morphologie de surface de l’acier apparaissant après 30 minutes d’immersion dans 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, avec ajout de PEG ; (d) spectre EDS de la couche formée, à la température ambiante **158**
- Figure V.23 :** Diagrammes de Raman du film formé sur l’acier, dans une solution 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, avec ajout de PEG, après 30 minutes d’immersion, à la température ambiante **159**
- Figure V.24 :** Tracés potentiodynamiques ; (a) sans et (b) avec ajout de PEG ; (c) évolution de E<sub>corr</sub>, blanc, sans et avec PEG de l’acier dans 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, en fonction du temps d’immersion ; (d) courbes potentiodynamiques (blanc), sans et avec PEG, après 30 jours d’immersion dans 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> **160**
- Figure V.25 :** Les diagrammes d’impédance (Nyquist et Bode) enregistrés dans 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en fonction du temps d’immersion : (a, b) avec le nitrate de cérium seulement ; (c, d) avec ajout de PEG ; (e) pour (Ce) et (Ce + PEG), après 30 jours d’immersion **164**
- Figure V.26 :** Images MEB de la surface de l’acier, prises après 30 jours d’immersion dans 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (a, b et c) en présence de nitrate de cérium ; (d, e et f) avec ajout de PEG et (g) spectre EDS de la couche formée avec ajout de PEG, à la température ambiante **166**
- Figure V.27 :** Diagrammes de Raman des films obtenus, en présence de nitrate de cérium et avec ajout de PEG dans 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, après 30 jours d’immersion **168**

## **Liste des tableaux**

### **Chapitre II**

#### **Généralités sur les terres rares et l'inhibition par le cérium**

<b>Tableau II.1</b> : Principales propriétés atomiques et physiques du cérium (Ce)	<b>26</b>
--	-----------

### **Chapitre III**

#### **Partie expérimentale**

<b>Tableau III.1</b> : La composition chimique de l'acier doux ASTM A915 (en masse %)	<b>33</b>
---	-----------

<b>Tableau III.2</b> : Impédances des composants électriques élémentaires	<b>48</b>
---	-----------

### **Chapitre IV**

#### **Etude de la corrosion de l'acier doux dans un milieu chloruré**

<b>Tableau IV.1</b> : Résultats de polarisation linéaire à différentes vitesses de balayage dans 0,1M NaCl	<b>59</b>
--	-----------

<b>Tableau IV.2</b> : Résultats de polarisation linéaire à différentes vitesses d'agitation dans la solution 0,1M NaCl	<b>64</b>
--	-----------

<b>Tableau IV.3</b> : Paramètres électrochimiques de l'acier dans une solution NaCl, à différentes concentrations	<b>67</b>
---	-----------

<b>Tableau IV.4</b> : Solubilité d'O <sub>2</sub> dans une solution de NaCl, à différentes concentrations	<b>68</b>
---	-----------

<b>Tableau IV.5</b> : Paramètres électrochimiques de l'acier, déduits à partir des diagrammes d'impédance dans une solution NaCl, à différentes concentrations	<b>70</b>
--	-----------

<b>Tableau IV.6</b> : Paramètres électrochimiques de l'acier, obtenus à partir des courbes potentiodynamiques, après 30 minutes d'immersion dans une solution 0,1M NaCl, à différentes températures	<b>73</b>
---	-----------

<b>Tableau IV.7 :</b> Paramètres électrochimiques de l'acier, déduits à partir des diagrammes d'impédance dans une solution 0,1M NaCl, à différentes températures	<b>75</b>
<b>Tableau IV.8 :</b> Paramètres électrochimiques de l'acier, calculés à partir des courbes potentiodynamiques dans 0.1M NaCl, en fonction du temps d'immersion	<b>77</b>
<b>Tableau IV.9 :</b> Paramètres électrochimiques de l'acier, issus des diagrammes d'impédance (SIE) dans une solution 0,1M NaCl, à différentes températures	<b>79</b>
<b>Tableau IV.10 :</b> Paramètres électrochimiques de l'acier, extraits à partir des courbes potentiodynamiques dans 0,1M NaCl, sans et avec le nitrate de cérium à différentes concentrations, après 30 minutes d'immersion, à la température ambiante	<b>84</b>
<b>Tableau IV.11 :</b> Résultats des diagrammes (SIE) de l'acier dans 0,1M NaCl, sans et avec le nitrate de cérium, à différentes concentrations, après 30 minutes d'immersion, à la température ambiante	<b>86</b>
<b>Tableau IV.12 :</b> Les principaux éléments chimiques contenus dans le film	<b>88</b>
<b>Tableau IV.13 :</b> Paramètres électrochimiques de l'acier, obtenus à partir des courbes potentiodynamiques, après 30 minutes d'immersion dans une solution 0,1M NaCl, en présence de nitrate de cérium, à différentes températures	<b>92</b>
<b>Tableau IV.14 :</b> Paramètres cinétiques et thermodynamiques de l'acier en présence de nitrate de cérium, dans une solution 0,1M NaCl	<b>94</b>
<b>Tableau IV.15 :</b> Résultats des diagrammes (SIE) de l'acier dans (0,1M NaCl + Ce), à différentes températures, après 30 minutes d'immersion	<b>96</b>
<b>Tableau IV.16 :</b> Paramètres électrochimiques, obtenus à partir des couches formées sur le substrat, avec différentes concentrations du PEG, à la température ambiante	<b>98</b>
<b>Tableau IV.17 :</b> Paramètres électrochimiques, déterminés à partir des mesures de polarisation potentiodynamiques de l'acier immergé pendant 30 minutes, dans une solution de 0,1M NaCl, avec ajout de PEG, et sans ajout de PEG, à la température ambiante	<b>101</b>
<b>Tableau IV.18 :</b> Résultats des diagrammes (SIE) de l'acier dans 0,1M NaCl, sans et avec ajout de PEG, après 30 minutes d'immersion, à la température ambiante	<b>102</b>

<b>Tableau IV.19</b> : Paramètres électrochimiques de l'acier dans 0,1M NaCl, sans et avec ajout de PEG, en fonction du temps d'immersion, à la température ambiante	<b>106</b>
<b>Tableau IV.20</b> : Paramètres électrochimiques de l'acier, obtenus à partir des diagrammes de Nyquist et Bode, en fonction du temps d'immersion	<b>109</b>
<b>Tableau IV.21</b> : Récapitulatif des pics identifiant les produits de corrosion du fer, en utilisant le spectre Raman montré sur la <b>figure IV.37</b>	<b>115</b>

## Chapitre V

### Etude de la corrosion de l'acier doux dans un milieu sulfaté

<b>Tableau V.1</b> : Résultats de polarisation linéaire pour différentes vitesses de balayage dans 0,1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<b>130</b>
<b>Tableau V.2</b> : Résultats de polarisation linéaire à différentes vitesses d'agitation dans la solution 0,1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<b>132</b>
<b>Tableau V.3</b> : Paramètres électrochimiques de l'acier dans une solution Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , à différentes concentrations	<b>134</b>
<b>Tableau V.4</b> : Paramètres électrochimiques de l'acier, déduits à partir des diagrammes d'impédance dans une solution Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , à différentes concentrations	<b>135</b>
<b>Tableau V.5</b> : Paramètres électrochimiques de l'acier, calculés à partir des courbes potentiodynamiques dans 0,1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , en fonction du temps d'immersion	<b>137</b>
<b>Tableau V.6</b> : Paramètres électrochimiques de l'acier, issus des diagrammes d'impédance (SIE) dans une solution 0,1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , à la température ambiante	<b>139</b>
<b>Tableau V.7</b> : Résultats des diagrammes (SIE) de l'acier dans 0,1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , sans et avec le nitrate de cérium, à différentes concentrations, après 30 minutes d'immersion, à la température ambiante	<b>145</b>

<b>Tableau V.8</b> : Résultats des diagrammes (SIE) de l'acier dans 0,1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , sans et avec le nitrate de cérium (inhibiteur), à différentes concentrations, après 30 minutes d'immersion, à la température ambiante	<b>147</b>
<b>Tableau V.9</b> : Paramètres électrochimiques de l'acier, obtenus à partir des courbes potentiodynamiques, après 30 minutes d'immersion dans une solution 0,1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , (a) sans et (b) en présence de nitrate de cérium, à différentes températures	<b>151</b>
<b>Tableau V.10</b> : Résultats des diagrammes (SIE) de l'acier dans (0,1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + le nitrate de cérium), à différentes températures, après 30 minutes d'immersion	<b>152</b>
<b>Tableau V.11</b> : Paramètres cinétiques et thermodynamiques de l'acier en présence de nitrate de cérium, dans une solution 0,1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<b>154</b>
<b>Tableau V.12</b> : Paramètres électrochimiques, déterminés à partir des mesures de polarisation potentiodynamiques de l'acier immergé pendant 30 minutes, dans une solution de 0,1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , de l'acier nu, sans et avec ajout de PEG, à la température ambiante	<b>157</b>
<b>Tableau V.13</b> : Résultats des diagrammes (SIE) de l'acier dans 0,1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , sans et avec ajout de PEG au nitrate de cérium, après 30 minutes d'immersion, à la température ambiante	<b>157</b>
<b>Tableau V.14</b> : Paramètres électrochimiques de l'acier dans 0,1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , sans et avec ajout de PEG, en fonction du temps d'immersion, à la température ambiante	<b>162</b>
<b>Tableau V.15</b> : Diagrammes de Nyquist et Bode de l'acier, en présence de (Ce) et ajout de PEG respectivement, dans 0,1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> en fonction du temps d'immersion	<b>165</b>

## **INTRODUCTION GENERALE**

Depuis la nuit des temps, l'homme faisait déjà des objets et des ustensiles à partir de la terre, la pierre et le bois.

Actuellement, à l'aide des développements scientifique et technologique, l'humanité dispose d'un important arsenal de machines et d'appareils, très diversifiés, fabriqués entièrement ou partiellement avec du fer allié, qui est l'acier. A tel point que, de nos jours, le degré de développement d'un pays se mesure par la quantité de cet alliage qu'il consomme. La large utilisation de ce matériau est rendue possible grâce à sa disponibilité, son usinage facile avec des coûts relativement supportables. En revanche, il présente l'inconvénient d'être corrodable au contact de l'air et l'eau, et en particulier en présence d'espèces corrosives, telles que les chlorures et les sulfates [1-4]; ce qui entraîne beaucoup de préjudices matériels aux économies des entreprises et des pays, estimés à des centaines de milliards de dollars à l'échelle mondiale, dont plus de 60 milliards de dollars aux U.S.A, chaque année [5].

Le processus de corrosion résulte d'une interaction entre les métaux/alliages et leur environnement. Les conséquences de ce processus sont importantes dans divers domaines, et en particulier à l'échelle industrielle, où cela peut entraîner l'arrêt de production, le remplacement des pièces corrodées, les accidents et risques de pollution, etc.

A cet effet, l'ingénierie de la corrosion est l'art d'appliquer les connaissances de la science et de la technologie pour prévenir ou contrôler économiquement les dommages subis, en toute sécurité dans tous les secteurs et domaines industriels. Le spécialiste en corrosion doit connaître et maîtriser parfaitement les principaux concepts des sciences et techniques ayant trait à ce phénomène, telles que la chimie, la métallurgie, les propriétés physiques et mécaniques des matériaux, les tests de corrosion, les circuits électriques, l'électrochimie, etc. Et ce, afin de pouvoir bien contrôler et maîtriser le phénomène de corrosion, lorsqu'il se déclenche.

Ainsi, pour résoudre les problèmes liés à la corrosion, l'opérateur doit sélectionner la méthode adéquate, qui maximisera les bénéfices et minimisera les moyens investis dans la prévention et aura une efficacité élevée pour une longue durée de protection [6].

Parmi les nombreuses approches, les plus répandues en matière de protection de la corrosion, il est connu celle des "inhibiteurs de corrosion". Celle-ci consiste en l'utilisation de

composés chimiques, qui lorsqu'ils sont ajoutés en faibles quantités au milieu corrosif, protègent la surface du matériau et retardent sa dégradation.

Parmi les inhibiteurs les plus connus et les plus utilisés, ayant déjà montré leurs efficacités inhibitrices vis à vis de la corrosion des matériaux ; on distingue particulièrement, le chrome hexavalent et le phosphate [7]. Mais, les composés à base de Cr (VI) ont été interdits en Europe depuis l'année 2007, et cette mesure va bientôt se généraliser dans le monde entier, à cause de leur toxicité et leur caractère cancérigène [8-10] ; ceci constitue une sérieuse préoccupation environnementale à cause de l'eutrophisation [11]. Par conséquent, les recherches se dirigent vers l'utilisation d'autres inhibiteurs, dits "verts" et respectueux de l'environnement.

Aussi, notre travail de thèse s'inscrit dans ce contexte, en envisageant la recherche d'une nouvelle voie pour inhiber la corrosion de l'acier doux ASTM A915, afin de le protéger le plus longtemps possible, en utilisant des "inhibiteurs de corrosion", dits "verts" et respectant les exigences environnementales, en l'occurrence le nitrate de cérium et le polyéthylène glycol (PEG).

Le travail expérimental de cette thèse a été réalisé d'une part, au sein du laboratoire de Génie de l'Environnement (LGE) /section capteurs, biopiles et corrosion (CBC)/ à l'université d'Annaba, et d'autre part, au sein du laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement (LaSIE), de l'université de La Rochelle/ France.

Par ailleurs, le mémoire de thèse a été divisé en cinq chapitres :

Le premier fait l'objet d'une présentation théorique de divers points, dont une approche générale sur la corrosion des aciers, suivie d'une revue bibliographique présentant les connaissances fondamentales (actuelles) sur les inhibiteurs de corrosion.

Le deuxième chapitre est une synthèse bibliographique recueillie sur l'inhibition des différents métaux et alliages par les terres rares, et plus particulièrement par le cérium.

Le troisième chapitre, fait la lumière sur les conditions expérimentales mises en jeu au cours de ce travail, comme il expose les différentes techniques électrochimiques et de caractérisation de surface utilisées.

Et pour les résultats expérimentaux et leurs discussions, ils ont fait l'objet du quatrième et cinquième chapitre, dans les milieux aqueux NaCl et Na<sub>2</sub>SO respectivement. Il a été étudié,

d'abord, le comportement électrochimique de l'acier doux, à travers l'influence des paramètres physico-chimiques, liés à la cinétique de réaction électrochimique, et à la solution électrolytique. Puis, il a été étudié l'efficacité inhibitrice du nitrate de cérium, et celle due à l'ajout de PEG, dans les deux milieux corrosifs considérés.

On signale que le même protocole opératoire expérimental a été adopté avec les deux solutions inhibitrices. De même que ces deux chapitres ont été bouclés avec des conclusions partielles pour mieux synthétiser les résultats obtenus.

Enfin, une conclusion générale contient et résume les résultats essentiels obtenus dans cette étude.

## Références

- [1]. M. Pourbaix, Atlas des équilibres électrochimiques en solution (Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution), Gauthier-Villars, Paris, (1963) p312-313.
- [2]. F. Atmani, D. Lahem, M. Poelman, C. Buess-Herman, M.-G. Olivier, J. Corros. Eng. Sci. Techn., 48 (2013) 9-18.
- [3]. D. Stephen, S. Cramer, Bernard, Jr. Covino, American Society of metals, Metals Handbook, vol. 13B- Corrosion materials, ASM International, Materials Park, Ohio. (2005) p 402-411.
- [4]. X. Zhang, K. Xiao, C. Dong, J. Wu, X. Li, Y. Huang, Eng. Fail. Anal., 18 (2011) 1981-1989.
- [5]. Corrosion Costs And Preventive Strategies In The United States, Report by CC Technologies Laboratories, Inc. to Federal Highway Administration (FHWA), Office of Infrastructure Research and Development, Report FHWA-RD-01-156 (2001).
- [6]. M. G Fontana, N. D. Green, "Corrosion Engineering", 3<sup>rd</sup> McGraw-Hill, New York (1987).
- [7]. A. C. Bastos, M. G. Ferreira, and A. M. Simoes, Corros. Sci., 48 (2006) 1500-1512.
- [8]. N. Zaki, Metal Finishing., 86 (1988) 75-78.
- [9]. D. G. Shchukin, M. Zheludkevich, K. Yasakau, S. Lamaka, M. G. S. Ferreira, H. Möhwald, Adv. Mater., 18 (2006) 1672-1678.
- [10]. M. Costa, C. B. Klein, Crit. Rev. Toxicol., 36 (2006) 63-155.
- [11]. J. H. Ryther, W. M. Dunstan, Science., 171 (1971) 1008-1013.

**Chapitre I : Revue bibliographique sur la corrosion des métaux et des alliages,  
plus particulièrement l'acier ; ainsi que les inhibiteurs de corrosion**

Introduction	6
<b>I-1. Généralités sur la corrosion</b>	7
Corrosion des aciers en milieux aqueux (mécanismes réactionnels)	7
<b>I-2. Lutte contre la corrosion</b>	9
<b>I-2.1. Protection par inhibiteurs de corrosion</b>	10
Historique	10
<b>I-2.2. Inhibiteurs de corrosion</b>	11
<b>I-2.3. Classement des inhibiteurs</b>	12
<b>I-2.3.1. Composition chimique de l'inhibiteur</b>	12
Inhibiteurs organiques	12
Inhibiteurs inorganiques (minéraux)	13
<b>I-2.3.2. Mécanismes d'action électrochimique</b>	13
Inhibiteurs cathodiques	15
Inhibiteurs anodiques (passivants)	15
Inhibiteurs mixtes	15
<b>I-2.3.3. Mécanismes d'interface et principe d'action</b>	15
La physisorption, ou l'adsorption physique	16
La chimisorption, ou l'adsorption chimique	16
<b>I-2.4. Pouvoir protecteur des inhibiteurs de corrosion</b>	16
<b>I-2.5. Utilisation des inhibiteurs à l'échelle industrielle</b>	17
Références	18

## **Chapitre I : Revue bibliographique sur la corrosion des métaux et des alliages, plus particulièrement l'acier ; ainsi que les inhibiteurs de corrosion**

### **Introduction**

L'acier est un alliage métallique, constitué majoritairement du fer et du carbone avec une proportion variant entre 0,02 et 2%. Comme la plupart des métaux, il est susceptible de se corroder, à la suite de réactions chimiques ou électrochimiques avec son milieu environnemental.

A ce propos, de nombreuses études ont déjà été menées dans le secteur industriel, plus particulièrement sur les circuits de refroidissement, et ce afin de mieux comprendre le mécanisme de corrosion des aciers, pour les mieux protéger. Les enjeux dûs aux problèmes liés à la corrosion sont à la fois économiques et humains, étant donné que ce phénomène engendre, d'une part des coûts énormes, par l'occasionnement à la fois de pertes directes (remplacement des matériaux et des équipements) et de pertes indirectes (arrêt de la production) [1], et d'autre part, il touche à la sécurité du personnel travailleur et à l'environnement, où des accidents graves peuvent effectivement avoir lieu.

Le présent chapitre est une revue générale de l'état de l'art des divers aspects théoriques, que l'on rencontre dans le domaine de la corrosion ; où, on essaiera, en premier lieu de donner un aperçu descriptif sur l'aspect général de la corrosion de l'acier. Puis, on fera le bilan général des différents modes de protection, plus particulièrement, les inhibiteurs en tant que protecteurs contre la corrosion. Puis, on présentera les mécanismes d'action des inhibiteurs, leurs principales caractéristiques, ainsi que leur impact sur l'environnement.

## I-1. Généralités sur la corrosion

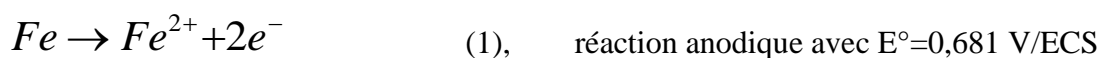
Selon la NACE international (une référence mondiale en matière de corrosion), la corrosion est définie comme étant la dégradation d'un matériau, généralement métallique, qui résulte de sa réaction avec son environnement [2]. Cette dégradation se produit, à la suite de contact du métal, soit avec l'atmosphère humide, les milieux salins et sulfatés, ou les solutions plus ou moins agressives, et surtout les milieux contenant des ions de la famille halogénures [3-4], ce qui permettra le développement d'un type de corrosion très spécifique "corrosion localisée", se faisant généralement par piqûres à la surface du métal [5-6]. Le mécanisme de développement de ce type de corrosion est bien décrit dans la littérature [7].

Il est bien connu que l'état thermodynamique le plus stable des métaux dans la nature, est celui de l'oxyde ou du sulfure. Tous les métaux et alliages, excepté l'or et le platine se convertissent vers leur forme la plus stable thermodynamiquement, en l'occurrence la forme oxydée ; ce qui mène à retarder ou même stopper l'activation du phénomène de dissolution, par la formation de couches passives, d'oxyde, hydroxyde ou d'oxy-hydroxyde ; où dans la plupart des temps, ce type de film passif est bénéfique pour la protection du métal, en lui fournissant une séparation efficace contre les attaques des ions agressifs de l'électrolyte (ceci dans le cas où le film passif est isolant et non poreux).

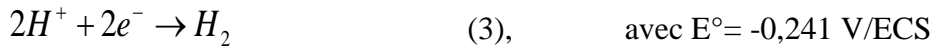
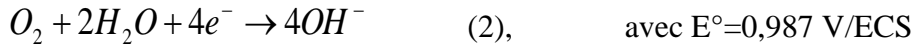
La plupart des communautés scientifiques s'accorde sur le fait, que les oxydes formés sur les différents métaux et alliages sont à doubles couches (couche duplex) [8-9]. La composition de chaque couche dépend évidemment du matériau utilisé et du milieu environnant. Ainsi, quelques chercheurs ont proposé un modèle pour présenter ce film passif duplex, se composant d'une couche d'oxyde dans la partie interne du film, et d'une couche externe d'hydroxyde ou d'oxy-hydroxyde [10-11].

- **Corrosion des aciers en milieux aqueux (mécanismes réactionnels)**

D'un point de vue général, la corrosion du fer peut être décomposée en deux demi-réactions électrochimiques : la dissolution du fer à l'anode (1) et la réduction d'un oxydant présent dans le milieu, à la cathode (2 et 3).



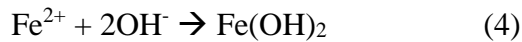
La réaction cathodique correspond à la réduction du dioxygène dissous en milieu neutre ou basique (2), ou à l'évolution du proton ( $H^{+}$ ) en milieu désaéré ou acide (3).



La concentration des espèces ( $Fe^{2+}$ ) et ( $H^+$ ), la teneur en  $O_2$ , ainsi que la présence des espèces anioniques, telles que les anions  $Cl^-$  et  $SO_4^{2-}$ , sont les paramètres qui contrôlent le processus de corrosion, en plus d'autres paramètres relatifs à la solution (la concentration, le pH, la température).

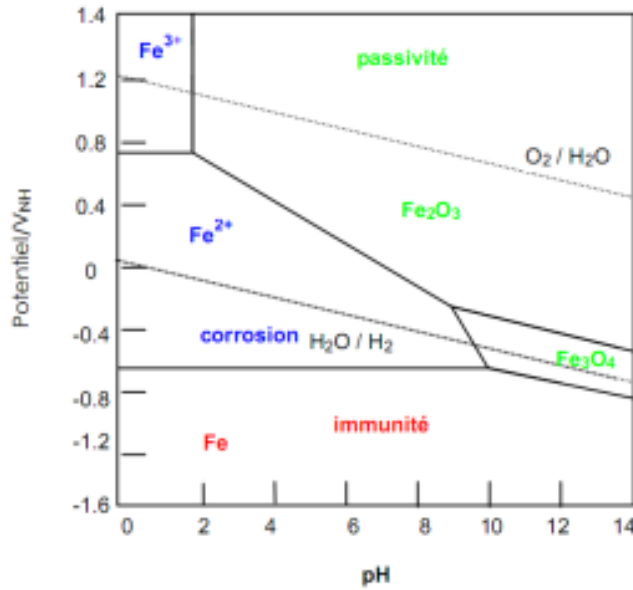
Il est probable que dans les milieux neutres et aérés, la production d'un ion ( $Fe^{2+}$ ) est accompagnée de l'ion ( $OH^-$ ), ce qui permet la formation d'une couche d'oxi-hydroxydes de fer ( $FeOOH$ ), qui sont nettement responsables de la couleur caractéristique de la rouille.

Généralement et selon la réaction (4), la corrosion du fer conduit, en premier lieu à la formation de l'hydroxyde ferreux  $Fe(OH)_2$ , considéré comme le précurseur des autres composants des produits de corrosion, qui est la rouille, qui se forme sur la surface de l'acier, et se compose de plusieurs produits de corrosion, dont la nature varie selon le pH, la température, la concentration et l'aération du milieu [12-17].



L'oxydation ensuite du  $Fe(OH)_2$ , peut former du  $F_2O_3$  (oxyde ferrique hydraté) ou  $Fe_3O_4$  (magnétite), comme il peut (le  $Fe(OH)_2$ ) se convertir en lépidocrocite ( $\gamma$ - $FeOOH$ ) ou en goethite ( $\alpha$ - $FeOOH$ ) [1]. Plusieurs chercheurs se sont ainsi investis dans l'étude de la structure et la composition chimique du film passif, qui se forme sur le fer [18-20]. Bockris *et al.* [18] ont constaté que la couche d'oxyde, formée sur la surface du fer se constitue d'une seule couche de maghémite ( $\gamma$ - $Fe_2O_3$ ). Par ailleurs, Nogayama *et al.* [21] ont mis en évidence l'existence de deux couches : interne composée de magnétite ( $Fe_3O_4$ ) et externe formée de maghémite ( $\gamma$ - $Fe_2O_3$ ).

La **figure I.1** présente le tracé du diagramme de Pourbaix (potentiel-pH) du fer (exemple l'eau à 25 °C) [14, 27], par le biais duquel, on peut prévoir le comportement de l'acier dans l'eau et les différents composés des produits de corrosion formés. Les oxydes sont, l'oxyde ferrique hydraté et la magnétite. La concentration des ions ferriques et ferreux dissous est égale à  $10^{-6}$  mol/L.



**Figure I.1 :** Domaine de prédominance des produits de corrosion du fer, le diagramme d'équilibre potentiel-pH du système Fe-H<sub>2</sub>O à T = 25 °C.

Dans ce diagramme, on distingue trois domaines :

- Le domaine d'immunité ; où le fer est thermodynamiquement stable.
- Le domaine de corrosion ; où les espèces oxydées stables de fer sont sous forme ioniques et solubles (Fe<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup>).
- Le domaine de passivation ; où le fer est recouvert par différentes phases solides (sous forme d'oxydes ou hydroxydes), qui peuvent jouer le rôle d'un protecteur ou non, pour la surface.

## I-2. Lutte contre la corrosion

La lutte contre la corrosion inclue toutes les précautions à prendre en compte pour éviter la dégradation des matériaux métalliques dans le milieu corrosif. La protection la plus adéquate, c'est de choisir un matériau résistant pour allonger considérablement sa durée de vie [22]. Dans le secteur industriel, la protection contre la corrosion est considérée comme une solution parfaite, pour retarder la corrosion et éviter l'endommagement des équipements et des pièces métalliques.

Ainsi, dans le but de retarder ce phénomène destructif, les entreprises proposent plusieurs techniques, plus ou moins, complexes, dont la solution proposée doit être adoptée et strictement compatible avec les critères écologiques et sanitaires. Parmi ces techniques, il y en a plusieurs, dont :

- Protection par revêtement.
- Protection électrochimique [1].
- Conversion chimique.
- Protection par inhibiteurs [23].
- Protection cathodique par des métaux moins nobles. Dans ce cas, l'aluminium, le magnésium et le zinc, sont les anodes sacrificielles galvaniques les plus couramment utilisées.
- Protection par des matériaux ayant des potentiels d'électrodes semblables.

Le choix du type de protection contre la corrosion, dépend de quelques critères, dont : les matériaux utilisés, la durée de vie souhaitée pour la protection, le coût de l'opération et le milieu corrosif existant.

Pour ce qui est de notre travail, nous avons utilisé "**la protection par inhibiteurs**", pour étudier le comportement d'un acier doux vis-à-vis de la corrosion dans les milieux aqueux NaCl et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, respectivement.

### **I-2.1. Protection par inhibiteurs de corrosion**

#### **• Historique**

Comme pour tous les phénomènes qui remontent au passé lointain, il est extrêmement difficile de préciser la date "temporelle" exacte de la mise en évidence du phénomène d'inhibition de la corrosion, considérée comme un processus à part.

Ainsi dans l'histoire, on lit que les romains (de 27 avant J.C à 1453 après J.C) furent les premiers ayant fait la lumière sur ce phénomène, et ce via l'écrivain et naturaliste romain du premier siècle Pline l'Ancien (en latin Gaius Plinius Caecilius Secundus / 23-79 après J.C), qui a rapporté dans son ouvrage écrit à environ 77 après J.C, d'une monumentale encyclopédique intitulée "Historia naturalis", des méthodes de protection pour retarder le processus de corrosion du fer et du bronze par des extraits naturels, en l'occurrence la poix, le gypse et la céruse pour le fer, et l'huile et le bitume pour le bronze.

En fait, l'étude de la corrosion a sérieusement débuté aux environs du 17<sup>ème</sup> siècle, malgré que sa mise en œuvre "scientifiquement" comme un moyen de lutte contre la corrosion, n'a été réalisée pour la première fois, qu'au cours du 19<sup>ème</sup> siècle. Ainsi, il y a déjà plusieurs décennies, qu'il a été observé que le dépôt de calcaire formé sur les surfaces intérieures des conduites des eaux naturelles protégeait ces conduites, en réagissant avec la matière, qui les constitue. Là, il

fallait ajuster les concentrations (minimales) des solutions transportées pour avoir la protection prévue.

Il fut déjà par le passé (en 1945), que les recherches dans ce domaine étaient rares, et on ne comptait que quelques dizaines d'articles publiés (moins d'une trentaine), qui traitaient l'inhibition de la corrosion. Toutefois, les années cinquante ont vu le premier élan spécifique en matière de développement technologique dans ce domaine par l'utilisation d'inhibiteurs destinés aux applications électrochimiques [24], tout en poursuivant cette tendance croissante pendant les années 1970, où l'on dénombrait plus de 647 articles publiés, traitant l'inhibition, dans le domaine des sciences des matériaux [25]. Du même coup, en 2012, ce nombre s'était vu augmenter à 17000 articles.

Parallèlement, une augmentation impressionnante de demande sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion a été enregistrée au cours des dernières années, au point que des études plus récentes ont estimé que la demande américaine sur les inhibiteurs de corrosion augmentera de 4,1% chaque an, pour valoir 2,5 milliards USD, en 2017. Et en 2012, la demande du marché sur les inhibiteurs s'était vu répartie sur 26,6% pour le raffinage de pétrole, 16,9% pour les services publics, 16,7% pour le gaz et la production de pétrole, 15,3% pour les produits chimiques, 9,5% pour des métaux, 7,1% pour des pâtes et papiers et 8,0% pour d'autres produits [26].

### **I-2.2. Inhibiteurs de corrosion**

Le phénomène de corrosion est à l'origine de nombreuses pertes dans le domaine industriel. En matière de protection, l'inhibiteur de corrosion est un moyen récent et efficace pour réduire ces pertes. L'originalité, c'est que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même, mais par l'intermédiaire du milieu corrosif, ce qui rend ce mode de protection très utile à l'échelle industrielle, surtout que son coût est faible et aussi, il est simple à pratiquer [27-28].

De sa part, la National Association of Corrosion Engineer (NACE) définit un inhibiteur comme une substance, qui retarde ou stoppe la corrosion, lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration [2].

L'inhibiteur de corrosion ajouté au milieu corrosif, en mode d'utilisation, doit présenter plusieurs propriétés, parmi elles :

- Abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier.
- Etre stable en présence d'autres constituants.
- Etre efficace, lorsqu'il est ajouté en faible quantité [29].
- Etre stable dans les conditions d'utilisation.
- Etre inoffensif pour l'homme et l'environnement.
- Etre de coût raisonnable (peu onéreux).

### **I-2.3. Classement des inhibiteurs**

Les inhibiteurs de corrosion, que ce soient chimiques, synthétiques ou naturels peuvent être classés, selon les caractéristiques suivantes :

- La nature chimique des produits, étant organique ou inorganique.
- Les mécanismes d'action électrochimiques (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes).
- Les mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption et/ou formation d'un film) [30-32].

#### **I-2.3.1. Composition chimique de l'inhibiteur**

Selon la nature des molécules de l'inhibiteur, on peut distinguer deux types d'inhibiteurs : inhibiteurs organiques et inorganiques (minéraux).

Dans le cas général, les chercheurs penchent vers l'utilisation des inhibiteurs organiques plus qu'inorganiques, pour des raisons d'écotoxicité.

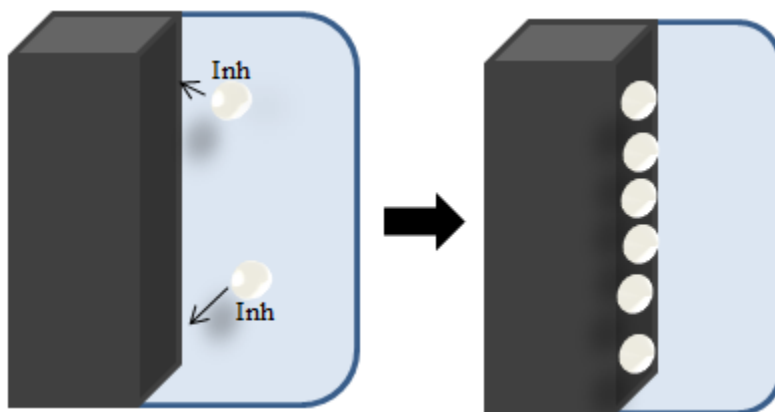
##### **• Inhibiteurs organiques**

Les inhibiteurs organiques représentent un très large groupe d'inhibiteurs de corrosion. Leur efficacité est liée à leurs structures, leurs concentrations et les propriétés chimiques du film protecteur, formé sur la surface du métal. Ces inhibiteurs sont généralement issus de sous-produits d'industrie pétrolière [33]. Ils possèdent au moins un centre actif capable d'échanger des électrons avec le métal, tels que l'oxygène, l'azote, le phosphate et le soufre. Ainsi, les inhibiteurs organiques développent un film protecteur, qui a un caractère hydrophobe, où le film se compose principalement de molécules adsorbées sur la surface métallique [28]. L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits, c'est peut-être, l'élévation de la température, puisque les molécules organiques sont souvent instables à haute température.

D'autant, l'efficacité inhibitrice d'un inhibiteur organique dépend de quelques caractéristiques, telles que :

- La structure chimique, comme la taille des molécules organiques.
- La capacité d'une couche à devenir compacte.
- La nature et la charge de la surface métallique en mode d'adsorption.
- Le type et le nombre d'atomes de liaison.
- La composition de la solution électrolytique, qui doit être soluble et adéquate avec l'environnement [34].

En vue de bien élucider le mécanisme d'adsorption des inhibiteurs organiques et la formation du film protecteur sur la surface du métal, on dresse la **figure I.2**.



**Figure I.2** : Le mécanisme d'action d'un inhibiteur organique agissant par adsorption des molécules inhibitrices sur la surface du métal.

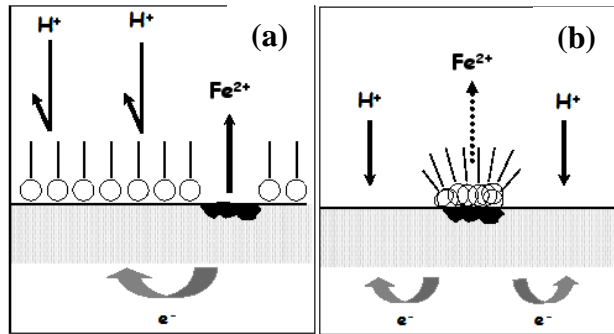
#### • Inhibiteurs inorganiques (minéraux)

Les inhibiteurs minéraux sont souvent utilisés dans les milieux proches de la neutralité, voire en milieu alcalin et rarement dans un milieu acide. Les molécules minérales se dissocient en solution, et les anions et les cations assurent, en fait, l'inhibition. Il existe beaucoup d'inhibiteurs inorganiques, dont : les chromates, les molybdates, les silicates, les phosphates... etc ; où presque la majorité d'eux (les composants inorganiques) est maintenant déconseillée à l'utilisation, puisqu'ils présentent un côté néfaste pour l'environnement.

#### I-2.3.2. Mécanismes d'action électrochimique

La classification selon le mécanisme d'action électrochimique de l'inhibiteur, fait état de trois types : les inhibiteurs anodiques, cathodiques et mixtes.

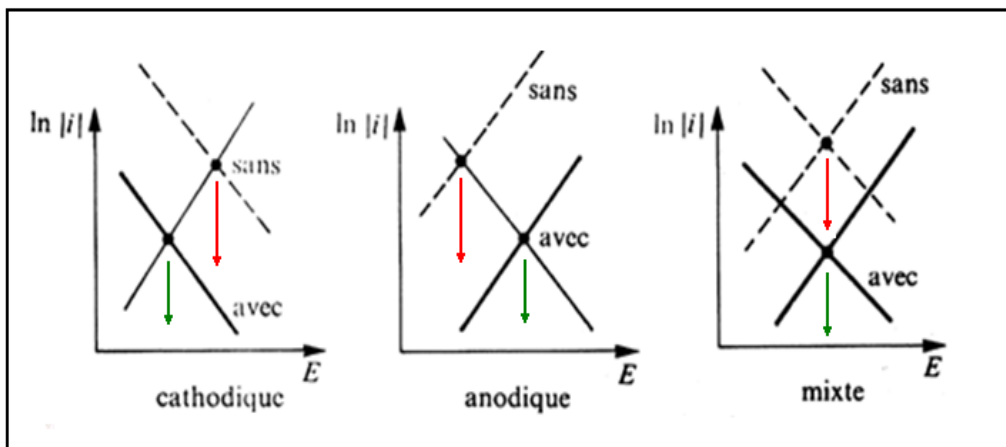
L'inhibiteur de corrosion forme une barrière physique sur la surface du métal, qui peut modifier les réactions électrochimiques se déroulant à l'interface, en bloquant, soit les sites anodiques (dissolution du métal), les sites cathodiques (réduction de l'oxygène pour le milieu neutre et aéré, ou l'évolution des protons  $H^+$  pour le milieu acide ou désaéré) (voir la **figure I.3**), ou bien les deux à la fois (inhibiteurs mixtes).



a- Blocage des sites cathodiques    b- Blocage des sites anodiques

**Figure I.3 :** Formation des couches barrières a) cathodique et b) anodique interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide [35].

De même, les courbes de polarisation potentiodynamiques sont utilisées pour évaluer l'effet fourni par l'inhibiteur de corrosion, soit au niveau du courant de corrosion ou bien du potentiel de corrosion. La **figure I.4** montre les diagrammes d'Evans indiquant le changement de la position du potentiel de corrosion et la diminution des branches de courant de corrosion en présence d'un inhibiteur.



**Figure I.4 :** Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion, dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion [1].

- **Inhibiteurs cathodiques**

Les inhibiteurs cathodiques bloquent les sites actifs cathodiques, en diminuant la vitesse de corrosion partielle de la branche cathodique, et en déplaçant le potentiel de corrosion vers le domaine plus électro-négatif. Dans ce cas là, ce sont généralement des cations qui peuvent migrer vers la surface cathodique, où ils précipitent sous forme de sels basiques ou d'hydroxides, en formant un film adhérent et compact à la surface du métal. En plus, les inhibiteurs cathodiques ne stoppent jamais d'une façon complète le processus de corrosion, mais en revanche, ils ne permettent pas des risques d'initiation de corrosion localisée [36].

- **Inhibiteurs anodiques (passivants)**

Les inhibiteurs anodiques sont nombreux, et ce sont des substances minérales comme les chromes, les silicates, etc. Leur mode d'action permet de diminuer la densité de courant partielle anodique et déplace le potentiel de corrosion vers le sens anodique [37]. Ce type d'inhibiteurs doit être utilisé avec précaution, car il favorise la corrosion localisée, et plus particulièrement la corrosion par piqûres, qui est entièrement sévère et dangereuse, et permet aux anions de pénétrer à l'intérieur de la surface [38]. La corrosion localisée devient favorisée, si le film protecteur est altéré par une fissure ou par une dissolution du métal, ou bien par la quantité d'inhibiteur insuffisante pour restaurer le film passif.

- **Inhibiteurs mixtes**

Dans le cas, où les inhibiteurs de corrosion permettent la formation de film protecteur sur la surface du métal, ceci se fait principalement dans les milieux neutres et alcalins. Si le film se dépose préférentiellement sur les sites anodiques, le potentiel de corrosion se déplace vers le sens électro-positif. Par contre, si le film se dépose sur les sites cathodiques, le potentiel de corrosion bouge vers le domaine plus électro-négatif.

Dans le cas, où le film passif se forme sur les deux surfaces, anodique et cathodique à la fois, le potentiel de corrosion se déplace vers le domaine le plus dominant [1].

### **I-2.3.3. Mécanismes d'interface et principe d'action**

Dans ce mode de classement des inhibiteurs, on distingue deux types : les inhibiteurs d'adsorption, appelés d'interface et les inhibiteurs d'adsorption d'interphase. Les deux se distinguent plutôt par leur mode de fixation sur la surface du métal. Les inhibiteurs d'interface sont particulièrement observés en milieux acides, en formant un mono-film sur la surface par

l'adsorption des molécules inhibitrices. Les inhibiteurs dits d'interphase se manifestent en milieux neutres ou alcalins, et permettent la formation d'un film tridimensionnel [39-40]. Ce dernier (le film) est formé par association de produits de corrosion, issus de la dissolution du substrat et les molécules de l'inhibiteur.

L'adsorption est un phénomène solide-fluide, se faisant principalement entre l'espèce adsorbée et la surface du substrat, via des liaisons de deux types, électrostatiques (liaisons faibles), où l'on assiste au processus de physisorption, ou covalentes (liaisons fortes), où l'on assiste au processus de chimisorption.

- **La physisorption, ou l'adsorption physique** : ce phénomène est dû à des interactions de type Van Der Waals (électrostatiques), entre les molécules inhibitrices et la surface métallique. Ce type de liaisons est faible et ne modifie pas la nature des molécules inhibitrices. Le processus dépend de la charge de la surface et de celle de l'inhibiteur [41].
- **La chimisorption, ou l'adsorption chimique** : ce type d'adsorption conduit à la formation d'un film stable, dû à l'existence de liaisons fortes de type covalent, donc, d'une énergie plus forte que celle électrostatique. Et par conséquent, il (le mécanisme de chimisorption) conduit à une efficacité inhibitrice plus importante. En plus, c'est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal, lent, dépendant de la température et se caractérise par une grande énergie d'activation.

#### I-2.4. Pouvoir protecteur des inhibiteurs de corrosion

Quel que soit le type de mécanisme d'action de l'inhibiteur utilisé dans n'importe quelle étude, le pouvoir protecteur de l'inhibiteur caractérise le ralentissement de la corrosion, via la diminution du courant de corrosion (vitesse de corrosion) ( $I_{\text{corr}}$ ). L'équation la plus couramment utilisée, pour exprimer l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion est la suivante [42-43] :

$$E_i (\%) = (I_{\text{corr}} - I_{\text{corr}}^{\text{inh}} / I_{\text{corr}}) \times 100 \quad \text{Eq <1>}$$

Avec :  $E_i$  : L'efficacité inhibitrice.

$I_{\text{corr}}$  : La densité de courant de corrosion d'un substrat nu (en absence d'inhibiteur).

$I_{\text{corr}}^{\text{inh}}$  : La densité de courant de corrosion en présence d'inhibiteur.

Et ; 
$$E_i(\%) = (R_{\text{ct}}^{\text{inh}} - R_{\text{ct}} / R_{\text{ct}}^{\text{inh}}) \times 100 \quad \text{Eq <2>}$$

Avec :  $R_{\text{ct}}$  : La résistance de transfert de charge d'un substrat nu (en absence d'inhibiteur).

$R_{ct}^{inh}$  : La résistance de transfert de charge en présence d'inhibiteur.

### **I-2.5. Utilisation des inhibiteurs à l'échelle industrielle**

Un inhibiteur peut présenter le meilleur moyen pour protéger les outils métalliques. Son utilisation est envisagée dans la plupart des cas de corrosion. De plus, ils ont plusieurs domaines d'application, dont :

- Les circuits de refroidissement et les traitements des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels...).
- L'industrie de pétrole (raffinage, forage, stockage et transport...).
- La protection temporaire des métaux pendant une période courte, où la pièce ou l'installation est strictement sensible au phénomène de corrosion.
- La protection permanente, où l'inhibiteur protège les métaux dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion.
- L'utilisation des inhibiteurs comme des additifs au revêtement de surface, telle que la peinture, pour assurer une protection supplémentaire au métal.

## Références

- [1]. D. Landolt, Corrosion et chimie de surface des métaux -Traité des matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1993) 165-493.
- [2]. NACE Glossary of corrosion terms, Materials protection, Vol. 4 N°1 (1965) 79-85.
- [3]. F. Atmani, D. Lahem, M. Poelman, C. Buess-Herman, M.-G. Olivier, J. Corros. Eng. Sci. Techn., 48 (2013) 9-18.
- [4]. Y. Tsutsumi, A. Nishikata, T. Tsuru, Corros. Sci., 49 (2007) 1394-1407.
- [5]. M. Şahin, G. Gece, F. Karcı, S. Bilgiç, J. Appl. Electrochem., 38 (2008) 809-815
- [6]. G. P. Singh, A. P. Moon, S. Sengupta, G. Dea, S. Sangal, K. Mondal, J. Mater. Eng. Perform., 24 (2015) 1961-1974.
- [7]. B. Baroux, P. Maraus, J. Oudar et M. Dekker, In corrosion mechanisms in theory and practice, Inc, New York, chapter 9 (1995) p265-309.
- [8]. L. F. Lin, C. Y. Chao, D. D. Macdonald, J. Electrochem. Soc., 128 (1981) 1187-1194.
- [9]. D. D. Macdonald, S. R. Biaggio, H. Song, J. Electrochem. Soc., 139 (1992) 170-177.
- [10]. I. Olefjord, L. Wegrelius, Corr. Sci., 31 (1990) 89-98.
- [11]. E. De. Vito, Ph. Marcus, Surf. Interface Anal., 91 (1992) 43-48.
- [12]. A. L. Mackay. Reactivity of Solids (Eds. J. H. De Boer et al.), Elsevier, Amsterdam, (1961) p571.
- [13]. T. Misawa, K. Hashimoto, S. Shimodaira., Corros. Sci., 14 (1974) 131-149.
- [14]. S. Turgoose, "The nature of surviving iron objects", in Conservation of iron, R.W. Clarke, S.M. Blackshaw, eds., National Maritime Museum, Greenwich/Londres (Maritime monographs and reports) N° 53 (1982).
- [15]. C. Rémazeilles, P. Refait., Polyhedron., 28 (2009) 749-756.
- [16]. M. M. Ghosh, A. M. Asce, J. T. O'Connor, M. Asce et R. S. Engelbrecht., Precipitation of iron in aerated ground water, J. Sanit. Eng. Div., Proc. Am. Soc. Civ. Eng., 90 (1966) 199-213.
- [17]. M. Pourbaix, Atlas d'équilibres électrochimiques, Gauthier-Villars, Paris (1963).
- [18]. J. O. M. Bockris, M.A. Genshaw, V. Brusic, H. Wroblowa, Electrochim. Acta., 16 (1971) 1859-1894.

- [19]. A. J. Davenport, M. Somson, J. Electrochem. Soc., 142 (1995) 725-732.
- [20]. W. S. Li, J. L. Luo, Int. J. Electrochem. Sci., 2 (2007) 627-665.
- [21]. M. Nagayama, M. Cohen, J. Electrochem. Soc., 109 (1962) 781-790.
- [22]. S. Audisio, H. Mazille, C. Sinicki, Corrosion des métaux et alliages: corrosion et génie industriel (document de stage, formation continue), Centre d'actualisation scientifique et technique INSA-Lyon, 1984.
- [23]. C. G. Dariva, A. F. Galio, Corrosion inhibitors, principes, mechanisms and applications, (2014) p365-379.
- [24]. M. Pourbaix. "Applications of electrochemistry in corrosion science and in practice" Corros. Sci., 14 (1974) 25-82.
- [25]. E. H. Norman. Scope and importance of inhibitor technology. In: Ed. By C. C. Nathan, Houston, NACE Corrosion Inhibitors. USA: National Association of Corrosion Engineers, (1973) p28-41.
- [26]. P. Finishing, "pfonline," Finishing Industry, 03 06 2013. [Online]. Available: <http://www.pfonline.com/news/us-demand-for-corrosion-inhibitors-to-reach-25-billion-in-2017>.
- [27]. M. S. Al-Otaibi, A. M. Al-Mayouf, M. Khan, A. A. Mousa, S. A. Al-Mazroa e H. Z. Alkathlan, Arab. J. Chem., 62 (2012) 1-7.
- [28]. V. Gentil, Corrosão, 4<sup>a</sup> éd., Rio de Janeiro: LTC, (2003) p341 .
- [29]. P. Bommersbash, Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques caractérisation par techniques électrochimiques, INSA Lyon, Décembre (2005) p15-24.
- [30]. F. Mansfeld, M. W. Kendy, W. J. Lorenz, J. electrochem. Soc., 132 (1985) 290-296.
- [31]. A. D. Mercer, Section 17, corrosion, Vol 2, corrosion control, 3rd Ed., By L.L.Shreir, butter Worth (1994).
- [32]. J. M. Godinez ALvarez, J. L. Mora RA.Mendoza, E. Rodriguez, Institut mexicain du pétrole, NACE international, corrosion paper n° 04412, Houston, TX , (2004).

- [33]. G. Beranger, H. Mazille « corrosion et anticorrosion (pratique industrielle). Mécanique et ingénierie des matériaux » LAVOISIER, Paris, Hermès Science Publications (2002) 245-266.
- [34]. B. SANYAL, Prog. Org. Coat., 9 (1981) 165-236.
- [35]. E. Schaschl « Methode for evolution and testing of corrosion inhibitors » in Ed. By C.C Nathan, Houston, NACE Corrosion Inhibitors, USA, National Association of Corrosion Engineers, (1973) 28-41.
- [36]. AFGC / CEFRA COR (Centre Français de l'Anticorrosion) « Réhabilitation du béton armé dégradé par la corrosion » rapport CEFRA COR Novembre (2003).
- [37]. C. Fiaud, Inhibiteurs de corrosion, Corrosion-Vieillessement, COR1005, (1990) p14.
- [38]. J. Bernard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot « Métallurgie générale » 2ème édition Masson, Paris, (1984) 409-412.
- [39]. F. H. Karman, I. Felhosi, E. Kalman, I. Cserny, L. Kover. Electrochim. Acta., 43 (1998) 69-75.
- [40]. P. Lorbeer, W.J. Lorenz. Electrochim. Acta., 25 (1980) 375-381.
- [41]. L. I. Antropov, 1st international congress on mettalic corrosion, Butterworths, London, (1962) 147.
- [42]. F. Touhami, A. Aouniti, Y. Abed, B. Hammouti, S. Kertit, A. Ramdani, K. Elkacemi, Corros. Sci., 42 (2000) 929-940.
- [43]. M. S. Al-Otaibi, A. M. Al-Mayouf, M. Khan, A. A. Mousa, S. A. Al-Mazroa, H. Z. Alkhathlan, Arab. J. Chem., 7 (2014) 340-346.

**Chapitre II : Généralités sur les terres rares et l'inhibition par le cérium**

<b>II-1.</b> Introduction sur les terres rares	<b>23</b>
<b>II-2.</b> Approche générale sur le cérium et les terres rares	<b>25</b>
Références	<b>29</b>

## **Chapitre II : Généralités sur les terres rares et l'inhibition par le cérium**

---

Depuis les années 1980, les terres rares et notamment les sels de cérium furent classés comme les composés les plus prometteurs pour remplacer les sels à base de chromate ( $\text{Cr}^{6+}$ ) dans le but de protéger les matériaux contre la corrosion [1], car ces derniers sont connus pour être cancérogènes et toxiques pour l'homme et l'environnement ; pour ces raisons, ils ont été interdits déjà en Europe depuis l'année 2007 et le seront bientôt dans le monde entier [2-3]. A cet égard, les inhibiteurs à base de terres rares et plus particulièrement le cérium sont considérés comme une solution alternative à utiliser pour les différents métaux et alliages [4-7]. Le présent chapitre présente des généralités sur l'inhibition de la corrosion par les différents sels de terres rares, avec une mise au point bibliographique sur l'inhibition par le cérium.

---

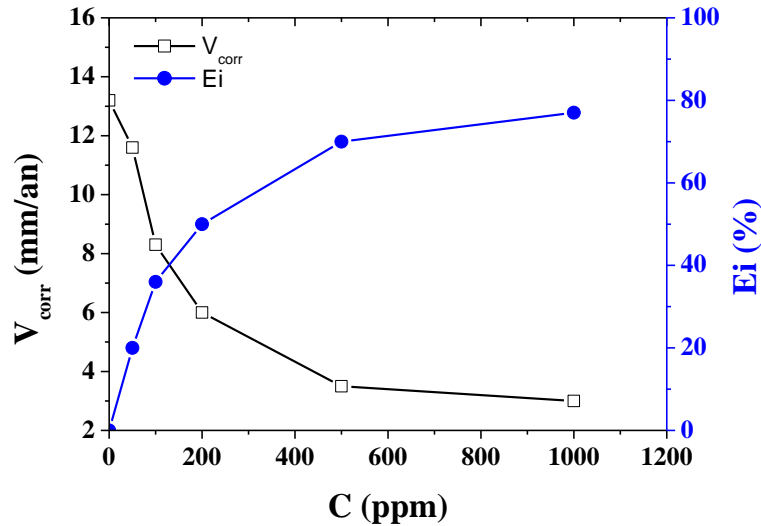
## II-1. Introduction sur les terres rares

Les terres rares, c'est l'ensemble qui regroupe 17 métaux, et inclue les sels de la famille des 15 éléments des lanthanides (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Er ...), dont le numéro atomique varie de 57 à 71, en sus des sels de Scandium (Sc) et Yttrium (Y). Ces matériaux, contrairement à leur dénomination, ils sont assez abondants dans la croûte terrestre, leur concentration globale dans l'écorce terrestre est de l'ordre de 0,016%, c.-à-d., ils sont plus répandus que certains métaux usuels, tels que le zinc, le cuivre, le plomb et également l'argent, mais leurs proportions restent variables dans la nature. Dans le but d'extraire les éléments des terres rares, il est nécessaire de recourir à plusieurs processus : de concentration minérale, d'attaque aux acides, de chloration, d'extraction par solvant, de précipitation sélective et de dissolution. Une pureté de plus de 99% est exigée pour la production des divers produits. Malgré tout ça, l'extraction et le traitement des terres rares demeurent polluants et produisent des déchets toxiques et cela implique des problèmes écologiques.

Les terres rares ont un aspect métallique ; de même, ils sont assez tendres, malléables et ductiles. Ces matériaux inorganiques aux propriétés exceptionnelles, sont utilisés dans la fabrication de produits de haute technologie. Ils contribuent également au développement numérique et aux nouvelles technologies vertes. Pour les besoins du marché, la production annuelle mondiale des terres rares (exprimée en oxydes), s'est élevée, en 2008, à environ 124000 tonnes, avec une augmentation annuelle d'environ 6%, venant principalement des États-Unis et de Chine [8]. D'après les dernières statistiques, en 2010, le secteur d'exploitation des terres rares a remporté un chiffre annuel d'environ 1,3 milliards de dollars, mais actuellement ce chiffre a augmenté à environ 3 milliards de dollars.

Récemment, certaines recherches se sont portées sur l'utilisation des sels de terres rares, comme inhibiteurs de corrosion, car ils forment des hydroxydes insolubles sur les métaux [1, 9-16], possédant une faible toxicité, ne touchant pas la santé humaine et considérés écoenvironnementaux [17]. Les premiers travaux, à cet égard, furent réalisés par Hinton *et al.* [9, 19], qui ont montré que l'ajout des sels de cérium dans une solution chlorurée (0,1M) conduisaient à la diminution de la réaction cathodique en déplaçant le potentiel de corrosion vers des potentiels plus électro-négatifs, alors que le potentiel de piqûration reste inchangé. Ces résultats ont été confirmés par Arenas *et al.* [20], en présence d'autres éléments de terres rares, tels que le lanthane et l'yttrium. Hill *et al.* [21] ont également utilisé les éléments de terres rares en tant qu'inhibiteurs de corrosion dans un milieu neutre chloruré de 0,6M ; ils ont montré également que les solutions contenant à la fois le cérium et le lanthane, manifestent une

diminution du taux de corrosion de l'acier doux, utilisé lors de cette étude (**fig. II.1**). Ces inhibiteurs dont les comportements sont cathodiques ont des performances, qui décroissent avec l'augmentation de la température.



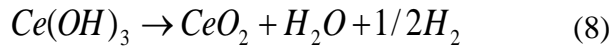
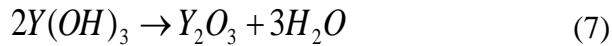
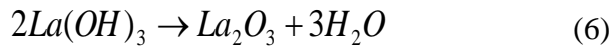
**Figure II.1 :** Taux de corrosion et efficacité inhibitrice de l'acier en fonction de la concentration en (cérium et lanthane) dans une solution NaCl de 0,6M [21].

Egalement, les ions de terres rares s'utilisent dans le but de développer des revêtements protecteurs anticorrosion sur différents métaux et en particulier les revêtements de cérium, créés en mode d'électrodéposition [22-27].

Quant au mécanisme d'inhibition des terres rares, il est bien connu que ces composants agissent par précipitation d'un film protecteur sous forme d'oxyde-hydroxyde de terres rares sur la surface du métal en empêchant la réaction de réduction de l'oxygène, ce qui induit la diminution de la vitesse de corrosion. Le film a été révélé par la DRX et la spectroscopie Raman, dans certains travaux [10, 21, 28-29]. Dans le cas général, quand le métal est plongé dans un milieu corrosif en présence de sels des terres rares (cérium, lanthane, yttrium, praséodyme et néodyme), ils réagissent avec les ions hydroxydes ( $\text{OH}^-$ ), issus de la réaction cathodique pour former les hydroxydes des terres rares [16].



Les composés  $\text{Y}(\text{OH})_3$ ,  $\text{La}(\text{OH})_3$  et  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  sont peu solubles dans l'eau. Une partie de ces composés hydroxydes se transforment progressivement en oxydes, pour former une barrière physique, suite aux réactions suivantes :



Et le film final, formé sur le métal se compose d'hydroxyde et d'oxyde de terres rares.

## II-2. Approche générale sur le cérium et les terres rares

Le cérium appartient à la famille des terres rares, composée des lanthanides. Il constitue l'élément le plus abondant de ce groupe et représente à lui seul plus de 50% de la famille des lanthanides [30]. A titre de comparaison, le cérium est plus abondant que l'étain, l'argent et le plomb (l'abondance du cérium est d'environ 48 ppm [31]) (**figure II.2**). Le cérium a été découvert en 1803 par les deux chercheurs suédois, Jakob Berzelius et Wilhelm Hisinger. Il est d'une couleur gris-argentée, malléable et ductile (ses principales propriétés physiques et atomiques sont données dans le **tableau II.1**). Il ternit au contact de l'air et réagit facilement avec l'eau. Les lanthanides sont le plus souvent associés à d'autres éléments dans les minerais. En effet, la composition des matières premières est généralement très complexe, et la procédure permettant d'obtenir les différents lanthanides sous forme de produits purs est longue et délicate, ce qui a longtemps constitué un obstacle majeur au développement de leur étude et de leur utilisation industrielle. Cette procédure est composée de trois étapes successives : le traitement des minerais, l'isolement du groupe des terres rares et la séparation des éléments du groupe. Le cérium est principalement extrait de la bastnaésite et de la monazite, qui sont des minerais, dans lesquels, il est présent en pourcentage très important [32]. En effet, contrairement à leur nom, les terres rares sont des éléments relativement répandus dans la croûte terrestre, avec cependant des disparités d'un élément à l'autre. Ce sont des métaux particulièrement convoités, car ils sont indispensables dans de nombreuses applications et sont au cœur des développements technologiques de pointe (voitures hybrides, écrans plats, téléphones mobiles, ampoules à basse consommation, etc.). Jusqu'en 1948, la plupart des sources des terres rares provenaient de dépôts de sable en Inde et au Brésil. Durant les années 1950, l'Afrique du Sud est devenue le principal producteur après la découverte d'immenses veines de terres rares et de gisements de monazite. Aujourd'hui, la Chine fait un quasi-monopole

sur la production des terres rares, et détient les plus importantes ressources mondiales, et elle en est le plus gros producteur, mais également le premier consommateur [33].



**Figure II.2** : Images du cérium, un métal argenté malléable (image de gauche), et sous forme oxydée (image de droite/ le cérium est le dernier élément à droite).

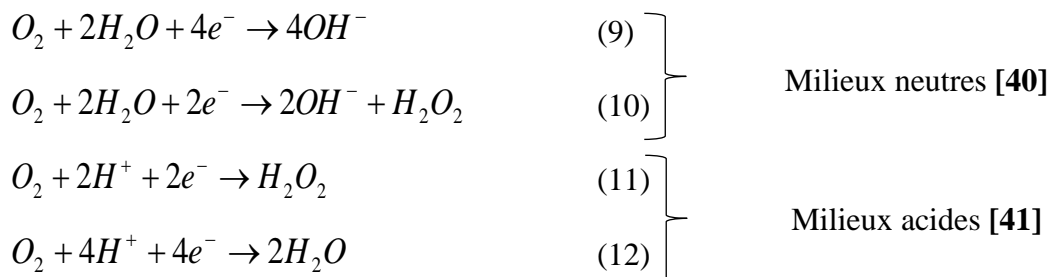
**Tableau II.1** : Principales propriétés atomiques et physiques du cérium (Ce) [34].

Propriétés	Valeurs
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	6,770 (25 °C)
Dureté	2,5
Couleur	Gris-argenté
Masse atomique	140,116 ± 0,001 u
Configuration électronique	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup>
Structure cristalline	Cubique à faces centrées
Point de fusion	799 °C
Point d'ébullition	3443 °C
Energie de fusion	5,46 kJ/mol
Energie d'évaporation	414 kJ/mol
Conductivité électrique	1,15.10 <sup>+6</sup> S/m
Conductivité thermique	11,4 W/m.K

Le cérium possède deux états de valence stables : Ce<sup>4+</sup> (cérique) et Ce<sup>3+</sup> (céreux), et grâce à cette propriété, il est utilisé dans de nombreux domaines (éclairage, revêtements, industrie automobile, industrie du verre et des céramiques, etc.). Le Ce<sup>4+</sup> « cérique » est un agent oxydant très puissant, mais lorsqu'il est associé à des ligands, comme l'oxygène, il devient stable sous la forme de CeO<sub>2</sub>, fréquemment utilisé.

Le dioxyde de cérium (oxyde de cérium ou CeO<sub>2</sub>), également appelé cérine ou oxyde cérrique, est le plus stable des oxydes, son énergie libre d'oxydation est la plus élevée parmi toutes celles des autres oxydes des terres rares (comptant 17 composants). Le CeO<sub>2</sub> est soluble dans les acides minéraux, mais il est difficilement dissous dans un milieu contenant une trace d'un agent réducteur, tel que le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Le Ce<sup>4+</sup> est obtenu par calcination à l'air ou dans un environnement contenant de l'air. Le CeO<sub>2</sub> pur est de couleur jaune pâle, en raison des transferts de charges de transitions Ce<sup>4+</sup>-O<sub>2</sub>. La couleur de l'oxyde est liée non seulement à la stœchiométrie, mais aussi à la présence d'autres lanthanides, par exemple l'existence des traces (environ 0,02%) de praséodyme (Pr), entraîne une couleur chamoise, attribuée aux transitions Ce<sup>4+</sup>-Pr<sup>3+</sup>. Des échantillons non stœchiométriques de cérium tétravalent (IV) sont, quant à eux, de couleur bleue, en raison des transitions Ce<sup>4+</sup>-Ce<sup>3+</sup>. La couleur dépend aussi, dans une certaine mesure, de la calcination du sel employé au moment de la production de l'oxyde.

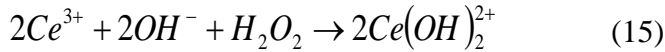
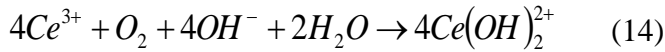
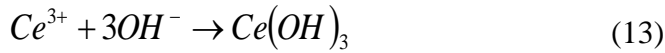
L'inhibition des métaux en milieu agressif par le cérium a été étudié dans de nombreux travaux sur différents substrats, tels que le zinc [4, 19], l'aluminium [35-36], le magnésium [37], les aciers galvanisés [38] et bien encore les aciers [39]. Les 4 réactions cathodiques possibles, qui peuvent avoir lieu en surface du substrat métallique, sont les suivantes :



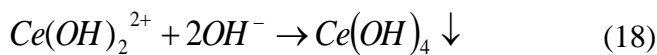
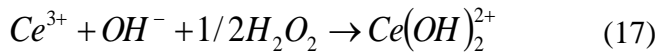
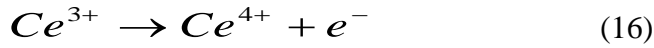
Le rôle du cérium comme inhibiteur de corrosion a été déjà prouvé par certaines études [10, 38], il est capable de bloquer les sites cathodiques en diminuant la réaction de réduction d'oxygène, en réagissant avec les ions OH<sup>-</sup>, ou bien avec le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), et cela permet à engendrer une diminution appréciable des densités de courant cathodique, ce qui implique une diminution du processus de corrosion et inversement une augmentation de la résistance à la corrosion. A. K. Mishra *et al.* [42] ont étudié le comportement à la corrosion de l'alliage d'aluminium AA2014 dans une solution de 3,5% NaCl, par l'ajout de LaCl<sub>3</sub> et CeCl<sub>3</sub> en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Les résultats EIS ont montré que la résistance de ce métal augmente d'une manière significative avec l'ajout de 1000 ppm de LaCl<sub>3</sub> et CeCl<sub>3</sub>, à la suite de la formation d'un film d'oxydes/hydroxydes du lanthane et du cérium aux sites cathodiques, ce qui contribue au perfectionnement de la résistance à la corrosion de l'alliage. D'un autre côté, J. J. de Damborenea *et al.* [43] ont signalé que le sel de cérium inhibe, très particulièrement la

corrosion localisée de l'alliage Al-Li-Cu (8090) dans le milieu chloruré de 3,5%. K. Aramaki a étudié la possibilité d'autoprotection d'un film préparé à partir d'une solution  $Ce(NO_3)_3$  en présence du  $Na_3PO_4$  sur une électrode de zinc. Ainsi, l'ajout du polymère BTESE a permis d'augmenter la capacité d'autoprotection du film [44].

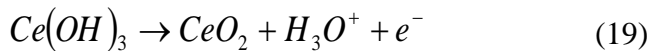
Dans le but de créer un revêtement d'oxyde de cérium ( $CeO_2$ ), la formation de l'hydroxyde de cérium dans la couche, peut changer selon les mécanismes ayant lieu. Dans le cas général, ces réactions intermédiaires (13, 14 et 15) sont favorisées [45-49], quand l'augmentation de l'alcalinité locale de la solution se produit.



Certains auteurs [47, 50-51] ont montré que le  $Ce^{4+}$  peut se produire dans le film sous forme d'hydroxyde de cérium. Lors de la réaction cathodique, il est possible l'oxydation du  $Ce^{3+}$  en  $Ce^{4+}$  dans la solution par l'oxygène dissous, ce qui confirme la présence de deux degrés d'oxydation dans le film. Cette réaction peut s'écrire de la manière suivante :



La précipitation finale du  $CeO_2$  insoluble, se produit dans les sites cathodiques via les réactions suivantes (19 et 20) :



L'ajout d'une faible concentration de  $H_2O_2$  dans la solution permet d'accélérer la création du film d'oxyde de cérium, en favorisant l'oxydation du  $Ce^{3+}$  en  $Ce^{4+}$ , pour avoir un film protecteur d'une manière rapide sur le substrat. Egalement, l'immersion pour quelques heures dans un bain de sel cérium, permet l'oxydation de la quasi-totalité du  $Ce^{3+}$  en  $Ce^{4+}$  [49].

## Références

- [1]. M. Bethencourt, F. Botana, J. Calvino, M. Marcos, M. Rodriguez-Chacon, *Corros. Sci.*, 40 (1998) 1803-1819.
- [2]. D. G. Shchukin, M. Zheludkevich, K. Yasakau, S. Lamaka, M. G. S. Ferreira, H. Möhwald, *Adv. Mater.*, 18 (2006) 1672-1678.
- [3]. M. Costa, C. B. Klein, *Crit. Rev. Toxicol.*, 36 (2006) 63-155.
- [4]. M. A. Arenas, J. de Damborenea, *Corros. Sci.*, 48 (2006) 3196-3207.
- [5]. M. Machkova, E. A. Matter, S. Kozhukharov, V. Kozhukharov, *Corros. Sci.*, 69 (2013) 396-405.
- [6]. W. Liu, F. Cao, A. Chen, L. Chang, J. Zhang, C. Cao, *Corros. Sci.*, 52 (2010) 627-638.
- [7]. E. A. Matter, S. Kozhukharov, M. Machkova, V. Kozhukharov, *Corros. Sci.*, 62 (2012) 22-33.
- [8]. A. Leveque, P. Maestro, *Terres Rares.*, J 6630 (1992) 1-16.
- [9]. B. R. W. Hinton, *J. Alloys. Compd.*, 180 (1992) 15-25.
- [10]. M. F. Montemor, A. M. Simoes, M. G. S. Ferreira, *Prog. Org. Coat.*, 44 (2002) 111-120.
- [11]. W. Liu, F. Cao, L. Chang, Z. Zhang, J. Zhang, *Corros. Sci.*, 51 (2009) 1334-1343.
- [12]. F. El-Taib Heakal, O. S. Shehata, N. S. Tantawy, *Corros. Sci.*, 56 (2012) 86-95.
- [13]. F. J. Presuel-Moreno, M. A. Jakab, J. Scully, *J. Electrochem. Soc.*, 152 (2005) B376-B387.
- [14]. C. Giacomelli, F. C. Giacomelli, J. A. A. Baptista, A. Spinelli, *Anti-Corr. Methods Mater.*, 51 (2004) 105-111.
- [15]. N. Verna, W. R. Singh, S. K. Tiwari, *Indian J. Chem. Tech.*, 2 (1994) 103-107
- [16]. D. R. Arnott, B. R. W. Hinton, N. E. Ryan, *NACE Corrosion 86*, Paper No. 197, Houston, TX, 1986.
- [17]. T. J. Haley, *J. Pharm. Sci.*, 54 (1965) 633-670.
- [18]. B. R. W. Hinton, N. Ryan, D. Arnott, P. Trathen, L. Wilson, B. Williams, *Corrosion Australasia.*, 10 (1985) 12-17.

- [19]. B. R. W. Hinton, Paper n°170, "Corrosion '89", New Orleans, NACE (1989).
- [20]. M. A. Arenas, J. J. de Damborenea, *Electrochim. Acta.*, 48 (2003) 3693-3698.
- [21]. J. A. Hill, T. Markley, M. Forsyth, P.C Howlett, B.R.W. Hinton, *J. Alloys Comp.*, 509 (2011) 1683-1690.
- [22]. L. Martínez, E. Román, J. L. de Segovia, S. Poupard, J. Creus, F. Pedraza, *Appl. Surf. Sci.*, 257 (2011) 6202-6207.
- [23]. J. A. Switzer, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 66 (1987) 1521-1524.
- [24]. J. Creus, F. Brezault, C. Rebere, M. Gadouleau, *Surf. Coat. Tech.*, 200 (2006) 4636-4645.
- [25]. Y. Hamlaoui, L. Tifouti, F. Pedraza, *Corros. Sci.*, 50 (2008) 2182-2188.
- [26]. B. Bouchaud, J. Balmain, G. Bonnet, F. Pedraza, *Appl. Surf. Sci.*, 268 (2013) 218-224.
- [27]. Y. Hamlaoui, C. Rémazeilles, M. Bordes, L. Tifouti, F. Pedraza, *Corros. Sci.*, 52 (2010) 1020-1025.
- [28]. Y. Hamlaoui, F. Pedraza, C. Remazeilles, S. Cohendoz, C. Rébéré, L. Tifouti, J. Creus, *Mater. Chem. Phys.*, 113 (2009) 650-657.
- [29]. T. Zhang, D.Y. Li, *Mater. Sci. Eng.*, A345 (2003) 179-189.
- [30]. A. M. Clark., Vol. 33, ed. P. Henderson ed., Elsevier, 1984.
- [31]. C. Cascales, P. Maestro, P. C. Porcher, R. S. Puche, *Lanthane et lanthanides : 2.État naturel*, sur l'Encyclopædia Universalis (2015).
- [32]. B.T. Kilbourn, *Cerium: A Guide to Its Role in Chemical Technology*, Molycorp Inc., New York, (1992).
- [33]. F. Hong, *J. Iron Steel Res.*, 13 (2006) 33-38.
- [34]. D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press Inc, 2009, 90<sup>e</sup> edition, p 2804.
- [35]. M. Machkova, E. A. Matter, S. Kozhukharov, V. Kozhukharov, *Corros. Sci.*, 69 (2013) 396-405.
- [36]. A. K. Mishra, R. Balasubramaniom, S. Tiwar, *Anti-Corros Methods Mater.*, 54 (2007) 37-46.
- [37]. W. Liu, F. Cao, A. Chen, L. Chang, J. Zhang, C. Cao, *Corros. Sci.*, 252 (2010) 627-638.

- [38]. M. Hosseini, H. A. Sorkhabi, H. A. Y. Ghiasvand, *J. Rare. Earth.*, 25 (2007) 537-543.
- [39]. K. F. Khaled, *Int. J. Electrochem. Sc.*, 8 (2013) 3974-3987.
- [40]. Y. Ma, Y. Li, F. Wang, *Corros. Sci.*, 51 (2009) 997-1006
- [41]. D. W. Shoesmith, *Kinetics of Aqueous Corrosion (ASM Handbook, Corrosion-volume 13)*, (2013), Fuel Waste Technology Branch, Atomic Energy of Canada Ltd.
- [42]. A. K. Mishra, R. Balasubramaniam, *Corros. Sci.*, 49 (2007) 1027-1044.
- [43]. J. J. De Damborenea, *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 4957-4965.
- [44]. K. Aramaki, *Corros. Sci.*, 44 (2002) 2621-2634.
- [45]. M. A. Arenas, A. Conde, J. J. de Damborenea, *Corros. Sci.*, 44 (2002) 511-520.
- [46]. K. Aramaki, *Corros. Sci.*, 44 (2002) 871-886.
- [47]. C. Wang, F. Jiang, F. Wang, *Corros. Sci.*, 46 (2004) 75-89.
- [48]. A. J. Aldykiewicz, H. S. Isaacs, A. J. Davenport, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) 3342-3350.
- [49]. A. Aldykiewicz, A. Davenport, H. Isaacs, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 147-154.
- [50]. A. Davenport, H. Isaacs, M. Kendig, *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989) 1837-1838.
- [51]. A. Davenport, H. Isaacs, M. Kendig, *Corros. Sci.*, 32 (1991) 653-663.

**Chapitre III : Partie expérimentale**

<b>III.A. Matériels et méthodes expérimentales</b>	<b>33</b>
<b>III.A-1. Matériau utilisé</b>	<b>33</b>
<b>III.A-2. Préparation des échantillons</b>	<b>34</b>
<b>III.A-3. Milieu réactionnel</b>	<b>35</b>
<b>III.A-4. Techniques et caractérisations expérimentales</b>	<b>35</b>
<b>III.A-5. Précautions à prendre</b>	<b>36</b>
<b>III.B. Techniques expérimentales de caractérisation</b>	<b>36</b>
<b>III.B-1. Techniques électrochimiques</b>	<b>37</b>
<b>III.B-1-a. Techniques stationnaires</b>	<b>37</b>
<b>1- Suivi de potentiel en circuit ouvert (Chronopotentiométrie ou OCP)</b>	<b>37</b>
<b>2- Courbes de polarisation (méthode de Tafel)</b>	<b>38</b>
<b>3- Méthode de la résistance de polarisation (Stern et Geary)</b>	<b>38</b>
<b>4- Méthodes indicatrices à potentiel contrôlé</b>	<b>42</b>
<b>5-a. Vitesse de balayage</b>	<b>42</b>
<b>6-b. Vitesse d'agitation de la solution</b>	<b>43</b>
<b>5- Voltamétrie cyclique</b>	<b>44</b>
<b>III.B-1-b. Techniques non stationnaires (transitoires)</b>	<b>45</b>
<b>Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)</b>	<b>45</b>
<b>III.B-2. Techniques de caractérisation de la surface</b>	<b>49</b>
<b>III.B-2-a. Caractérisation physico-chimique par spectroscopie</b>	<b>49</b>
<b>1- La diffraction des rayons X (DRX )</b>	<b>49</b>
<b>2- La spectrophotométrie de Raman</b>	<b>50</b>
<b>III.B-2-b. Analyse microscopique</b>	<b>51</b>
<b>1- Le microscope optique</b>	<b>51</b>
<b>2- La microscopie électronique à balayage (MEB)</b>	<b>51</b>
<b>Références</b>	<b>52</b>

## Chapitre III : Partie expérimentale

Ce chapitre a pour but, en premier lieu, de présenter le matériau utilisé lors de notre étude, la procédure de préparation des échantillons, les solutions électrolytiques, le dispositif expérimental et aussi de décrire les différentes techniques électrochimiques (suivi de potentiel en circuit ouvert, méthode des droites de Tafel, voltamétrie cyclique, spectroscopie d'impédance électrochimique ..... ) et analytiques (microscope optique, MEB/EDS, DRX et Raman) utilisées.

### III.A. Matériels et méthodes expérimentales

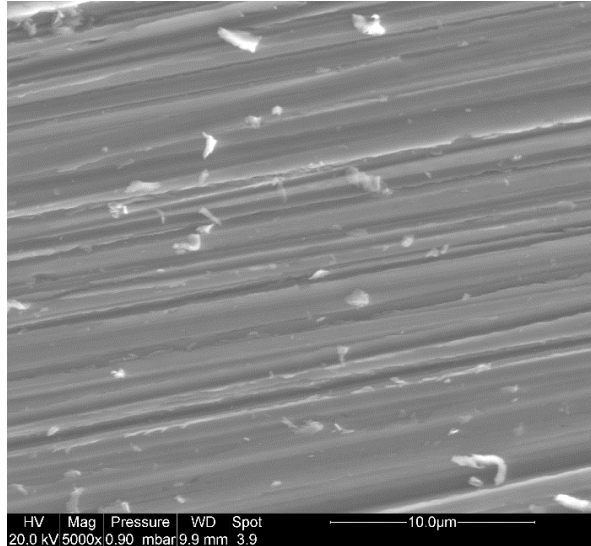
#### III.A-1. Matériau utilisé

Dans nos essais expérimentaux, il a été utilisé l'acier doux ASTM A915, procuré au niveau de la plateforme pétrochimique de SKIKDA, Algérie. La baguette d'acier a été découpée en plusieurs petites pièces cylindriques, de dimensions quasiment égales (de 1 à 2cm de hauteur). Leur observation au microscope électronique à balayage (MEB) a montré qu'elles sont de structure homogène (voir **figure III.1**), mais nécessitent un prétraitement avant leur utilisation.

Le **tableau III.1** donne la composition chimique de l'acier ASTM A915, dont les résultats ont été obtenus par analyse au niveau de l'unité de recherche en matériaux avancés (UMRA) (université de Annaba, Algérie).

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

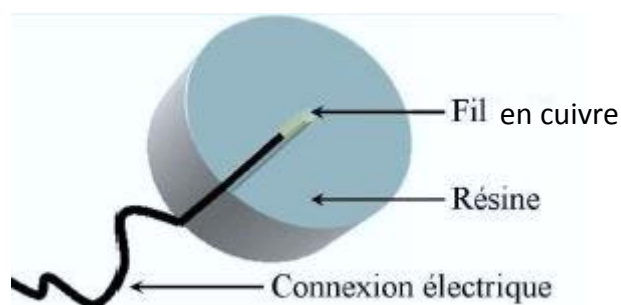
<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>Mn</b>	<b>S</b>	<b>Cr</b>	<b>P</b>	<b>Al</b>	<b>V</b>	<b>Sn</b>	<b>Mo</b>
0,33	0,24	0,65	0,024	1,06	0,017	0,007	0,022	0,001	0,015
<b>W</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Co</b>	<b>Ti</b>	<b>Nb</b>	<b>B</b>	<b>Ta</b>	<b>Fe</b>	
0,256	0,003	0,088	0,001	0,001	0,003	0,002	0,014	reste	



**Figure III.1 :** Morphologie microscopique (MEB) de l'acier ASTM A915 nu, obtenu après polissage.

### III.A-2. Préparation des échantillons

Chacune des petites pièces (échantillons) précédentes est reliée ensuite solidairement à un bout d'un fil conducteur, introduit soigneusement dans une petite rainure pratiquée sur l'une des faces (bases), et ce afin d'assurer la connexion électrique pendant nos essais de laboratoire. Puis soumise à un enrobage global à la résine époxy, qui sert à empêcher toute infiltration probable d'électrolyte. L'enrobage délimite une petite section plane, gardée nue sur la face arrière (postérieure), égale à  $0,95 \text{ cm}^2$ , qui sert exclusivement de surface de travail dans toute notre étude expérimentale (**figure III.2**). Ainsi pour obtenir une surface parfaite, nous avons fait un polissage avec des papiers abrasifs, d'une granulométrie allant de 320 à 4000 grades ; puis pour éliminer les impuretés et notamment les grains SiC, liés au polissage, nous avons rincé les échantillons soigneusement avec de l'eau distillée. Ensuite ils sont dégraissés avec de l'éthanol et rincés, une autre fois avec de l'eau distillée pour leur enlever les traces de l'éthanol. Et enfin ils sont séchés à l'air comprimé. Notons ici que l'état de surface a un grand rôle pour obtenir une bonne reproductibilité des résultats.



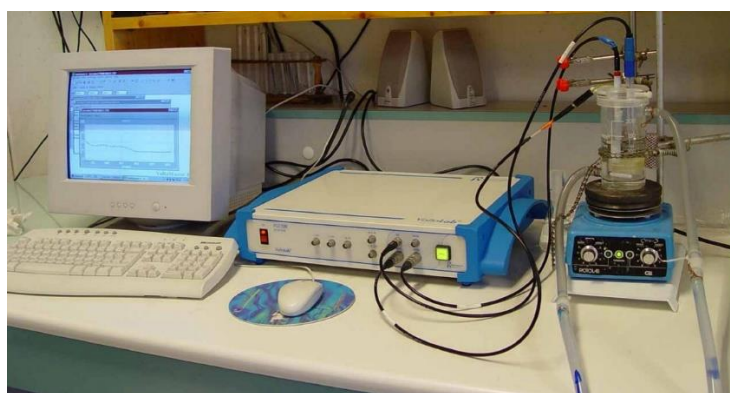
**Figure III.2 :** Electrode en acier ASTM A915, enrobée par la résine époxy et portant une connexion électrique (face de devant).

### III.A-3. Milieu réactionnel

Tous les produits chimiques utilisés dans notre étude sont des produits de pureté analytique supérieure à 99%. Les milieux corrosifs choisis pour l'étude sont 0,1M NaCl (pH = 6,5) et 0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH = 6,7), respectivement. Ils sont dissous dans l'eau distillée (pH = 5,8) pour préparer une solution ionique. Les inhibiteurs choisis sont, le nitrate de cérium (Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O) avec (M = 434,22 g/mol) et le polyéthylène glycol (PEG) (M = 1500 g/mol). La cellule utilisée lors des études électrochimiques est un bécher de 250 cm<sup>3</sup>, aéré, à la température ambiante et sous une agitation modérée. Pour assurer la bonne reproductibilité des résultats, chaque essai est répété entre 2 et 3 fois.

### III.A-4. Techniques et caractérisations expérimentales

Au laboratoire, nos mesures électrochimiques sont réalisés à l'aide d'un montage classique, à trois électrodes (**figure III.3**), composé de :



**Figure III.3 :** Vue générale du montage électrochimique à trois électrodes, mis en jeu.

- une électrode de référence au calomel saturée en KCl (ECS).

- une contre électrode d'un fil de platine.
- une électrode de travail (notre matériau ASTM A915).

Ces trois électrodes sont immergées dans une cellule électrochimique, contenant l'électrolyte du milieu d'étude. Le potentiostat/galvanostat utilisé est PGZ 301 (modèle voltalab 40).

### **III.A-5. Précautions à prendre**

En vue d'obtenir une bonne reproductibilité des résultats, certaines précautions doivent être prises en considération, afin de réaliser les essais électrochimiques dans les meilleures conditions.

- La surface exposée (partie active) aux milieux corrosifs pendant tous les essais électrochimiques, doit être précisément constante, afin de nous permettre d'assurer la bonne reproductibilité des résultats.
- Les concentrations ajoutées dans la solution électrolytique (soit des inhibiteurs ou des espèces corrosives) doivent être bien déterminées et mesurées.
- Assurer la stabilité de la température de la solution au cours des essais électrochimiques, en particulier pour les essais effectués en variant la température comme paramètre.
- Utiliser une cellule électrochimique d'une grande capacité, afin de mieux diluer les réactifs ajoutés à la solution.
- L'électrode de référence est placée près de celle de travail, pour minimiser au maximum l'influence de la chute ohmique.
- Répéter chaque essai au moins 2 à 3 fois, afin d'assurer la bonne reproductibilité des résultats.

### **III.B. Techniques expérimentales de caractérisation**

L'étude du comportement à la corrosion du substrat et l'évaluation du pouvoir protecteur des inhibiteurs sont réalisées par les techniques électrochimiques et non électrochimiques (analytiques).

Les techniques électrochimiques, qui permettent la caractérisation du substrat dans une solution électrolytique consistent en : le suivi de potentiel en circuit ouvert (OCP), les courbes de polarisation (Tafel), la voltammétrie cyclique et les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Alors que la caractérisation et l'analyse de surface se basent sur

l'utilisation de : le microscope optique, le microscope électronique à balayage (MEB) couplé avec EDS, la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie de Raman.

### **III.B-1. Techniques électrochimiques**

Dans le but de mettre au point les meilleures conditions pour protéger le matériau contre la corrosion, le comportement électrochimique de l'acier ASTM A915, en absence et en présence d'inhibiteurs a été étudié, afin de déterminer le mode d'action des l'inhibiteurs utilisés, et la performance des films passivants formés à la surface du substrat.

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

#### **III.B-1-a. Techniques stationnaires**

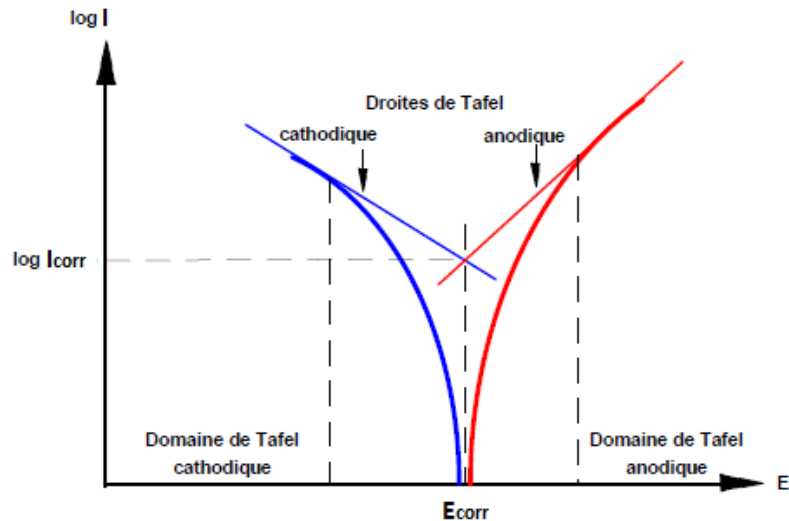
Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique. Elles prennent en considération toutes les réactions d'oxydo-réduction, qui se déroulent à l'interface matériau/électrolyte [1].

##### **1- Suivi de potentiel en circuit ouvert (Chronopotentiométrie ou OCP)**

Le principe général de cette technique, réside dans le suivi de potentiel d'abandon au repos, encore appelé libre ( $E_{\text{corr}}$ ), en fonction du temps d'immersion d'une électrode dans une solution électrolytique. Cette technique est simple et permet d'apporter des informations préliminaires sur la nature des processus, qui se produisent à l'interface métal/électrolyte : corrosion, formation d'une couche passive,..etc. Ainsi, elle permet de déterminer le temps minimal nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire, indispensable pour les tracés potentiodynamiques et les diagrammes d'impédances électrochimiques. Cette mesure est effectuée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence (ECS) [2]. Le suivi de potentiel en circuit ouvert (OCP) est la seule technique, qui n'entraîne absolument aucune perturbation de l'état du système étudié.  $E_{\text{corr}}$  est considéré comme un indicateur qualitatif de l'état de corrosion d'un substrat métallique dans un milieu électrochimique.

##### **2- Courbes de polarisation (méthode de Tafel)**

Le tracé des courbes courant-tension est utilisé pour permettre d'évaluer la densité de courant ( $I_{\text{corr}}$ ) et estimer l'efficacité des inhibiteurs dans la solution. En effet, la présence d'un inhibiteur peut se caractériser par une chute importante du courant dans le domaine de la surtension appliquée [3].



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

Cette technique consiste à effectuer un balayage de potentiel, du sens cathodique vers l'anodique à partir du potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) et décrit l'évolution de la densité de courant de l'électrode de travail, soumise à cette différence de potentiel.

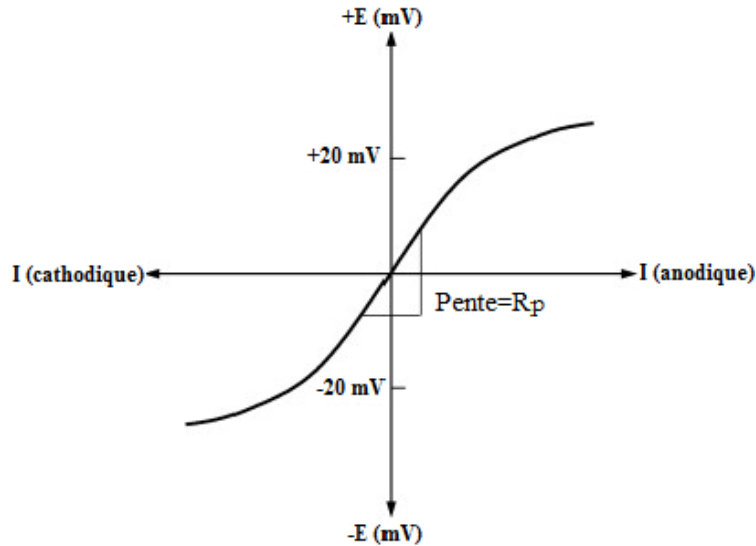
Les courbes de polarisation sont tracées du domaine cathodique vers celui anodique, entre ( $\pm 250$  mV), au voisinage du potentiel de corrosion, et avec une vitesse de balayage de 0,5 mV/s.

Dans l'étude de la vitesse de balayage et celle d'agitation, nous effectuerons un balayage en potentiel de -300 à +1200 mV/ $E_{abandon}$ .

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

### 3- Méthode de la résistance de polarisation (Stern et Geary)

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



**Figure III.5** : Tracé pour la détermination de la résistance de polarisation [4-5].

La résistance de polarisation (connue également sous le nom de polarisation linéaire) représente la pente  $\Delta E/\Delta I$  de la courbe de polarisation, l'unité de  $R_p$  est  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ . Cette technique de mesure est simple, rapide et ne perturbe pas le système, et suppose la linéarité d'une portion de la courbe  $E = f(I)$ , autour du potentiel de corrosion. Pour une variation de potentiel donnée, plus l'intensité augmente et plus la  $R_p$  est faible. Ainsi à une faible résistance de polarisation ( $R_p$ ) correspond une forte vitesse de corrosion et inversement. La relation entre la résistance de polarisation et le courant de corrosion est établie à partir de l'équation de Butler-Volmer, qui donne une relation entre la surtension  $\eta$  (l'écart entre le potentiel appliqué au système  $E$  ( $E_{\text{irr}} - E_{\text{rev}}$ )).

$$I(\eta) = I_a + I_c = I_{\text{corr}} \left( \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}\right) \right) \quad \text{Eq <3>}$$

Avec :  $n$  : nombre d'électrons mis en jeu

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

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

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

$I_{\text{corr}}$  : densité de courant de corrosion ( $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ )

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

T : température (K)

F : constante de Faraday (96485 Coulomb/mol)

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

$$Rp = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\beta_a \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c) i_{corr}} \quad (\Omega \cdot cm^2) \quad \text{Eq <4>}$$

Où, β<sub>a</sub> et β<sub>c</sub> sont les coefficients de Tafel, anodique et cathodique.

$$\beta_a = \frac{RT}{anF} \quad \text{et} \quad \beta_c = \frac{RT}{(1-a)nF} \quad \text{Eq <5>}$$

Lorsque, le processus cathodique est sous contrôle diffusionnel, β<sub>c</sub> est infini et la formule de Stern et Geary est réduite à :

$$I_{corr} = \frac{\beta_a}{2,3 Rp} \quad \text{Eq <6>}$$

Lorsque, le processus cathodique est sous contrôle de transfert de charge, β<sub>a</sub> est infini et la formule de Stern et Geary est réduite à :

$$I_{corr} = \frac{\beta_c}{2,3 Rp} \quad \text{Eq <7>}$$

Si β<sub>a</sub> et β<sub>c</sub> sont connus, ou s'ils peuvent être estimés, les calculs de I<sub>corr</sub> et donc de v<sub>corr</sub> sont alors possibles [6].

A partir de la loi de Faraday, il est possible de définir une relation permettant d'estimer la vitesse de corrosion (V<sub>corr</sub>) ou la perte de masse en (mm/an).

$$V_{corr} = I_{corr} \frac{M \cdot t}{F \cdot n} \quad \text{Eq <8>}$$

Où, F : Constante de Faraday, dont la valeur est 96485 Coulomb/mol

t : Temps (s)

n : Nombre d'électrons de valence du métal

M : Masse atomique (g/mol)

T : Température (K)

R : Constante des gaz parfaits : 8,314 (J/mol.K)

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

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

D'un point de vue cinétique, on distingue deux catégories de réactions de corrosion, suivant l'étape réactionnelle limitante :

- La corrosion contrôlée par la cinétique des réactions de transfert de charge à l'interface électrochimique.

- La corrosion contrôlée par la rapidité du transport de masse de l'oxydant ou des produits de corrosion.

• **Transfert de charge** : Dans le cas où les réactions se font à l'interface, sont contrôlées par le transfert de charge, l'équation de Butler-Volmer (citée ci-dessus) est appliquée.

• **Transfert de matière** : Ce phénomène est généralement rencontré dans des solutions aérées. En effet, le transfert de masse représente le transport des espèces mises en jeu vers l'électrode de travail ; ce phénomène peut être effectué selon trois modes de transport : la diffusion, la migration et la convection.

- La diffusion est le mouvement des espèces électroactives sous l'action d'un gradient de concentration, créé à la suite de l'oxydo-réduction des espèces à la surface de l'électrode.

- La migration est le mouvement des ions, provoqué par un gradient de potentiel. C'est le mécanisme par lequel les espèces chargées traversent l'électrolyte.

- La convection est le mouvement des espèces en solution, occasionné par une agitation mécanique ou l'existence de gradient de température ou de densité dans l'électrolyte.

Généralement, les processus électrochimiques sont étudiés dans des solutions contenant des espèces électroactives en excès (une concentration élevée de 0,1 à 1 M) dans le but de rendre la solution électrolytique conductrice pour s'affranchir de la migration des ions.

Et, on distingue deux types de comportement :

• Dans le cas où l'électrolyte est immobile, le processus électrochimique est sous contrôle diffusionnel.

• Dans le cas où l'électrolyte est mobile à cause de l'agitation mécanique ou de la rotation de l'électrode de travail (électrode tournante-EDT-), le processus électrochimique est sous contrôle diffusionnel-convectif.

#### 4- Méthodes indicatrices à potentiel contrôlé

A partir des courbes intensité-potentiel, il est possible d'évaluer des paramètres électrochimiques, soit en régime de diffusion (semi-fini ou fini), ou en régime de diffusion-convectif.

##### 4-a. Vitesse de balayage

Afin d'étudier l'influence de la vitesse de balayage sur le processus électrochimique de la réaction, on applique à l'électrode de travail (solide) un balayage de potentiel ( $E_t$ ), qui varie linéairement avec le temps. Le potentiel est en fonction de la vitesse de balayage appliquée ( $V$ ), et il est donné par l'équation ci-dessous.

$$E_t = E_n + V.t \quad \text{Eq <9>}$$

Où ;  $V$ : la vitesse de balayage du potentiel

$E_n$  : le potentiel initial appliqué

$E_t$ : le potentiel final appliqué

Pour permettre la mise en œuvre de cette technique, on a besoin de mettre en jeu quelques conditions expérimentales à respecter, telles : l'utilisation d'un dispositif à trois électrodes immobiles et d'un électrolyte suffisamment concentré et non agité. Alors, qu'à partir des différents processus de diffusion, on pourra déterminer l'expression des gradients de concentration des espèces Ox et Red, et donc la relation  $I = f(E)$ , dans laquelle, on distingue deux cas : le cas d'un système lent (irréversible) et le cas d'un système rapide (réversible).

Dans le cas, où le système étudié est totalement irréversible (ou lent, avec des vitesses de balayage égales ou inférieures à 100 mV/s), le transfert d'électrons est lent (comparé au transfert de matière). Dans ces conditions, la densité de courant ( $I_{lim}$ ) varie avec la racine carrée de la vitesse de balayage ( $V$ ) suivant l'équation de Randles-Sevcik [7].

$$I_{lim} = 2,99 \cdot 10^5 n \sqrt{\alpha \cdot n} C \sqrt{D} \sqrt{V} \quad \text{Eq <10>}$$

Où ;  $C$  : est la concentration de l'espèce diffusante (mol/L).

D : est le coefficient de diffusion de l'espèce diffusante (cm<sup>2</sup>/s).

n : est le nombre d'électrons transférés dans le processus global.

$\alpha$  : est le coefficient de transfert de charge (on le prend = 0,5/cas d'un système irréversible).

$2,99 \cdot 10^5$  est un terme lié à la résolution mathématique dans le cas d'un système irréversible.

Pour le cas d'un système réversible (rapide ou Nernstien, celui-ci inclue des vitesses de balayage supérieures à 100 mV/s). Alors, la densité de courant ( $I_{lim}$ ) est donnée par l'équation de Randles-Sevcik [8-9].

$$I_{lim} = 0,4463 \cdot 10^5 \cdot n \cdot F \cdot \sqrt{\alpha \cdot \frac{F}{R \cdot T}} \cdot C \cdot \sqrt{D} \cdot \sqrt{V} \quad \text{Eq <11>}$$

Cette équation peut se mettre sous une autre forme à T = 25°C (l'expression du courant devient) :

$$I_{lim} = 2,69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot \sqrt{a} \cdot C \cdot \sqrt{D} \cdot \sqrt{V} \quad \text{Eq <12>}$$

Avec,  $2,69 \cdot 10^5$  est un terme lié à la résolution mathématique dans le cas d'un système réversible.

Dans ce cas-là, les vitesses de transfert de charge à tout potentiel, sont significativement plus grandes que les vitesses de transfert de masse.

Dans la pratique -selon la vitesse de balayage du potentiel- un système donné peut apparaître réversible, quasi-réversible ou totalement irréversible.

#### 4-b. Vitesse d'agitation de la solution

L'utilisation de l'équation de Levich permet alors de vérifier si le processus électrochimique est contrôlé ou non par la diffusion-convection des espèces en solution.

$$I_{lim} = 0,62 \cdot n \cdot F \cdot C \cdot D^{2/3} \cdot A \cdot \nu^{-1/6} \cdot W^{1/2} \quad (\text{Equation de Levich}) \quad \text{Eq <13>}$$

(PS : cette équation est admise dans le cas d'utilisation d'une électrode solide).

Avec, n : Nombre de moles d'électrons transférés.

F : Constante de Faraday (96485 Coulomb/mol).

C : La concentration de la solution corrosive (0,1 mol/L).

D : Coefficient de diffusion ( $1,612 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) à  $T= 25 \text{ }^\circ\text{C}$  (cas NaCl).

$\nu$  : La viscosité cinématique de la solution ( $16,723 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) à  $T= 25 \text{ }^\circ\text{C}$  (cas NaCl).

W : La vitesse d'agitation de la solution ( $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

As : La surface active de l'échantillon ( $\text{cm}^2$ ).

0,62 : un terme lié à la résolution mathématique du système.

A partir de la littérature, l'application de l'équation de Levich permet de vérifier si le processus électrochimique est sous contrôle de transfert de masse [10].

### 5- Voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique (ou acyclique voltampérométrie) est un type particulier de mesures électrochimiques potentiodynamiques. Cette technique est connue pour être plus qualitative que quantitative, et elle est utilisée principalement pour avoir des informations sur le mécanisme réactionnel [11-12].

La voltampérométrie est une technique, qui consiste à imposer à l'électrode de travail deux balayages de potentiel en sens contraires (aller-retour) et à mesurer sa réponse en courant (I). Le balayage en potentiel permet d'obtenir la courbe de polarisation  $I = f(E)$ . Le tracé "aller" peut caractériser les phénomènes de dissolution du métal (branche anodique), alors que le "retour" caractérise tous les phénomènes cathodiques.

Généralement, la vitesse de balayage imposée doit être faible pour que le système puisse être considéré dans un état quasi-stationnaire, permettant la réaction électrochimique à l'interface métal/électrolyte et n'altère pas la surface du métal. La vitesse choisie pour notre étude est 2 mV/s.

A partir du tracé des courbes de voltamétrie cyclique, on peut déterminer la capacité de la couche de corrosion ( $C_c$ ) ; l'unité de  $C_c$  est (s).  $C_c = \frac{Q}{I_{\text{corr}}}$  Eq <14> [13].

Où ;

Q : La couche de compactage (surface recouverte de produits de corrosion) ( $\text{A} \cdot \text{s}/\text{cm}^2$ ), ou la surface du cycle.

$I_{\text{corr}}$  : La densité de courant de corrosion ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )

La valeur de (Q) décrit la surface de la boucle obtenue entre les balayages aller-retour, ceci traduit la sensibilité du métal à la dissolution en présence des ions corrosifs.

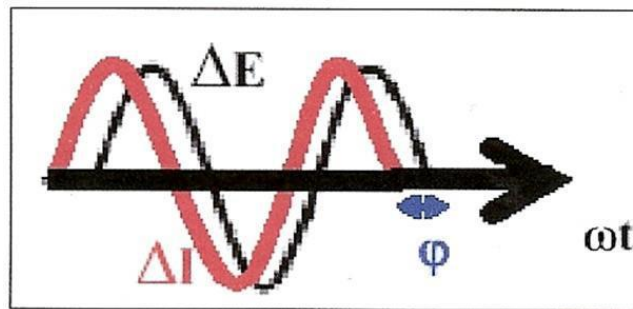
### III.B-1-b. Techniques non stationnaires (transitoires)

Contrairement aux techniques de polarisation qui permettent de perturber fortement le système électrochimique et corrodent l'échantillon (domaine anodique), les techniques transitoires sont non-destructives, et l'on peut distinguer : la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), voltamétrie non linéaire, courant pulsé,..etc.

#### • Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique de mesure transitoire permettant d'étudier en détails les phénomènes réactionnels intervenant dans les processus de corrosion et de protection. Il s'agit d'une technique d'analyse quantitative et non-destructive permettant de déterminer le pouvoir inhibiteur du revêtement [14].

Cette méthode consiste à étudier la réponse du système électrochimique, suite à une perturbation sinusoïdale à faible amplitude du potentiel imposé autour du potentiel de corrosion (**figure III.6**).



**Figure III.6** : Illustration de la perturbation en tension et de la réponse en courant

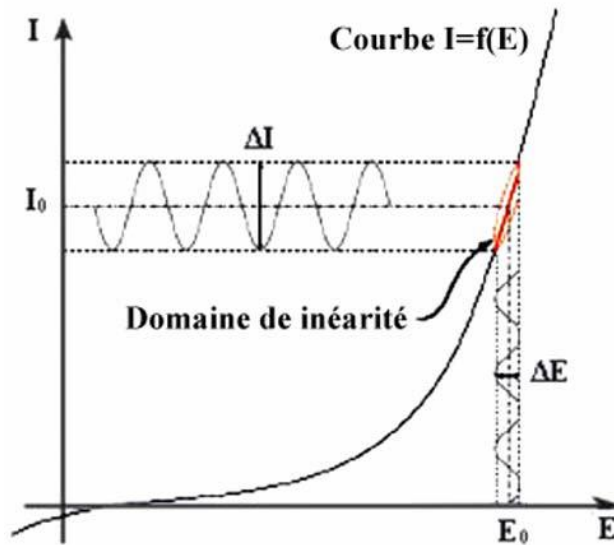
Le potentiel appliqué s'écrit alors :  $\Delta E(\omega) = |\Delta E| \sin(\omega t)$  Eq <15>

Avec  $|\Delta E|$  : l'amplitude de la perturbation imposée (varie selon le système électrode/électrolyte).

Le courant sinusoïdal résultant :  $\Delta I(\omega) = |\Delta I| \sin(\omega t - \varphi)$  Eq <16>

Avec une pulsation  $(\omega) = 2\pi f$  ; où f est la fréquence et  $\varphi$  est l'angle de déphasage.

L'impédance électrochimique correspondante est le rapport :  $Z(\omega) = \Delta E(\omega)/\Delta I(\omega)$ , Eq <17> [15] (Figure III.7).



**Figure III.7** : Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant [16].

L'impédance est un nombre complexe, qui peut être écrit sous cette forme :

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + j Z_i(\omega) \quad \text{Eq <18>}$$

Avec  $Z_r$  : la partie réelle ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ).

$Z_i$  : la partie imaginaire ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ).

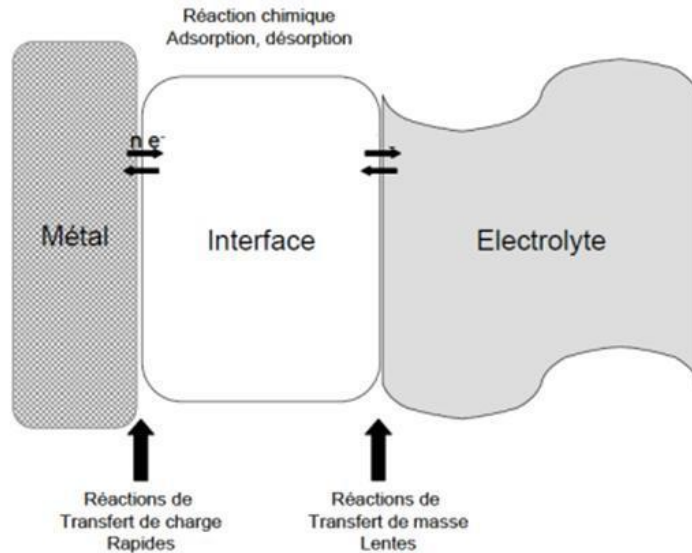
Cette équation est caractérisée par son module  $|Z|$  et sa phase ( $\varphi$ ).

$$|Z| = (Z_r^2 + Z_i^2)^{1/2} \quad \text{Eq <19>}$$

$$\varphi = \tan^{-1} Z_i/Z_r \quad \text{Eq <20>}$$

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) permet également d'accéder à la valeur de la résistance de polarisation, qui, dans ce cas, est définie comme :  $R_p = \lim Z_r(\omega)$ .

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) permet de distinguer les différents phénomènes ayant lieu dans une cellule électrochimique (figure III.8). Généralement, les phénomènes rapides tels que, les transferts de charge se produisent à hautes et intermédiaires fréquences, tandis que les phénomènes lents tels que, les transferts de masse et la diffusion se déroulent à basses fréquences.



**Figure III.8 :** Différents processus électrochimiques se déroulant à l'interface métal/électrolyte.

Dans notre étude, toutes les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) sont réalisées en imposant une perturbation sinusoïdale de 4 mV. Les mesures sont effectuées dans la gamme de fréquence entre 100 kHz et 5 mHz, avec 10 points, par décade.

Il existe deux modes de représentation des données d'impédance électrochimique, Nyquist et Bode, en l'occurrence.

Le diagramme de Nyquist est obtenu en traçant la partie imaginaire en fonction de celle réelle. Celui de Bode est obtenu en traçant les variations de logarithme décimal du module de l'impédance de  $|Z|$  ou le déphasage en fonction du logarithme de la fréquence.

Dans certains cas, l'interface électrochimique est représentée par un arc de cercle dans le mode de Nyquist, qui est modélisée par un circuit électrique équivalent, qui s'appelle circuit de Randles (**figure III.9**) [17]. En effet, les données recueillies lors des mesures SIE sont généralement analysées en ajustant les paramètres d'un circuit électrique, qui sert de modèle au système. La plupart des éléments électriques utilisés dans les circuits équivalents sont présentés dans le **tableau III.2**.

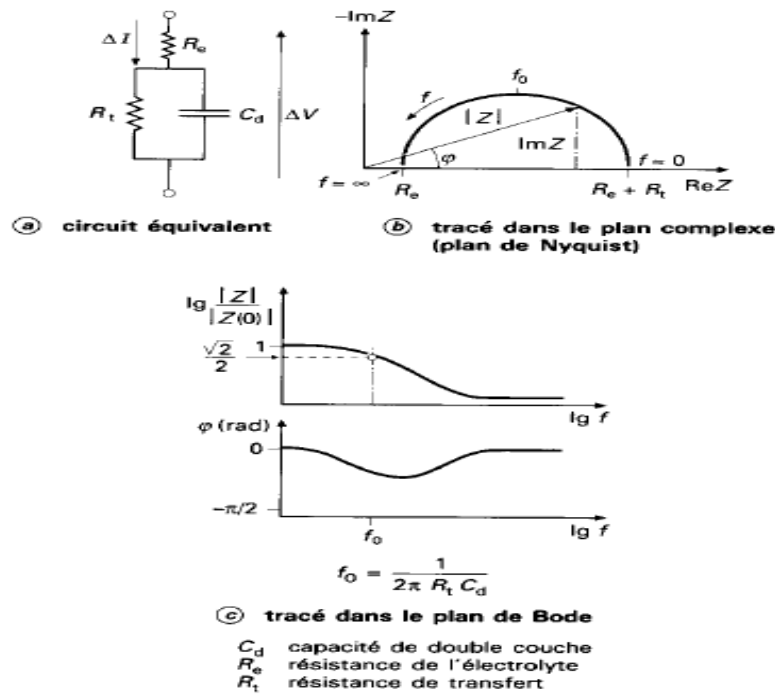
**Tableau III.2** : Impédances des composants électriques élémentaires.

Composant électronique	Impédance	Unité
Résistance (R)	R	( $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ )
Capacité (C)	$1/j\omega C$	( $\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ )
Elément à phase constante (CPE) (Q)	$1/Q (j\omega)^{-n}$	( $\Omega^{-1} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2}$ )
Inductance (L)	$jL\omega$	( $\text{H} \cdot \text{cm}^{-2}$ )

La résistance ( $R_s$ ) du circuit de Randles représente la résistance de l'électrolyte (solution) et elle est fortement dépendante de la conductivité du milieu étudié. Sur le diagramme de Nyquist, lorsque la fréquence tend vers l'infini, la valeur de l'impédance totale du système correspond uniquement à la résistance de l'électrolyte.

Le phénomène de transfert qui se déroule à l'interface provoque l'apparition d'un courant capacitif (représenté par la capacité  $C_f$ ). Quand l'angle de déphasage ( $\varphi$ ) égale  $-90^\circ$ , ceci indique que le spectre d'impédance représente un demi-cercle parfait requis pour un condensateur idéal (purement condensateur). Le tracé de graphe de l'impédance d'une réaction redox permet la mesure de la résistance de transfert de la réaction.

Ces deux modes de représentation de l'impédance donnent des visualisations des résultats différents, mais restent complémentaires. La représentation de Bode est préférée pour avoir plus d'informations sur le processus à haute fréquence, qui est masquée par la représentation de Nyquist. Bien au contraire, il y a certains phénomènes, qui identifient l'interface électrochimique par la représentation de Nyquist.



**Figure III.9 :** Différentes représentations d'une interface électrochimique en spectroscopie d'impédance électrochimique (circuit électrique équivalent) (a); diagrammes de Nyquist(b) et de Bode (c).

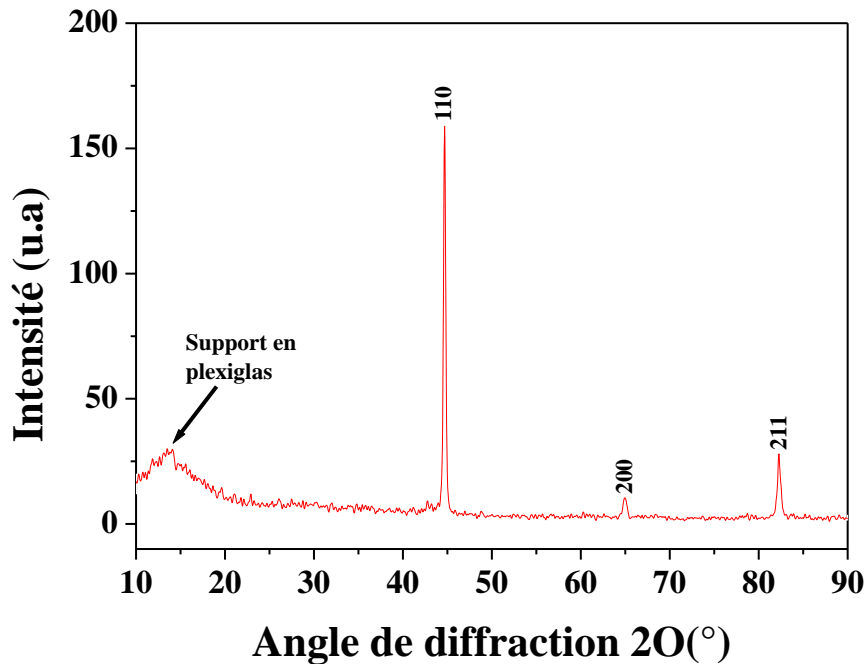
### III.B-2. Techniques de caractérisation de la surface (analytiques)

#### III.B-2-a. Caractérisation physico-chimique par spectroscopie

##### 1- La diffraction des rayons X (DRX )

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) est une méthode analytique largement utilisée pour les caractérisations physico-chimiques des matériaux cristallins [18]. La DRX permet d'identifier les différentes phases cristallines présentes dans les substrats. Les analyses des composés sont réalisées en utilisant le logiciel DIFFRACplus pour permettre la comparaison des pics obtenus avec ceux de la base de données JCPDS (Joint Committee Diffraction Files System).

Dans cette étude, un diffractomètre de type Bruker AXS modèle D8 advance est utilisé, avec anticathode en cuivre ( $\lambda_{Cu} = 1,5406 \text{ nm}$ ). La plage angulaire  $2\theta$ , balayée lors des analyses est entre  $10$  et  $90^\circ$ , avec une vitesse de balayage de  $0,04 \text{ s}^{-1}$  dans la configuration symétrique.



**Figure III.10** : Diffractogramme RX, caractéristique du substrat (acier ASTM A915) nu.

## 2- La spectroscotométrie Raman

La spectroscopie Raman est une autre technique analytique de caractérisation physico-chimique des produits de corrosion en surface des métaux [19] ; cette technique est basée sur l'effet Raman. En outre, cette méthode d'analyse est non destructive, ce qui permet l'identification des produits de corrosion d'une manière rapide. Elle permet aussi une analyse in situ des matériaux cristallins ou amorphes en solution aqueuse.

Les analyses Raman sont effectuées par micro-spectrométrie Raman, à l'aide d'un spectromètre Jobin Yvon Horibat modèle LabRam HR8000, équipé d'une source laser He-Ne monochromatique ( $\lambda_{\text{He/Ne}} = 632,82 \text{ nm}$ ). Un microscope optique et une caméra CCD sont intégrés au spectromètre. En utilisant plusieurs agrandissements (X10, X50 et X100), ils permettent de rechercher les zones à analyser sur l'échantillon et de focaliser le faisceau laser.

### **III.B-2-b. Analyse microscopique**

#### **1- Le microscope optique**

Un microscope optique de type Laica M165C est utilisé pour observer et vérifier l'homogénéité, la microstructure et l'état de surface des échantillons, avant de lancer les essais électrochimiques et les observations par microscope électronique, afin d'avoir des grossissements plus élevés, et mieux explorer les différentes zones de la surface.

#### **2- La microscopie électronique à balayage (MEB)**

La microscopie électronique (MEB) est une technique d'analyse de surface largement utilisée, depuis sa fabrication en 1933 par E. Ruska [20]. Elle permet d'obtenir des images de la morphologie de surface des échantillons analysés, et d'arriver jusqu'à des grossissements très élevés (300000 fois). Le microscope utilisé durant cette étude est un microscope électronique environnemental, de marque FEI QUANTA 200F, couplé avec un module EDAX, qui permet d'effectuer les analyses EDS (la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie). On a choisi ce mode de microscope électronique (environnemental) dans le but de limiter les effets de charge, dus à l'accumulation des électrons sur les surfaces peu conductrices. L'EDS est utilisé pour étudier la composition locale des films obtenus. La source d'électrons est alimentée sous une tension d'accélération de 20 kV, avec une distance de travail de 10 mm et une pression d'eau dans la chambre, de 0,8-0,9 mbar (mode ESEM).

Deux modes d'analyse sont utilisés dans notre travail, pour avoir plus d'informations sur la morphologie de surface :

- détection des électrons en mode secondaire (SE), donnant plus d'informations sur l'état des surfaces et mieux imager leur topographie.
- détection des électrons en mode rétrodiffusé (BSE), permettant d'analyser la distribution des différentes phases des films par contraste chimique, avec un contraste plus sombre pour les éléments les plus légers et un contraste plus clair pour les éléments les plus lourds.

## Références

- [1]. W. B. Rossiter, F. J. Hamilton, Physical methods of chemistry, Electrochemical methods, New York: John Wiley & sons, Inc, vol 2 (1986) p904.
- [2]. H. Mazille, G. Beranger, Corrosion des métaux et alliages. Mécanismes et Phénomènes, Paris : Lavoisier, (2002) p405.
- [3]. D. Landolt, Traité des matériaux, corrosion et chimie des surfaces des matériaux, Ed. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1993) 490-493.
- [4]. 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.
- [5]. M. Stern, A. L. Geary, Journal of the Electrochemical Society., 104 (1957) 56-63.
- [6]. M. Keddam, J. P. Millet, G. Beranger, H. Mazille, Caractérisation électrochimique de la corrosion des métaux et alliages-Mécanismes et phénomènes, Hermès Science Publication Paris : Lavoisier, (2002) 139-160.
- [7]. A. J. Bard et L. R. Faulkner., Electrochimie : principes, méthodes applications, Edition Masson (1983) 230-255.
- [8]. A. Sevcik, Coll. Czech. Chem. Comm., 13 (1948) 349-377.
- [9]. J. E. B. Randles, Trans. Faraday Soc., 44 (1948) 322-327.
- [10]. R. Greef, R. Tourbe, L.M. Peter et D. Pletcher, Méthodes instrumentales en électrochimie, Chichester, Ellis Horwood (1990) p443.
- [11]. G. Rauwel, F. Durand, J. Criquelion, Corrosion des aciers de l'instrumentation chirurgicale. Evaluation des potentiels de piqûre et de repassivation des principes actifs antimicrobiens et excipients, (2001).
- [12]. H. Mayet. Etude de la corrosion par piqûres des alliages d'aluminium par l'analyse des fluctuations de courant et de potentiel à l'abandon. Thèse Science et Génie des Matériaux. Grenoble : Institut National Polytechnique de Grenoble (1992).
- [13]. I. Suzuki, The behavior of corrosion products on zinc in sodium chloride solution Corr. Sci., 25 (1985) 1029-1034.

- [14]. C. Gabrielli, Méthodes électrochimiques, Mesures d'impédances, technique de l'ingénieur, PE 2210 (1994).
- [15]. C. Fernandez-Sanchez, C. J. McNeil, K. Rawson, Trends. Anal. Chem., 24 (1) (2005) 37-48.
- [16]. S. Franger, Synthèse, caractérisation et étude des propriétés électrochimiques de nouveaux oxydes de manganèse pour électrode positives d'accumulateurs au lithium, thèse de doctorat, Université Paris 6 (2001).
- [17]. F. Mansfeld, An Introduction to Electrochemical Impedance Measurement, University of Southern California, Technical Report No. 26, Issue: AB - May (1999).
- [18]. Association technique de Traitement Thermique – Métallographie et techniques d'analyse – Eds. Dunod, Paris, 2002.
- [19]. Portal.acs.org : C.V. Raman : The Raman Effect, Indian Association for the Cultivation of Science (1998).
- [20]. <http://www.mssmat.ecp.fr/matériaux/meb/meb.html>.

**Chapitre IV : Etude de la corrosion de l'acier doux dans un milieu chloruré**

<b>IV-A. Etude préliminaire : Influence de différents paramètres sur la corrosion de l'acier</b>	<b>56</b>
<b>IV-A.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert (OCP) de l'acier dans une solution NaCl à différentes concentrations</b>	<b>56</b>
<b>IV-A.2. Effet de la vitesse de balayage</b>	<b>58</b>
<b>IV-A.3. Effet de la vitesse d'agitation de la solution</b>	<b>62</b>
<b>IV-A.4. Effet de la concentration de NaCl</b>	<b>66</b>
<b>IV-A.5. Effet de la température de la solution</b>	<b>72</b>
<b>IV-A.6. Effet de l'immersion prolongée dans 0,1M NaCl</b>	<b>76</b>
<b>IV-B. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier par le nitrate de cérium et le polyéthylène glycol (PEG)</b>	<b>83</b>
<b>IV-B.1. Effet de la concentration du nitrate de cérium</b>	<b>83</b>
<b>IV-B.2. Effet de la température de la solution NaCl en présence de nitrate de cérium</b>	<b>91</b>
<b>IV-B.3. Effet de l'ajout de PEG</b>	<b>97</b>
<b>IV-B.4. Etude de l'effet d'immersion prolongée sans et avec ajout de PEG</b>	<b>104</b>
<b>IV-C. Conclusion</b>	<b>117</b>
<b>Références</b>	<b>119</b>

## **Chapitre IV : Etude de la corrosion de l'acier doux dans un milieu chloruré**

---

Ce chapitre contient les résultats expérimentaux, analysés et interprétés; obtenus avec l'acier doux (ASTM A915), placé dans un milieu contenant NaCl. Le comportement de l'acier vis-à-vis de la corrosion du milieu a été suivi à l'aide des techniques électrochimiques : variation du potentiel en circuit ouvert, potentiodynamique, voltamétrie cyclique, spectroscopie d'impédance électrochimique. En revanche, la surface du métal a été caractérisée en utilisant des techniques physico-chimiques : DRX, spectroscopie Raman, microscopes optique et électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse EDS.

Cette étude a été réalisée en faisant varier des paramètres physico-chimiques liés à la solution, tels que la concentration et la température, ou bien relatifs aux processus réactionnels tels que la vitesse de balayage et la vitesse d'agitation. Par ailleurs, l'inhibition de la corrosion de cet acier par le nitrate de cérium en absence et en présence de polyéthylène glycol (PEG) a été également étudiée. Des essais sur la durée d'immersion de l'acier dans la solution chlorurée ont été menés pour suivre le vieillissement du métal.

---

## IV-A. Etude préliminaire : Influence de différents paramètres sur la corrosion de l'acier

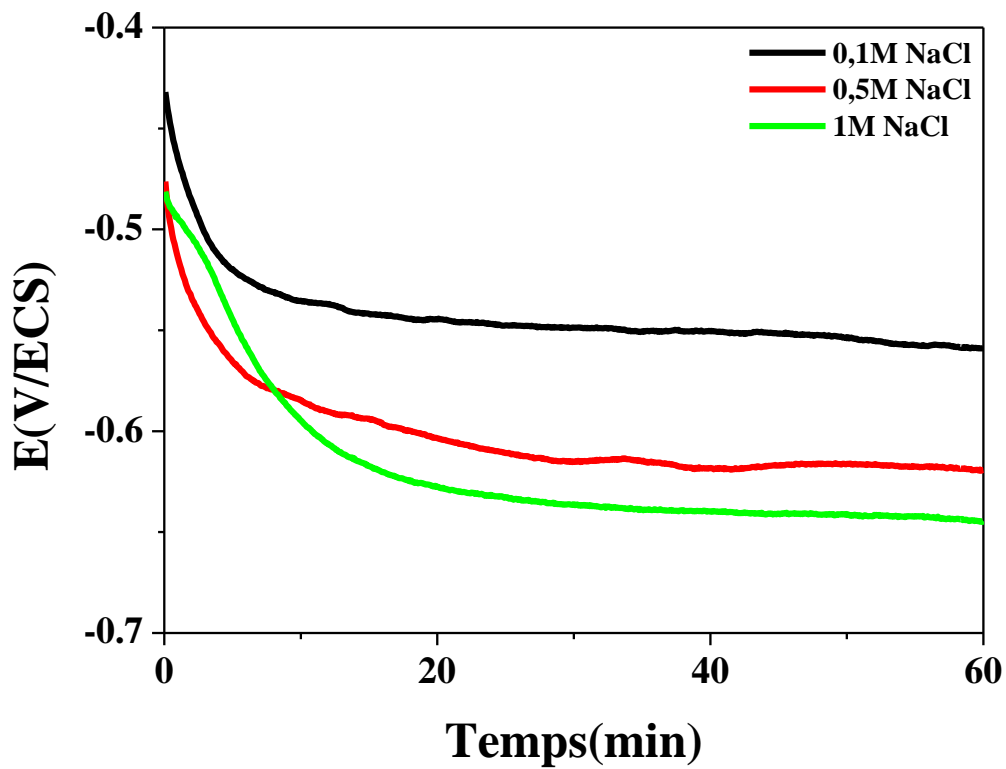
### IV-A.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert (OCP) de l'acier dans une solution NaCl à différentes concentrations

Tout d'abord, il faut signaler la préexistence d'une couche d'oxyde sur la surface de l'acier [1-2], dont la résistance à l'attaque peut dépendre de l'agressivité de l'électrolyte. En effet, les ions  $\text{Cl}^-$  provoquent des attaques localisées sur cette couche et peuvent pénétrer à l'intérieur, grâce à leur grand pouvoir de pénétration (petite taille et grande mobilité) [3-4], pour 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 [5].

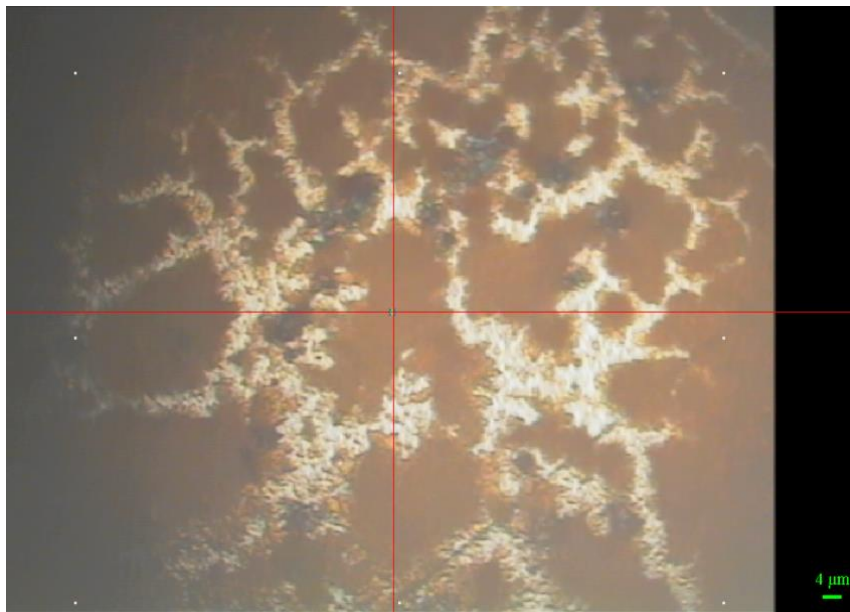
La **figure IV.1** présente les courbes d'évolution du potentiel libre d'abandon de l'acier pendant une heure d'immersion dans une solution aqueuse de NaCl, à différentes concentrations (0,1 ; 0,5 et 1M) avec des pHs (6,5 ; 6,7 et 7,0), respectivement. Les courbes sont obtenues sans agitation mécanique de l'électrolyte.

L'allure générale de toutes les courbes montre clairement que pendant les premiers moments (environ 10 minutes) de l'immersion, le potentiel libre chute fortement vers les valeurs inférieures (plus électronégatives), ce qui peut être expliqué par la destruction du film passivant (préexistant), à la suite de la pénétration des ions  $\text{Cl}^-$ . Puis, le potentiel de corrosion commence à se stabiliser, indiquant le début de formation des produits de corrosion sur la surface du matériau, et ensuite atteint une stabilité totale ; ceci correspond au temps de formation et de stabilité de la double couche électrique. Aussi, il est constaté qu'en augmentant la concentration de NaCl, le potentiel d'abandon subit remarquablement une descente vers des valeurs plus électronégatives, ce qui s'explique par l'accentuation des attaques vis-à-vis du matériau, par les ions  $\text{Cl}^-$ , suite à l'augmentation de la concentration des chlorures dans la solution.

Par ailleurs, l'aspect général d'une image prise par microscopie optique de la surface de l'échantillon après 10 minutes d'immersion dans une solution 0,1M NaCl (voir **Figure IV.2**) confirme bien les conclusions extraites de la **figure IV.1**, montrant l'existence d'une couche passive formée sur la surface. Deux zones distinctes apparaissent : une blanche claire correspondant à la phase  $\alpha$  (ferrite) et l'autre rouge sombre correspondant au mélange de perlite et cémentite ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) [6].



**Figure IV.1** : Evolution du potentiel en circuit ouvert de l'acier dans une solution à différentes concentrations de NaCl, sans agitation de la solution.



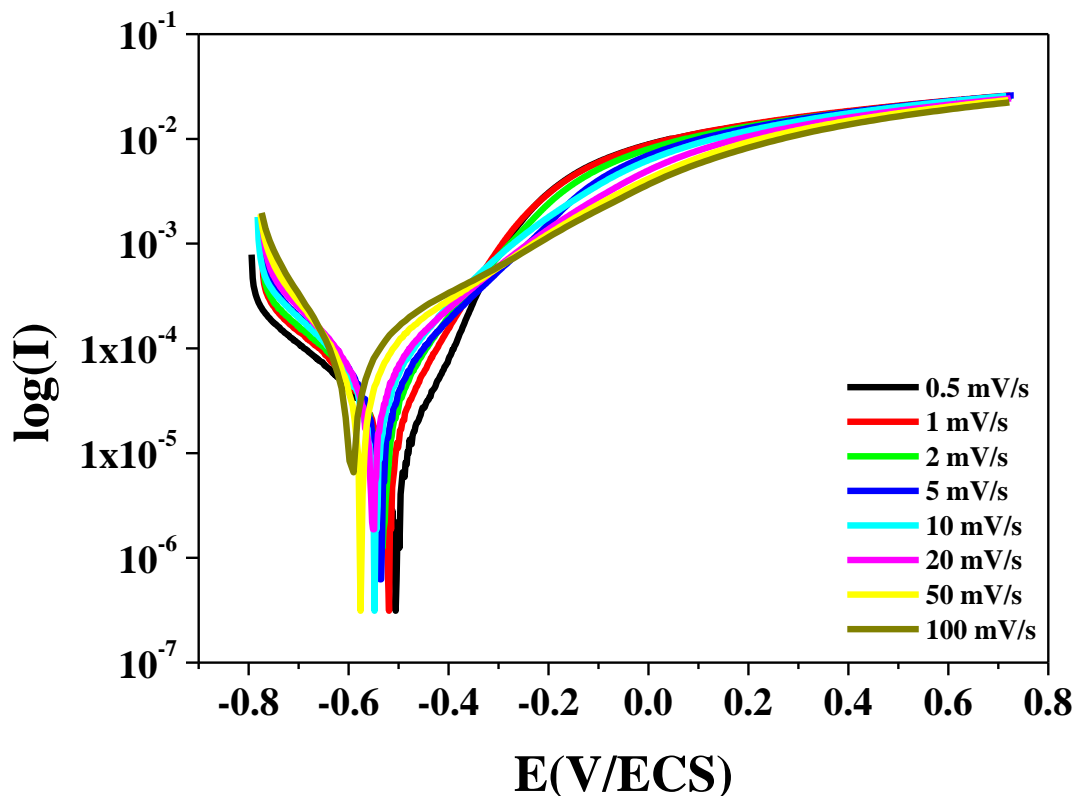
**Figure IV.2** : Photomicrographie au microscope optique de la surface de l'acier (50X) obtenue, après 10 minutes d'immersion dans une solution de 0,1M NaCl.

#### IV-A.2. Effet de la vitesse de balayage

La vitesse de balayage a été relativement peu étudiée [7-9], en dépit qu'elle soit un paramètre très important dans l'étude des systèmes électrochimiques.

Pour tracer des courbes de polarisation en mode potentiodynamique, il est nécessaire de choisir une vitesse de balayage adéquate pour permettre à la majorité des réactions électrochimiques d'avoir lieu. Comme, il demeure aussi nécessaire de minimiser la durée de l'essai afin d'éviter la modification et la destruction de la surface du substrat.

Ainsi, il a été réalisé dans les mêmes conditions opératoires, le tracé des courbes de polarisation entre -300 et +1200 mV/ $E_{abandon}$  dans 0,1 M NaCl, à la température ambiante, en milieu aéré et après 10 min d'immersion de l'électrode dans la solution corrosive, en faisant varier la vitesse de balayage entre 0,5 et 100 mV/s. La **figure IV.3** montre les courbes obtenues, et les paramètres électrochimiques, qui en sont issus, sont regroupés dans le **tableau IV.1**.



**Figure IV.3 :** Courbes de polarisation de l'acier à différentes vitesses de balayage (de 0,5 à 100mV/s) dans 0,1M NaCl.

L'examen des résultats du **tableau IV.1** et de la **figure IV.3**, fait ressortir que la vitesse de balayage n'influence que légèrement le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), qui décale vers des valeurs plus électro-négatives, de -505 mV pour 0,5 mV/s à -593 mV/ECS pour 100 mV/s ; tandis que les paramètres : densité de courant ( $I_{corr}$ ) et vitesse de corrosion ( $V_{corr}$ ) augmentent sensiblement, en gardant une allure ascendante avec la vitesse de balayage, en passant de 0,0566 à 0,1871 mA/cm<sup>2</sup> et de 0,837 à 2,767 mm/an, respectivement. La résistance de polarisation ( $R_p$ ) et le palier de diffusion subissent, quant à eux, une nette diminution (beaucoup plus nette pour  $R_p$ ), ce qui signifie que l'augmentation de la vitesse de balayage n'a pas permis à la réaction électrochimique de bien se dérouler. Ainsi, on constate que la vitesse de la réaction électrochimique augmente avec la diminution du potentiel électrochimique.

Par ailleurs, on remarque une diminution monotone des paliers de diffusion avec l'augmentation de la vitesse de balayage, ce qui montre plus de dégradation de la surface.

**Tableau IV.1** : Résultats de polarisation linéaire à différentes vitesses de balayage dans 0,1M NaCl.

Vitesse de balayage (mV/s)	$E_{corr}$ (mV/ECS)	$\beta_a$ (mV/dec)	$\beta_c$ (mV)	$R_p$ ( $\Omega.cm^2$ )	$I_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{corr}$ (mm/an)	Palier de diffusion (mV)
0,5	- 505	107,9	175,5	512,45	0,0566	0,8370	289
1	- 520	132,5	201,5	469,31	0,0739	1,0929	253
2	- 530	171,9	256,5	451,31	0,0990	1,4641	242
5	- 535	214,3	248	426,98	0,1167	1,7258	232
10	- 547	198,5	238	315,30	0,1490	2,2035	235
20	- 550	217,6	245,2	295,34	0,1695	2,5067	222
50	- 575	248,6	166,1	243,84	0,1773	2,6221	200
100	- 593	259,7	134,2	205,27	0,1871	2,7670	180

Dans ce sens, et pour mettre en évidence le caractère "diffusionnel" du phénomène, qui contrôle le processus cathodique, on procède à une vérification dans l'équation de Randles-Sevcik (Eq <21>), ci-dessous, pour vérifier la linéarité de la densité de courant limite ( $I_{lim}$ ), variant linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage ( $\sqrt{V}$ ).

$$I_{lim} = 2,99 \cdot 10^5 n \sqrt{\alpha \cdot n} C \sqrt{D} \sqrt{V} \quad \text{Eq <21>}$$

Equation de Randles-Sevcik, liée au système lent ou irréversible [10].

Avec,  $\alpha$  : Coefficient de transfert de charge ( $0 < \alpha < 1$ )

D : Coefficient de diffusion ( $1,612 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) à  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  (cas du NaCl) [11].

C : La concentration de la solution corrosive (0,1 mol/L)

n : Nombre d'électrons transférés ou échangés à l'électrode

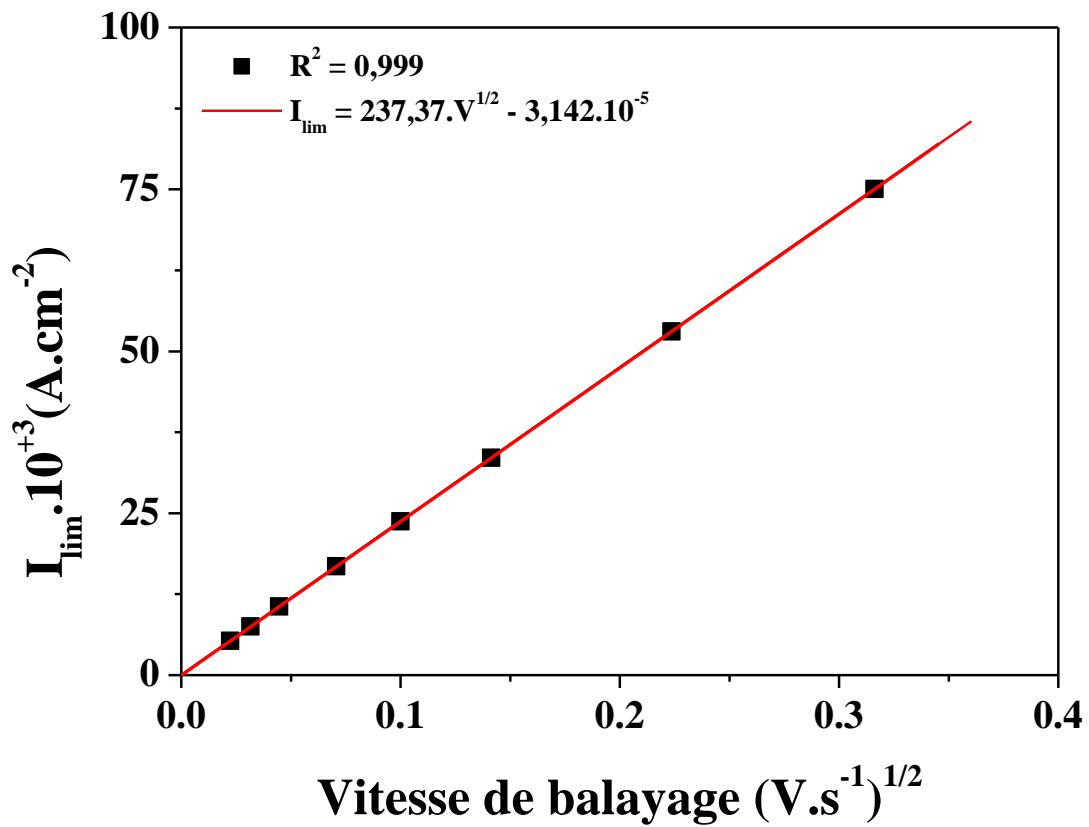
V : La vitesse de balayage (V/s)

$2,99 \cdot 10^5$ , c'est un terme lié à la résolution mathématique dans le cas d'un système irréversible.

Ainsi, la **figure IV.4** confirme bien l'hypothèse de la variation linéaire des dits paramètres, avec pour pente égale à  $237,37 \times 10^{-3}$  et coefficient de régression  $R^2 = 0,999$  (la droite passe par l'origine), ce qui montre que le processus de corrosion est contrôlé cinétiquement par le phénomène de transfert de masse vers la surface (le processus diffusionnel).

Ensuite, et puisque la vitesse de balayage influe sensiblement sur la vitesse de corrosion de l'acier, dans le milieu corrosif, il va de soi de choisir donc des vitesses de balayage faibles, adéquates pour le travail sur notre système électrochimique. D'où, l'on a retenu les valeurs comprises entre 0,5 et 2 mV/s. Ainsi la valeur 0,5 mV/s adoptée dans la suite de cette étude, permet à la réaction électrochimique d'avoir lieu et ne modifie pas la surface du matériau, en plus qu'elle présente le palier de diffusion le plus important, d'une étendue de 289 mV.

Pour la réaction cathodique, la valeur du courant limite ( $I_{lim}$ ) dépend de la teneur de l'oxygène dissous, et sa vitesse de réaction est limitée par la vitesse d'accès des molécules d'oxygène à la surface de la cathode.



**Figure IV.4** : Variation de la densité de courant (courant limite) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

### IV-A.3. Effet de la vitesse d'agitation de la solution

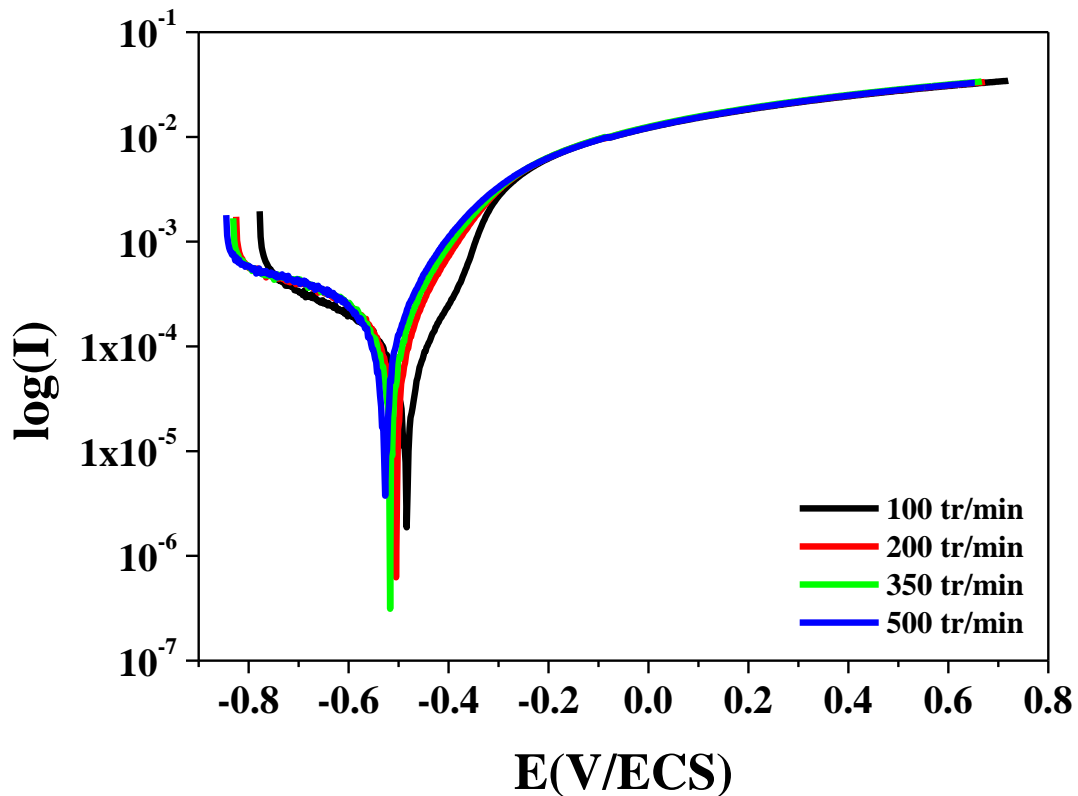
Il est connu que les turbulences des fluides dans les circuits de refroidissement influencent fortement le comportement des matériaux vis-à-vis de la corrosion. Ce phénomène est lié au transport de la matière dans le milieu réactionnel. A cet effet, il a été étudié l'effet de l'agitation sur le comportement de l'acier doux ASTM A915, en utilisant un barreau magnétique de 2 cm (longueur). Pour cela, des essais ont été effectués en variant la vitesse d'agitation de 100 à 500 tr/min, et en fixant la vitesse de balayage à 0,5 mV/s.

D'une manière générale, l'agitation de la solution érode partiellement les produits de corrosion formés sur la surface, ce qui laisse l'acier exposée aux attaques des anions corrosifs (les anions  $\text{Cl}^-$ ) et conduit à la dégradation de la résistance à la corrosion (la croissance de la densité de courant), à la suite de l'augmentation de l'apport d'oxygène sur la surface du matériau.

La **figure IV.5** présente l'allure des courbes de polarisation, tracée depuis le domaine cathodique du potentiel d'abandon, jusqu'au domaine anodique, après 10 minutes d'immersion de l'acier, pour les vitesses d'agitation précitées. Les paramètres électrochimiques ayant été issus de ces courbes sont présentés dans le **tableau IV.2**.

Cette **figure IV.5** montre un décalage des courbes du potentiel de corrosion vers le domaine cathodique, en fonction de la vitesse d'agitation. Le courant de corrosion ( $I_{\text{corr}}$ ) subit aussi une augmentation, en passant de la valeur 0,0747 mA/cm<sup>2</sup> pour 100 tr/min à la valeur 0,2212 mA/cm<sup>2</sup> pour 500 tr/min ; ceci est dû -comme précédemment- à l'augmentation de la quantité d'oxygène dissous [12-13], suite à l'intensification des attaques sur la surface de l'acier par des ions  $\text{Cl}^-$ .

Par conséquent, le palier de diffusion dans le domaine cathodique peut être attribué à l'effet "diffusionnel" de la réduction de l'oxygène dissous [14-15], en montrant une légère augmentation de son courant cathodique (les valeurs des domaines cathodiques tendent presque vers l'infini).



**Figure IV.5 :** Courbes de polarisation de l'acier à différentes vitesses d'agitation de la solution (de 100 à 500 tr/min), obtenues avec une vitesse de balayage constante de 0,5 mV/s dans 0,1M NaCl.

Pour bien appréhender le phénomène de diffusion ici, il est nécessaire de tracer la variation de la densité de courant limite de corrosion en fonction de la racine carrée de la vitesse d'agitation ( $W^{1/2}$ ) de la solution ( $\text{rad.s}^{-1}$ )<sup>1/2</sup>, ( $I_{\text{lim}} = f(W^{1/2})$ ), et ce en procédant à une vérification dans la loi de Levich (Eq <22>) [16]; laquelle montre effectivement un tracé linéaire (la **Figure IV.6**), dénotant que le système est sous contrôle "diffusionnel-convectif".

Il découle de là, que le courant limite est proportionnel à la vitesse d'agitation, ce qui relève du comportement d'un processus contrôlé par transfert de masse.

**Tableau IV.2 :** Résultats de polarisation linéaire à différentes vitesses d'agitation dans la solution 0,1M NaCl.

Vitesse d'agitation (tr/min)	E <sub>corr</sub> (mV/ECS)	β <sub>a</sub> (mV/dec)	β <sub>c</sub> (mV)	R <sub>p</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	I <sub>corr</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>corr</sub> (mm/an)	Palier de diffusion (mV)
100	- 484	115,1	257,1	330,00	0,0747	1,1046	294
200	- 505	153,0	443,8	319,28	0,1046	1,5468	320
350	- 517	174,4	494,6	315,28	0,1775	2,6248	314
500	- 527	183,9	521,0	265,44	0,2212	3,2711	318

$$I_{lim} = 0,62. n. F. C. D^{2/3}. A_s. \nu^{-1/6} W^{1/2} \quad \text{Eq <22>}$$

Avec, n : Nombre de moles d'électrons transférés

F : Constante de Faraday (96485 Coulomb/mol)

C : La concentration de la solution corrosive (0,1 mol/L)

D : Coefficient de diffusion (1,612 10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>/s) à T= 25 °C (cas NaCl)

ν : La viscosité cinématique de la solution (16,723 cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>) à T= 25 °C (cas NaCl)

W :La vitesse d'agitation de la solution (rad.s<sup>-1</sup>), (1 rad.s<sup>-1</sup> = 9,5493 tr/min) et (W=2πN<sub>t</sub>/60)

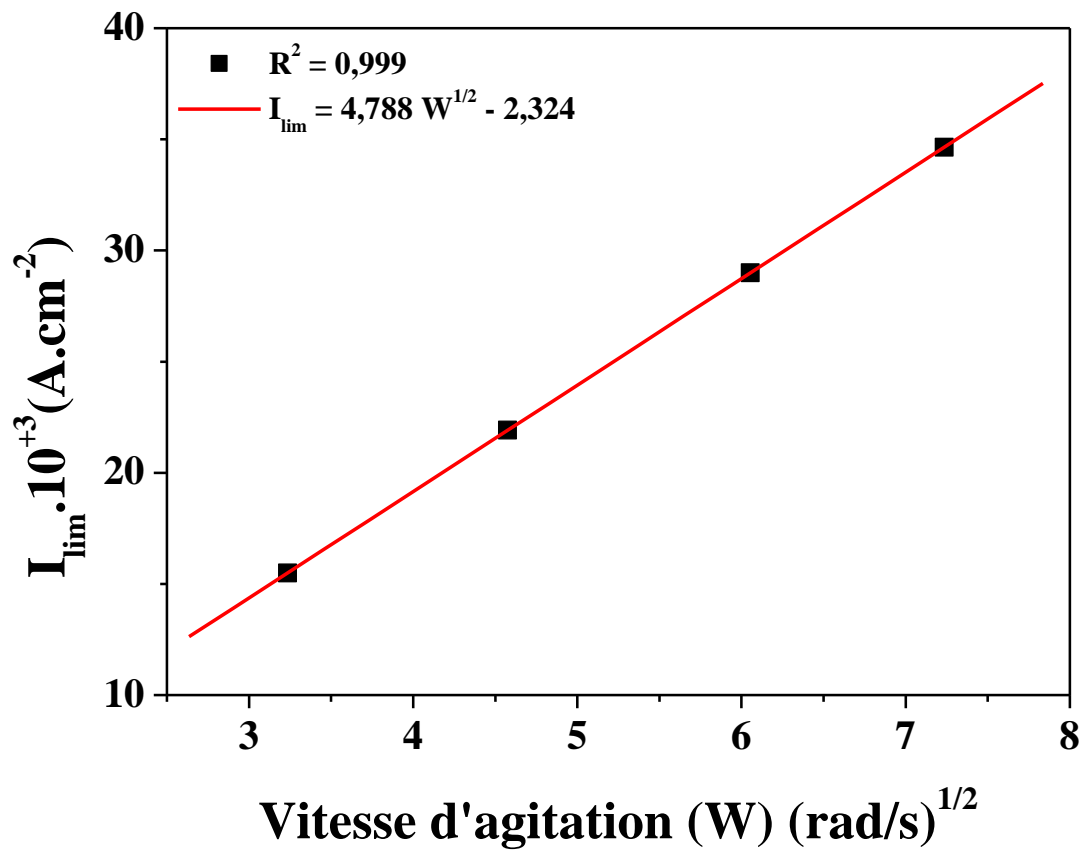
(N<sub>t</sub> est le nombre de tours, en tr/min).

A<sub>s</sub> : La surface active de l'échantillon (cm<sup>2</sup>)

0,62 : Terme lié à la résolution mathématique du système.

L'étude montre donc que les résultats de cette partie sont attribuables à l'effet de transport de matière, lié à la réaction cathodique de réduction de l'oxygène, ce qui confirme que la réaction cathodique sur ce type d'acier dans le milieu chloruré est contrôlée par le transport de matière par diffusion-convective.

Pour la suite de nos essais électrochimiques, on a adopté la valeur 200 tr/min de la vitesse d'agitation, avec en parallèle la valeur de la vitesse de balayage 0,5 mV/s.

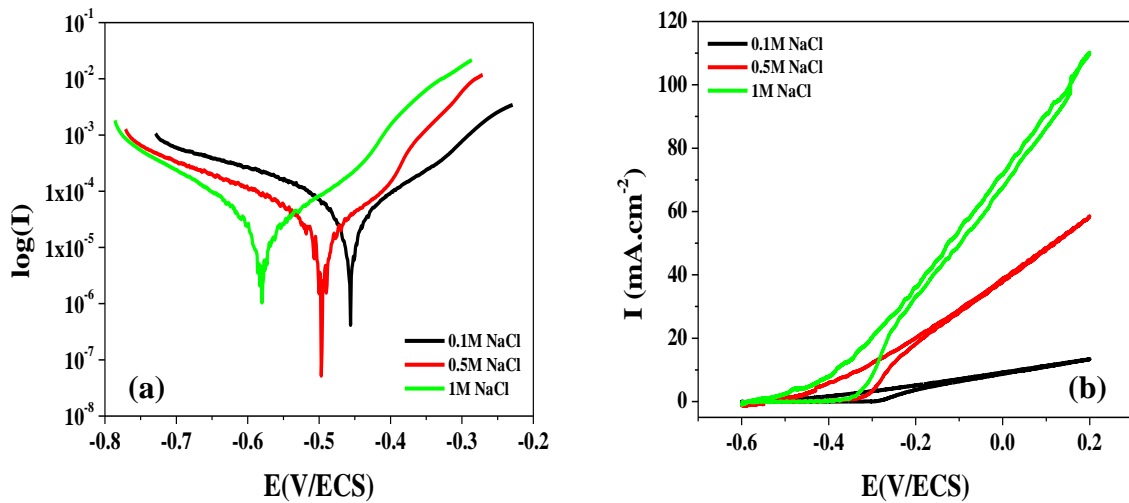


**Figure IV.6** : Variation de la densité de courant (courant limite) en fonction de la racine carrée de la vitesse d'agitation.

#### IV-A.4. Effet de la concentration de NaCl

Pour étudier l'influence de la teneur en ions  $\text{Cl}^-$  de la solution, sur la sensibilité à la corrosion de notre acier, nous l'immergeons dans une solution corrosive de NaCl, à différentes concentrations (0,1 ; 0,5 et 1M), pendant 10 minutes. Les courbes de polarisation potentiodynamiques et (SIE) électrochimiques sont présentées dans les **figure IV.7 (a, b)** et la **figure IV.8**, respectivement.

Ainsi les courbes de la **figure IV.7a** montrent presque la même allure et indiquent un déplacement du potentiel de corrosion vers le domaine cathodique, avec l'augmentation de la concentration en ions  $\text{Cl}^-$  ; comme elles enregistrent une croissance du courant anodique, suite à la dégradation du matériau et la réduction (légère) du courant cathodique, traduisant la forte attaque sur la surface par les ions  $\text{Cl}^-$ . Au domaine anodique, il est constaté l'apparition d'un léger palier de passivation de quelques (mV) de largeur, au niveau des courbes 0,5 et 1M ; ceci explique l'accentuation des interactions des ions  $\text{Cl}^-$  avec la surface de l'acier à l'interface, et traduit le blocage non instantané de la réaction de dissolution du fer par rapport à l'essai réalisé à la concentration faible.

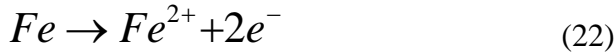


**Figure IV.7 :** Courbes de polarisation (a) et voltamétrie cyclique (b) de l'acier à différentes concentrations de la solution NaCl à 25 °C.

Généralement, la réaction cathodique (21) correspond à la réduction du dioxygène dissous dans un milieu neutre et aéré.



Bien que la réaction anodique représente le processus de dissolution du fer, elle peut se décomposer en deux différentes transformations (22) et (23).



Ces réactions électrochimiques se produisent à l'interface métal/électrolyte. La concentration en ions  $Fe^{2+}$ , la teneur en  $O_2$ , ainsi que la présence d'espèces anioniques, telles que les anions  $Cl^{-}$ , sont des paramètres qui affectent les processus de corrosion ; où en solutions aérées, la réduction du dioxygène est favorisée par rapport à l'évolution des protons  $H^{+}$  (ce dernier est favorisé en milieux désaérés et acides).

Plusieurs travaux antérieurs menés également sur des aciers dans des milieux corrosifs neutres et aérés contenant des ions  $Cl^{-}$  [17-18], ont montré que le processus cathodique est contrôlé par "réduction d'oxygène" ; et la vitesse de corrosion est sous contrôle "diffusionnel" ou "mixte", suivant le temps d'immersion.

Encore, le cas de la **figure IV.7a** précédente, montre une baisse continue et légère de la densité de courant de la branche cathodique, quand on passe de 0,1 à 0,5, puis à 1M NaCl, respectivement; ce qui est lié à la solubilité de l'oxygène dans la solution.

**Tableau IV.3** : Paramètres électrochimiques de l'acier dans une solution NaCl, à différentes concentrations.

Concentration de NaCl	$E_{corr}$ (mV/ECS)	$\beta_a$ (mV/dec)	$\beta_c$ (mV)	$R_p$ ( $\Omega.cm^2$ )	$I_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{corr}$ (mm/an)	Q (mA.s/cm <sup>2</sup> )	Cc.10 <sup>6</sup> (s)
0,1 M	- 456	116,4	175,2	320	0,0948	1,4033	8	0,0844
0,5 M	- 509	70,4	116,8	125	0,1525	2,4456	34	0,2229
1 M	- 578	90,8	97,8	61,8	0,3307	4,91	63	0,1905

Le **Tableau IV.4** regroupe les teneurs de la solubilité d' $O_2$  dans des solutions NaCl en fonction de leurs concentrations, à 25 °C [19] ; où l'on constate facilement la forte dépendance de la solubilité à la concentration de NaCl. En effet plus la concentration est élevée, la solubilité de l'oxygène dans la solution est réduite (réduction d'accès d'oxygène dans le milieu). De plus, l'ordre de grandeur des rapports ( $X_{i+1}/X_i$ ,  $i = 1,2$ ) de ces teneurs est le même, et est égal à

(~0,90) (la teneur de O<sub>2</sub>), dans le même ordre de grandeur des rapports des densités de courant cathodique y correspondantes, lues sur les courbes potentiodynamiques ; ce qui confirme la validité de notre étude [3].

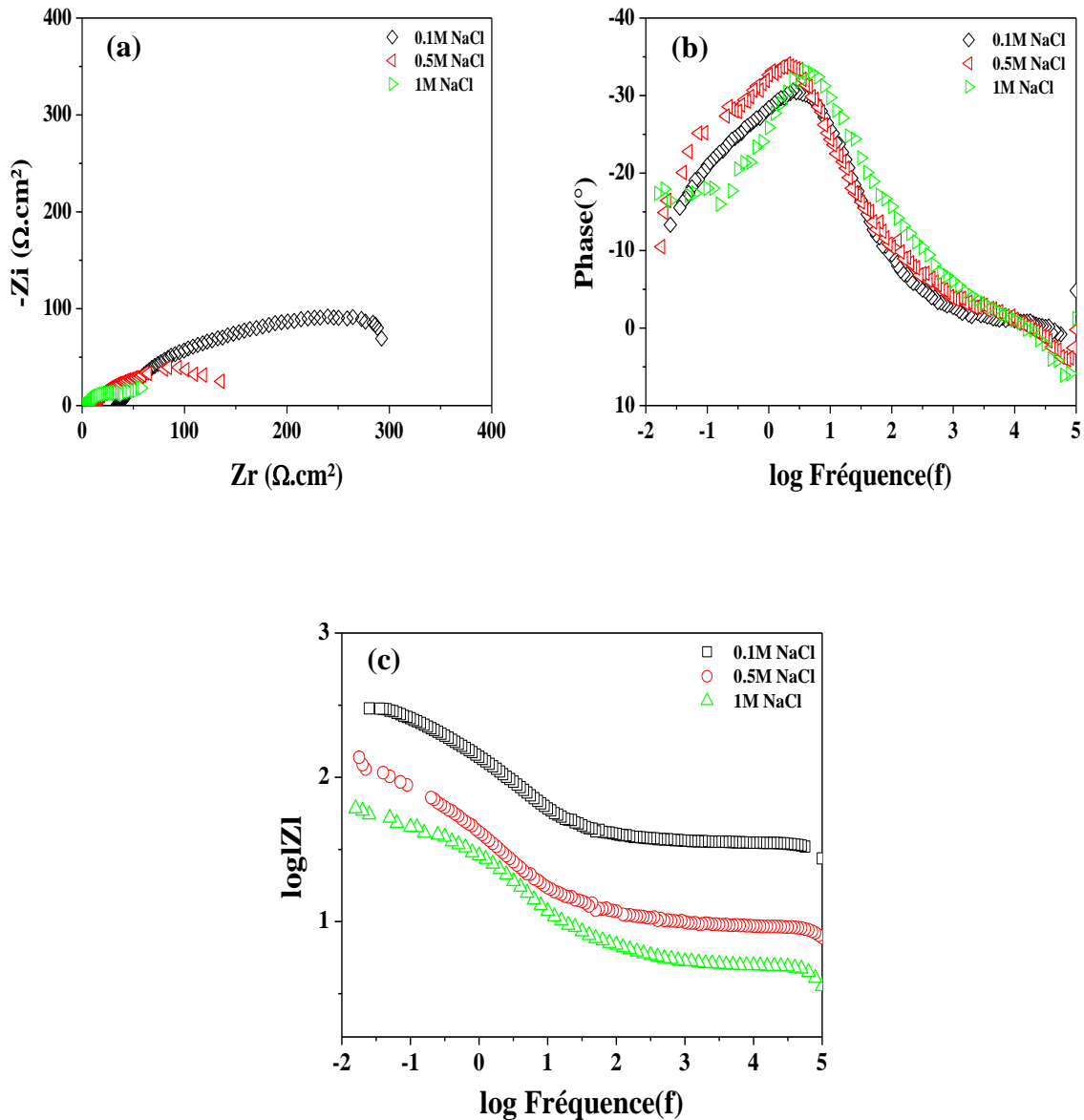
**Tableau IV.4** : Solubilité d'O<sub>2</sub> dans une solution de NaCl, à différentes concentrations [19-20].

La concentration de la solution	Température (°C)	[O <sub>2</sub> ] (μmol Kg <sup>-1</sup> )
0,1 M NaCl	25	247,4
0,5 M NaCl	25	223
1 M NaCl	25	195

Puis, en complément à cela, le tracé des courbes de voltamétrie cyclique (VC) présenté dans la **figure IV.7b**, montre l'augmentation de la surface de la boucle d'hystérésis de la surface avec la teneur des ions Cl<sup>-</sup> dans la solution. Cela veut dire une dégradation davantage de la surface, conduisant à une augmentation remarquable de la valeur de la couche de compactage (Q), et par conséquent, une croissance appréciable de la capacité de la couche de corrosion (Cc) pour la concentration 0,5M, due à l'accumulation des produits de corrosion sur la surface [21], suivie d'une légère régression de la capacité pour la concentration 1M ; ce qui peut être attribué à la porosité du film passif (revoir **Tableau IV.3**).

Il faut noter que la forte attaque sur la surface du matériau, suite à l'augmentation de la teneur des ions Cl<sup>-</sup> dans la solution, conduit généralement à la destruction de la couche passivante, par un type de corrosion très localisée (par piqûres), sans que les mécanismes mis en jeu ne soient parfaitement élucidés. Or, Il semble ici que les anions agressifs (Cl<sup>-</sup>) peuvent intervenir et réagir avec la couche passivante en modifiant les réactions d'oxydation à la surface, et cela permet de former un complexe de Fe<sup>2+</sup>-Cl<sup>-</sup>-OH<sup>-</sup> [22-23], ce qui contribue à l'induction de la corrosion par piqûres.

De plus, les résultats du **tableau IV.3** montrent une augmentation remarquable de la vitesse de corrosion et de la densité de courant de corrosion, lorsque la concentration en ions Cl<sup>-</sup> dans la solution augmente (évidemment, la résistance de polarisation du métal subit une réduction forte).



**Figure IV.8 :** Diagrammes, de Nyquist (a) et Bode (b et c) de l'acier, à différentes concentrations de NaCl.

Aussi le tracé des diagrammes (SIE), après 10 minutes d'immersion dans des solutions chlorurées à différentes concentrations (voir **figure IV.8**), montre la présence de deux boucles capacitives pour toutes les concentrations étudiées. Celles-ci (les boucles) sont plus observables dans le diagramme de Bode, où l'on se rend compte de deux constantes de temps : la première à hautes fréquences, attribuée à la contribution du film passif formé sur la surface (produits de corrosion) [24], et la deuxième, aux fréquences intermédiaires, indiquant que la réaction de dissolution (processus de corrosion) de l'acier dans NaCl est contrôlée par un transfert de charge, ce qui confirme l'attaque du métal par les ions agressifs  $\text{Cl}^-$  [25]. Or, mis à part les deux

premières courbes associées à 0,1 et 0,5M, la courbe de la concentration 1M montre la présence d'une petite diffusion (pas de Warburg) à basses fréquences, traduite par la valeur faible de ( $W_{1-P}$ ), en signe de diffusion de l'oxygène ou des espèces réactives ( $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  et  $Cl^-$ ) entre le métal et l'électrolyte [26-27]. De plus, les diagrammes de Bode de la **figure IV.8c** montrent la présence d'une région résistive à hautes fréquences, laquelle peut nous renseigner sur les valeurs de la résistance de la solution ( $R_s$ ), qui dépendent principalement de la conductivité du milieu étudié.

Le **tableau IV.5** regroupe les différents résultats issus des diagrammes d'impédance électrochimiques précédents ; où l'on note la diminution de la résistance ( $R_s$ ), lorsque la concentration de la solution NaCl croît, ce qui est attribué à l'augmentation très appréciable de la conductivité de la solution corrosive (39,5 ; 145,7 et 319,4  $\mu S.cm^{-1}$ ) pour (0,1 ; 0,5 et 1M, respectivement). D'autre part, une nette régression de la valeur de la résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ) avec une augmentation de la capacité de la double couche ( $CPE_{dl}$ ) sont observées, signalant que la surface se dégrade davantage, avec la concentration du milieu.

**Tableau IV.5** : Paramètres électrochimiques de l'acier, déduits à partir des diagrammes d'impédance dans une solution NaCl, à différentes concentrations.

Concentration (mole/l)	$R_s$ $\Omega cm^2$	$n_c$	$CPE_c$ $mF cm^2 s^{(1-n)}$	$R_c$ $\Omega cm^2$	$n_{dl}$	$CPE_{dl}$ $mF cm^2 s^{(1-n)}$	$R_{ct}$ $\Omega cm^2$	$W_{1-R}$ $\Omega cm^2$	$W_{1-T}$ $\Omega^{-1} cm^2$	$W_{1-P}$
0,1	34,45	0,70	7	25	0,60	0,13	340	-	-	-
0,5	9,16	0,55	8	35	0,76	0,60	145	-	-	-
1	4,77	0,63	8,5	40	0,62	1,30	55	122	427	0,22

Par ailleurs, il est connu que les différents phénomènes physiques, tels que l'inhomogénéité de la surface due à la rugosité, l'adsorption de l'inhibiteur, la formation de la couche passivante poreuse, etc [28-30] peuvent être caractéristiques de l'hétérogénéité de la surface, et ce par le biais du paramètre (CPE), via le coefficient de non linéarité (n), (lorsque  $n = 1$ , cela veut dire que la capacité de la double couche (CPE) est purement capacitance, avec  $\theta_{max} = -90^\circ$ ), dans le cas où  $n = 0$ , cela signifie qu'on assiste à un comportement purement résistif, ainsi, à  $n = 0,5$  ; cela signifie que (CPE) est l'élément de Warburg, et  $n = -1$ , (CPE) est une inductance).

Ainsi l'examen des diagrammes d'impédance électrochimiques obtenus, nous permet de proposer le circuit électrique équivalent présenté dans la **Figure IV.9**.



**Figure IV.9 :** Schéma électrique équivalent, utilisé pour modéliser les diagrammes d'impédance électrochimiques, obtenus pour l'acier immergé à différentes concentrations de NaCl ; (a) pour 0,1 et 0,5M, et (b) pour 1M.

Où ;

$R_s$  : La résistance de la solution.

$R_c$  : La résistance du film poreux.

$CPE_c$  : Elément de phase constante du film poreux.

$R_{ct}$  : La résistance de transfert de charge.

$CPE_{dl}$  : Elément de phase constante de la double couche électrique.

$n_c$  : Coefficient de non-linéarité (aplatissement).

$W_{1-R}$  : Résistance de la diffusion.

$W_{1T}$  : Elément de phase constante de diffusion

$W_{1P}$  : Coefficient de non-linéarité

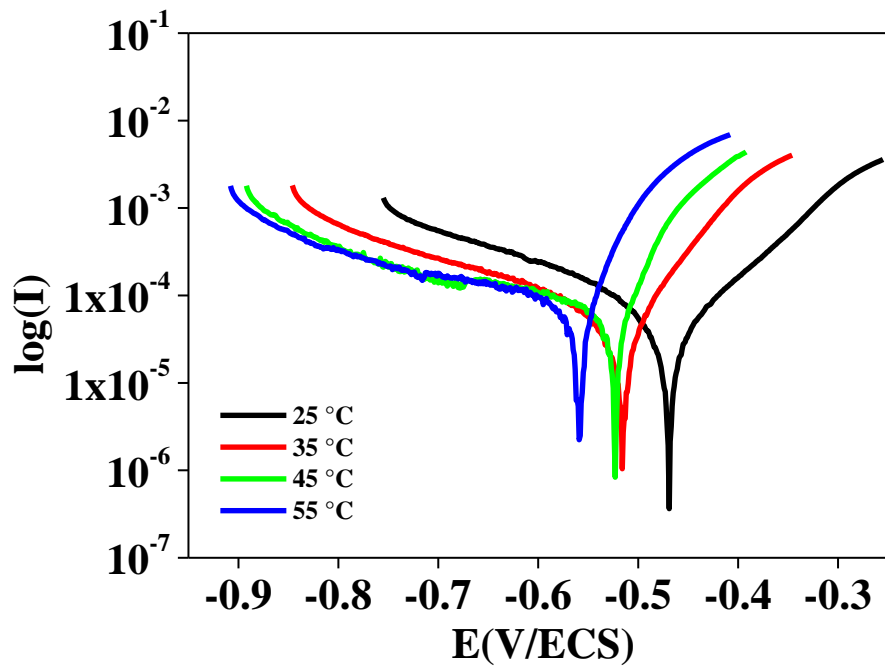
#### IV-A.5. Effet de la température de la solution

La température est un facteur qui affecte la cinétique du processus de corrosion. Son augmentation accroît principalement la vitesse de corrosion du métal, et par conséquent diminue sa résistance à la corrosion. Le phénomène peut être expliqué par le fait que les processus anodique et cathodique sont activés grâce à l'effet thermique.

Afin d'étudier cette influence sur le comportement corrosif de notre acier dans le milieu 0,1M NaCl, il a été fait varier la température par pas de 10 °C, entre 25 et 55 °C. L'étude a été réalisée par les techniques potentiodynamiques et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

La **figure IV.10** présente les courbes potentiodynamiques, enregistrées à différentes températures de la solution 0,1M NaCl. On remarque clairement un déplacement du potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) vers les valeurs plus électronégatives, avec l'augmentation de la température, traduisant la tendance du système à perdre sa stabilité (à haute température). Ainsi, on remarque que quelle que soit la température, les lignes des pentes du domaine cathodique restent presque parallèles, ce qui signifie que le phénomène de réduction de l'oxygène vers la surface métallique se fait par le même mécanisme d'activation (les valeurs de  $\beta_C$  tendent presque à l'infini). Cependant, une forte croissance du courant de la branche anodique est observée, et elle est due à la dissolution du métal.

Le **tableau IV.6** affiche les valeurs des différents paramètres issus des courbes potentiodynamiques de cette figure, où l'on constate l'augmentation de la densité de courant de corrosion ( $I_{\text{corr}}$ ) avec la température du milieu, induisant la décroissance progressive de la résistance à la corrosion du matériau, due à l'interaction davantage d'ions  $\text{Cl}^-$  avec la surface de l'acier à travers les pores du film passif (constitué de produits de corrosion), qui devient sous l'effet des attaques des ions  $\text{Cl}^-$  de plus en plus moins compact.



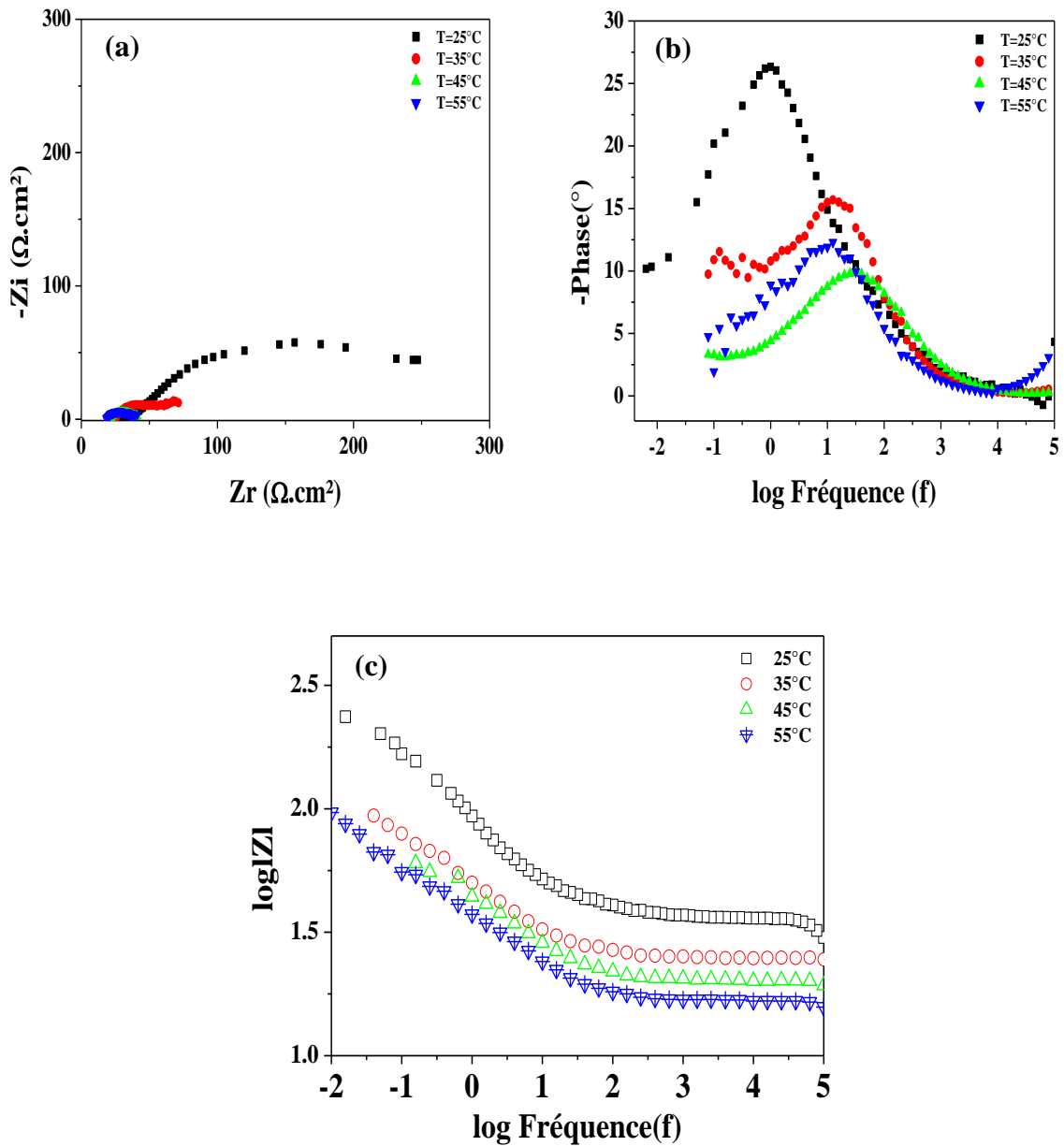
**Figure IV.10 :** Tracés potentiodynamiques, obtenus après 30 minutes d'immersion dans la solution électrolytique 0,1M NaCl, à différentes températures.

**Tableau IV.6 :** Paramètres électrochimiques de l'acier, obtenus à partir des courbes potentiodynamiques, après 30 minutes d'immersion dans une solution 0,1M NaCl, à différentes températures.

Temperature (°C)	$E_{corr}$ (mV/ECS)	$\beta_a$ (mV/dec)	$\beta_c$ (mV)	$R_p$ ( $\Omega.cm^2$ )	$I_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )
25	- 468	111,0	261,7	227	148,9
35	- 515	90,2	541,3	105	319,7
45	- 523	80,5	797,5	82	387,1
55	- 558	83,6	1262,9	72	472,8

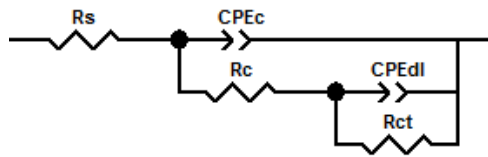
D'autre part, la **figure IV.11** présente le tracé des diagrammes d'impédance électrochimiques (Nyquist et Bode) dans la solution 0,1M NaCl pour les températures précédentes et le même temps d'immersion (30 minutes), où l'aspect général du tracé montre l'existence de deux boucles capacitives sur tous les graphes de la figure : la première à hautes fréquences et l'autre

dans les fréquences intermédiaires, indiquant que la résistance du substrat est due à la contribution du film passif formé, et que la réaction de dissolution de l'acier est contrôlée par un transfert de charge, en accord avec les résultats des techniques stationnaires. La taille de cette boucle diminue légèrement avec la température du bain, ce qui indique que ce paramètre (température) a, en effet, affecté le processus de réaction électrochimique à l'interface.



**Figure IV.11 :** Diagrammes de Nyquist (a) et Bode (b et c) de l'acier à différentes températures de la solution 0,1M NaCl, après 30 minutes d'immersion.

Quant à la réponse des diagrammes d'impédance électrochimiques, elle peut être modélisée en utilisant un simple circuit électrique équivalent, tel qu'il est présenté dans la **figure IV.12**.



**Figure IV.12** : Schéma électrique équivalent, utilisé pour modéliser les diagrammes d'impédance électrochimiques, obtenus pour l'acier immergé dans 0,1M NaCl, à différentes températures.

**Tableau IV.7** : Paramètres électrochimiques de l'acier, déduits à partir des diagrammes d'impédance dans une solution 0,1M NaCl, à différentes températures.

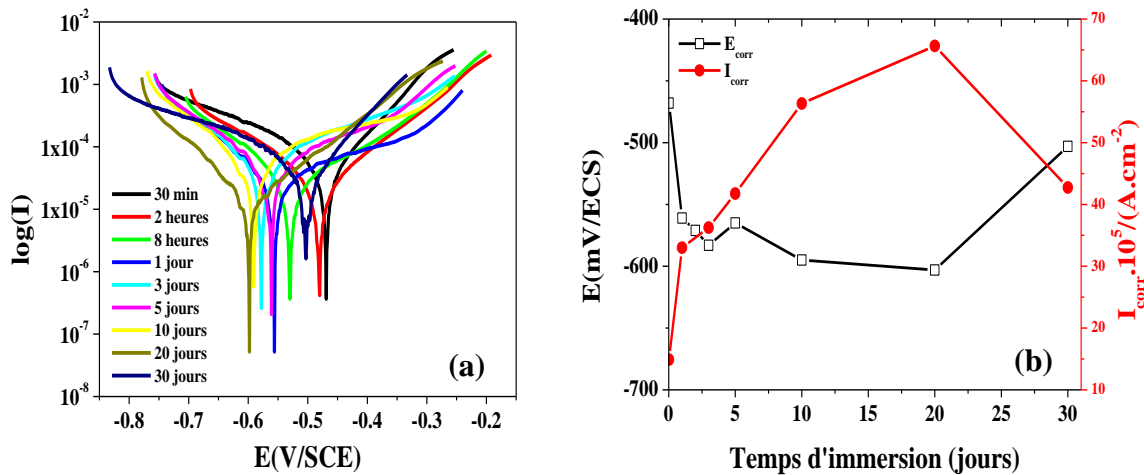
Température (°C)	$R_s$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$n_c$	$CPE_c$ $\mu\text{F cm}^2 \text{ s}^{(1-n)}$	$R_c$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$n_{dl}$	$CPE_{dl}$ $\mu\text{F cm}^2 \text{ s}^{(1-n)}$	$R_{ct}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )
25	36,08	0,67	540	8	0,59	450	230
35	24,67	0,62	510	10	0,52	720	89
45	19,90	0,63	500	11	0,52	810	80
55	16,25	0,59	470	15	0,47	1100	62

Ainsi le **tableau IV.7**, recueillant les valeurs des différents paramètres électrochimiques, issus de la **figure IV.11**, montre que lorsque la température de la solution augmente, la valeur de ( $R_{ct}$ ) diminue, et il y a croissance progressive de la valeur de  $CPE_{dl}$ , indiquant que le film passif, qui se compose principalement des oxi-hydroxydes de fer, est devenu poreux, suite à la modification des propriétés physico-chimiques. Ceci permet aux ions  $\text{Cl}^-$  et l'eau de s'y infiltrer vers la surface. D'autant, on peut conclure que le mécanisme électrochimique à l'interface ne se modifie pas par l'élévation de la température du milieu, mais plutôt, c'est la résistance à la corrosion qui diminue progressivement (la vitesse de corrosion s'élève évidemment).

#### IV-A.6. Effet de l'immersion prolongée dans 0,1M NaCl

Cette expérimentation a pour objectif d'étudier l'effet du vieillissement de l'acier en temps réel, jusqu'à 30 jours d'immersion dans une solution 0,1M NaCl, à la température ambiante, sous agitation de 200 tr/min.

Le tracé des courbes de polarisation nous permet de connaître les caractéristiques électrochimiques du substrat nu, dans le milieu corrosif considéré, ainsi que de déterminer les potentiels de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) et les courants de corrosion ( $I_{\text{corr}}$ ).



**Figure IV.13 :** Tracé potentiodynamique (a) ; tracé de l'évolution de  $E_{\text{corr}}$  et  $I_{\text{corr}}$  (b) de l'acier dans 0,1M NaCl en fonction du temps d'immersion.

A partir des courbes de la **figure IV.13a** et **b**, il est globalement remarqué que le potentiel de corrosion subit progressivement un déplacement vers des valeurs plus électro négatives avec le temps d'immersion. Dans le cas général, le comportement d'un acier longuement plongé dans un milieu neutre, soit sous contrôle cathodique ou mixte, passe par plusieurs stades d'évolution dans le temps [31]. Ainsi, le cas présent présente quatre stades d'évolution de ( $E_{\text{corr}}$ ) : le premier très court, recouvrant les deux premières heures d'immersion (cette partie n'est pas représentée dans la **figure IV.13b**, car l'échelle est très grande par rapport à ce stade), et il est marqué par une pseudo-stabilité du potentiel de corrosion (entre -468 et -485mV/ECS), et représente le temps de formation et de stabilité de la double couche électrique, lors duquel se développent des produits de corrosion sur la surface du métal, ainsi il est caractérisé par un courant de corrosion ( $I_{\text{corr}}$ ), qui augmente très remarquablement avec le temps (**Fig. IV.13b** et **tableau IV.8**). Le deuxième stade entre (2 h - 1 jour), là où le potentiel de corrosion se dégrade vers les potentiels cathodiques plus électro négatives (de -485 à -561 mV), dénotant une rapide

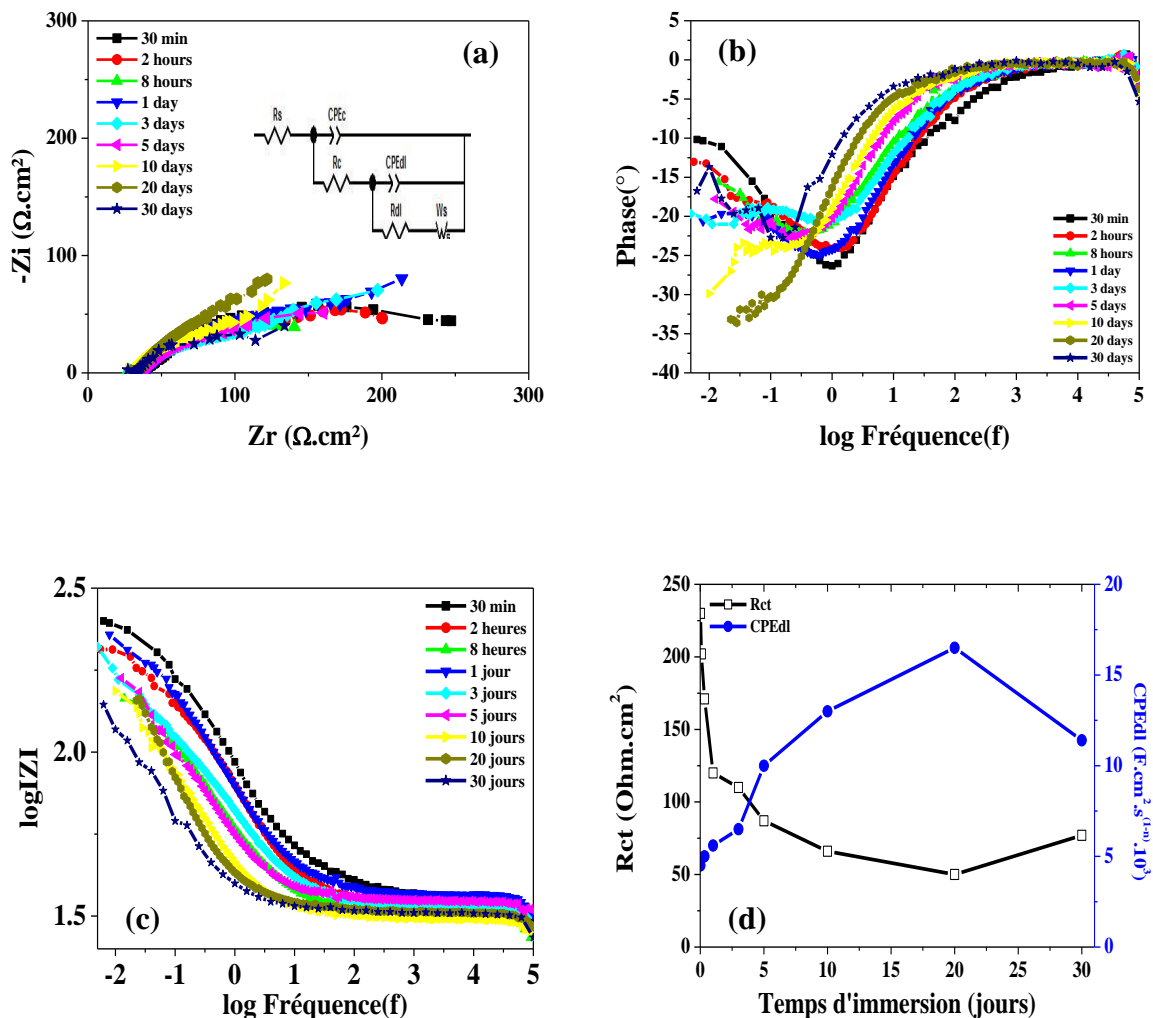
dégradation du matériau, qui devient plus exposé aux attaques du milieu corrosif, ce qui se traduit manifestement par une croissance rapide de la densité de courant (de 180,03 à 330,01  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ). Le troisième stade s'étend entre 1 et 20 jours ; où le potentiel de corrosion devient quasiment stable, indiquant désormais qu'il y a déposition de produits de corrosion sur le métal, ce qui se traduit par le ralentissement dans l'évolution de la densité de courant de corrosion, et dénote que le phénomène de dissolution est limité dans ce stade. Enfin le quatrième stade, entre 20-30 jours, où l'on constate le déplacement du potentiel de corrosion vers le domaine anodique (de -603 à -503 mV/ECS), et la diminution de la densité de courant ( $I_{\text{corr}}$ ) (de 656,55 à 427,41  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ), signifiant qu'il y a lieu d'une formation de film passif sur la surface de l'acier (après 30 jours d'immersion), jouant le rôle d'auto-protecteur.

**Tableau IV.8** : Paramètres électrochimiques de l'acier, calculés à partir des courbes potentiodynamiques dans 0,1M NaCl, en fonction du temps d'immersion.

Temps d'immersion	$E_{\text{corr}}$ (mV/ECS)	$\beta_a$ (mV/dec)	$\beta_c$ (mV)	$I_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
0,5 h	- 468	111,0	261,1	148,90
2 h	- 485	162,8	171,3	180,03
8 h	- 534	160,8	147,1	198,97
1 jour	- 561	196,8	167,9	330,01
3 jours	- 583	211,6	157,4	362,55
5 jours	- 565	211,7	146,5	417,73
10 jours	- 595	195,5	162,6	563,35
20 jours	- 603	162,5	149,3	656,55
30 jours	- 503	114,9	182,7	427,41

La **figure IV.14 (a, b et c)** présente le tracé des diagrammes d'impédance électrochimiques (SIE), en fonction du temps d'immersion jusqu'à un mois, dans 0,1M NaCl, et dont le circuit équivalent proposé est présenté dans la **figure IV.14a**. Le tracé montre en plus de la résistance de diffusion à basses fréquences, l'existence de deux boucles capacitives dans les domaines des hautes et intermédiaires fréquences. Celle-ci (W : pas de Werburg) manifeste de plus en plus son apparition, lorsque le temps d'immersion s'allonge (elle commence à apparaître après 1 jour d'immersion seulement), et permet de caractériser le processus de diffusion de l'oxygène

ou des espèces réactives à l'interface.  $W_{IR}$ ,  $W_{IT}$  et  $W_{IP}$  sont : la résistance de diffusion, l'élément de phase constant de diffusion et le coefficient de non-linéarité, respectivement. Les valeurs obtenues en modélisation des résultats expérimentaux, issus de ces courbes sont regroupés dans le **tableau IV.9**, où l'on constate que la valeur de ( $R_{ct}$ ) diminue, avec le temps d'immersion, avec parallèlement une croissance continue de la valeur de  $CPE_{dl}$  (voir **la figure IV.14d**), ce qui signifie une dégradation progressive de la surface et que le produit de corrosion qui s'y est développé poursuit sa croissance en épaisseur [32]. Entre 20 et 30 jours, on remarque que la résistance de transfert ( $R_{ct}$ ) augmente d'une manière significative, cela veut dire que la surface du substrat est devenue recouverte d'un film passif, qui ralentit l'effet corrosif du milieu.

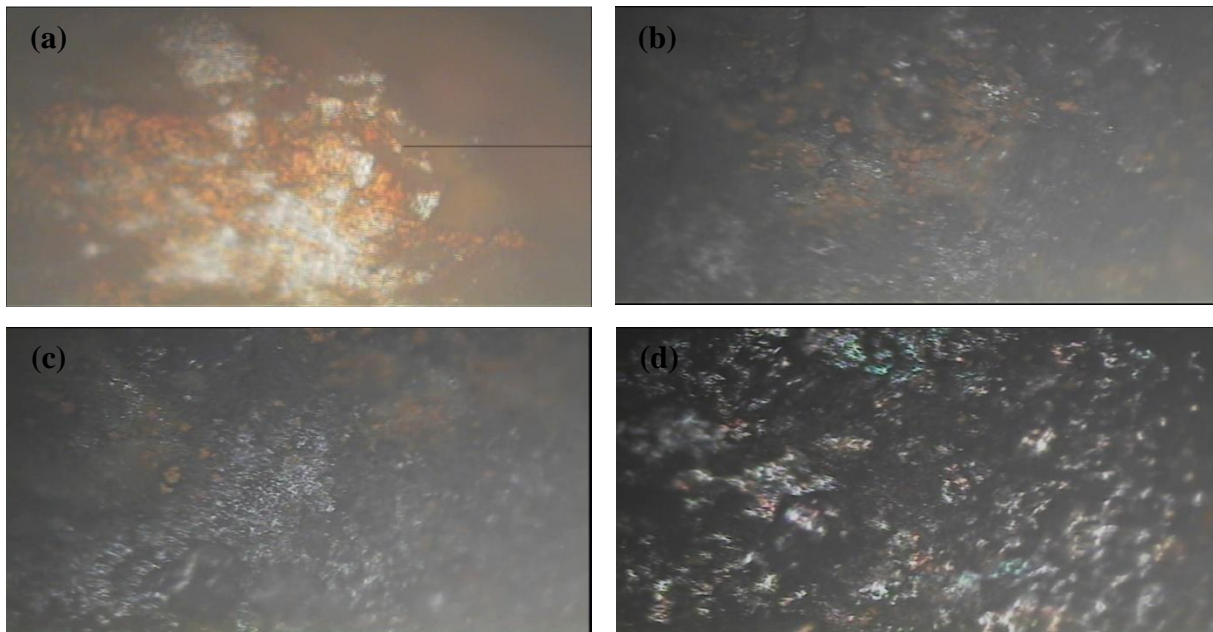


**Figure IV.14 :** Diagrammes de Nyquist (a) et Bode (b et c) ; et (d) de l'évolution de  $R_{ct}$  et  $CPE_{dl}$ , de l'acier dans 0,1M NaCl en fonction du temps d'immersion.

**Tableau IV.9** : Paramètres électrochimiques de l'acier, issus des diagrammes d'impédance (SIE) dans une solution 0,1M NaCl, à différentes températures.

Temps d'immersion (jour)	$R_s$ $\Omega \text{ cm}^2$	$n_c$	$CPE_c$ $\mu\text{F cm}^2 \text{ s}^{(1-n)}$	$R_c$ $\Omega \text{ cm}^2$	$n_{dl}$	$CPE_{dl}$ $\mu\text{F cm}^2 \text{ s}^{(1-n)}$	$R_{ct}$ $\Omega \text{ cm}^2$	$W_{1-R}$ $\Omega \text{ cm}^2$	$W_{1-T}$ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$	$W_{1-P}$
30 min	36,08	0,67	540	8	0,59	450	230	-	-	-
2 heures	32,95	0,71	650	5	0,56	490	202	-	-	-
8 heures	30,83	0,62	710	5	0,54	500	170	-	-	-
1 jour	35,85	0,76	680	9	0,63	560	120	250	75	0,37
3 jours	32,35	0,77	820	11	0,57	650	110	300	250	0,37
5 jours	34,58	0,79	1330	12	0,69	1000	87	135	120	0,40
10 jours	30,86	0,72	2230	14	0,74	1300	66	200	88	0,49
20 jours	32,45	0,69	3210	15	0,78	1650	50	290	70	0,40
30 jours	30,64	0,64	4460	18	0,92	1140	77	88	200	0,31

On remarque aussi à partir de la **figure IV.15 (a, b, c, d)**, que la dégradation de la surface de l'acier augmente continuellement de par la susceptibilité aux attaques du milieu corrosif, avec l'allongement du temps d'immersion, ce qui implique la pénétration progressive de la solution à travers les fissures des produits de corrosion, et crée des piqûres sur la surface de l'acier. Ceci permet d'accélérer la cinétique de la réaction.

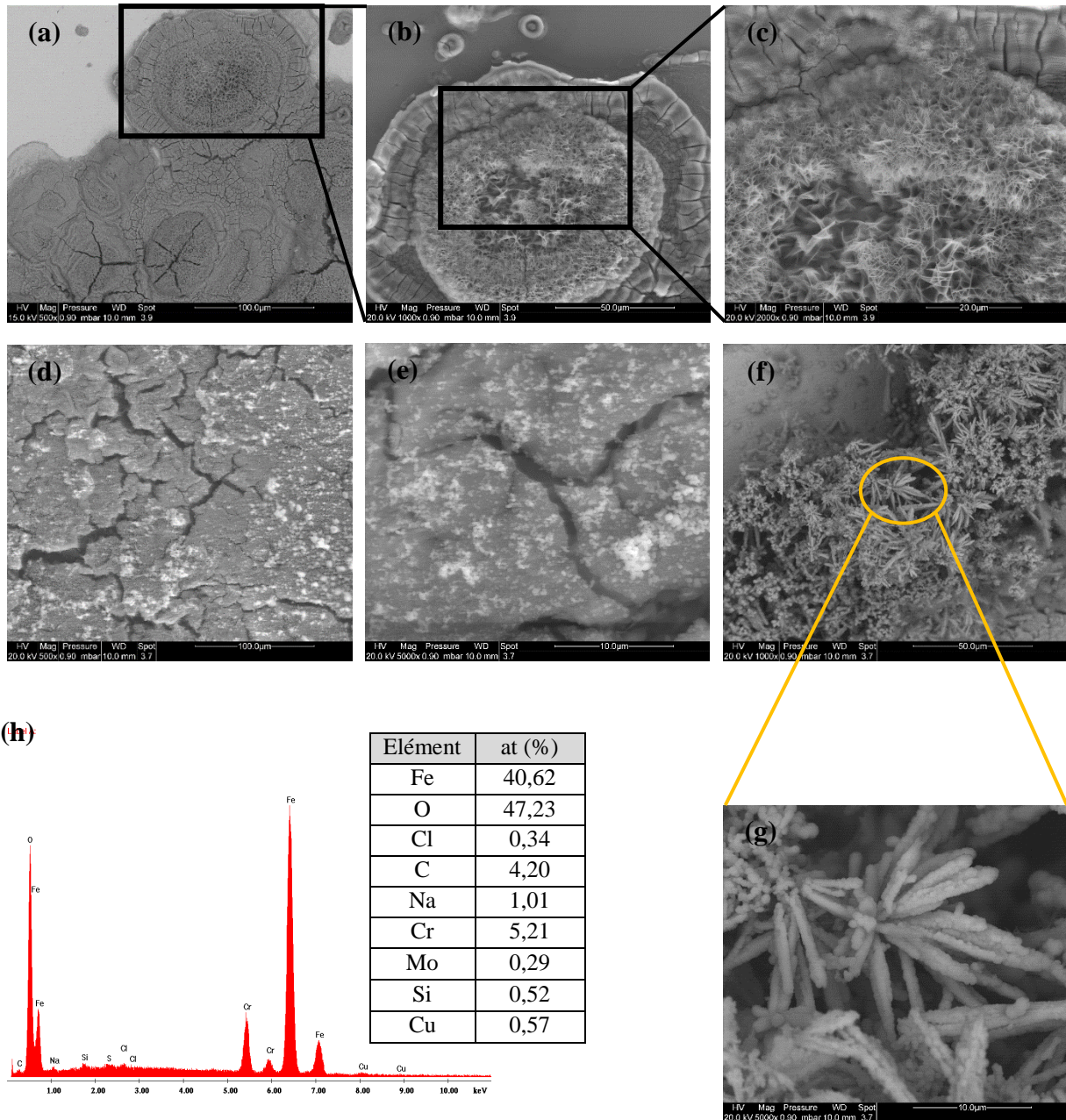


**Figure IV.15** : Images de l'acier, prises par microscope optique, dans 0,1M NaCl en fonction du temps d'immersion : (a) 2 heures, (b) 10 jours, (c) 20 jours et (d) 30 jours, à la température ambiante.

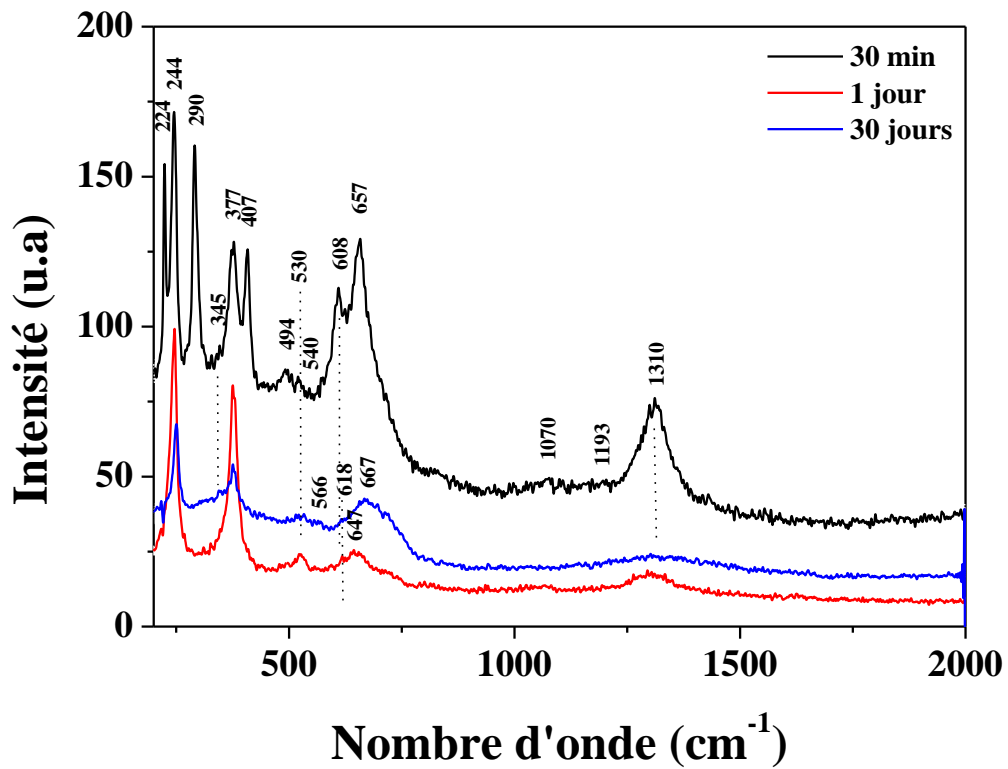
En outre les images (**a** et **b**) de la **figure IV.16**, prises par MEB, après 30 minutes d'immersion, montrent des surfaces recouvertes de produits de corrosion. De surcroît, les images (**d** et **e**), prises après 30 jours d'immersion, montrent un état de développement plus avancé des produits de corrosion, qui - par sa vue générale- ressemble à une boue, apparemment dense, hétérogène et pleine de pores, dénotant la dégradation avancée du film. D'autant plus, l'observation de ces surfaces avec des grossissements plus élevés (images **c**, **f** et **g**) montre l'existence de cristaux, qui se sont développés avec le temps d'immersion et ont contribué au déploiement de nodules, responsables de la dégradation de la surface de l'acier.

Rappelons dans ce sillage, que pendant le phénomène de corrosion du fer dans une solution NaCl, les ions  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{OH}^-$  et  $\text{Cl}^-$  réagissent entre eux pour former un film passif, composé de certains produits de corrosion, qui dépendent aussi du pH et de la température de la solution.

Par ailleurs et afin d'identifier la composition chimique de ces produits de corrosion formés sur la surface de l'acier pendant l'immersion, on a fait une analyse par spectroscopie de Raman, dont les diagrammes sont dressés dans la **figure IV.17**. Or, en se référant à certains travaux antérieurs [33-35], portant sur l'étude des vibrations Raman des hydroxy-oxydes de fer, les pics à (224, 244, 290, 407, 494, 608 et  $1310 \text{ cm}^{-1}$ ) sont associés à l'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), les bandes à environ ( $377$  et  $1070 \text{ cm}^{-1}$ ) révèlent la présence de la lépidocrocite ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ), les vibrations à ( $345$ ,  $540$  et  $566 \text{ cm}^{-1}$ ) caractérisent la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), le pic à environ  $657 \text{ cm}^{-1}$  caractérise la maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) et le pic à environ  $667 \text{ cm}^{-1}$  caractérise l'akaganeite ( $\beta\text{-FeOOH}$ ) [36-37]. De plus, pour la première journée de l'immersion, il est constaté la présence d'un pic à environ  $618 \text{ cm}^{-1}$ , associé à l'hydroxy-chlorure de fer ( $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ) [38] ; ce pic refait apparition dans la couche formée après 30 jours d'immersion, ce qui traduit la pénétration des ions chlorures dans le film pendant cette durée, lesquels créent des piqûres sur la surface du substrat. Ces conclusions sont confirmées par l'utilisation de l'analyseur de spectres de diffraction des électrons (EDS) (voir **Fig. IV.16 e**), où les différents pics traduisent la présence du fer, de l'oxygène et du chlorure, qui sont les principaux éléments à base de l'hydroxy-chlorure de fer.



**Figure IV.16 :** Images MEB de la surface de l'acier dans 0,1M NaCl, prises après : (a, b, c) 30 minutes ; (d, e, f, g) 30 jours d'immersion ; (h) spectre EDS, après 30 jours, à la température ambiante



**Figure IV.17 :** Diagrammes de Raman des produits de corrosion formés dans une solution de 0,1M NaCl, pour différentes durées d'immersion, à la température ambiante.

## IV-B. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier par le nitrate de cérium et le polyéthylène glycol (PEG)

### IV-B.1. Effet de la concentration du nitrate de cérium

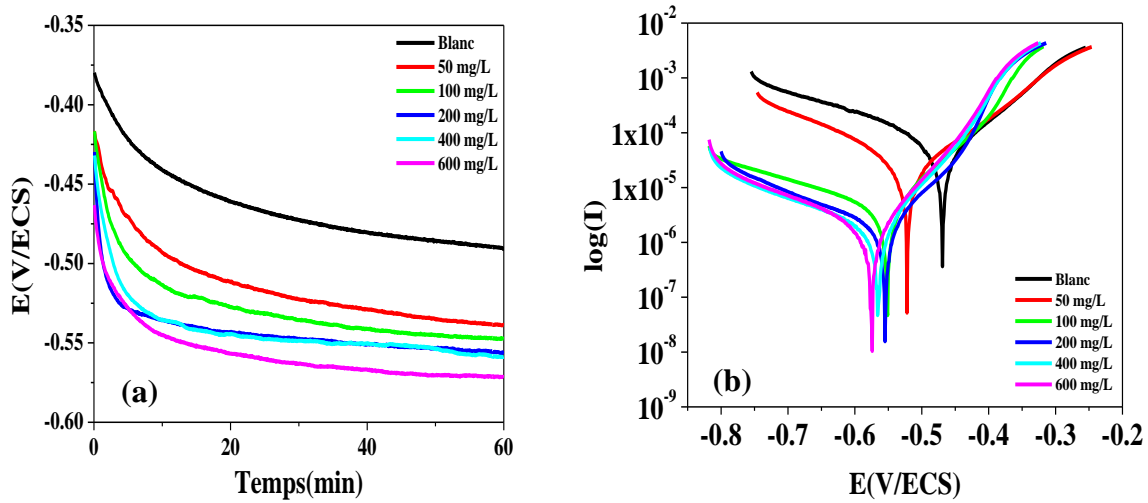
La **figure IV.18a** présente le tracé du suivi de potentiel en circuit ouvert (OCP) de l'acier, immergé durant 60 minutes dans 0,1M NaCl, en absence et en présence de nitrate de cérium à différentes concentrations.

L'examen rapide des courbes montre qu'elles ont toutes des allures identiques, où le potentiel de corrosion chute rapidement vers les valeurs plus électro-négatives dans le domaine cathodique, pendant les premières minutes d'immersion (quelques minutes), en signe de dégradation rapide du substrat pendant ce stade, suite à l'interaction entre l'électrolyte et l'électrode de travail; puis suivi d'une quasi-stabilité pendant quelque temps, ce qui représente la durée nécessaire pour pouvoir atteindre la formation et la stabilité de la double couche électrique.

D'un autre côté, on remarque clairement que l'introduction de l'inhibiteur (nitrate de cérium) provoque une chute appréciable du potentiel de corrosion vers les valeurs inférieures (plus électro-négatives), et que le temps nécessaire pour atteindre la quasi-stabilité (valeur stable du potentiel) est de l'ordre de 30 minutes. De plus, l'augmentation graduelle de la concentration du nitrate de cérium (de 50 jusqu'à 600 mg/L) déplace légèrement le potentiel de corrosion vers les valeurs plus cathodiques, et qui semble se stabiliser à partir de 200 mg/L. Par ailleurs, et pour justifier le choix de 600 mg/L, il est remarqué que les branches cathodiques à partir de 200 mg/L de la concentration de  $Ce(NO_3)_3$ , sont superposées (voir **figure IV.18b**), et étant donné que le nitrate de cérium est un inhibiteur cathodique ; il est donc préférable d'arrêter d'augmenter la concentration à 600 mg/L.

Ces résultats sont confirmés aussi, par les courbes potentiodynamiques de la **figure IV.18b**, qui montrent le déplacement du potentiel de corrosion vers le domaine cathodique, accompagné d'une baisse des densités de courant des branches cathodiques, avec la concentration de l'inhibiteur, ce qui signifie que le nitrate de cérium a agi comme un inhibiteur cathodique, à l'aide de la réaction de réduction de l'oxygène [39], dont pour l'expliquer (le processus de réduction), Hosseini *et al.* [40] ont envisagé que le film créé à partir du nitrate de cérium peut inhiber la corrosion dans un milieu chloruré, et ce par l'empêchement de la diffusion de l'oxygène dans le métal ; autrement dit, par le retardement de la demi-réaction cathodique, suite

à la formation d'un film d'hydroxyde ou d'oxyde de cérium hydraté. Les mêmes remarques ont également été avancées par Hinton [41].



**Figure IV.18** : (a) Variation du suivi du potentiel en circuit ouvert (OCP) ; (b) les courbes potentiodynamiques de l'acier dans 0,1M NaCl en fonction de la concentration du nitrate de cérium, à la température ambiante.

**Tableau IV.10** : Paramètres électrochimiques de l'acier, extraits à partir des courbes potentiodynamiques dans 0,1M NaCl, sans et avec le nitrate de cérium à différentes concentrations, après 30 minutes d'immersion, à la température ambiante.

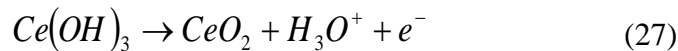
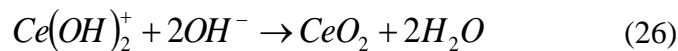
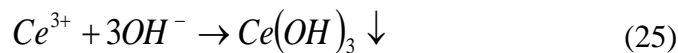
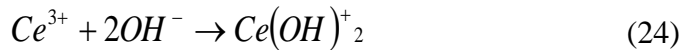
Concentration (mg/L)	$E_{corr}$ (mV/ECS)	$\beta_a$ (mV/dec)	$\beta_c$ (mV)	$R_p$ ( $\Omega.cm^2$ )	$I_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$E_i$ (%)
Blanc	- 468	111,0	261,1	227	148,90	-
50	- 522	126,2	164,5	419	74,40	50,03
100	- 551	72,8	206,7	2612	12,06	91,90
200	- 554	56,2	238,6	4998	5,17	96,52
400	- 565	62,5	179,4	5460	4,97	96,66
600	- 574	62,5	155,7	5919	4,59	96,91

A partir du **tableau IV.10**, regroupant les valeurs des paramètres électrochimiques, issus de la **figure IV.18b**, il est remarqué que la densité de courant baisse, lorsque la concentration du cérium s'élève. Cette diminution est très importante pour les deux premières concentrations (jusqu'à 100 mg/L). Au-delà, la densité de courant diminue très fortement et semble se stabiliser

autour de  $5,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  entre 200 et 600 mg/L ( $E_i = 96,91\%$  à 600 mg/L). En revanche, la résistance de polarisation ( $R_p$ ) se voit élargir très nettement l'écart de valeurs, pour atteindre  $5919 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ , à la valeur de la concentration (600 mg/L). Ce résultat confirme bien l'effet inhibiteur du nitrate de cérium dans 0,1M NaCl, pour la corrosion de l'acier.

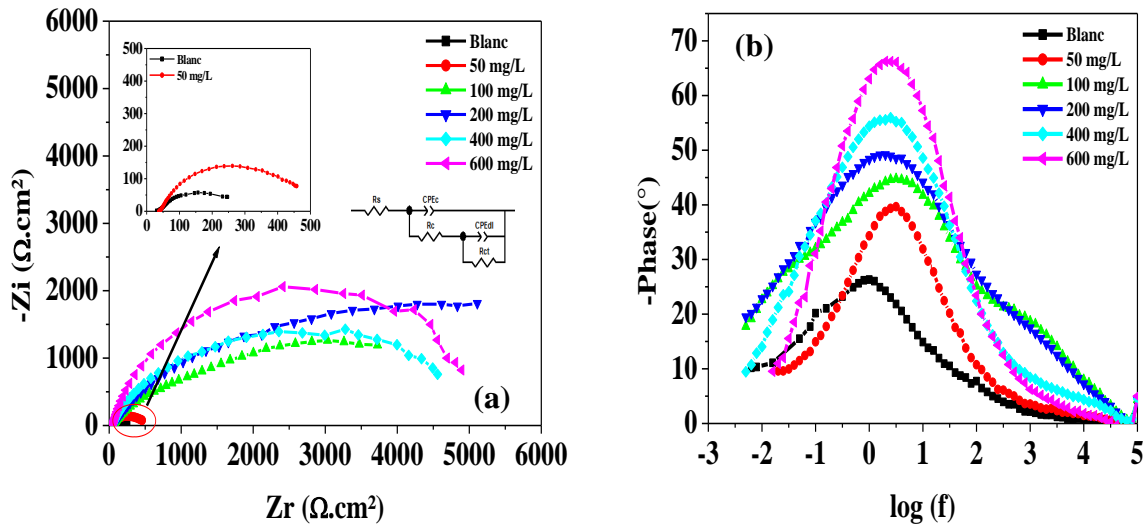
Il est bien connu que les ions  $\text{Ce}^{3+}$  précipitent sur la surface sous forme d'hydroxyde, dû à la génération des ions  $\text{OH}^-$ , qui mène à l'augmentation du pH local par la réaction de réduction de l'oxygène. Cette dernière réaction conduit à la formation d'un film hydroxy-oxyde sur la surface, en empêchant la réaction cathodique, et par conséquent, cela ne permet pas à l'oxygène de passer à l'intérieur du métal, ce qui permet à l'acier d'améliorer sa résistance à la corrosion. Ce mécanisme a été bien élucidé dans des travaux antérieurs [42-46].

Dû à la réaction (21) (réaction de réduction de l'oxygène), les hydroxy-oxydes de cérium sont créés sur les sites cathodiques, comme il est indiqué dans la série des réactions (24), (25), (26) et (27) :



La **figure IV.19 (a et b)** présente les diagrammes de Nyquist et Bode, obtenus dans 0,1M NaCl, sans et avec du nitrate de cérium à différentes concentrations (tracés après 30 minutes d'immersion). Les diagrammes (SIE), obtenus sans inhibiteur, montrent l'existence de deux boucles capacitives non couplées dans les fréquences hautes et intermédiaires. Toutefois, on remarque que l'ajout de nitrate de cérium permet d'accroître la taille de la boucle capacitive avec la concentration de l'inhibiteur. Ainsi, ces diagrammes montrent, en outre, une boucle capacitive aplatie, caractéristique de l'existence de deux boucles non couplées ; la première à hautes fréquences caractérisant la résistance du film et la deuxième à basses/intermédiaires fréquences, qui représente la résistance de transfert de charge (le circuit équivalent proposé est présenté dans la **fig. IV.19a**). D'après Mishra *et al.* [47], la gamme des hautes fréquences donne informations sur le film d'oxyde, pendant que les valeurs exactes peuvent être affectées par la structure, la composition des couches et les défauts, tandis que les fréquences

intermédiaires/basses correspondent au processus de corrosion (transfert de charge), qui se fait à l'interface électrochimique métal/solution.

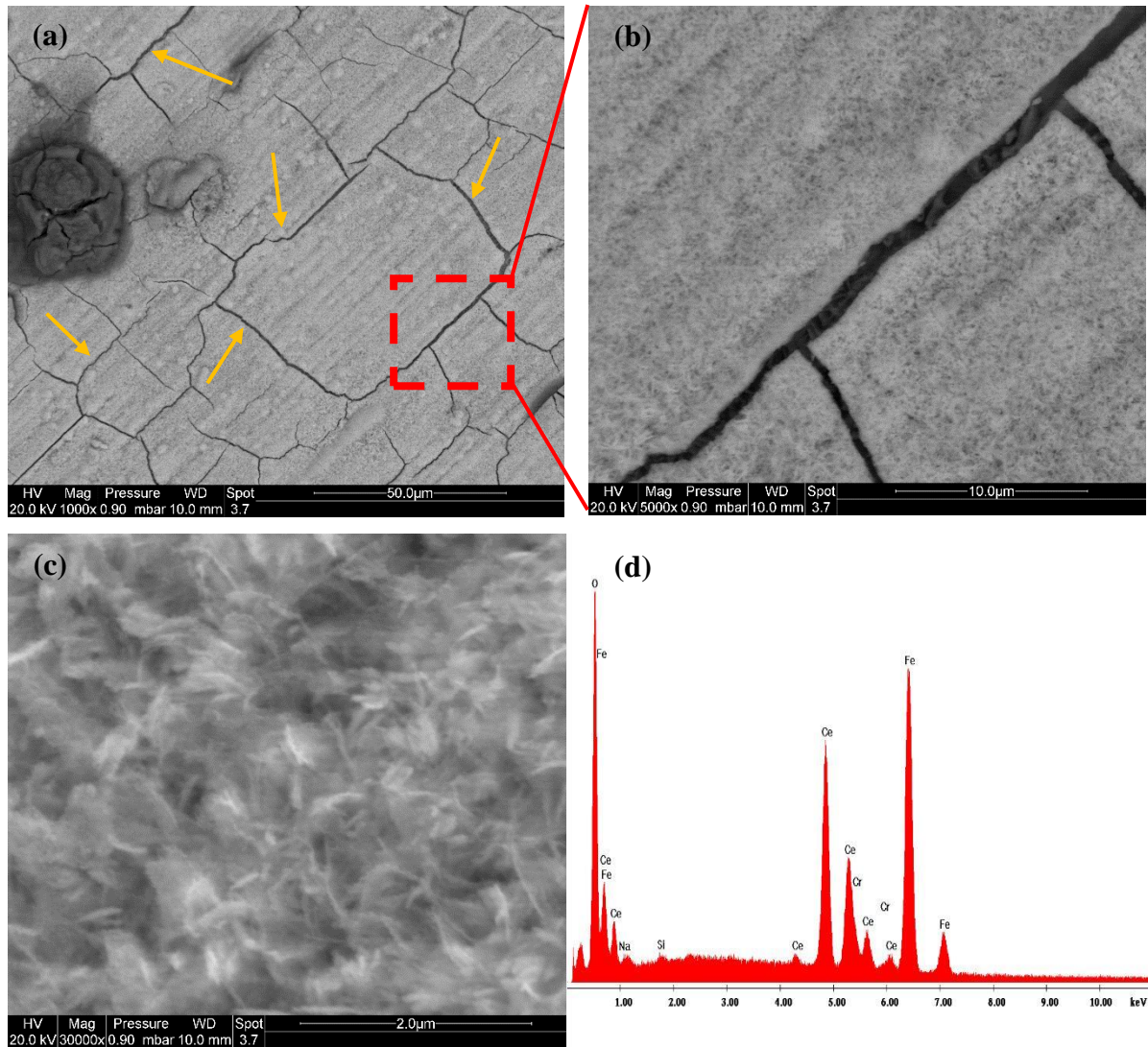


**Figure IV.19 :** Diagrammes (SIE) de Nyquist (a) et Bode (b) de l'acier dans 0,1M NaCl en fonction de la concentration du nitrate de cérium, après 30 minutes d'immersion, à la température ambiante.

Le **tableau IV.11** regroupe les résultats extraits des diagrammes (SIE) de la **figure IV.19**, lesquels montrent l'augmentation continue de la résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ) et la diminution des valeurs de  $CPE_{dl}$ , avec la concentration du nitrate de cérium. Ces résultats s'accordent avec ceux déjà obtenus par la technique de polarisation (**figure IV.18b**).

**Tableau IV.11 :** Résultats des diagrammes (SIE) de l'acier dans 0,1M NaCl, sans et avec le nitrate de cérium, à différentes concentrations, après 30 minutes d'immersion, à la température ambiante.

Concentration (mg/L)	$R_s$ $\Omega \text{ cm}^2$	$n_c$	$CPE_c$ $\mu\text{F cm}^2 \text{ s}^{(1-n)}$	$R_c$ $\Omega \text{ cm}^2$	$n_{dl}$	$CPE_{dl}$ $\mu\text{F cm}^2 \text{ s}^{(1-n)}$	$R_{ct}$ $\Omega \text{ cm}^2$	$E_i$ (%)
Blanc	36,08	0,67	540	8	0,59	450	230	-
50	39,42	0,75	89	20	0,75	185	423	45,62
100	26,80	0,61	21	55	0,63	32	2640	91,28
200	33,50	0,67	18	50	0,75	28	4990	95,39
400	28,20	0,86	85	25	0,74	21	5440	95,77
600	41,37	0,90	62	30	0,83	14	6220	96,30



**Figure IV.20 :** (a), (b) et (c) images MEB de l'état de surface de l'acier dans (0,1M NaCl + Ce), prises après 30 minutes d'immersion ; (d) spectre EDS de la couche formée, à la température ambiante.

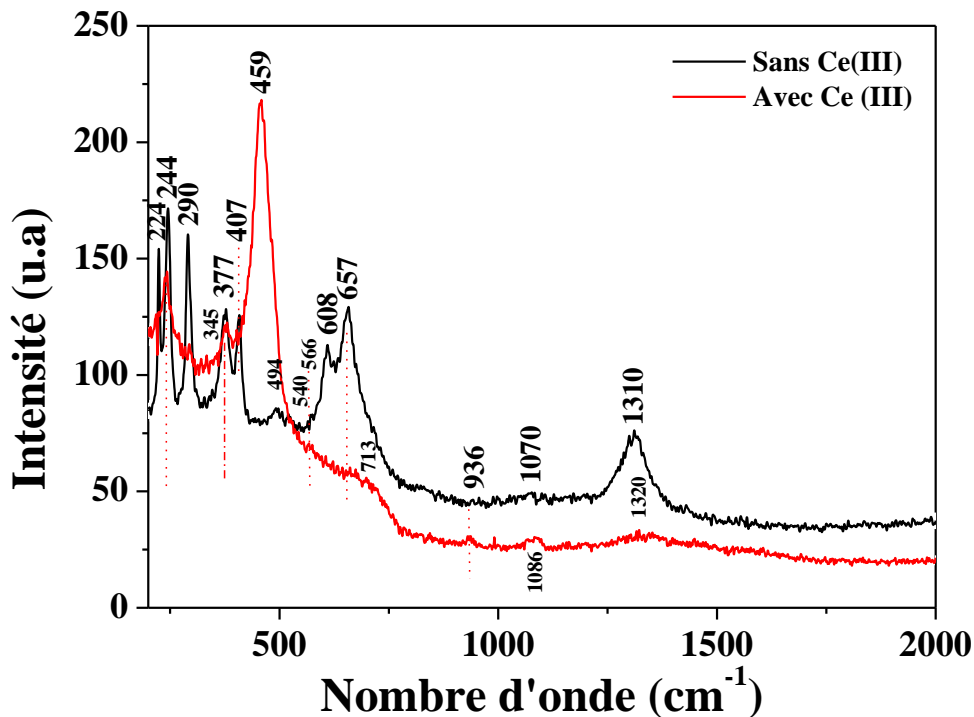
Ainsi, afin d'étudier la morphologie de la surface de notre acier (après 30 minutes d'immersion), des images par MEB, ont été enregistrées en modes rétrodiffusés (voir la **figure IV.20**). En effet, ces images montrent qu'il y a formation d'un film, recouvrant toute la surface du métal et renfermant quelques nodules disséminés (aléatoires). De plus, l'analyse en EDS (**figure IV.20d**), confirme que le film est riche en cérium (10,86%) (Voir le **tableau IV.12**) et ne renferme, en revanche aucune trace d'anions de chlorures ( $\text{Cl}^-$ ), ce qui veut dire que le film est capable de procurer à l'acier une bonne protection contre la corrosion. En outre, on peut observer ici la présence de l'oxygène, ce qui est un signe indicateur de la formation de produits de corrosion sur le film ; les traces de carbone (C), également présentes, dénotent de la formation de la rouille verte carbonatée, qui s'est développée sur la surface, comme il a déjà

été démontré dans des études antérieures sur des revêtements électrolytiques de cérium, obtenus en mode d'électrodéposition cathodique (CELD) [48]. On peut signaler aussi l'apparition de quelques fissures sur la couche formée en présence de nitrate de cérium (**figure IV.20a et b**).

**Tableau IV.12** : Les principaux éléments chimiques contenus dans le film (révélés par le spectre EDS de la **figure IV.20d**).

Élément	C	O	Si	Ce	Cr	Fe
at (%)	16,88	45,92	0,32	10,86	1,19	24,83

Dans le but de confirmer encore ces résultats, on fait une analyse en spectroscopie de Raman, pour identifier la composition chimique du film protecteur (Voir la **figure IV.21**) (La composition du film formé dans 0,1M NaCl neutre est déjà discutée dans la section **IV.6** et la **figure IV.17**).



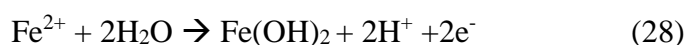
**Figure IV.21** : Diagrammes de Raman du film formé sur la surface de l'acier dans une solution 0,1M NaCl, sans et avec du nitrate de cérium, après 30 minutes d'immersion, à la température ambiante.

Ainsi les diagrammes de la **figure IV.21**, montrent un intense pic à environ  $459\text{ cm}^{-1}$  (celui en rouge), attribué aux vibrations de Ce-O, ce qui signifie la formation d'oxyde de cérium ( $\text{CeO}_2$ ) [44,49]. Selon des études réalisées par des chercheurs [44, 49-50], la position de la bande d'oxyde de cérium ( $\text{CeO}_2$ ) a peut-être une forte dépendance avec la taille des particules et la quantité d'oxygène dans le film. Pour Aramaki [51], la présence de ( $\text{CeO}_2$ ) dans le film rend le revêtement plus stable et plus résistant à la corrosion dans les milieux chlorurés. Or d'après Montemor *et al.* [52], la petite taille de la particule et l'épaisseur fine du film permettent l'obtention d'un revêtement plus protecteur au métal ; car dans le cas général, les revêtements ayant une épaisseur élevée sont irréguliers et fissurés, ce qui diminue leur résistance à la corrosion. De plus, on enregistre l'occurrence d'un petit pic à environ  $713\text{ cm}^{-1}$  ; qui est typiquement attribué aux carbonates [53-54]. La présence du carbone dans le film d'oxyde de cérium est peut être due à l'adsorption des ions  $\text{CO}_2$  dissous, ce qui conduit à la formation de la rouille verte carbonatée (RVc) [48]. Un autre pic également apparaît à environ  $936\text{ cm}^{-1}$ , qui témoigne de la formation de la rouille verte (RV).

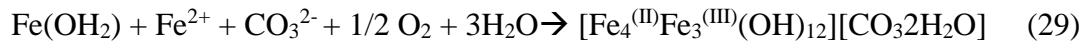
Or, ce qui distingue la rouille verte formée lors de l'attaque localisée en présence des ions  $\text{Cl}^-$ , c'est qu'elle conduit à la formation de (RV1), avec la formule suivante :  $3\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_2 \text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , avec ( $3 \geq n \geq 2$ ) [55-56]. Dans ce sens, Legrand *et al.* [57], ont signalé avoir détecté ce composé "la rouille verte" par spectroscopie Raman en deux bandes ( $433$  et  $511\text{ cm}^{-1}$ ) dans un milieu chloruré ; et ils les ont attribuées à l'étirage du  $\text{Fe}^{2+}\text{-OH}$  et  $\text{Fe}^{3+}\text{-OH}$ , respectivement [58]. La formule chimique de la rouille verte (RVc) a été proposée par H. C. B. Hansen :  $[\text{Fe}_4^{(\text{II})}\text{Fe}_3^{(\text{III})}(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  [59].

Généralement, les rouilles vertes (RVs) sont connues pour être stables à des pHs entre 7 et 12, mais elles s'oxydent rapidement en lépidocrocite [60] ou en ferrihydrite [61]. D'autre côté, les bandes à ( $244$ ,  $290$  et  $1320\text{ cm}^{-1}$ ) et ( $377$  et  $1086\text{ cm}^{-1}$ ) sont attribuées à un mélange d'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) et de lépidocrocite ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ), respectivement. Toutefois, aucune trace de magnétite ou de maghémite n'a été détectée.

Dû à l'acidité de la solution, qui est relativement faible ( $0,1\text{M NaCl} + \text{Ce}$ ) (avec un  $\text{pH} = 5,2$ ), une dissolution partielle du substrat peut générer les ions  $\text{Fe}^{2+}$ , qui vont réagir avec ( $\text{H}_2\text{O}$ ) de l'air pour donner l'hydroxyde de fer  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , suivant la réaction (28).



Alors qu'avec l'inclusion du  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  et le carbone, il est possible de développer la rouille verte, conformément à la réaction (29).



Enfin, à partir des résultats des analyses en spectroscopie de Raman, réalisées dans le milieu chloruré (0,1M NaCl + Ce), on peut dire que le nitrate de cérium a empêché, effectivement certains types de produits de corrosion de se développer, mais en revanche, il a permis l'apparition de la rouille verte.

#### IV-B.2. Effet de la température de la solution NaCl en présence de nitrate de cérium

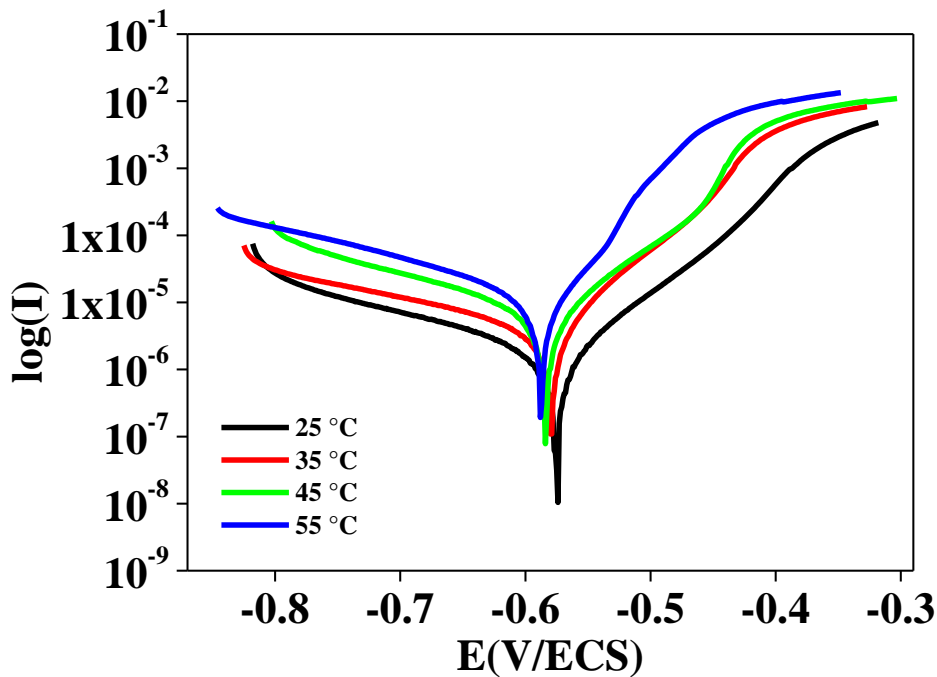
En vue d'étudier l'influence de la température d'une solution corrosive (0,1M NaCl + Ce) sur l'efficacité et la stabilité de l'inhibiteur de corrosion, une série de tests a été réalisée à différentes températures (25 ; 35 ; 45 ; 55 °C), après 30 minutes d'immersion. Le suivi de l'évolution des réactions a été réalisé par les méthodes électrochimiques de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

Rappelons ici que la température est l'un des facteurs qui peuvent modifier, à la fois, le comportement des inhibiteurs et celui des substrats, et même leurs mécanismes d'interaction avec le métal dans un milieu agressif donné. L'augmentation de la température favorise la désorption de l'inhibiteur et conduit à la dissolution rapide du film formé, ce qui provoque l'affaiblissement de la résistance de l'acier à la corrosion [62].

Ainsi, des travaux antérieurs [53, 63] ont étudié cet effet dans un bain de nitrate de cérium, dans le but de recueillir des informations sur les changements, qui peuvent affecter la structure du film et la morphologie de la surface. Dans ce contexte, Arurault *et al.* [64] ont noté que l'augmentation de la température du bain contribue à l'apparition de certaines modifications dans la morphologie de la surface, le pH interfacial du film et la taille des particules. Hamlaoui *et al.* [53], de leur côté, ont remarqué que la température élevée prend part dans l'augmentation de la taille des particules d'oxyde de cérium et la vacation des sites d'oxygène, et cela ne peut pas donner une bonne protection contre la corrosion. Les mêmes remarques ont également été soulignées par K.Wang et Xu Wang [65-66]. De même, Y. Zhou *et al.* [67] ont observé que la taille des grains des particules d'oxyde de cérium déposées sur la surface d'un acier de type inoxydable, est passée de 6 nm à T= 26 °C à 16 nm à T= 80 °C de la température du bain, ce qui a rendu le film moins compact. Y. Zhou *et al.* [67] se sont rendus compte que la forme des grains observés se modifie par la température de la solution, où les grains carrés à T = 30 °C deviennent hexagonaux, lorsque la température de la solution augmente ; ce changement de forme est lié à un changement de la vitesse de croissance des plans (100) et (111) de la structure cubique.

Dans la **figure IV.22**, le tracé des courbes potentiodynamiques à différentes températures, montre une croissance simultanée au niveau des densités de courant des branches anodique et cathodique, quand la température augmente, ce qui signifie que les réactions anodique et cathodique sont activées thermodynamiquement. De plus, on remarque que la montée de la température affecte la position du potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ), qui décale effectivement vers

le domaine cathodique, comparée à celle à 25 °C, ce qui laisse penser qu'il y a peut-être une relation spécifique entre la position de  $E_{\text{corr}}$  et la température de la solution, mais cela est plutôt beaucoup plus lié à la structure (mode de croissance) et à l'épaisseur du film formé. Le **tableau IV.13** présente également les paramètres électrochimiques de l'acier, issus de la **figure IV.22**, où l'on remarque que la densité de courant ( $I_{\text{corr}}$ ) augmente avec la température, et en revanche, la résistance de polarisation ( $R_p$ ) de l'acier diminue considérablement ; ce qui rend le film moins protecteur, à la suite d'une importante dégradation du film.



**Figure IV.22** : Tracés potentiodynamiques, obtenus après 30 minutes d'immersion dans la solution électrolytique 0,1M NaCl en présence de nitrate de cérium, à différentes températures.

**Tableau IV.13** : Paramètres électrochimiques de l'acier, obtenus à partir des courbes potentiodynamiques, après 30 minutes d'immersion dans une solution 0,1M NaCl, en présence de nitrate de cérium, à différentes températures.

Temperature (°C)	$E_{\text{corr}}$ (mV/ECS)	$\beta_a$ (mV/dec)	$R_p$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$I_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$\theta$
25	- 574	62,5	5919	4,59	0,97
35	- 543	61,6	3806	7,03	0,97
45	- 561	59,2	1625	15,84	0,96
55	- 566	64,8	1224	22,91	0,95

La valeur du taux de recouvrement de surface ( $\theta$ ) se calcule en utilisant l'équation (Eq <23>) suivante [68].

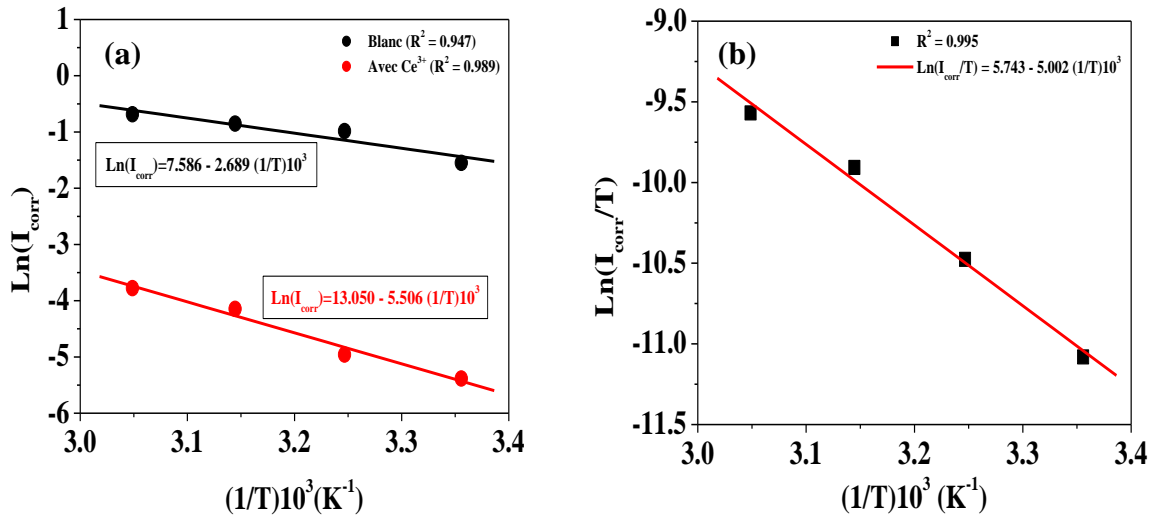
$$\theta = \frac{I_{\text{corr}} - I_{\text{corr(inh)}}}{I_{\text{corr}}} \quad \text{Eq <23>}$$

Où,  $I_{\text{corr}}$  et  $I_{\text{corr(inh)}}$  sont la densité de courant de corrosion de l'acier en absence et en présence de l'inhibiteur, respectivement. Les valeurs du taux de recouvrement ( $\theta$ ) sont présentées dans le **tableau IV.13**. On constate que la valeur ( $\theta$ ) ne change pas lorsque la température s'élève à 35 °C (reste constante). En revanche, dans les températures supérieures à 35 °C, la valeur ( $\theta$ ) commence à diminuer lentement avec la température du bain, jusqu'à 55 °C.

Se référant aux valeurs de la densité de courant ( $I_{\text{corr}}$ ), obtenues par la méthode potentiodynamique de Tafel, présentées dans les **tableaux (IV.6 et IV.13)**, et étant donné que l'énergie d'activation du processus de corrosion en présence d'inhibiteur est donnée par la relation d'Arrhenius (Eq <24>) [69] :

$$\ln(I_{\text{corr}}) = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \text{Eq <24>}$$

Où,  $E_a$ ,  $R$ ,  $A$  et  $T$ , sont l'énergie d'activation du processus de corrosion, la constante des gaz parfaits, la constante d'Arrhenius et la température absolue, respectivement. On peut représenter les tracés des courbes d'Arrhenius (voir la **figure IV.23a et b**). Le **tableau IV.14a et b**, montre les résultats issus de la **figure IV.23 (a & b)** et calculés à partir des pentes ( $-E_a/R$ ) et ( $\Delta H_a/R$ ).



**Figure IV.23 :** Tracé des courbes d'Arrhenius : (a)  $\text{Ln}(I_{\text{corr}}) = f(1/T)$ , sans et avec le nitrate de cérium ; (b)  $\text{Ln}(I_{\text{corr}}/T) = f(1/T)$  avec le nitrate de cérium, dans 0,1M NaCl.

**Tableau IV.14 :** Paramètres cinétiques et thermodynamiques de l'acier en présence de nitrate de cérium, dans une solution 0,1M NaCl.

Paramètres thermodynamiques	Ea (kJ/mol)	$\Delta H_a$ (kJ/mol)	$\Delta S_a$ (J/mol.K <sup>-1</sup> )
0,1 M NaCl	22,34	-	-
+ Ce(III)	45,75	- 41,58	- 324,54

D'autre part, la forme (Eq <24>) de l'équation d'Arrhenius peut conduire à la détermination de l'enthalpie et l'entropie (Eq <25>) [70].

$$I_{\text{corr}} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a}{RT}\right) \quad \text{Eq <25>}$$

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 IV.23b** est une illustration du tracé de la droite  $\text{Ln}(I_{\text{corr}} \cdot T^{-1})$  en fonction de  $10^{+3}T^{-1}$ , dont la pente =  $(-\Delta H_a/R)$ , et l'intersection avec l'ordonnée =  $[\text{Ln}(R/Nh) + (\Delta S_a/R)]$ . Les valeurs de ( $\Delta H_a$ ) et ( $\Delta S_a$ ) calculées et listées dans le **tableau IV.14**, montrent que l'énergie d'activation ( $E_a^i$ ) en présence de nitrate de cérium (inhibiteur) est nettement plus élevée que ( $E_a$ ) celle sans inhibiteur (milieu blanc), ce qui implique que l'énergie de la barrière physique du film

augmente en présence de l'inhibiteur, dû à la formation du film d'hydroxy-oxyde de cérium sur la surface de l'acier.

D'autant, la comparaison de ces deux valeurs de l'énergie d'activation ( $E_a^i$ ) et ( $E_a$ ) permet de prévoir la dépendance du pouvoir protecteur de l'inhibiteur avec la température.

En 1965, Radovici [71] a proposé un classement d'inhibiteurs, reposant sur cette comparaison, qui a donné 3 catégories :

1°/ les inhibiteurs pour lesquels  $E_a^i > E_a$ , s'adsorbent sur le substrat par des liaisons de nature électrostatique (liaisons faibles). 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  $E_a^i < E_a$ , 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). Gomma rappelle que les inhibiteurs de cette catégorie sont les plus efficaces [72]. Putilova *et al.* [73] considèrent que l'augmentation du pouvoir protecteur avec l'augmentation de la température est due au changement de la nature de l'adsorption : à des faibles températures, l'inhibiteur est adsorbé physiquement, tandis que la chimisorption est favorisée à haute température [74].

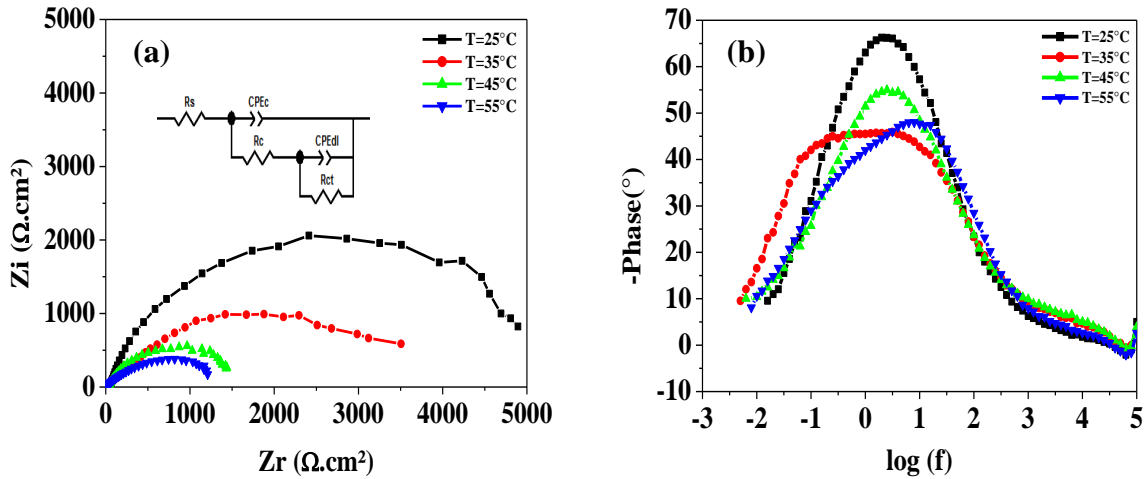
3°/ les inhibiteurs, pour lesquels  $E_a^i = E_a$ , ne présentent pas d'évolution du pouvoir protecteur avec la température ; et très peu de composés appartiennent à cette dernière catégorie.

Alors, pour ce qui est de notre cas, on peut dire que le nitrate de cérium s'adsorbe sur la surface de l'acier de manière physique (physisorption) ; cela ne permet pas de donner une bonne protection contre la corrosion à haute température. D'un autre côté, la valeur de  $\Delta H_a$  donne des informations sur le mécanisme d'inhibition de corrosion, qui a lieu à l'interface électrochimique ; et le signe moins (-) devant la valeur de  $\Delta H_a$  montre que l'adsorption de l'inhibiteur est un processus exothermique. Dans le cas présent, le processus d'adsorption est physisorption ( $\Delta H_a \geq -40$  kJ/mol), chimisorption ( $\Delta H_a \leq -100$  kJ/mol), ou un mélange des deux phénomènes (valeurs entre -40 et -100 kJ/mol). En revanche, le processus endothermique est seulement chimisorption, c'est ce que traduit le signe plus (+) devant la valeur de  $\Delta H_a$  [75].

Or, à partir de la valeur de ( $\Delta H_a$ ) trouvée (voir le **tableau IV.14**), on peut dire que le mécanisme d'inhibition de corrosion est un mélange des deux phénomènes d'adsorption (chimisorption et physisorption), avec une prédominance de la physisorption. De plus, la valeur de ( $\Delta S_a$ ) est

négative, ceci indique que le complexe activé dans le film, présente plutôt une association qu'une dissociation entre les molécules de l'inhibiteur et le produit de corrosion.

Par ailleurs, la **figure IV.24 (a et b)** présente successivement les diagrammes (SIE) de Nyquist (a) et Bode (b), de l'acier dans une solution corrosive 0,1MNaCl, en présence de nitrate de cérium, à différentes températures. Les résultats (SIE) sont listés dans le **tableau IV.15**.



**Figure IV.24** : Diagrammes de Nyquist (a) et Bode (b) de l'acier, obtenus après 30 minutes d'immersion dans 0,1M NaCl, avec la présence de nitrate de cérium, à la température ambiante.

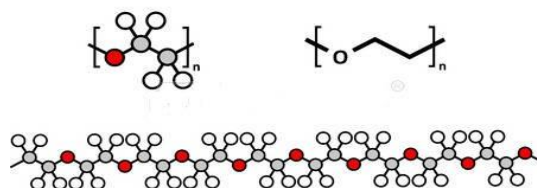
Comme, on peut remarquer, toutes les courbes (SIE) sont identiques et présentent toutes deux boucles non-couplées à hautes-intermédiaires/basses fréquences (le circuit électrique équivalent est présenté dans la **figure IV.24a**), avec une diminution de la taille des boucles quand la température augmente ; ceci traduit la décroissance rapide de la valeur de la résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ), signifiant que les liaisons électrostatiques sont devenues plus faibles, dû aux propriétés physiques du film. La valeur de ( $R_c$ ) voit, quant à elle, un accroissement avec la température, indiquant l'accumulation graduelle de dépôt.

**Tableau IV.15** : Résultats des diagrammes (SIE) de l'acier dans (0,1M NaCl + Ce), à différentes températures, après 30 minutes d'immersion.

Temperature (°C)	$R_s$ $\Omega \text{ cm}^2$	$n_c$	$CPE_c$ $\mu\text{F cm}^2 \text{ s}^{(1-n)}$	$R_c$ $\Omega \text{ cm}^2$	$n_{dl}$	$CPE_{dl}$ $\mu\text{F cm}^2 \text{ s}^{(1-n)}$	$R_{ct}$ $\Omega \text{ cm}^2$
25	41,37	0,90	62	30	0,83	14	6220
35	25,60	0,78	70	70	0,61	60	3830
45	22,49	0,70	50	85	0,89	19	1660
55	15,45	0,62	30	120	0,75	11	1280

### IV-B.3. Effet de l'ajout de PEG

Afin d'augmenter la résistance à la corrosion de l'acier inhibé seulement par le nitrate de cérium, qui réduit la réaction cathodique. Une attention particulière y a été accordée en vue de rechercher un polymère organique, qui peut être utilisé en tant qu'inhibiteur de corrosion, tout en prenant en considération sa non toxicité, son respect de l'environnement et également son aptitude d'affecter le processus de dissolution du métal. Notre choix a porté sur le Poly éthylène glycol (PEG), dont la structure chimique est illustrée dans la **figure IV.25**.



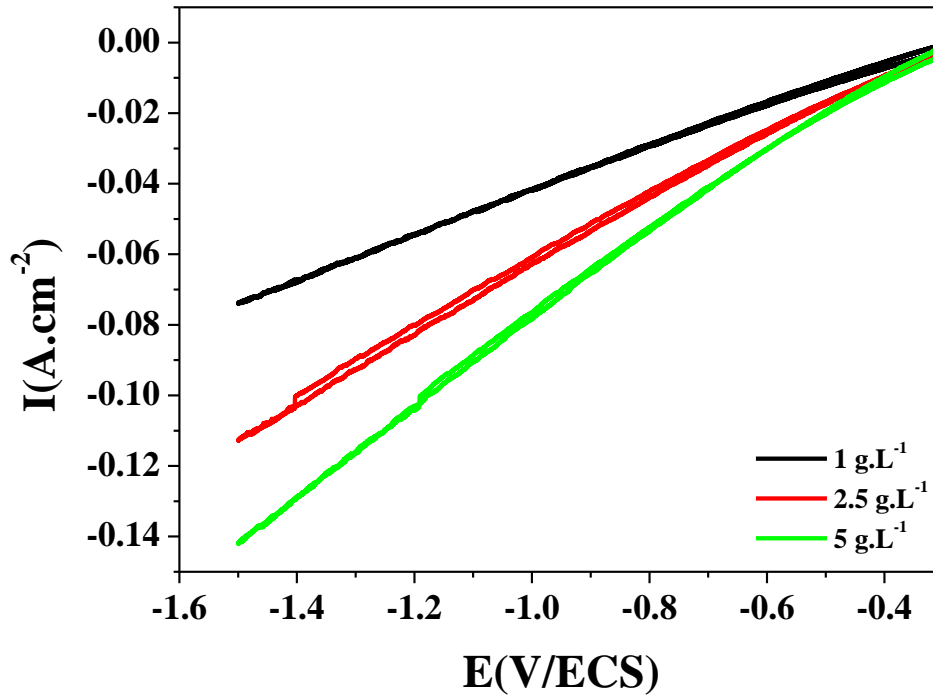
**Figure IV.25** : Structure chimique du Poly éthylène glycol (PEG).

Le poly éthylène glycol (PEG) est actuellement utilisé dans de nombreux secteurs, tels que la pharmacologie, la médecine et la production des produits cosmétiques, dû à sa biocompatibilité [76]. Des travaux antérieurs ont traité le PEG comme un inhibiteur de corrosion, capable d'augmenter la résistance à la corrosion du Cd et Zn, en déplaçant le potentiel de corrosion vers des valeurs plus nobles (positives), ou par la chute du courant de la branche anodique [77-78]. Dans le cas de l'acier, l'adsorption de l'adsorbat organique sur le substrat se décrit par un phénomène de substitution entre les molécules organiques dans la solution et l'eau adsorbée [79].

Afin de fixer la teneur adéquate pour notre travail, on a décidé d'étudier, tout d'abord l'influence de la concentration du PEG seul, dans un bain d'eau distillée, en utilisant trois concentrations différentes (1 ; 2,5 et 5 g/L). La masse moléculaire du PEG utilisé dans nos essais est de l'ordre de 15000 g/mol, ce qui présente une chaîne composée de 33 à 34 unités monomères.

Généralement, l'interaction entre les molécules du PEG et le substrat de fer, ainsi que la formation d'une couche sur la surface, dépendent de la concentration des additifs en solution aqueuse. Une forte concentration implique une faible mobilité ionique, et donc une faible adsorption [80]. La **figure IV.26** présente les réponses de voltamétrie cyclique de l'acier immergé dans un bain de PEG à différentes concentrations (1 ; 2,5 et 5 g/L) durant 30 minutes ; laquelle montre que la densité de courant penche de manière remarquable vers les valeurs plus

cathodiques, ce qui se traduit par l'augmentation de la surface de la boucle d'hystérésis, lorsque la concentration du PEG s'élève (les boucles ne sont pas trop visibles, ceci est peut être dû à la faible inhibition, fournie par le PEG tout seul). Les résultats obtenus à partir de la **figure IV.26** sont illustrés dans le **tableau IV.16**.



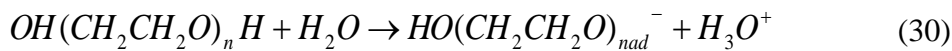
**Figure IV.26 :** Voltammogrammes cycliques de l'acier, traité pendant 30 minutes d'immersion dans un bain de PEG, à différentes concentrations (1 ; 2,5 et 5 g/L), à la température ambiante (vitesse de balayage est fixée à  $20 \text{ mV.s}^{-1}$ ).

**Tableau IV.16 :** Paramètres électrochimiques, obtenus à partir des couches formées sur le substrat, avec différentes concentrations du PEG, à la température ambiante.

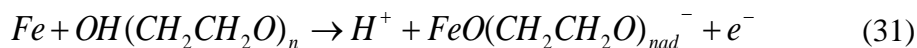
concentration du PEG	Paramètres électrochimiques		
	$I_{\text{corr}}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	Q (mA.s/cm <sup>2</sup> )	$C_c \cdot 10^6$ (s)
1 g.L <sup>-1</sup>	0,00124	0,0867	0,0699
2,5 g.L <sup>-1</sup>	0,00077	0,1294	0,1687
5 g.L <sup>-1</sup>	0,00047	0,1612	0,3429

Dans le but d'évaluer l'effet barrière du film formé, et qui doit être adhérent à la surface du substrat, on utilise la fonction de la capacité de la double couche ( $C_c = Q/I_{\text{corr}}$ ) [81]. Cette

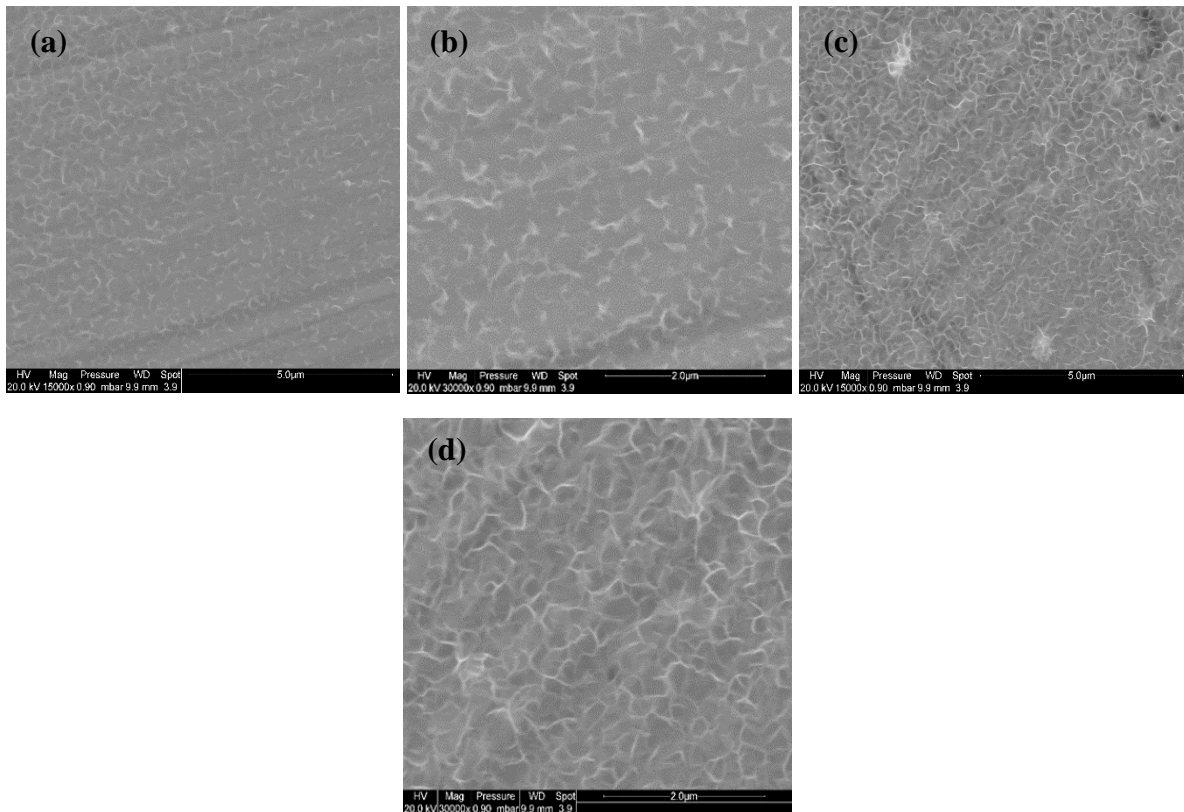
fonction (Q) est déterminée en mesurant l'intégrale du courant de réduction par unité de courant de corrosion ( $I_{corr}$ ). D'après le **tableau IV.15**, il est clair que l'augmentation du PEG, réduit la densité de courant ( $I_{corr}$ ) et augmente la quantité de la couche (Q), et par conséquent, la compacité de la couche ( $C_c$ ) du métal croit. Cela dénote que la surface de l'acier est devenue mieux recouverte à la suite de l'augmentation de la concentration du PEG. Toutefois, ceci (l'augmentation de la concentration du PEG) conduit à la diminution du pH de la solution (6,16 ; 5,82 et 5,33 pour 1 ; 2,5 et 5 g/L, consécutivement), ce qui peut améliorer la résistance à la corrosion de l'acier. En même temps, la conductivité enregistre une augmentation de 3,3 à 4,0 puis à 5,1  $\mu S.cm^{-1}$  consécutivement, pour les concentrations respectives 1 ; 2,5 et 5 g/L ; ceci est en accord avec des études déjà réalisées par Guilminot *et al.* [79], qui ont souligné la diminution de la teneur en oxygène dissous, lorsque la teneur en PEG augmente, et alors lorsque la conductivité de la solution est maximale, la valeur du pH est minimale ; autrement dit, plus la concentration du PEG augmente, plus le pH de la solution devient acide. Et la production de protons peut s'expliquer par les interactions ayant lieu entre le PEG et l'eau, comme le montre la réaction (30), qui produit des ions  $H_3O^+$  ; où, ( $n_{ad}$ ) est le nombre de moles du PEG adsorbées à la surface du métal.



La **figure IV.27** montre des images MEB d'une conversion obtenue dans une solution contenant (a, b) 2,5 et (c, d) 5 g/L de PEG, après 30 minutes de traitement, où les deux surfaces apparaissent relativement homogènes, recouvertes d'entités de type "ver" ; d'autant l'ampleur de cette couverture augmente avec la concentration du PEG, et il s'en ensuit que les quantités d'oxygène et de carbone augmentent aussi (d'après les analyses réalisées en EDS), ce qui signifie que le PEG est adsorbé/déposé efficacement sur la surface du métal ; ceci peut contribuer à l'empêchement de la formation des produits de corrosion [82], d'autant que le PEG est connu comme s'adsorbant sur la surface du fer par des liaisons hydrogène, suite à la réaction (31), proposée par Faidi *et al.* [83].



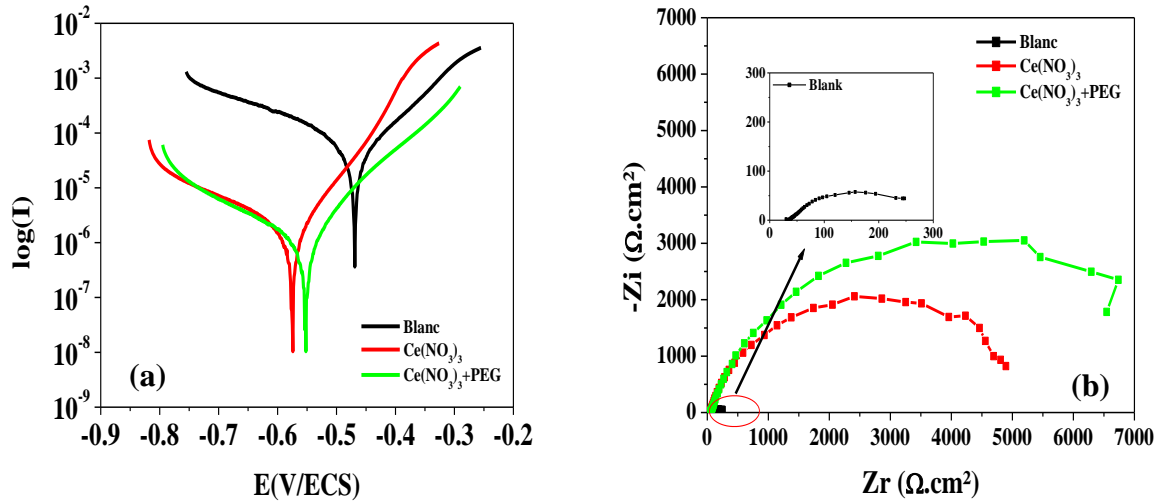
Pour la suite de notre étude, la concentration du PEG est fixée à 2,5 g/L, et ce dans le but d'éviter une augmentation excessive de la viscosité de la solution, qui augmente avec la quantité de PEG introduite ; ce qui conduit à la réduction de l'oxygène dissous [79] et à l'excès du PEG, qui peut entraver la formation du film d'oxyde de cérium.



**Figure IV.27** : Images MEB de la surface de l'acier, traité pendant 30 minutes dans une solution (a, b) 2,5 et (c, d) 5 g/L de PEG, à la température ambiante.

Le PEG est utilisé ici comme un inhibiteur de corrosion, en présence de nitrate de cérium, dans l'objectif d'augmenter la résistance de l'acier contre la corrosion et maintenir la stabilité du film obtenu en inhibition par le cérium. Alors, l'ajout de PEG dans 0,1M NaCl s'avère capable de réduire le pH et la conductivité de la solution de :  $\text{pH} = 5,2$  et  $\lambda = 12,21 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  sans PEG, à  $\text{pH} = 4,9$  et  $\lambda = 10,57 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  avec ajout de PEG, ce qui est en accord avec les résultats de H. Ashassi-Sorkhabi *et al.* [82] qui ont constaté que la présence du PEG dans la solution affecte les propriétés physiques du milieu.

Ainsi, on a réalisé les tests (avec ajout de PEG) par les techniques potentiodynamique et (SIE). Les courbes obtenues sont présentées dans la **figure IV.28 (a & b)** et les résultats qui en sont issus, sont listés dans les **tableaux (IV.17 & IV.18)**, respectivement.



**Figure IV.28** : Courbes de polarisation potentiodynamique (a) ; diagrammes (SIE), Nyquist (b), enregistrées après 30 minutes d'immersion dans un milieu chloruré, sans et avec ajout de PEG, à la température ambiante. (PS : blanc = NaCl ; sans PEG = NaCl+Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> et avec = NaCl+Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>+PEG).

D'après la **figure IV.28a** et le **tableau IV.17**, il est clair que le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) de la courbe avec ajout de PEG décale de quelques (mV) vers les potentiels plus nobles (environ 13 mV), par rapport à celui sans PEG. En outre, on aperçoit une baisse de la densité de courant de la branche anodique avec ajout de PEG, ce qui prouve que ce dernier (le PEG) inhibe effectivement la réaction anodique de dissolution du métal ; d'où, l'on conclue que l'ajout de PEG contribue à la diminution de la densité de courant de corrosion ( $I_{corr}$ ), qui chute de 4,59 (avec le nitrate de cérium) à 3,78  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  (pour Ce + PEG, avec  $E_i = 97,46\%$ ) (voir **tableau IV.17**), ce qui démontre que l'acier peut acquérir plus de protection contre la corrosion en présence de PEG.

**Tableau IV.17** : Paramètres électrochimiques, déterminés à partir des mesures de polarisation potentiodynamiques de l'acier immergé pendant 30 minutes, dans une solution de 0,1M NaCl, avec ajout de PEG, et sans ajout de PEG, à la température ambiante.

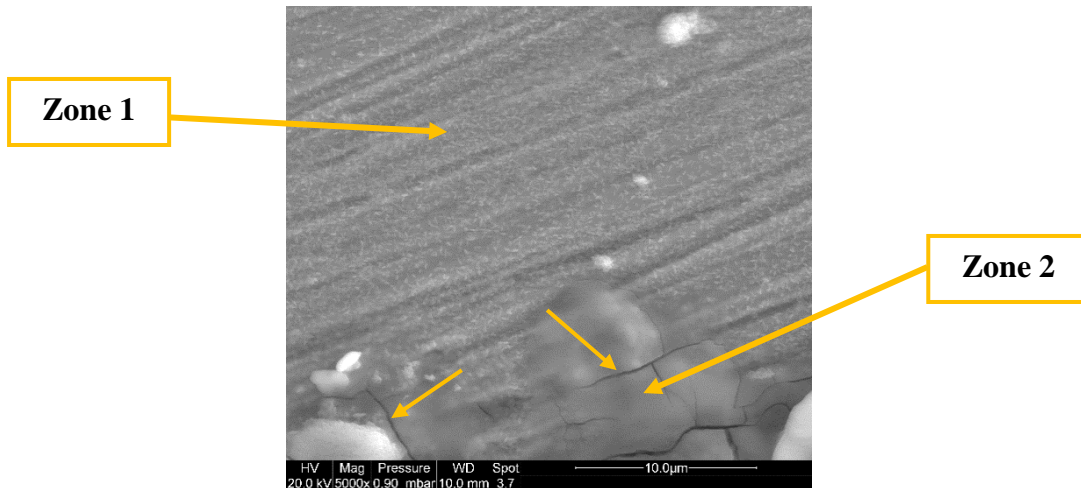
Composition	$E_{corr}$ (mV/ECS)	$\beta_a$ (mV/dec)	$R_p$ ( $\Omega.\text{cm}^2$ )	$I_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$E_i$ (%)
Blanc	- 468	111,0	227	148,90	-
Ce	- 574	62,5	5919	4,59	96,91
Ce + PEG	- 561	73,9	8487	3,78	97,46

Aussi, la **figure IV.28b** et le **tableau IV.18** illustrent respectivement les diagrammes de Nyquist et les résultats (SIE) de l'acier sans et avec PEG, après 30 minutes d'immersion, où les deux diagrammes de Nyquist, montrent la même allure générale des courbes, ce qui implique que les réactions électrochimiques à l'interface métal/électrolyte n'ont pas été affectées par l'ajout de PEG. D'autant ces diagrammes montrent l'existence de deux boucles capacitives non couplées à hautes-intermédiaires/basses fréquences (résistance du film, et celle de transfert de charge). De plus, on remarque l'augmentation de la valeur de ( $R_{ct}$ ) dans le cas de la présence du PEG, par rapport à celui sans PEG ; ce qui dénote son effet inhibiteur. Néanmoins, on relève que les valeurs de ( $R_{ct}$ ) et  $CPE_{dl}$  augmentent simultanément, ce qui apparaît contraire à ce qui est prévu comme résultat, qui suppose que si ( $R_{ct}$ ) augmente, ( $CPE_{dl}$ ) diminue et inversement ; ceci est peut-être dû au fait que le film formé est de nature complexe, due à une décomposition partielle dans certaines zones du film.

**Tableau IV.18** : Résultats des diagrammes (SIE) de l'acier dans 0,1M NaCl, sans et avec ajout de PEG, après 30 minutes d'immersion, à la température ambiante.

Composition	$R_s$ $\Omega \text{ cm}^2$	$n_c$	$CPE_c$ $\mu\text{F cm}^2 \text{ s}^{(1-n)}$	$R_c$ $\Omega \text{ cm}^2$	$n_{dl}$	$CPE_{dl}$ $\mu\text{F cm}^2 \text{ s}^{(1-n)}$	$R_{ct}$ $\Omega \text{ cm}^2$	$E_i$ (%)
blanc	36,08	0,67	540	8	0,59	450	230	-
Ce	41,37	0,90	62	30	0,83	14	6220	96,30
Ce + PEG	42,35	0,90	30	21	0,81	25	8510	97,29

La **figure IV.29** est une image de la morphologie de surface de l'acier après 30 minutes d'immersion, avec ajout de PEG. L'aspect général montre deux zones différentes, marquant que le film formé n'est pas symétrique sur toute la surface. La première zone semble renfermer de petites entités semblables à des vers (avec une faible concentration en Ce < 1 at% détecté en EDS), tandis que la deuxième zone paraît recouverte d'un film riche en cérium (identification faite par EDS) ; ainsi, la morphologie de surface de cette zone ne semble être pas modifiée, telle comme ce fut déjà le cas de l'image de la **figure IV.20a** (inhibition par le nitrate de cérium seulement), mais le film semble être moins craquelé. En plus, cette image (**figure IV.29**) ne fait état d'apparition d'aucune corrosion significative sur la surface du métal, ce qui confirme la bonne résistance à la corrosion du film. Et la microstructure du film formé avec ajout de PEG semble avoir réduit le nombre de nodules sur la surface.



**Figure IV.29 :** Image MEB de la morphologie de surface de l'acier, après 30 minutes d'immersion dans 0,1M NaCl, avec ajout de PEG, à la température ambiante.

Dans ce contexte, D. Zhang *et al.* [84] ont expliqué la bonne résistance à la corrosion par la contribution du PEG en la réduction de la taille des particules dans le film. Ainsi, F. Montemor *et al.* [52], de leur part, ont noté que la petite taille des particules et la faible épaisseur du film contribuent au perfectionnement de la résistance à la corrosion.

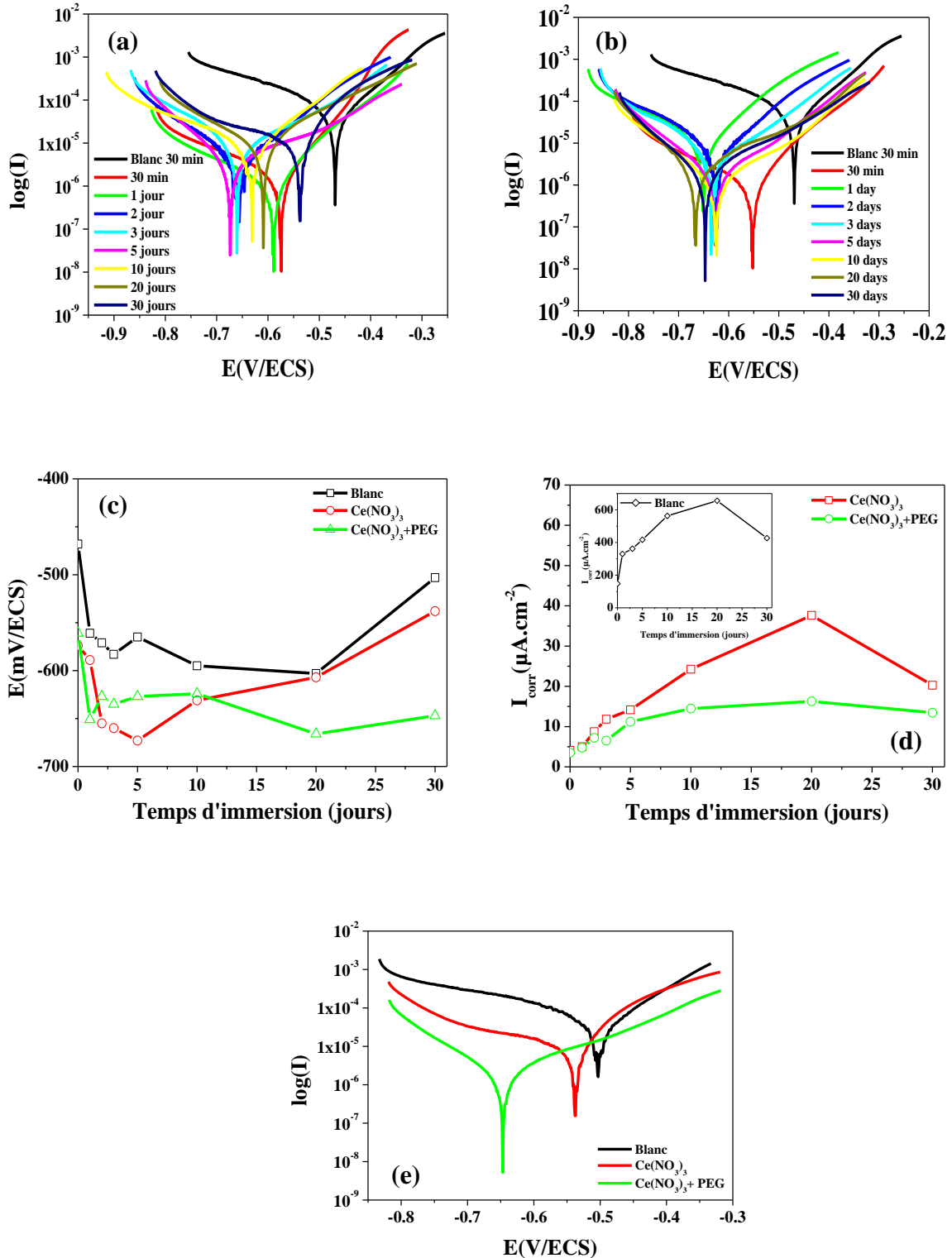
Donc les résultats de cette section montrent, que la présence de PEG avec le nitrate de cérium permet d'augmenter la résistance à la corrosion de l'acier, en inhibant la réaction de dissolution du métal, comme il permet de réduire le nombre de nodules dans le film formé.

#### IV-B.4. Etude de l'effet d'immersion prolongée sans et avec ajout de PEG

L'objectif est d'étudier l'effet d'une immersion prolongée jusqu'à 30 jours, en présence de nitrate de cérium, seul et avec ajout de PEG dans une solution 0,1M NaCl, à la température ambiante, en vue d'évaluer principalement la densité de courant et la résistance à la corrosion durant l'immersion, ainsi que de comparer les substrats sans et avec ajout de PEG, et de caractériser et identifier le film obtenu. L'étude a été réalisée à l'aide des techniques électrochimiques (potentiodynamique et SIE) et analytiques (Raman, DRX, MEB et EDS).

Les courbes potentiodynamiques de la **figure IV.30** présentent ainsi le suivi de l'évolution des caractéristiques de l'acier pendant 30 jours d'immersion, sans et avec ajout de PEG. Ces courbes permettent de déterminer le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) et la densité de courant ( $I_{\text{corr}}$ ). La **figure IV.30 (a, b et c)** montre un décalage du potentiel de corrosion vers le domaine cathodique par rapport à celui du substrat sans inhibiteur ; ceci désigne que la cinétique de corrosion est sous contrôle cathodique. L'on note aussi qu'en inhibition par le nitrate de cérium (**figure IV.30a**), les densités de courant de la branche cathodique augmentent d'une manière significative avec le temps d'immersion, ce qui se traduit par l'augmentation du courant de corrosion ( $I_{\text{corr}}$ ) (**figure IV.30d**). Cela est peut-être dû au fait que le film à base de cérium n'apporte pas d'autoprotection au substrat durant l'immersion, ce qui impose d'ajouter un inhibiteur anodique en vue de maintenir la stabilité du film [85].

Bien, qu'en y ajoutant le PEG (**figure IV.30b, c**), on remarque que le potentiel de corrosion ne subit pas de déplacement réel vers les potentiels plus électronégatifs, et les potentiels de corrosion, globalement obtenus sur toute la durée d'immersion semblent rester inchangés, ce qui implique une amélioration de la stabilité du film. Aussi, on observe la baisse de la densité de courant de la branche cathodique, ce qui signifie que l'ajout de PEG a empêché la dégradation de l'acier et a stabilisé le film à base de cérium. Parallèlement, les densités de courant des branches anodiques enregistrent aussi une baisse, ce qui confirme que le PEG a empêché la dissolution du métal et la réaction anodique.



**Figure IV.30 :** Tracés potentiodynamiques ; (a) sans et (b) avec ajout de PEG ; (c) évolution de  $E_{\text{corr}}$  ; (d) évolution de  $I_{\text{corr}}$ , sans et avec PEG de l'acier dans 0,1M NaCl en fonction du temps d'immersion ; (e) courbes potentiodynamiques sans et avec PEG après 30 jours d'immersion.

(PS : blanc = NaCl, sans PEG = NaCl+Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> et avec = NaCl+Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>+PEG).

**Tableau IV.19** : Paramètres électrochimiques de l'acier dans 0,1M NaCl, sans et avec ajout de PEG, en fonction du temps d'immersion, à la température ambiante.

Inhibiteur	Temps d'immersion	$E_{corr}$ (mV/ECS)	$\beta_a$ (mV/dec)	$I_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$E_i$ (%)
Nitrate de cérium seul	0,5 h	- 574	62,5	4,59	96,91
	1 jour	- 589	68,1	5,00	98,48
	2 jours	- 655	108,8	17,69	94,95
	3 jours	- 660	117,9	30,93	91,46
	5 jours	- 673	135,6	37,98	90,90
	10 jours	- 631	120,8	69,29	87,70
	20 jours	- 609	157,7	85,59	86,96
	30 jours	- 538	151,2	62,46	85,38
Nitrate de cérium + PEG	0,5 h	- 561	73,9	3,78	97,46
	1 jour	- 651	88,8	4,74	98,56
	2 jours	- 627	105,3	7,20	97,94
	3 jours	- 635	110,5	6,51	98,20
	5 jours	- 627	132,7	11,20	97,31
	10 jours	- 624	154,6	14,47	97,43
	20 jours	- 666	181,8	16,27	97,52
	30 jours	- 647	158,6	13,45	96,85

D'autre part, le **tableau IV.19** affiche des valeurs de la densité de courant plus faibles en présence de PEG, ce qui confirme que l'ajout de ce dernier (le PEG) rend le métal plus résistant. Ainsi, on remarque que l'efficacité inhibitrice ( $E_i$ ) décroît lentement avec le temps d'immersion.

La **Figure IV.30e** montre les courbes de polarisation dans les trois cas : sans, avec (Ce) et (Ce + PEG) respectivement, après 30 jours d'immersion. Les résultats montrent que l'ajout de PEG permet de diminuer la pente de la branche anodique des courbes de polarisation, et même de contribuer en la réduction de la branche cathodique, ce qui confirme que le PEG inhibe la réaction de dissolution du fer et maintient la stabilité de l'oxy-hydroxyde sur la surface durant le temps d'immersion (30 jours). L'efficacité inhibitrice ( $E_i$ ), atteinte après 30 jours, en présence

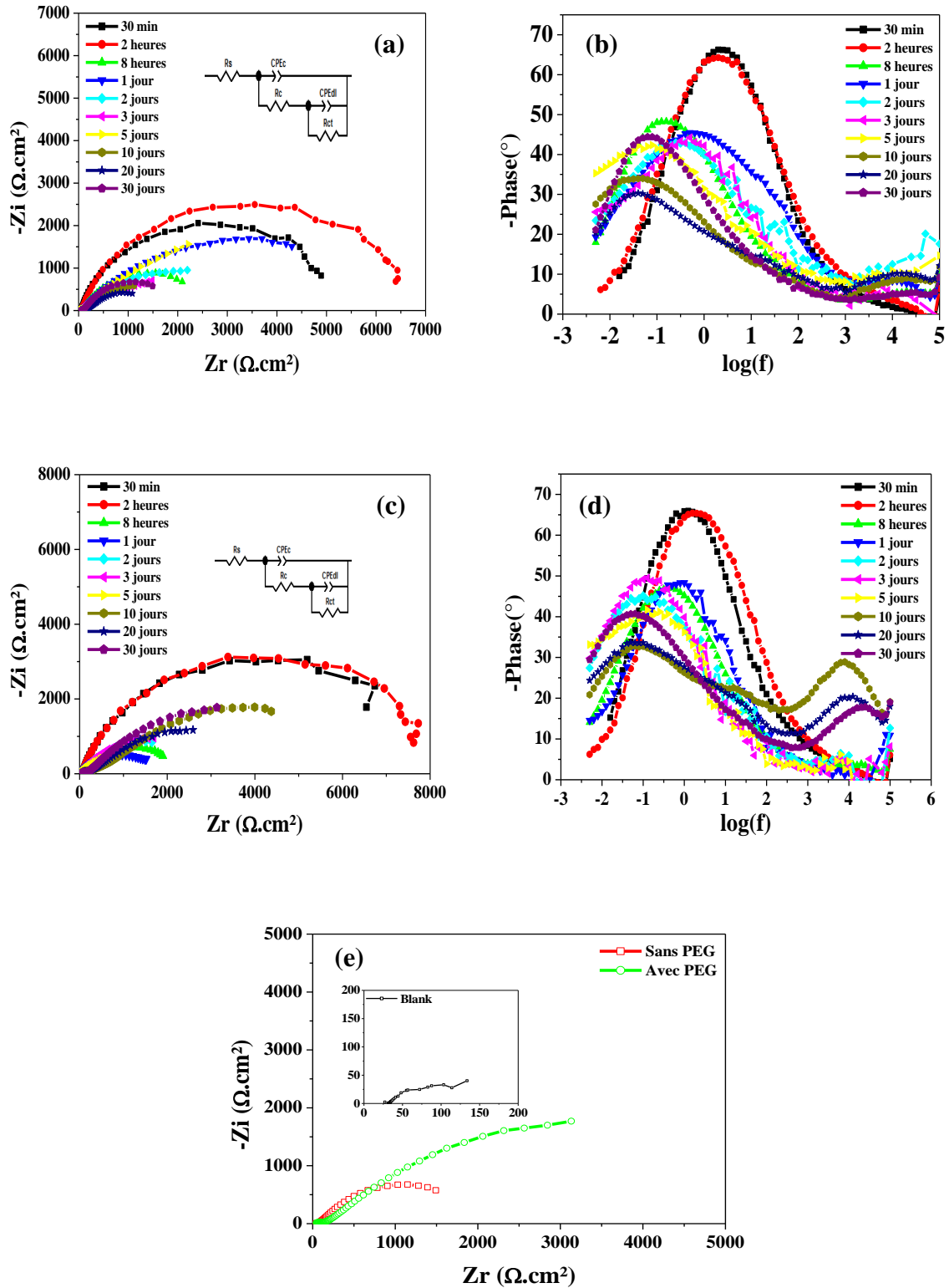
de PEG est de 96,85%, appréciablement plus élevée à celle enregistrée en son absence (85,38%).

Les représentations (SIE) de la **figure IV.31** montrent que les diagrammes de Nyquist et Bode se composent de deux temps de relaxation non couplés, représentant la résistance du film et de transfert de charge, à hautes et intermédiaires/basses fréquences (HF et Inter-LF) respectivement. Ainsi le **tableau IV.20**, montre qu'en immergeant l'acier dans la solution (Ce + PEG), sa résistance ( $R_{ct}$ ) fluctue avec le temps, indiquant que le film formé sur la surface a permis la pénétration de l'eau et des ions agressifs à l'intérieur.

Aussi, l'acier immergé dans la solution (Ce + PEG) semble doubler de par sa protection après 30 jours, par rapport à l'immersion dans la solution Ce (voir la **figure VI.31e** et les valeurs du **tableau IV.20**), ce qui confirme de nouveau que l'ajout de PEG contribue manifestement à l'augmentation de la résistance à la corrosion de l'acier (l'effet bénéfique du PEG).

En outre, l'examen rapide de l'état des images prises sur la surface de l'acier par microscope optique, à des différentes durées d'immersion, en présence de nitrate de cérium (voir la **figure IV.32**), montre que le produit de corrosion semble devenir de plus en plus dense, signifiant que la surface se dégrade davantage avec l'allongement du temps d'immersion. Les mêmes observations sont bien valables pour les images de la **figure IV.33**, prises sur la surface de l'acier longuement immergé dans la solution (Ce + PEG).

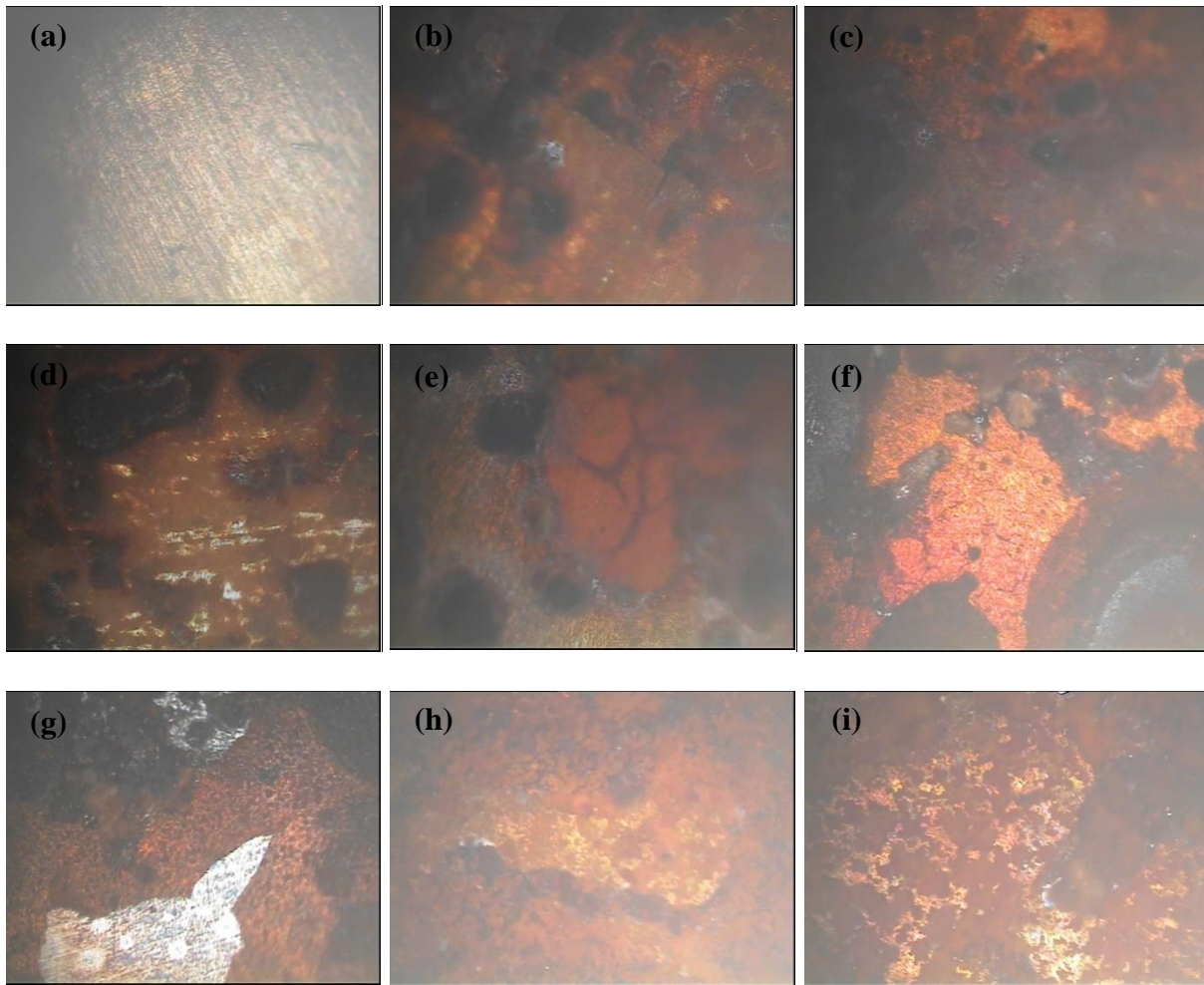
**PS :** Les images des **figures IV.32** et **IV.33** (prises par microscope optique) ne nous permettent pas de faire une bonne comparaison de l'état de surface des deux échantillons inhibés respectivement, par le (Ce) et (Ce + PEG), au cours du temps d'immersion.



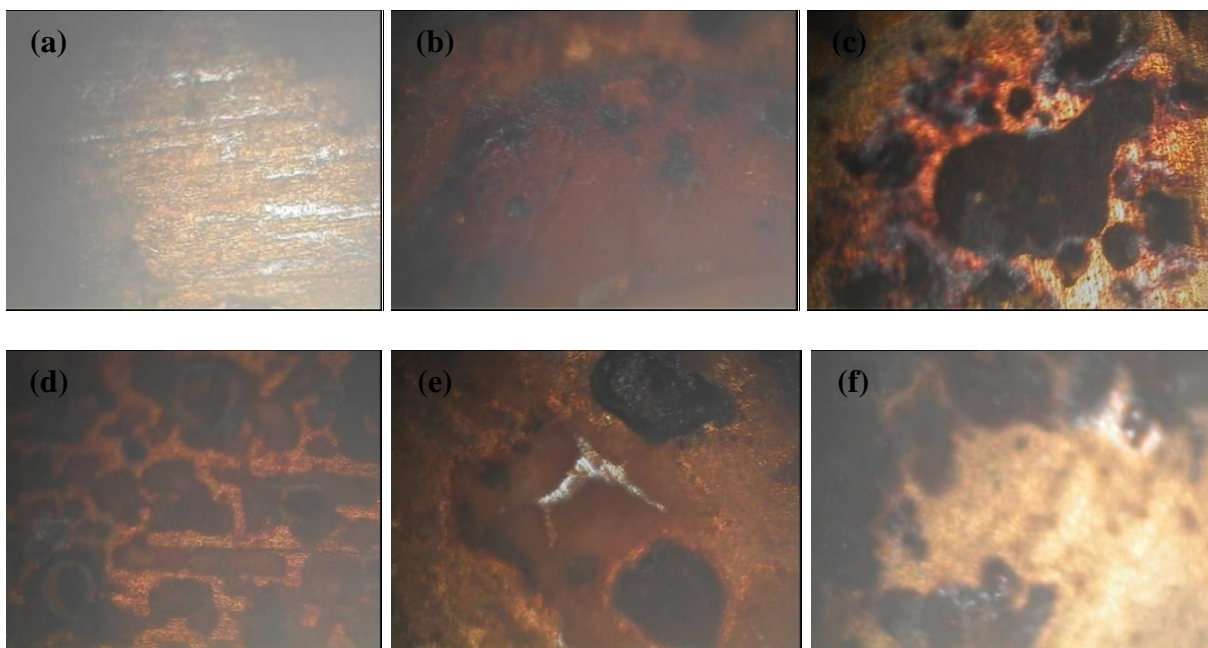
**Figure IV.31** : Les diagrammes d'impédance (Nyquist et Bode) enregistrés dans 0,1M NaCl en fonction du temps d'immersion : (a, b) avec le nitrate de cérium seulement ; (c, d) avec ajout de PEG ; (e) pour (Ce) et (Ce + PEG), après 30 jours d'immersion. (PS : blanc = NaCl, sans PEG = NaCl+Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> et avec = NaCl+Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>+PEG).

**Tableau IV.20** : Paramètres électrochimiques de l'acier, obtenus à partir des diagrammes de Nyquist et Bode, en fonction du temps d'immersion.

Inhibiteur	Temps d'immersion (jour)	Rs $\Omega \text{ cm}^2$	$n_c$	CPEc $\mu\text{F cm}^2 \text{ s}^{(1-n)}$	Rc $\Omega \text{ cm}^2$	$n_{dl}$	CPEdl $\mu\text{F cm}^2 \text{ s}^{(1-n)}$	Rct $\Omega \text{ cm}^2$	Ei (%)
Ce (600 mg/L)	30 min	41,37	0,90	62	30	0,83	14	6220	96,30
	2 heures	40,42	0,80	90	50	0,84	8,7	6900	97,07
	8 heures	52,92	0,87	2	13	0,69	22	5120	96,67
	1 jour	51,49	0,91	2	20	0,61	6,3	5950	97,98
	2 jours	34,61	0,92	1,6	10	0,60	25	5350	97,85
	3 jours	40,41	0,84	1,9	40	0,59	32	4320	97,45
	5 jours	50,28	0,90	2,1	50	0,56	37	4110	95,88
	10 jours	51,49	0,94	1,9	110	0,53	50	2180	89,97
	20 jours	66,42	0,97	1,1	130	0,51	44	1810	90,23
	30 jours	60,10	0,86	3,4	70	0,66	40	2580	91,01
Ce + PEG (600mg/L+2,5g/L)	30 min	42,35	0,90	30	21	0,81	25	8510	97,46
	2 heures	38,77	0,96	75	10	0,80	16	8810	97,70
	8 heures	47,13	0,93	120	9	0,65	12,5	7130	97,61
	1 jour	36,99	0,67	250	10	0,67	11	7720	98,44
	2 jours	40,23	0,66	230	15	0,63	31	6340	98,18
	3 jours	45,14	0,62	410	20	0,66	29	7210	98,47
	5 jours	40,12	0,55	540	20	0,58	35	5060	98,28
	10 jours	12,07	0,52	7,6	170	0,52	15	4650	98,58
	20 jours	62,69	0,70	5	150	0,55	15,5	4840	98,96
	30 jours	38,46	0,64	9,9	90	0,60	22	5150	98,50



**Figure IV.32 :** Images de l'acier, prises par microscope optique, dans 0,1M NaCl en présence de nitrate de cérium en fonction du temps d'immersion, (a) : 30 min ; (b) : 1jour; (c) : 2 jours; (d) : 3 jours; (e) : 5 jours; (f) : 10 jours; (g) : 20 jours; (h et i): 30 jours.





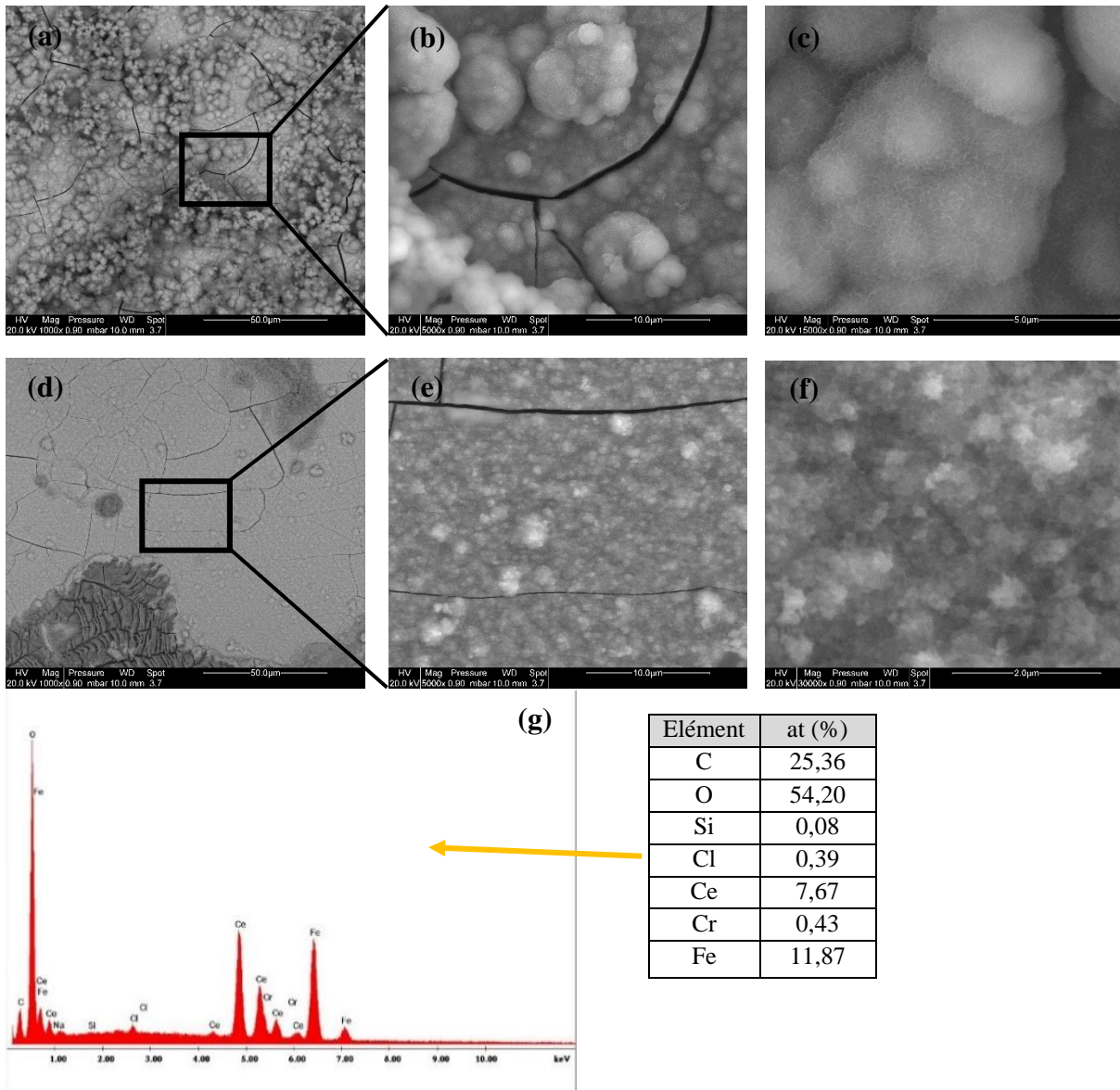
**Figure IV.33 :** Images de l'acier, prises par microscope optique, dans 0,1M NaCl en présence de (Ce + PEG), en fonction du temps d'immersion : (a) : 30 min ; (b) : 1 jour ; (c) : 2 jours ; (d) : 3 jours ; (e) : 5 jours ; (f) : 10 jours ; (g) : 20 jours ; (h et i) : 30 jours.

De plus, l'aspect général des images de l'état de surface de l'acier (**Figure IV.34a, b et c**), prises par MEB après 30 jours d'immersion, en présence de nitrate de cérium, révèle que l'acier est recouvert d'un film, qui semble être craquelé et plein de nodules dans la majorité de ses zones ; ceci ne profite pas évidemment à l'amélioration de la résistance à la corrosion de l'acier.

Toutefois, les images de l'état de surface du film, présentées dans la **figure IV.34 (d, e et f)** (prises après 30 jours d'immersion), montrent qu'il (le film) est devenu moins fissuré et moins craquelé, par l'ajout de PEG à la solution.

D'autre part, l'analyse réalisée en EDS sur ce film (avec ajout de PEG) (voir la **figure IV.34e**) montre qu'il se compose principalement de Ce, O et C ; et il est mince et renferme du chlore (en faible quantité), en plus des principaux éléments chimiques du substrat.

Ainsi, il est constaté dans les deux cas d'inhibition, soit avec du (Ce) ou du (Ce + PEG), que les produits de corrosion ont une microstructure très fine (voir la **figure IV.34c et f**).



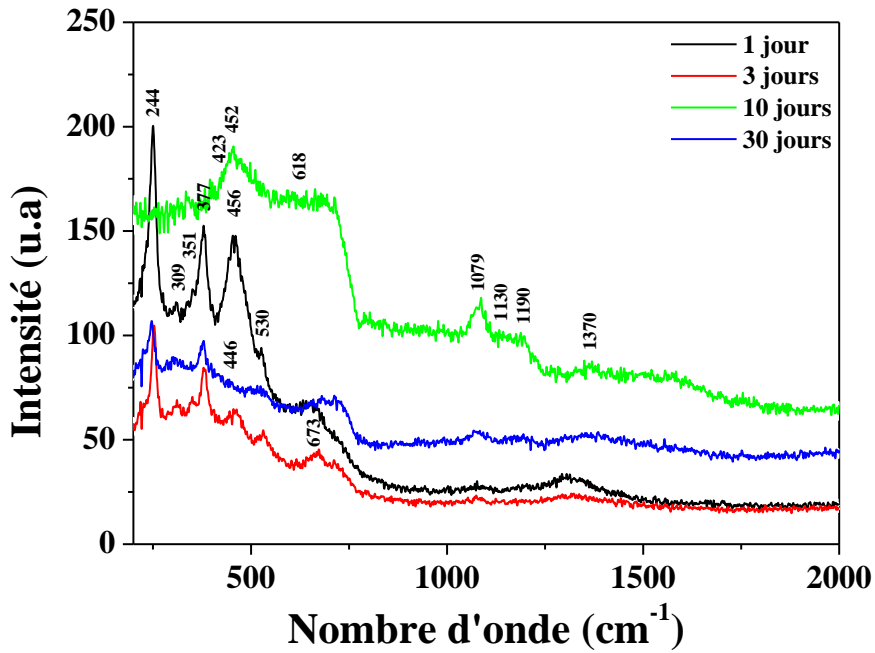
**Figure IV.34 :** Images MEB de la surface de l'acier, après 30 jours d'immersion dans 0,1M NaCl, (a, b et c) en présence de nitrate de cérium ; (d, e et f) avec ajout de PEG et (g) spectre EDS de la couche formée avec ajout de PEG, à la température ambiante.

Pour identifier les produits de corrosion formés sur la surface de l'acier au cours de l'immersion de 1 à 30 jours (avec ajout de PEG), on a procédé à une analyse du film par spectroscopie de Raman. Les résultats sont présentés dans la **Figure IV.35**, et elles montrent des vibrations à environ ( $244\text{ cm}^{-1}$ ), ( $309, 1079$  et  $1130\text{ cm}^{-1}$ ), ( $351, 1190$  et  $1370\text{ cm}^{-1}$ ), ( $377$  et  $530\text{ cm}^{-1}$ ), ( $673\text{ cm}^{-1}$ ) et ( $730\text{ cm}^{-1}$ ), qui représentent respectivement l'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), la goethite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), la maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), la lépidocrocite ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ), la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) et l'akaganeite ( $\beta\text{-FeOOH}$ ). Ces composés manifestent leur apparition dès le premier jour

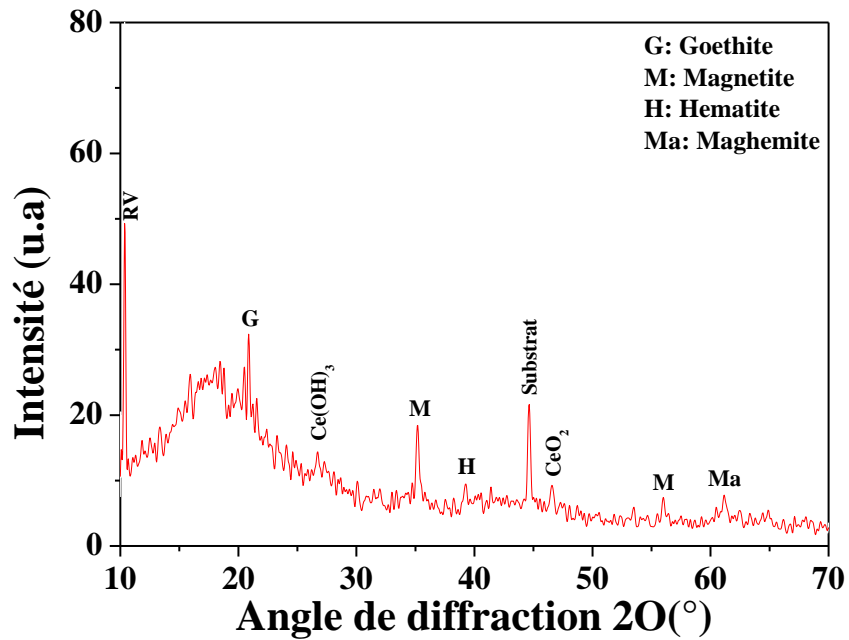
d'immersion et restent presque tous stables, le long des 30 jours [44, 86], à l'exception de l'akaganeite, qui disparaît au 30<sup>ème</sup> jour. Et les seuls produits de corrosion restant sont : l'hématite, la goethite, la maghémite, la lépidocrocite et la magnétite. Ainsi, on peut observer à partir du 10<sup>ème</sup> jour, l'apparition de vibrations attribuées à l'hydroxychlorure de fer ( $\beta$ - $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ) à environ (423 et 618  $\text{cm}^{-1}$ ) [38]. Ce dernier composé ( $\beta$ - $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ) est encore détecté dans le film au 30<sup>ème</sup> jour d'immersion. Cette approche est déjà confirmée par le spectre EDS de la **figure IV.32e**, qui montre la présence du fer, de l'oxygène et du chlore, considérés comme les principaux éléments des produits de corrosion, en signe de présence du composé de fer chlorure (ou l'hydroxychlorure). Notons ici que la vibration symétrique de Ce-O apparaît à environ 456  $\text{cm}^{-1}$ , en signe de formation du  $\text{CeO}_2$  [87]. La position de la bande d'oxyde de cérium ( $\text{CeO}_2$ ) change avec le temps d'immersion de 456, 452 à 446 pour 1 et 3 jours, 10 jours et 30 jours, respectivement. Cela est, peut-être, dû à l'influence de la taille des particules et la quantité d'oxygène dans le film [48].

Ainsi, les résultats d'analyse par diffraction des RX de la structure cristallographique d'un film obtenu avec ajout de PEG, après 30 jours d'immersion sont présentés dans la **figure IV.36**. Les pics apparaissent typiquement ombragés par une bosse aux faibles angles de diffraction, typiques des composés amorphes. Le pic caractérisant le  $\text{CeO}_2$  à environ  $47^\circ$ , est en accord avec ce qui a été rapporté dans la littérature [60]. Bien que le spectre du pic situé à environ  $27^\circ$  est associé probablement à des espèces de Ce(III) oxy-hydroxide. Par conséquent, les produits de corrosion formés sont composés principalement de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Alors l'apparition du pic à environ  $10,6^\circ$  pourrait être attribuée à la rouille verte carbonatée (RV)-( $\text{CO}_3^{2-}$ ) (**réaction 11**), semblable à celui rapportée par Hamlaoui *et al.* [48].

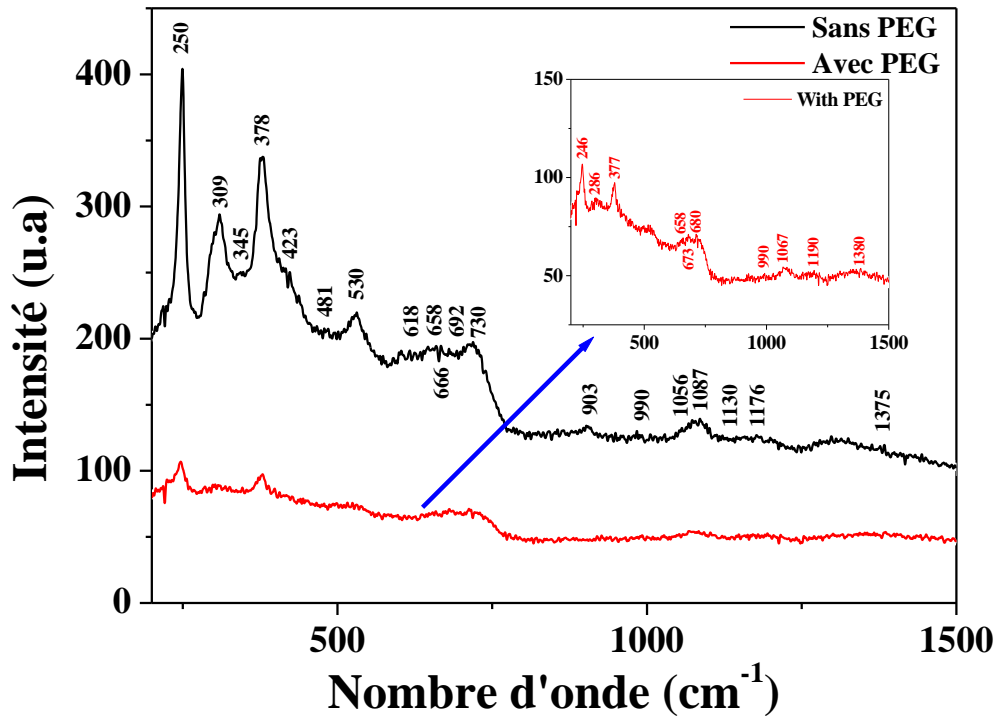


**Figure IV.35 :** Diagrammes de Raman d'un film formé sur la surface de l'acier dans une solution 0,1M NaCl, avec ajout de PEG, en fonction du temps d'immersion de 1 à 30 jours.



**Figure IV.36 :** Diffractogramme RX d'un film obtenu avec ajout de PEG à la solution 0,1M NaCl, pour 30 jours d'immersion.

Les résultats sur les films obtenus après 30 jours d'immersion, avec et sans ajout de PEG, à partir de l'analyse réalisée par spectroscopie Raman, sont récapitulés et présentés dans la **figure IV.37** et le **tableau IV.21**.



**Figure IV.37** : Diagrammes de Raman des films obtenus avec du nitrate de cérium seulement et avec ajout de PEG à la solution 0,1M NaCl, après 30 jours d'immersion.

**Tableau IV.21** : Récapitulatif des pics identifiants les produits de corrosion du fer, en utilisant le spectre Raman montré sur la **figure IV.37**.

Produit de corrosion	Pic (cm <sup>-1</sup> )	Références
Lépidocrocite ( $\gamma$ -FeOOH)	377-378, 658, 692, 1056-1067.	[24], [35]
Hématite ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	246-250, 286.	[34], [35]
Maghémite ( $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	345-347, 1176-1190, 1375-1380.	[36], [37]
Goethite ( $\alpha$ -FeOOH)	309, 481, 990, 1130.	[88], [89], [90], [91]
Akaganeite ( $\beta$ -FeOOH)	730, 903.	[92], [93]
Magnétite (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	666-673	[24], [94]
Hydroxychlorure de fer ( $\beta$ -Fe <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl)	423, 618.	[38]

La composition des principaux produits de corrosion du film formé sur la surface de l'acier après 30 jours d'immersion, sans ajout de PEG est essentiellement formée de : l'hématite, la goethite, la maghémite, la lépidocrocite, la magnétite et l'akaganeite. Toutefois, aucun pic de  $\text{CeO}_2$  n'a été détecté. En revanche, avec l'ajout de PEG, l'akaganeite n'a pas pu être observée dans le spectre après 30 jours d'immersion. D'où, on conclue que les anions  $\text{OH}^-$  et  $\text{Cl}^-$  réagissent concurremment avec  $\text{Fe}^{3+}$  pour produire la lépidocrocite, mais pas l'akaganeite [95]. Ainsi, on décèle la présence de l'hydroxy-chlorure de fer dans le film final. En outre, un petit pic de  $\text{CeO}_2$  est observé à environ  $446 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui suggère que l'ajout de PEG maintient encore la stabilité de ce film, en dépit de la longueur de la durée d'immersion.

### IV-C. Conclusion

Cette étude a consisté en l'examen du comportement de l'acier doux ASTM A915 vis-à-vis de la corrosion dans un milieu aqueux, contenant NaCl. Ensuite, pour inhiber la corrosion de cet acier, il a été ajouté à la solution du nitrate de cérium  $Ce(NO_3)_3$  seul, puis le polyéthylène glycol (PEG) a été joint à cet inhibiteur.

Les résultats obtenus, en suivant le processus par des techniques électrochimiques et en réalisant la caractérisation de la surface du substrat par analyse physico-chimique, font ressortir ce qui suit :

En faisant varier la vitesse de balayage, pour la solution chlorurée à 0,1M NaCl contenant le substrat, il a été trouvé que le courant limite ( $I_{lim}$ ) varie linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage. En effet, la droite passe pratiquement par l'origine des axes. Ceci montre que le processus de corrosion est contrôlé cinétiquement par la diffusion. De plus, en faisant varier la vitesse d'agitation de la solution, il a été montré que le transport de matière est contrôlé par le phénomène "diffusionnel-convectif".

Pour ce qui est du comportement de l'acier par rapport aux paramètres liés à la solution corrosive (NaCl), pour différentes concentrations, différentes températures et différents temps d'immersion, les résultats ont montré une tendance de l'acier à se corroder davantage, lorsque la teneur en NaCl s'élève, et ainsi de même pour la température. Quant à l'étude de l'effet du vieillissement de l'acier en temps réel, jusqu'à 30 jours d'immersion dans 0,1M NaCl seul, à la température ambiante ; il a été constaté que l'acier perd peu à peu de sa résistance à la corrosion avec le temps d'immersion, en raison de l'augmentation de la sensibilité à la corrosion par les anions  $Cl^-$  sur la surface. Et le produit final de corrosion ainsi formé, dans ce cas-là, se compose de : la lépidocrocite, la magnétite, la maghémite et l'akaganeite, avec une association d'hydroxy-chlorure de fer, due à la pénétration des ions chlorures dans le film, qui aurait entraîné ensuite l'apparition de piqûres très localisées, sur la surface de l'acier.

Or, l'inhibition par le nitrate de cérium, a induit une augmentation très notable de la résistance à la corrosion de l'acier, où ( $R_{ct}$ ) a atteint la valeur  $6220 \Omega.cm^2$ , au bout de 30 minutes d'immersion, à la valeur 600 mg/L de nitrate de cérium, avant qu'elle n'ait commencé à chuter d'une manière quasi continue pour des durées d'immersion supérieures et allongées jusqu'à un mois. Ainsi, l'inhibition par le nitrate de cérium a permis de limiter le développement de certains types de produits de corrosion, la maghémite et la magnétite en l'occurrence, mais en revanche, il n'a pas empêché la formation de la rouille verte carbonatée (RVc) et l'oxyde de

cérium ( $\text{CeO}_2$ ), ce qui confirme bien que le film formé était donc capable de fournir une bonne protection à l'acier, en dépit qu'il présentait aussi quelques nodules, et quelques craquelures sur la surface. De même, la microstructure du film était très fine.

Sur le plan thermodynamique, l'ajout de nitrate de cérium provoque l'augmentation nette de l'énergie d'activation ( $E_a$ ). Et les valeurs des fonctions ( $\Delta H_a$  et  $\Delta S_a$ ) calculées, ont suggéré que l'adsorption à la surface de l'acier était sous contrôle mixte (physisorption et chimisorption), avec une prédominance physique, confirmant ainsi les résultats de l'énergie d'activation, et montrant que l'adsorption des particules de l'inhibiteur sur la surface se fait via des interactions électrostatiques.

Toutefois, l'inhibition par le nitrate de cérium en présence de PEG, a permis de diminuer davantage la densité de courant de corrosion jusqu'à  $I_{\text{corr}} = 3,78 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , et a augmenté, par conséquent, la résistance à la corrosion ( $R_{\text{ct}}$ ) à  $8510 \Omega.\text{cm}^2$ , pendant 30 minutes d'immersion. De plus, l'ajout de PEG a permis de réduire le nombre de nodules dans le film et d'inhiber la réaction de dissolution du métal (réaction anodique). Les produits de corrosion ainsi formés après immersion prolongée jusqu'à 30 jours, se composent principalement de : l'hématite, la goethite, la lépidocrocite, la maghémite, la magnétite et l'hydroxy-chlorure de fer, avec des traces de  $\text{CeO}_2$  et  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ , en plus d'une "subsistance" de la rouille verte. Le nombre de craquelures a également diminué sur la surface du film, ce qui a empêché l'accès des espèces corrosives, et a permis le perfectionnement de la résistance du film. De plus, la microstructure est demeurée aussi toujours très fine.

## Références

- [1]. Kao-Wen Mao, P. James Hoare, *Corros. Sci.*, 13 (1973) 799-803.
- [2]. M. Pourbaix, Gauthier-Villars, Paris, (1963) 312-313 (in french).
- [3]. C. Augustin, Préviation des cinétiques de propagation des défauts de corrosion affectant les structures en alliage d'aluminium 2024, thèse INPT, Université de Toulouse, Novembre (2008).
- [4]. 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).
- [5]. B. Baroux, P. Maraus, J. Oudar and M. Dekker, In corrosion mechanisms in theory and practice, Inc, New York (1995) chapter 9, p265-309.
- [6]. T. Suzuki, H. Nishihara, K. Aramaki, *Corros. Sci.*, 38 (1996) 1223-1234.
- [7]. Kao-wen Mao, P. James Hoare, *Corros. Sci.*, 13 (1973) 799-803.
- [8]. Z. Szklarska, Smialowska, *Corros. Sci.*, 41 (1999) 1743-1767.
- [9]. Y. Z. Huanga, D. J. Blackwood, *Electrochim. Acta*, 51 (2005) 1099–1107.
- [10]. A. J. Bard et L. R. Faulkner, *Electrochimie : Principes, méthodes applications*, Edition Masson (1983).
- [11]. N. Boudhrioua, Etude des migrations de l'eau et du chlorure de sodium dans des gels alimentaires : influence de la composition du gel et du procédé appliqué, thèse en génie des procédés. Ecole nationale supérieure des industries agricoles et alimentaires de Massy, Janvier (2004).
- [12]. T. Uchida, T. Nishiyama, T. Kawamura, in: *Proceedings of the 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors (7 SEIC)*, V. Suppl. 9 (1990) p471.
- [13]. M. Doubi, A. Dermaj, H. Ramli, D. Chebabe, N. Hajjaji et A. Srhiri, *ScienceLib.*, Vol 5, 2111-4706.
- [14]. C. Deslouis, M. C. Lafont, N. Pebere, D. You, *Corros. Sci.*, 34 (1993) 1567-1579.
- [15]. A. Bonnel, F. Dabosi, C. Deslouis, M. Duprat, M. Keddou, B. Tribollet, *J. Electrochem. Soc.*, 130 (1983) 753-761.

- [16]. D. Landolt, *Traité des matériaux, corrosion et chimie des surfaces des matériaux*, Ed. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1993) 490- 493.
- [17]. F. Atmani, D. Lahem, M. Poelman, C. Buess-Herman, M.-G. Olivier, *J. Corros. Eng. Sci. Techn.*, 48 (2013) 9-18.
- [18]. S. A. M. Refaey, *Appl. Surf. Sci.*, 157 (2000) 199-206.
- [19]. F. J. Millero, F. Huang et A. L. Laferiere, *Geochim Cosmochim Ac.*, 66 (2002) 2349-2359.
- [20]. F. J. Millero, F. Huang, A. L. Laferiere, *Mar. Chem.*, 78 (2002) 217-230.
- [21]. Y. Hamlaoui, F. Pedraza, L. Tifouti, *Corros. Sci.*, 50 (2008) 1558-1566.
- [22]. J. C. Scully: *The fundamentals of corrosion* pergamon press (oxford) 1975.
- [23]. S. Peulon, D. Lincot, *J. Electrochem. Soc.*, 145 (1998) 356-361.
- [24]. F. F. Eliyan, El-Sadig Mahdi, A. Alfantazi, *Corros. Sci.*, 58 (2012) 181-191.
- [25]. Dimitri V. Val, Pavel A. Trapper, *Reliab. Eng. Syst. Safe*, 93 (2008) 364-372.
- [26]. S. R. Taylor, E. Gilead, *Corrosion*, 51 (1995) 664-671.
- [27]. C. N. Cao, J. Q. Zhang, *An introduction to electrochemical impedance spectroscopy*, Beijing : Science Press, 2002 (in Chinese).
- [28]. J. B. Jorcin, M. E Orazem, N. Pébère, B. Tribolletn, *Electrochim. Acta.*, 51 (2006) 1473-1479.
- [29]. W. J. Lorenz, F. Mansfeld, *Dechema monographs*, 101 (1986) 185-208.
- [30]. Z. Zhang, J. O. Zhang, J. M. Wang, C. N. Cao, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.*, 11 (2001) 748-752.
- [31]. M. Prakash, A. P. Moon, K. Mondal, S. Shekhar., *J. Mater. Eng. Perform.*, 24 (2015) 3643-3650.
- [32]. Y. Ma, Y. Li, F. Wang, *Corros. Sci.*, 51 (2009) 997-1006.
- [33]. D. C. Smith, A. Barbet, *J. Raman. Spectrosc.*, 30 (1999) 319-324.
- [34]. D. de la Fuente, J. Alcántara, B. Chico, I. Díaz, J. A. Jiménez, M. Morcillo, *Corros. Sci.*, 110 (2016) 253-264.

- [35]. X. Zhang, K. Xiao, C. Dong, J. Wu, X. Li, Y. Huang, *Eng. Fail. Anal.*, 18 (2011) 1981-1989.
- [36]. J. K. Singh, D. D. N. Singh, *Corros. Sci.*, 56 (2012) 129-142.
- [37]. Wen Chen, Rong-Gui Du, Chen-Qing Ye, Yan-Feng Zhu, Chang-Jian Lin, *Electrochim. Acta.*, 55 (2010) 5677-5682.
- [38]. S. Réguer, D. Neff, L. Bellot-Gurlet et P. Dillmann, *J. Raman. Spectrosc.*, 38 (2007) 389-397.
- [39]. H. Shi, E. H. Han, F. Liu, *Corros. Sci.*, 53 (2011) 2374-2384.
- [40]. Mirghasem Hosseini, Habib Ashassi-Sorkhabi, Heshmat Allah Yaghobkhani Ghiasvand, *J. Rare. Earth.*, 25 (2007) 537-543.
- [41]. B. R. W. Hinton, *J. Alloy. Compd.*, 180 (1992) 15-25.
- [42]. N. C. Rosero-Navarro, M. Curioni, R. Bingham, A. Durán, M. Aparicio, R. A. Cottis, G. E. Thompson, *Corros. Sci.*, 52 (2010) 3356-3366.
- [43]. B. R. W. Hinton, D. R. Arnott, N. E. Ryan, The inhibition of aluminium alloy corrosion by cerous cation, *Met. Forum*, 7 (1984) 211-217.
- [44]. Y. Hamlaoui, F. Pedraza, C. Remazeilles, S. Cohendoz, C. Rébéré, L. Tifouti, J. Creus, *Mater. Chem. Phys.*, 113 (2009) 650-657.
- [45]. M. A. Arenas, A. Conde, J. J. de Damborenea, *Corros. Sci.*, 44 (2002) 511-520.
- [46]. K. Aramaki. *Corros. Sci.*, 44 (2002) 871-886.
- [47]. A. K. Mishra, R. Balasubramaniam, *Mater. Chem. Phys.*, 103 (2007) 385–393.
- [48]. Y. Hamlaoui, L. Tifouti, F. Pedraza, *Corros. Sci.*, 50 (2008) 2182-2188.
- [49]. J. Creus, F. Brezault, C. Rebere, M. Gadouleau, *Surf. Coat. Tech.*, 200 (2006) 4636-4645.
- [50]. A. Siokou, S. Ntais, V. Dracopoulos, S. Papaefthimiou, G. Leftheriotis, P. Yianoulis, *Thin Solid Films.*, 514 (2006) 87-96.
- [51]. K. Aramaki, *Corros. Sci.*, 48 (2006) 766-782.
- [52]. M. F. Montemor, A. M. Simoes, M. G. S. Ferreira, *Prog. Org. Coat.*, 44 (2002) 111-120.

- [53]. Y. Hamlaoui, L. Tifouti, C. Remazeilles, F. Pedraza, *Mater. Chem. Phys.*, 120 (2010) 172-180.
- [54]. M. Villanueva-Ibanez, C. Le Luyer, S. Parola, C. Dujadin, J. Mugnier, *Opt. Mater.*, 27 (2005) 1541-1546.
- [55]. Ph. Refait, J. M. R. Genin, *Corros. Sci.*, 36 (1994) 55-65.
- [56]. Ph. Refait, J. M. R. Genin, *Corros. Sci.*, 34, (1993) 797-819.
- [57]. L. Legrand, G. Sagon, S. Lecomte, A. Chausse, R. Messina, *Corros. Sci.*, 43 (2001) 1739-1749.
- [58]. H. Kanno, *J. Phys. Chem.*, 92 (1988) 4232-4236.
- [59]. H. C. B. Hansen, *Clay. Miner.*, 24 (1989) 663-669.
- [60]. T. Misawa, K. Hashimoto, S. Shimodaria, *Corros. Sci.*, 14 (1974) 131-149.
- [61]. A. Manceau, W. P. Gates, *Clay. Clay. Miner.*, 45 (1997) 448-460.
- [62]. P. Bommersbach, C. Alemany-Dumont, J. P. Millet, B. Normand, *Electrochi. Acta.*, 51 (2005) 1076-1084.
- [63]. H. Y. Chang, H. I. Chen, *Cryst. Growth.*, 283 (2005) 457-468.
- [64]. L. Arurault, P. Monsang, J. Salley, R. S. Bes, *Thin Solid Films.*, 466 (2004) 75-80.
- [65]. K. Wang, Y. Chang, L. Lv, Y. LongSchool, *Appl. Surf. Sci.*, 351 (2015) 164-168.
- [66]. Xu Wang, Fan Fan, Jerzy A. Szipunar, *Thin Solid Films.*, 611 (2016) 12-20.
- [67]. Yanchun Zhou, Jay A. Switzer, *J. Alloy. Compd.*, 237 (1996) 1-5.
- [68]. E. Khamis, *Corrosion.*, 46 (1990) 476-484.
- [69]. M. Abdallah, *Corros. Sci.*, 46 (2004) 1981-1996.
- [70]. A. S. Fouda, A. A. Al-Sarawy, F. Sh-Ahmed, H. M. El-Abbasy, *Corrosi. Sci.*, 51 (2009) 485-492.
- [71]. O. Radovici, *Proceedings of the 2nd European Symposium of Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara (ITALIE)*, (1965) p178.
- [72]. G. K. Gomma. *Mater. Chem. Phys.*, 55 (1998) 131-138.
- [73]. L. N. Putilova, S. A. Balezin, V. P. Barranik. *Metallic Corrosion Inhibitors. New-York :* Pergamon Press, (1960) p196.

- [74]. P. Bommersbah, Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques caractérisation par techniques électrochimiques, thèse LPCI, Université de Lyon, Septembre (2005).
- [75]. M. M. Solomon, S. A. Umoren, I. I. Udoso, *Corros. Sci.*, 52 (2010) 1317-1325.
- [76]. M. J. Harris, S. Zalipsky, *Poly (ethylene glycol) Chemistry and Biological Applications*, American Chemical Society, Washington, (1997) chapter 1, p1-13.
- [77]. J. Dobryszycski, S. Biallozor, *Corros. Sci.*, 43 (2001) 1309-1319.
- [78]. S. Abd el Wanees, A. Abd el Aal, E. E. Abd el Aal, *Brit. Corr. J.*, 28 (1993) 222-226.
- [79]. E. Guilminot, F. Dalard, C. Degrigny, *Corros. Sci.*, 44 (2002) 2199-2208.
- [80]. N. Uekagawa, M. Ueta, Y. J. Wu, K. Kakegawa, *Chem. Lett.*, 31 (2002) 854-856.
- [81]. I. Suzuki, *Corros. Sci.*, 25 (1985) 1029-1034.
- [82]. H. Ashassi-Sorkhabi, S. A. Nabavi-Amri, *Electrochim. Acta.*, 47 (2002) 2239-2244.
- [83]. S. E. Faidi, G. Jones, J. D. Scantlebury, *Electrochim. Acta.*, 32 (1987) 947-953.
- [84]. D. Zhang, H. Fu, L. Shi, J. Pang, Q. Li, Y. Chu, W. Yu, *Inorg. Chem.*, 46 (2007) 2446-2451.
- [85]. M. G. S. Ferreira, R. G. Duarte, M. F. Montemor, A. M. P. Simoes, *Electrochim. Acta.*, 49 (2004) 2927-2935.
- [86]. D. L. A de Faria, S. V. Silva et M. T. de Oliveira, *J. Raman. Spectrosc.*, 28 (1997) 873-878.
- [87]. Y. Hamlaoui, H. Boudellioua, L. Tifouti, F. Pedraza, *J. Mater. Eng. Perform.*, 24 (2015) 4626-4635.
- [88]. T. Ohtsuka, *Mater. T. Jim.*, 37 (1996) 67-69.
- [89]. R. J. Thibeau, R. J. Brown, R. H. Heidersbach, *Appl. Spectrosc.*, 32 (1978) 532-535.
- [90]. J. Dünnwald, A. Otto, *Corros. Sci.*, 29 (1989) 1167-1176.
- [91]. B. Yashwansingh, R. Surnam, Cheng-Wei Chui, Huaping Xiao, Hong Liang, *Rev. Mater.*, 12 (2016) 157-168.

- [92]. R. Balasabramaniam, A. V. Rameshkamar, P. Dillmann, *Curr. Sci. India.* 85 (2003) 1546-1555.
- [93]. C. Remazeilles, Ph. Refait, *Corros. Sci.*, 49 (2007) 844-857.
- [94]. L. Slavov, M. V. Abrashev, T. Merodiiska, Ch. Gelev, R.E. Vandenberghe, I. Markova-Deneva, I. Nedkov, *J. Magn. Magn. Mater.*, 322 (2010) 1904-1911.
- [95]. K. Xiao, C.F. Dong, X. LI, *J. Iron. Steel. Res. Int.*, 15 (2008) 42-48.

**Chapitre V : Etude de la corrosion de l'acier doux dans un milieu sulfaté**

<b>V-A.</b> Etude préliminaire : Influence de différents paramètres sur la corrosion de l'acier	<b>127</b>
<b>V-A.1.</b> Suivi de potentiel en circuit ouvert (OCP) de l'acier dans une solution $\text{Na}_2\text{SO}_4$ à différentes concentrations	<b>127</b>
<b>V-A.2.</b> Effet de la vitesse de balayage	<b>129</b>
<b>V-A.3.</b> Effet de la vitesse d'agitation de la solution	<b>131</b>
<b>V-B.4.</b> Effet de la concentration de $\text{Na}_2\text{SO}_4$	<b>133</b>
<b>V-A.5.</b> Effet du vieillissement de l'acier doux dans 0,1M $\text{Na}_2\text{SO}_4$	<b>136</b>
<b>V-B.</b> Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier par le nitrate de cérium et le Polyéthylène glycol (PEG)	<b>144</b>
<b>V-B.1.</b> Effet de la concentration du nitrate de cérium	<b>144</b>
<b>V-B.2.</b> Effet de la température de la solution $\text{Na}_2\text{SO}_4$ en présence de nitrate de cérium	<b>149</b>
<b>IV-B.3.</b> Effet de l'ajout de PEG	<b>155</b>
<b>V-B.4.</b> Etude de l'effet d'immersion prolongée sans et avec ajout de PEG	<b>160</b>
<b>V.C.</b> Conclusion	<b>169</b>
Références	<b>172</b>

## **Chapitre V : Etude de la corrosion de l'acier doux dans un milieu sulfaté**

---

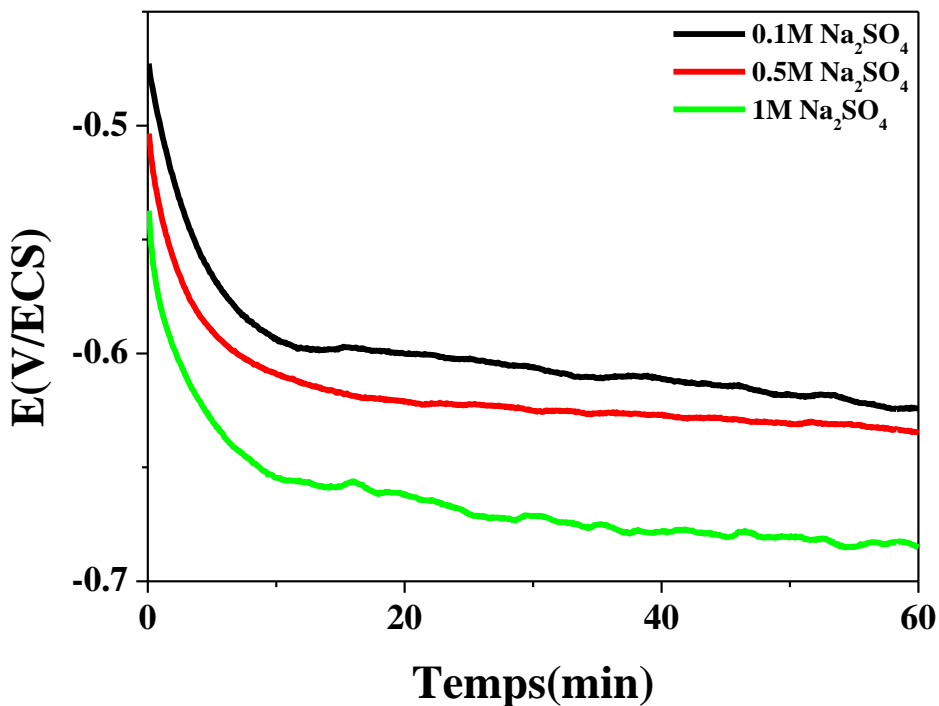
Ce chapitre est consacré à l'étude et la caractérisation du comportement électrochimique de l'acier en l'absence et en présence d'inhibiteurs dans le milieu corrosif  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Ainsi, le même protocole opératoire suivi dans le chapitre (IV) précédent est strictement adopté dans cette partie.

---

## V-A. Etude préliminaire : Influence de différents paramètres sur la corrosion de l'acier

### V-A.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert (OCP) de l'acier dans une solution $\text{Na}_2\text{SO}_4$ à différentes concentrations

La **figure V.1** présente l'évolution du potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) de l'acier au cours d'une heure d'immersion dans des solutions corrosives de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , de concentrations successives (0,1 ; 0,5 et 1M), aux pHs (7,1 ; 7,3 et 7,8) et conductivités ( $\lambda$ ) (55,6 ; 210,3 et 445,1  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), respectivement. L'expérience est réalisée sans agitation de l'électrolyte. La mesure du potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) au cours d'un test de corrosion est le premier indice pour estimer l'évolution de la sévérité de la dégradation de l'acier pendant l'immersion.

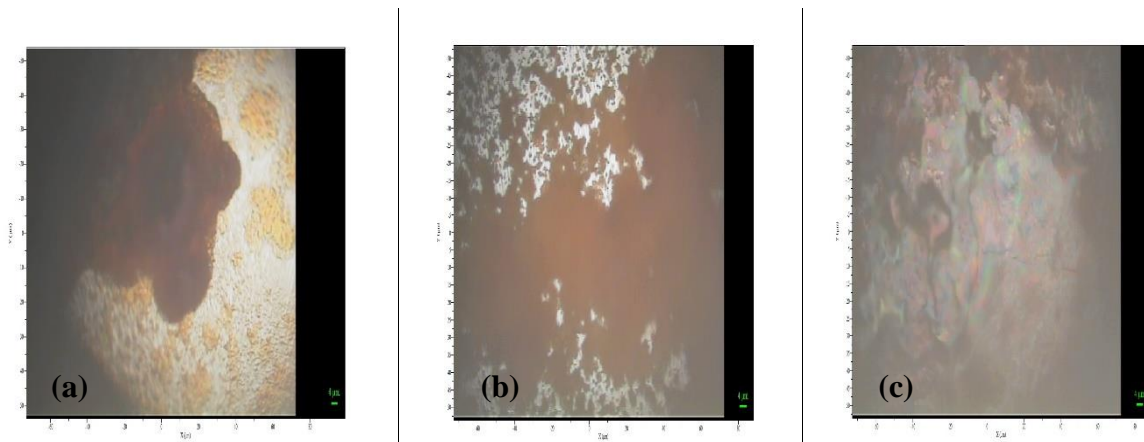


**Figure V.1** : Evolution du potentiel en circuit ouvert de l'acier dans une solution à différentes concentrations de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , sans agitation de la solution.

A partir de l'allure générale des courbes chrono-potentiométriques tracées, on remarque qu'il y a dégradation très rapide, dès les premiers moments d'immersion, marquée par un déplacement du potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) vers des valeurs cathodiques, ce qui s'explique habituellement par la destruction du film d'oxyde préexistant sur la surface de l'acier, suite à son contact avec les anions  $\text{SO}_4^{2-}$ . Ensuite, le potentiel de corrosion se stabilise après environ 10 minutes de l'immersion, en atteignant -605, -630 et -680 mV/ECS, respectivement

avec les concentrations 0,1 ; 0,5 et 1M ; ce qui indique la formation et la stabilisation de la double couche électrique. Par ailleurs, on constate qu'avec l'augmentation de la concentration en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , le potentiel de corrosion chute davantage vers les potentiels plus électronégatifs, en signe de plus de dégradation de l'acier. Ainsi, les 3 courbes montrent toutes la même tendance corrosive du substrat dans la solution lors de l'immersion.

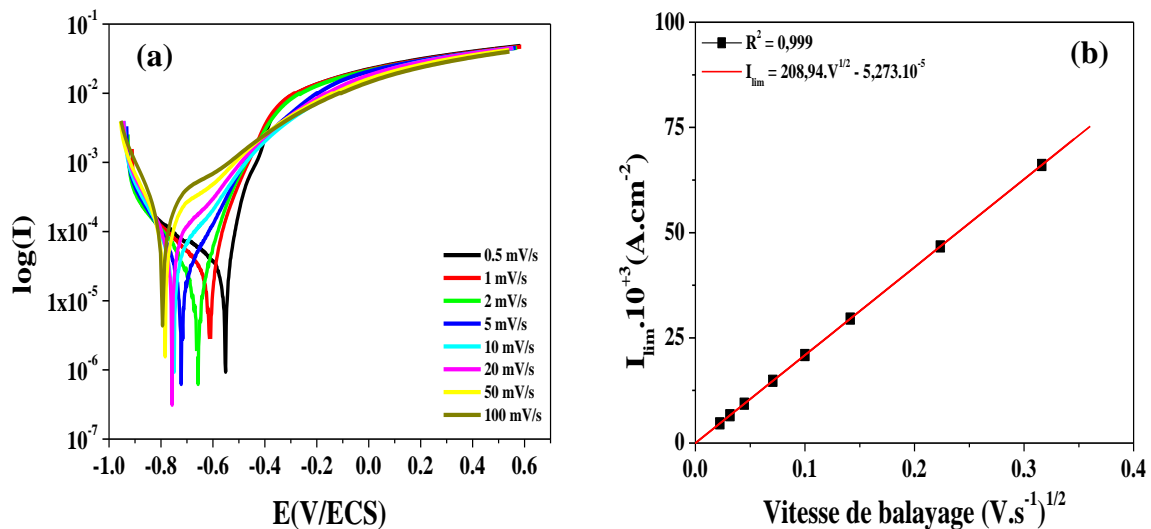
En outre, des micrographies de la surface de l'acier, enregistrées après 30 minutes d'immersion pour les concentrations considérées (voir la **figure V.2 a, b et c**), montrent, à partir de leurs aspects généraux, une surface recouverte d'une couche passive, qui devient plus dense et hétérogène avec l'augmentation de la concentration, ce qui implique que les réactions interfaciales (réactivité de la surface) sont plus prononcées et par conséquent, il y a plus de dégradation de la surface de l'acier. En parallèle, des changements de couleur de la couche formée y sont également observés, avec pour une couleur rouge très foncée, tachée de traces jaunes pour le cliché (a) de 0,1M, et rougeâtre pour le cliché (b) de 0,5M, puis gris avec du rouge foncé pour le cliché (c) de 1M ; ce qui traduit, en général, un développement des produits de corrosion avec l'augmentation de la concentration.



**Figure V.2 :** Images de la surface de l'acier au microscope optique, en fonction de la concentration de la solution : (a) 0,1 M, (b) 0,5 M et (c) 1 M, après 30 minutes d'immersion dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , à la température ambiante.

### V-A.2. Effet de la vitesse de balayage

Pour étudier l'influence du phénomène de transfert de matière (diffusion de l'oxygène et des espèces dissoutes) vers la surface, on a réalisé une série de tests dans un bain de solution 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Les courbes potentiodynamiques ont été réalisées dans les mêmes conditions (température ambiante, milieu aéré, 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et après 10 minutes de temps d'immersion). La vitesse de balayage a été variée, comme ce suit : 0,5 ; 1 ; 2 ; 5 ; 10 ; 20 ; 50 et 100 mV/s. La **figure V.3** illustre des courbes potentiodynamiques dans l'intervalle (-300, 1200 mV/E<sub>abandon</sub>). Ainsi le **tableau V.1** regroupe les résultats issus de cette figure.



**Figure V.3 :** (a) Courbes de polarisation de l'acier à différentes vitesses de balayage (de 0,5 à 100mV/s) dans une solution 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; (b) variation de la densité de courant (courant limite) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

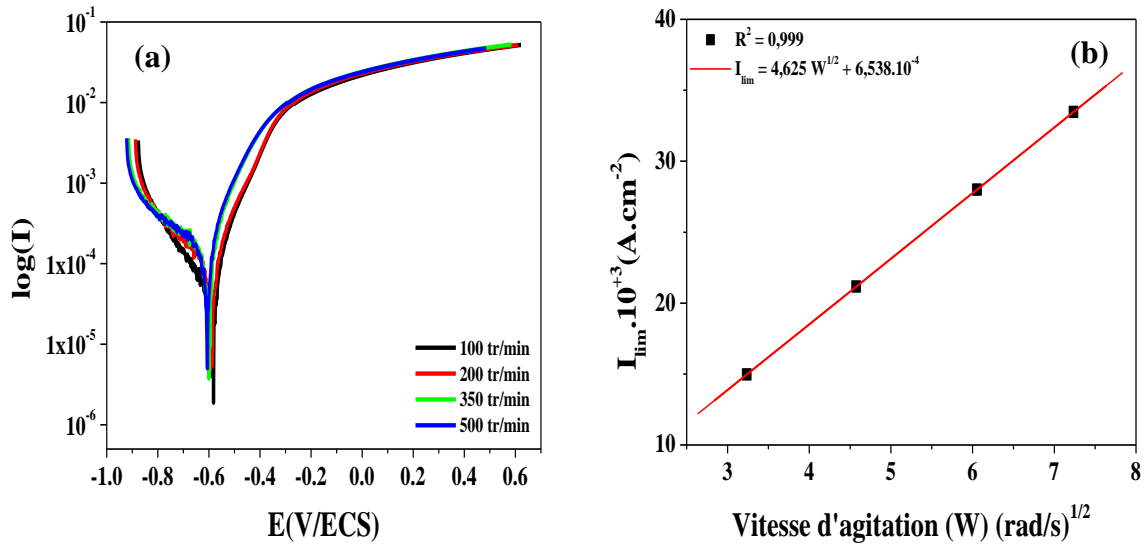
D'après les résultats du **tableau V.1** et de la **figure V.3a**, il est constaté que l'augmentation de la vitesse de balayage permet le déplacement des potentiels de corrosion vers les valeurs plus électronégatives, et fait croître les courants de corrosion ( $I_{\text{corr}}$ ) et les vitesses de corrosion ( $V_{\text{corr}}$ ). Cela montre que la cinétique des réactions électrochimiques se fait d'une façon plus importante (plus de dégradation de la surface), lorsque la vitesse de balayage est grande. Aussi, on enregistre ici le rétrécissement continu de la largeur du palier de diffusion avec l'augmentation de la vitesse de balayage.

**Tableau V.1** : Résultats de polarisation linéaire pour différentes vitesses de balayage dans 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Vitesse de balayage (mV/s)	E <sub>corr</sub> (mV/ECS)	β <sub>a</sub> (mV/dec)	β <sub>c</sub> (mV)	R <sub>p</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	I <sub>corr</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>corr</sub> (mm/an)	Palier de diffusion (mV)
0,5	- 551	95,5	288,6	342,90	0,0908	1,3427	364
1	- 611	108,5	287,1	318,54	0,1073	1,5867	300
2	- 661	99,9	254,9	282,81	0,1102	1,6296	266
5	- 721	176,1	146,5	221,93	0,1564	2,3128	211
10	- 749	209,1	121,5	177,58	0,1879	2,7786	192
20	- 756	221,1	126,9	141,24	0,2478	3,6644	187
50	- 784	283,5	130,2	120,82	0,3206	4,7410	172
100	- 793	349,6	136,6	96,67	0,4411	6,5229	161

Pour confirmer la tendance "diffusionnelle" du processus, qui contrôle la réaction électrochimique à la cathode, on procède à une exploitation des données précédentes par l'équation de Randles-Sevicik (précitée dans le **chapitre IV**), (voir la **figure V.3b**), avec pour  $D = 1,246.10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  (coefficient de diffusion à T=25 °C, cas du Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) [1], et dont le tracé montre, en effet une variation linéaire, où la droite passe quasiment par l'origine des axes, confirmant bien que le processus cathodique est contrôlé cinétiquement par le phénomène de transport de matière vers la surface (contrôle diffusionnel).

### V-A.3. Effet de la vitesse d'agitation de la solution



**Figure V.4 :** (a) Courbes de polarisation de l'acier à différentes vitesses d'agitation de la solution (de 100 à 500 tr/min), obtenues avec une vitesse de balayage constante de 0,5 mV/s, dans 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; (b) variation de la densité de courant (courant limite) en fonction de la racine carrée de la vitesse d'agitation.

Dans le cas d'une solution Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, et afin de mieux comprendre le phénomène de transfert de matière vers la surface, on a étudié l'influence de la vitesse d'agitation pour l'ensemble des valeurs suivantes : 100, 200, 350 et 500 tr/min (voir la **figure V.4a**).

Les courbes potentiodynamiques de la **figure V.4a** sont toutes tracées après 10 minutes d'immersion, dans l'intervalle (-300 à +1200 mV/E<sub>corr</sub>), du domaine cathodique vers l'anodique, avec une vitesse de balayage constante égale à 0,5 mV/s, et les résultats électrochimiques qui en sont issus, sont donnés dans le **tableau V.2**. D'après ces courbes, on relève un décalage des potentiels de corrosion vers le domaine cathodique, ce qui veut dire une dégradation plus importante de la surface de l'acier, se traduisant par une croissance du courant de corrosion (I<sub>corr</sub>). Ainsi, on en déduit que l'augmentation de la vitesse d'agitation intensifie l'attaque des anions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> sur la surface.

$\nu$  : La viscosité cinématique de la solution (7,218 cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>) à T= 25 °C (cas Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

**Tableau V.2** : Résultats de polarisation linéaire à différentes vitesses d'agitation dans la solution 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

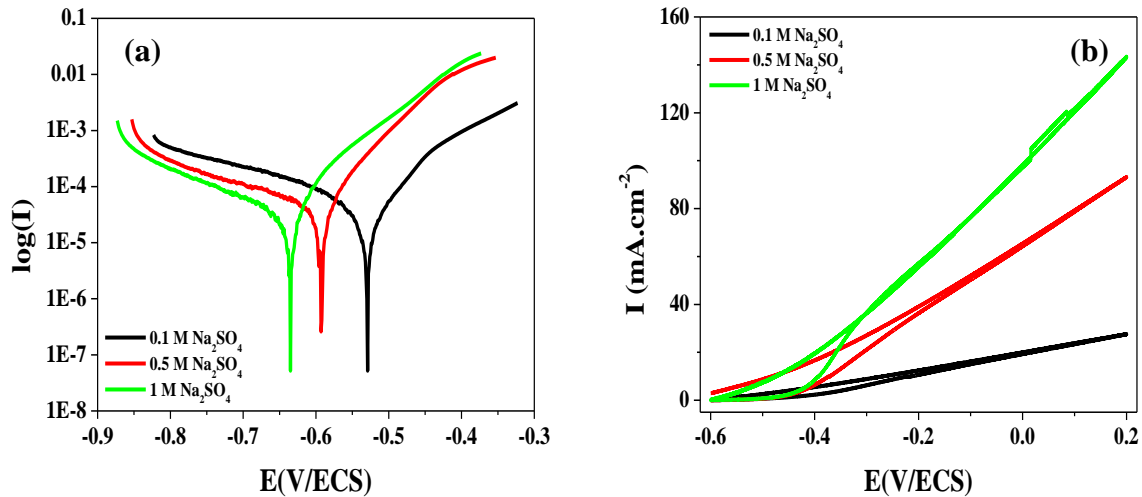
Vitesse d'agitation (tr/min)	E <sub>corr</sub> (mV/ECS)	β <sub>a</sub> (mV/dec)	β <sub>c</sub> (mV)	R <sub>p</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	I <sub>corr</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>corr</sub> (mm/an)	Palier de diffusion (mV)
100	- 582	121,7	341,2	226,50	0,1719	2,5420	294
200	- 591	153,0	469,3	189,12	0,2649	3,9173	296
350	- 599	155,1	458,2	174,50	0,2883	4,2633	315
500	- 605	148,5	578,7	168,36	0,3057	4,5207	317

Aussi, pour mieux évaluer le rôle de l'agitation de la solution par rapport au phénomène de transport de matière, on trace la variation de la densité de courant limite ( $I_{lim}$ ) en fonction de la racine carrée de la vitesse d'agitation ( $W^{1/2}$ ), exploitant les résultats par la loi de Levich, laquelle montre clairement par la **figure V.4b**, une variation linéaire (passant par l'origine des axes). Ce qui montre que le processus électrochimique de transfert de matière est sous contrôle "diffusionnel-convectif".

A cet effet, les essais électrochimiques ont été menés avec agitation de la solution à 200 tr/min et une vitesse de balayage de 0,5 mV/s.

#### V-B.4. Effet de la concentration de $\text{Na}_2\text{SO}_4$

L'influence de la teneur en anions  $\text{SO}_4^{2-}$  sur le comportement de l'acier dans le milieu corrosif  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a été testée à différentes concentrations (0,1 ; 0,5 et 1M), après 10 minutes d'immersion. L'étude est faite à l'aide de techniques électrochimiques (courbe de Tafel, voltamétrie cyclique et SIE).



**Figure V.5 :** Courbes de polarisation (a) et voltamétrie cyclique (b) de l'acier à différentes concentrations de la solution  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Les figures V.5a et b présentent respectivement, les courbes de polarisation de Tafel et voltamétrie cyclique, obtenues sur l'acier dans une solution  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , à différentes concentrations (0,1 ; 0,5 et 1M). Les courbes potentiodynamiques sont tracées du domaine cathodique vers le domaine anodique.

Ainsi et afin d'éviter toute dégradation de la surface avant la polarisation, on a réalisé le tracé des courbes, après 10 minutes d'immersion, ce qui représente le temps de la formation de la double couche électrique. Les résultats électrochimiques issus de la figure V.5 sont donnés dans le tableau V.3.

Les courbes de polarisation de Tafel montrent que le comportement de l'acier est fortement influencé par l'augmentation de la teneur des ions  $\text{SO}_4^{2-}$ ; et les branches cathodiques sont presque similaires (ce domaine est attribué à la réaction de réduction de l'oxygène dissous dans la solution). D'autre part, la densité de courant de la branche anodique semble croître significativement avec la concentration, ce qui indique qu'il y a davantage de dégradation de la surface, due à l'intensification des attaques de la part les anions  $\text{SO}_4^{2-}$  (Tableau V.3), ce qui

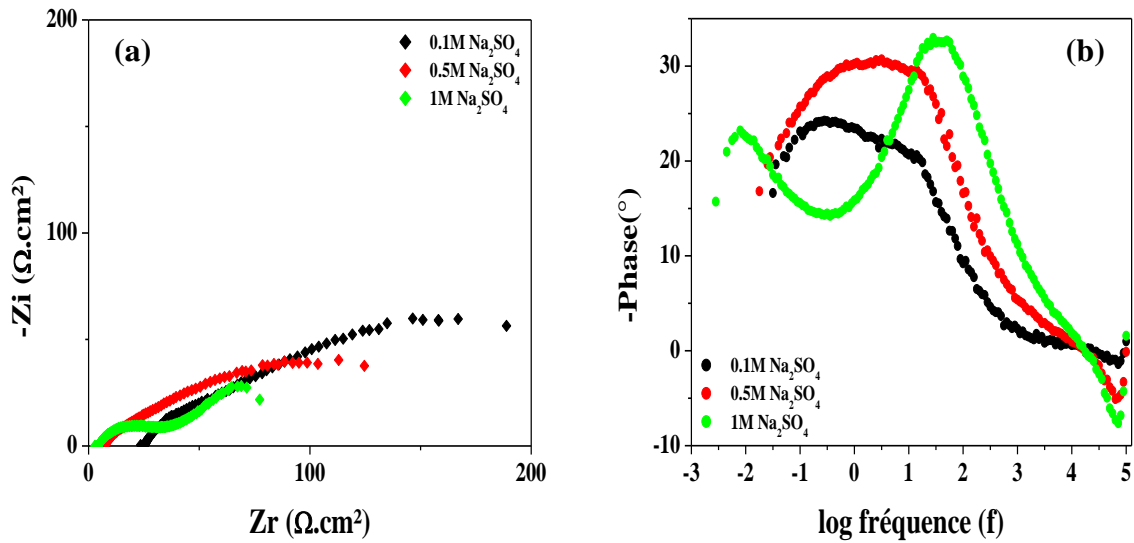
est inhérent au phénomène de dissolution du fer, via une corrosion localisée. Le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) se déplace aussi davantage vers le domaine cathodique, ce qui montre qu'il y a plus de dégradation de la surface de l'acier. D'un autre côté, les courbes de voltamétrie cyclique (**figure V.5b**) montrent une augmentation de la surface de la boucle d'hystérésis avec la teneur en ions  $SO_4^{2-}$ , ce qui confirme la forte sensibilité de la surface de l'acier à la corrosion, qui se dégrade davantage.

**Tableau V.3** : Paramètres électrochimiques de l'acier dans une solution  $Na_2SO_4$ , à différentes concentrations.

Concentration de $Na_2SO_4$	$E_{corr}$ (mV/ECS)	$\beta_a$ (mV/dec)	$\beta_c$ (mV)	$R_p$ ( $\Omega.cm^2$ )	$I_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{corr}$ (mm/an)	Q (mA.s/cm <sup>2</sup> )	Cc.10 <sup>6</sup> (s)
0,1 M	- 522	85,4	166,2	227	0,1081	1,6001	19,4	0,1794
0,5 M	- 592	80,4	326,1	83	0,3382	5,0062	63,8	0,1886
1 M	- 635	89,6	272,7	40	0,7302	10,8089	95,4	0,1306

La **figure V.6 (a et b)** présente les diagrammes d'impédance électrochimiques (Nyquist et Bode) pour l'acier, obtenus au potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), après 10 minutes d'immersion dans la solution sulfatée, à différentes concentrations. L'allure générale de ces diagrammes montre l'existence de deux constantes de temps, qui sont bien définies pour les concentrations 0,1 et 0,5M de  $Na_2SO_4$ . La première située à hautes fréquences, attribuée à la contribution du film passif ; la deuxième aux fréquences intermédiaires, due probablement au transfert de charge, à l'interface électrochimique, lors du processus de corrosion. Cependant, pour la concentration 1M, on observe la formation d'une nouvelle constante de temps à basses fréquences, caractérisant probablement la diffusion de l'oxygène [2-3]. Les circuits électriques équivalents pour les diagrammes des concentrations (0,1 ; 0,5M et 1M) sont présentés dans les **figures V.7a et b** ; respectivement.

Le **tableau V.4** regroupe ainsi les paramètres électrochimiques issus des diagrammes (SIE) de la **figure V.6** ; où l'on remarque que la résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ) diminue d'une manière remarquable avec la concentration, indiquant la forte dégradation de la surface de l'acier.



**Figure V.6 :** Diagrammes, de Nyquist (a) et Bode (b) de l'acier à différentes concentrations de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

**Tableau V.4 :** Paramètres électrochimiques de l'acier, déduits à partir des diagrammes d'impédance dans une solution  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , à différentes concentrations.

Concentration (mole/l)	$R_s$ $\Omega \text{ cm}^2$	$n_c$	$\text{CPE}_c$ $\text{mF cm}^2 \text{ s}^{(1-n)}$	$R_c$ $\Omega \text{ cm}^2$	$n_{dl}$	$\text{CPE}_{dl}$ $\text{mF cm}^2 \text{ s}^{(1-n)}$	$R_{ct}$ $\Omega \text{ cm}^2$	$R_d$ $\Omega \text{ cm}^2$	$n_d$	$\text{CPE}_d$ $\text{mF cm}^2 \text{ s}^{(1-n)}$
0,1	23,98	0,64	2,13	8	0,55	0,119	250	-	-	-
0,5	6,89	0,73	1,82	6	0,59	0,952	91,3	-	-	-
1	3,89	0,67	2,18	10	0,60	1,362	38,9	50	0,54	0,53



**Figure V.7 :** Schéma électrique équivalent, utilisé pour modéliser les diagrammes d'impédance électrochimiques, obtenus pour l'acier immergé à différentes concentrations (a) (0,1 et 0,5M) et (b) 1M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

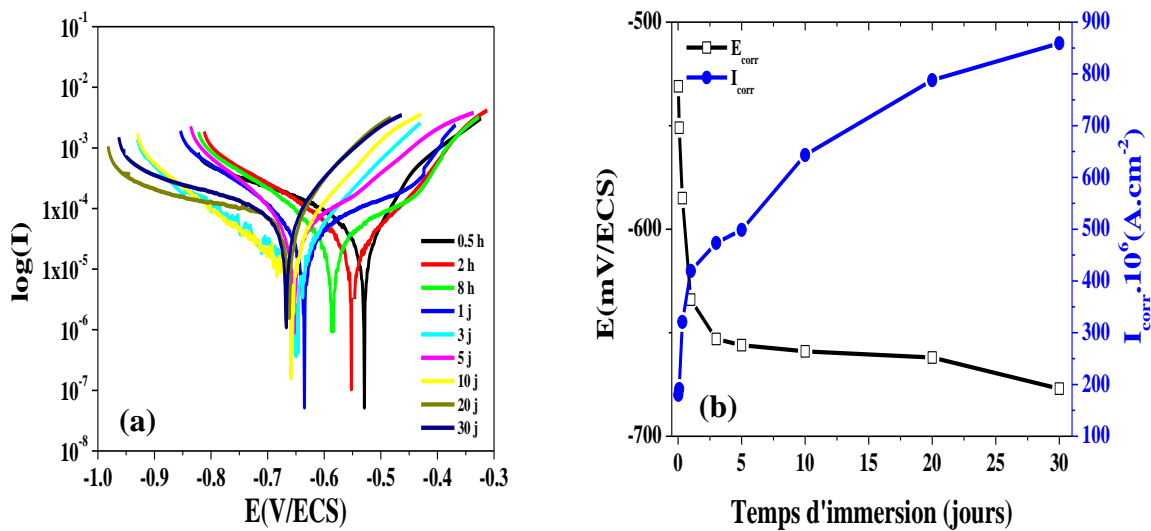
Où ;  $R_d$  : La résistance de diffusion de l'oxygène.

$\text{CPE}_d$  : Élément de phase constante de diffusion de l'oxygène.

**V-A.5. Effet du vieillissement de l'acier doux dans 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

Au cours de cette partie, on va étudier l'effet du vieillissement de l'acier en temps réel, jusqu'à 30 jours d'immersion dans le milieu corrosif 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. On va également évaluer pour l'ensemble des échantillons, le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ), la résistance à la corrosion ( $R_p$ ), le courant de corrosion ( $I_{\text{corr}}$ ) et le mécanisme mis en jeu durant la dégradation de la surface, et ce en utilisant, principalement les techniques électrochimiques. Ainsi, on va faire la caractérisation, l'identification des produits de corrosion et l'analyse de l'état de surface des substrats, au cours de l'immersion, à l'aide de techniques analytiques.

La **figure V.8a** présente donc les courbes de polarisation de l'acier doux, immergé dans 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, jusqu'à 30 jours, lesquelles nous permettent de caractériser et évaluer les potentiels de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) et la densité de courant de corrosion ( $I_{\text{corr}}$ ).



**Figure V.8 :** Tracé potentiodynamique (a) ; tracé d'évolution de  $E_{\text{corr}}$  et  $I_{\text{corr}}$  (b) de l'acier dans 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, en fonction du temps d'immersion.

Cette figure montre un déplacement progressif du potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) vers les valeurs plus électro négatives avec le temps d'immersion ; ce qui indique une dégradation continue de la surface avec le temps. En outre, on remarque que le prolongement du temps d'immersion, permet l'augmentation de la densité de courant du domaine anodique, ce qui dénote la croissance des attaques (localisées) par les ions  $\text{SO}_4^{2-}$ . En effet, on distingue trois stades d'évolution de  $E_{\text{corr}}$  avec le temps. Le premier entre 0,5 et 2 h, où le potentiel de corrosion se déplace légèrement vers le domaine cathodique, et le courant de corrosion croit faiblement de 180,1 à 191,3  $\mu\text{A/cm}^2$  (**Fig. V.8b** et **tableau V.5**). Ce court temps représente généralement le

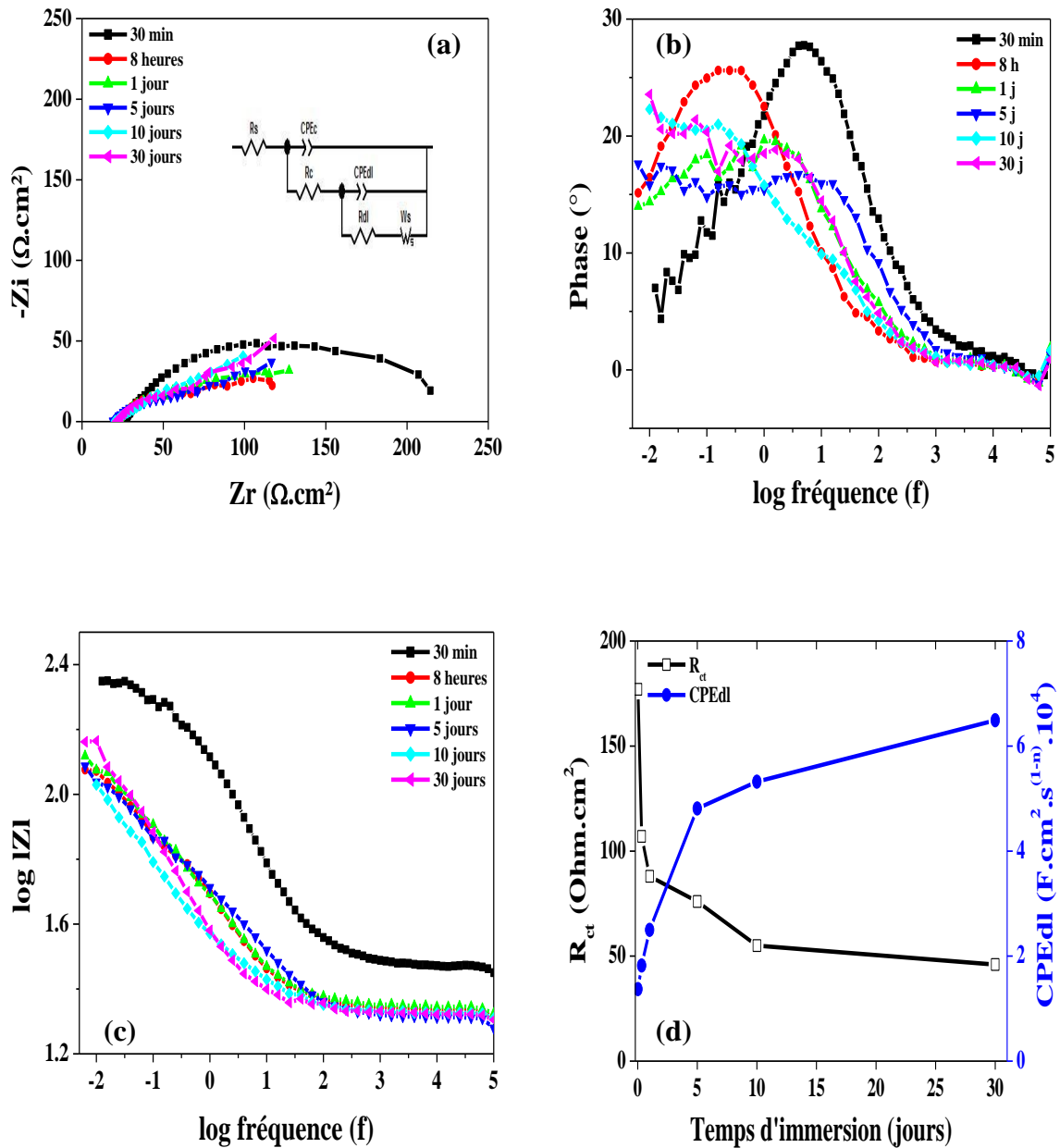
temps de stabilité et de formation de la double couche électrique. Le deuxième stade figurant entre 2 h et 1 jour, se marque par un déplacement remarquable du potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) de -551 à -634 mV/ECS, accompagné d'une augmentation aigue de la densité de courant ( $I_{\text{corr}}$ ) jusqu'à 419,5  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ; ceci relève de la dégradation rapide de la surface de l'acier pendant ce stade. Alors qu'au delà d'un jour d'immersion, le pontiel de corrosion montre une pseudo-stabilité, confirmant un ralentissement de l'évolution de la densité de courant ( $I_{\text{corr}}$ ), et indiquant que les produits de corrosion formés sur la surface jouent le rôle d'un auto-protecteur en faveur du substrat.

**Tableau V.5** : Paramètres électrochimiques de l'acier, calculés à partir des courbes potentiodynamiques dans 0,1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , en fonction du temps d'immersion.

Temps d'immersion	$E_{\text{corr}}$ (mV/ECS)	$\beta_a$ (mV/dec)	$\beta_c$ (mV)	$I_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
0,5 h	- 531	94,2	283,7	180,1
2 h	- 551	93,2	184,9	191,3
8 h	- 585	129,0	160,0	321,0
1 jour	- 634	189,9	169,7	419,5
3 jours	- 653	183,4	173,3	473,4
5 jours	- 656	179,4	162,4	498,6
10 jours	- 659	136,1	175,2	643,3
20 jours	- 662	127,9	189,2	788,0
30 jours	- 677	122,5	189,5	859,2

Par ailleurs, la **figure V.9 (a, b et c)** montre le tracé des diagrammes d'impédance électrochimiques de l'acier dans 0,1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , en modes de Nyquist et Bode, en fonction du temps d'immersion, jusqu'à 30 jours. D'après l'allure générale des courbes, on constate l'existence de deux boucles capacitives à hautes et intermédiaires fréquences. La première caractérise la résistance du film ou de la couche ( $R_c$ ), et la deuxième représente la résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ) [4]. Il y a lieu de signaler ici qu'à partir d'un jour d'immersion, il y a apparition du phénomène de diffusion à basses fréquences (**figure V.9a et b**), ce qui permet d'identifier la diffusion de l'oxygène et des espèces réactives à l'interface. Le circuit électrique équivalent proposé pour ces courbes est présenté dans la **figure V.9a**.

Le **tableau V.6**, regroupe les résultats issus des diagrammes d'impédances électrochimiques (SIE) (voir la **figure V.9**), qui montrent une diminution de la résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ) avec le temps d'immersion, ce qui conduit à l'augmentation des valeurs de ( $CPE_{dl}$ ) (voir la **figure V.9d**), et traduit par conséquent la dégradation progressive de la surface, avec le temps d'immersion.

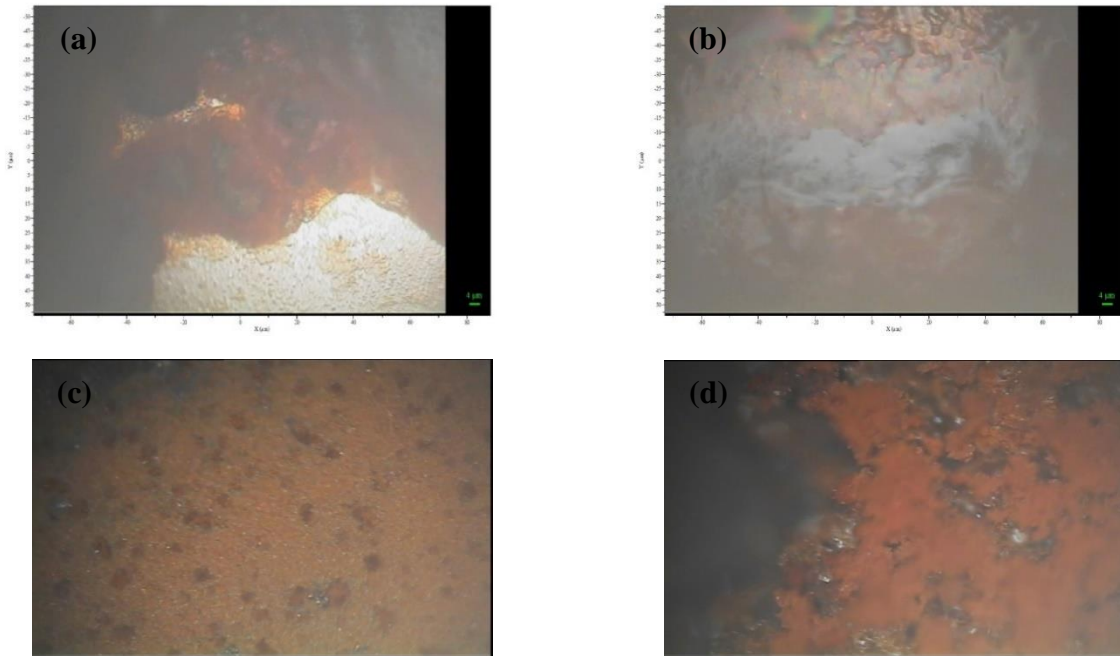


**Figure V.9** : Diagrammes de Nyquist (a) et Bode (b et c) ; et (d) Evolution de ( $R_{ct}$ ) et ( $CPE_{dl}$ ), de l'acier dans 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, en fonction du temps d'immersion.

**Tableau V.6** : Paramètres électrochimiques de l'acier, issus des diagrammes d'impédance (SIE) dans une solution 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, à la température ambiante.

Temps d'immersion (jour)	R <sub>s</sub> Ω cm <sup>2</sup>	n <sub>c</sub>	CPE <sub>c</sub> μF cm <sup>2</sup> s <sup>(1-n)</sup>	R <sub>c</sub> Ω cm <sup>2</sup>	n <sub>dl</sub>	CPE <sub>dl</sub> μF cm <sup>2</sup> s <sup>(1-n)</sup>	R <sub>ct</sub> Ω cm <sup>2</sup>	W1-R Ω cm <sup>2</sup>	W1-T Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup>	W1-P
30 min	24,53	0,58	220	5	0,59	137	177,0	-	-	-
8 heures	20,34	0,42	190	8	0,58	182	107,1	-	-	-
1 jour	20,68	0,62	280	10	0,53	250	88,55	341	32	0,33
5 jours	19,14	0,68	180	8	0,59	481	76,52	211	120	0,38
10 jours	19,97	0,59	120	20	0,63	532	55,9	184	305	0,37
30 jours	20,50	0,73	130	22	0,65	649	46,23	232	283	0,46

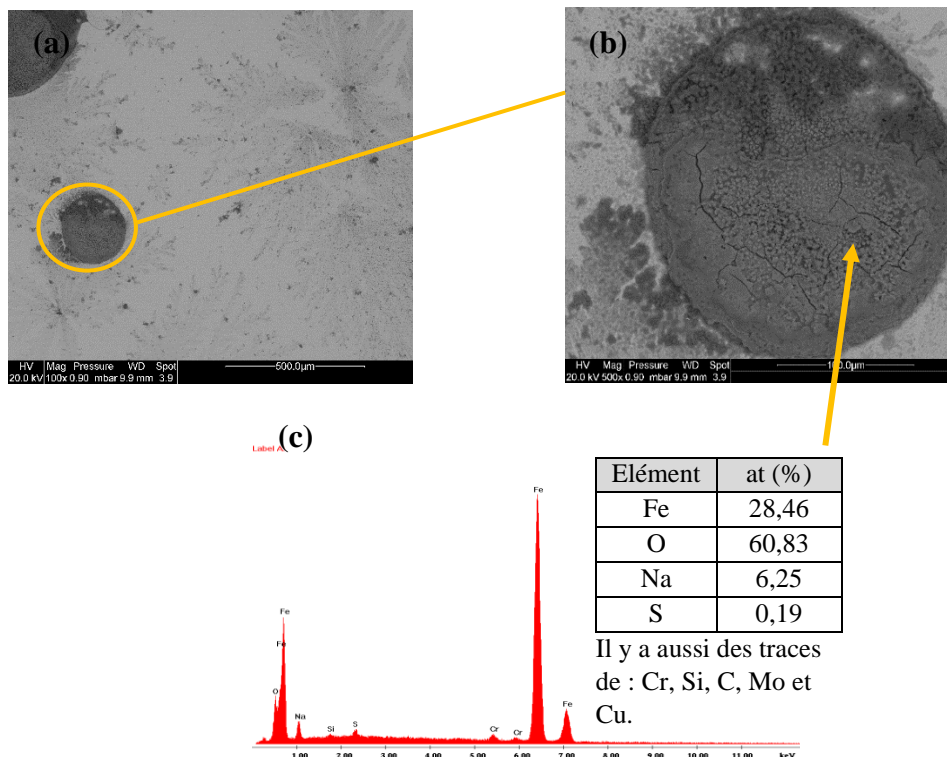
D'après la **figure V.10 (a, b, c et d)**, présentant des images enregistrées sur la surface du substrat au microscope optique, il est constaté que les produits de corrosion se développent d'une manière significative avec le temps d'immersion, ce qui indique plus de dégradation de la surface de l'acier. On observe, en plus, qu'il y a un changement de couleur des produits de corrosion avec le temps, ce qui confirme l'évolution de la dégradation de la surface de l'acier.

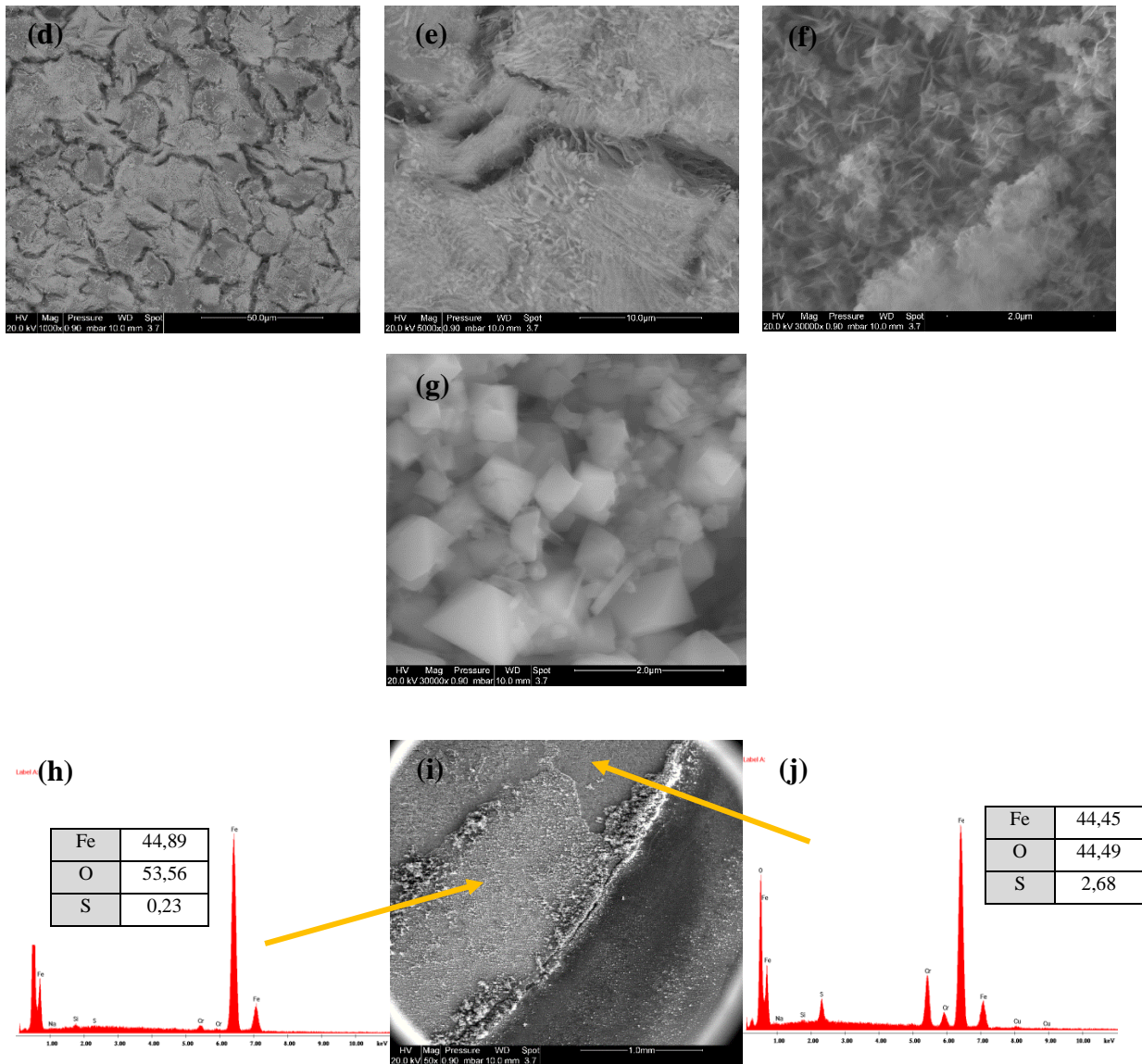


**Figure V.10** : Images de l'acier au microscope optique, dans 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en fonction du temps d'immersion : (a) 30 minutes ; (b) 2 heures ; (c) 10 jours et (d) 30 jours, à la température ambiante.

Ainsi, pour mieux observer la caractérisation de la morphologie de surface du substrat, des images MEB ont été enregistrées, pour les temps d'immersion de 30 minutes et 30 jours, respectivement (voir **figure V.11**). L'examen rapide de ces images révèle un aspect de la surface très dégradée et la présence de produits de corrosion et de fissures, notamment pour l'essai de 30 jours. De plus, on remarque la croissance de l'épaisseur de la couche de la rouille avec le temps d'immersion, ce qui indique une dégradation assez prononcée du substrat avec le temps.

L'observation aussi de la surface au MEB, en des grossissements élevés (**figure V.11g**) montre des microstructures de forme carrée dans le film (formé après 30 jours d'immersion). Les nanostructures de cette figure (**figure V.11g**) semblent non uniformes en tailles, avec des cristaux un peu larges (ceux du  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), ce qui dénote que le film qui se compose de produits de corrosion est trop poreux et est corrodé.



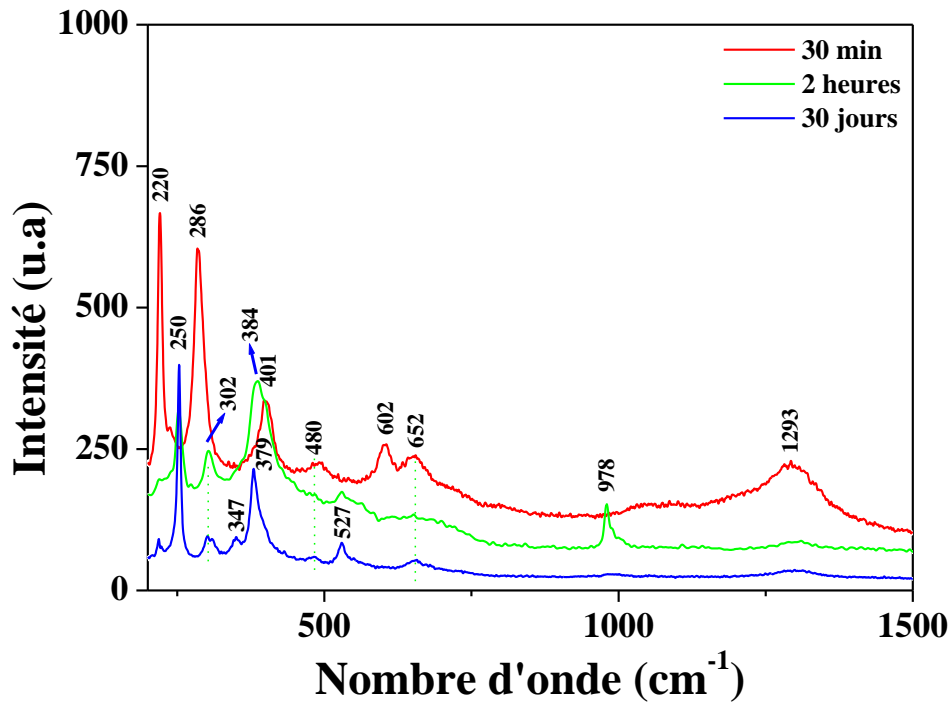


**Figure V.11** : Images MEB de la surface de l'acier dans 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, prises après (a, b), (c) spectre EDS, 30 minutes ; (d, e, f, g et i) 30 jours d'immersion ; spectre EDS (h et j) après 30 jours, à la température ambiante.

D'autre part, l'analyse en EDS des différentes couches des produits de corrosion, formés sur le substrat après 30 jours d'immersion (la **figure V.11i**), montre que l'oxyde de soufre (plus particulièrement le soufre) se trouve beaucoup plus dans la couche intérieure, que dans la couche extérieure (avec 0,23% pour la couche intermédiaire, et 2,68% pour la couche interne/ le pourcentage atomique du soufre S). Cela indique que ce dernier (le soufre) a pénétré à l'intérieur du film via les pores. On sait d'ailleurs, que les ions sulfates augmentent la conductivité électrique de l'eau et favorisent les corrosions galvaniques, aussi ils s'adsorbent facilement sur la surface des métaux et engendrent des porosités dans les dépôts, qui ont

tendance à s'y former, réduisant ainsi l'efficacité des couches protectrices naturelles ou artificielles [5].

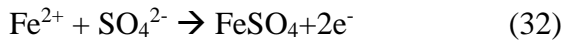
De plus, pour identifier la composition chimique des produits de corrosion, qui se développent sur la surface de l'acier, on s'est servi de la spectroscopie de Raman, dont les spectres relevés sur le film, pour l'acier doux immergé jusqu'à 30 jours, sont présentés dans la **figure V.12**. On constate que pour les 30 premières minutes, le diagramme montre des pics à 286, 401 et 601



**Figure V.12** : Diagrammes de Raman des produits de corrosion formés dans une solution 0,1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , pour différents temps d'immersion.

$\text{cm}^{-1}$  successivement, caractérisant l'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), et des bandes à environ 652 et 1293  $\text{cm}^{-1}$ , associées à la lépidocrocite ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ). Le pic à 480  $\text{cm}^{-1}$  présente la goethite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) [6-8], tandis que l'intense pic faisant apparition à environ 220  $\text{cm}^{-1}$ , confirme la présence du soufre ( $\text{S}_8$ ) [9], fut déjà observé, en analyse EDS (voir la **figure V.11c**). Par ailleurs, le diagramme pris après 2 heures d'immersion, montre la présence d'un petit pic supplémentaire à 978  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristique du sulfate ferreux (sulfate de fer/  $\text{FeSO}_4$ ) [10]. Aussi l'analyse en EDS de la couche formée (figure non présentée ici) témoigne de la présence du soufre (S), avec domination de l'oxygène (O) sur la surface de l'acier, ce qui signifie la formation lente du

sulfate de fer oxydé avec le temps. Thomas *et al.* [11] ont trouvé que la formation du complexe  $\text{FeSO}_4$  se fait seulement en présence des ions  $\text{SO}_4^{2-}$ , selon la réaction suivante :



Cette approche a également été confirmée par Rojas *et al.* [12], en s'appuyant sur le diagramme de Pourbaix pour le système  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{SO}_4^{2-}$ - $\text{H}_2\text{O}$ .

En effet, le produit de corrosion final formé, après 30 jours d'immersion, se compose de : l'hématite (à  $250 \text{ cm}^{-1}$ ), la lépidocrocite (à  $347$  et  $379 \text{ cm}^{-1}$ ), la goethite (à  $480 \text{ cm}^{-1}$ ), la magnétite (à  $527 \text{ cm}^{-1}$ ) et la maghémite (à  $652 \text{ cm}^{-1}$ ) [13], avec des traces de sulfate à  $220 \text{ cm}^{-1}$  et de la macknowite ( $\text{Fe}_{(1+X)}\text{S}$ ) à environ  $302$  et  $347 \text{ cm}^{-1}$ . Aussi, Sherar *et al.* [14] ont montré dans des travaux antérieurs, que le sulfure de fer formé sur la surface de l'acier sous forme de produits de corrosion, peut se convertir en macknowite ; ce qui est en accord avec les travaux de J. A. Bourdoiseau *et al.* [15] et L. Langumier *et al.* [16].

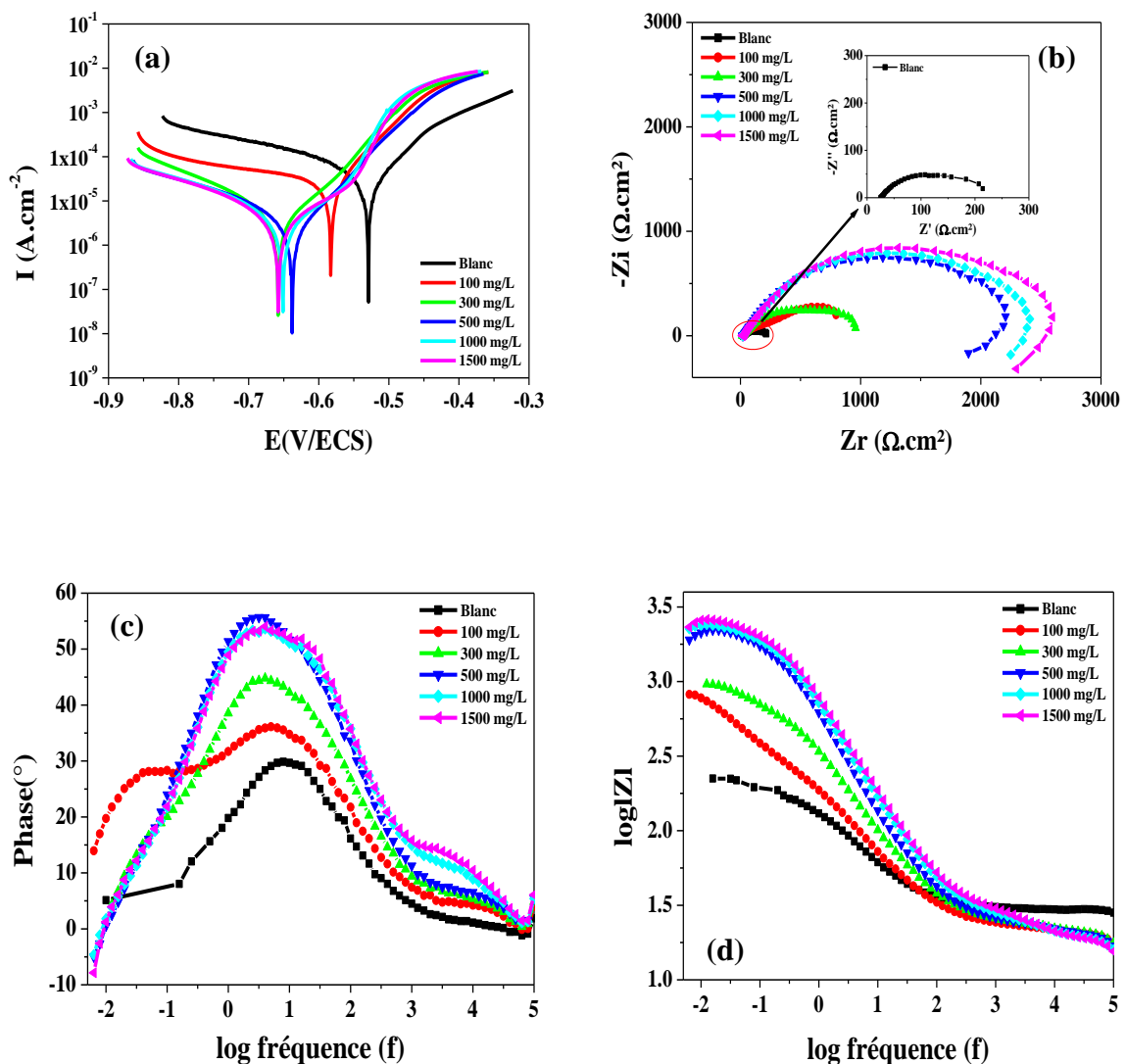
Dans la littérature, la macknowite est notamment caractérisée par les deux bandes, à  $208$  et  $281 \text{ cm}^{-1}$ , attribuées à la formation du  $\text{FeS}$  amorphe, présent dans le produit de corrosion de l'acier en présence du  $\text{H}_2\text{S}$ , ou bien dans les sédiments [17-18]. Dans des travaux récents, réalisés au microscope électronique à transmission à haute résolution, et la diffraction des rayons X (DRX) aux petits angles, les chercheurs ont bien révélé que les précipités obtenus dès les premiers moments d'immersion se composent de la macknowite nanocristalline [15, 19-20]. Alors que, la macknowite des précipités initiaux (inférieur à 45 minutes) se trouve dans le produit de corrosion, soit sous forme de composé amorphe ou nanocristallin. Et idem pour les durées du vieillissement les plus longues, la macknowite nanocristalline reste ainsi bien définie.

**Remarque :** Pour les essais électrochimiques réalisés en de longs temps d'immersion, dans le milieu sulfaté ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), et pour éviter la transition de la corrosion électrochimique à celle bactérienne (biocorrosion), qui est la conséquence de l'accumulation d'acides et de gaz dissous sur le métal, à la suite de son interaction avec les bactéries, qui s'y fixent ; d'autant plus que ce type de corrosion favorise, dans les milieux sulfatés, la naissance et la prolifération des espèces de bactéries très dangereuses, telles les BSR (bactéries sulfato-réductrices) et les BTR (bactéries thiosulfato-réductrices) [21] ; on recourt souvent à la mise en exécution d'un procédé de régénération continue du milieu, avec un suivi du pH de la solution, afin de suivre la prolifération de ces bactéries.

## V-B. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier par le nitrate de cérium et le polyéthylène glycol (PEG)

### V-B.1. Effet de la concentration du nitrate de cérium

Cette étude porte sur l'utilisation du nitrate de cérium comme inhibiteur de corrosion des métaux. En effet, le cérium (III) est considéré comme une alternative au Cr(VI), jadis largement utilisé. Le Ce(III) présente l'avantage d'être non cancérigène, éco-compatible et biodégradable, contrairement au Cr(VI) très toxique [22-24]. De ce fait, de nombreux travaux de recherche ont déjà été entrepris dans ce sens [25-27].



**Figure V.13 :** (a) les courbes potentiodynamiques, (b) diagrammes (SIE) de Nyquist et (c et d) Bode de l'acier dans 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, en fonction de la concentration du nitrate de cérium, après 30 minutes d'immersion, à la température ambiante.

La **figure V.13a** présente les courbes de polarisation de l'acier doux, obtenues sans et avec le nitrate de cérium à différentes concentrations, après 30 minutes d'immersion, où l'on constate la baisse continue de la densité de courant de la branche cathodique, avec le déplacement du potentiel de corrosion vers les valeurs moins nobles, ce qui confirme que le nitrate de cérium se comporte comme un inhibiteur cathodique dans le milieu sulfaté.

Or pour déterminer la concentration utilisée dans ce travail, il a été nécessaire d'augmenter graduellement la concentration en  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , jusqu'à la valeur 1500 mg/L, pour laquelle, les sites actifs deviennent tous saturés, où chacun d'eux est occupé d'au moins d'une particule de l'espèce  $\text{Ce}^{3+}$ ; étant donné qu'au cours de la réaction cathodique, l'hydroxyde de cérium  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  précipite et s'oxyde en  $\text{CeO}_2$ , qui bloque les sites actifs, en permettant de limiter l'accès de l'oxygène vers le métal [28].

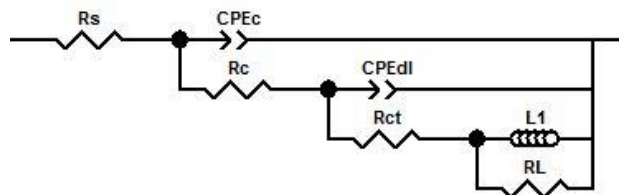
**Tableau V.7** : Résultats des diagrammes (SIE) de l'acier dans 0,1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , sans et avec le nitrate de cérium, à différentes concentrations, après 30 minutes d'immersion, à la température ambiante.

Concentration (mg/L)	$E_{\text{corr}}$ (mV/ECS)	$\beta_a$ (mV/dec)	$\beta_c$ (mV)	$R_p$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$I_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$E_i$ (%)
Blanc	- 531	94,2	283,7	170	180,10	-
100	- 582	77,8	372,4	540	62,55	65,26
300	- 654	66,3	112,7	870	33,09	81,62
500	- 638	67,1	147,7	2450	11,89	93,39
1000	- 651	52,5	205,8	2550	8,94	95,03
1500	- 656	49,6	202,6	2700	7,97	95,57

Ainsi à partir des paramètres issus de la **figure V.13a** et reportés dans le **tableau V.7**, il est remarqué que la densité de courant ( $I_{\text{corr}}$ ) diminue d'une manière notable, avec la concentration de l'inhibiteur, avant qu'elle n'atteigne une valeur égale à  $7,97 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  (avec une efficacité inhibitrice  $E_i = 95,57\%$ ), pour la concentration 1500 mg/L du nitrate de cérium ; pour laquelle, la résistance de polarisation ( $R_p$ ) atteint aussi une valeur égale à  $2700 \Omega \cdot \text{cm}^2$ .

Les **figures V.13 (b, c et d)** présentent les diagrammes de Nyquist (b) et Bode (c et d), tracés après 30 minutes d'immersion, obtenus sans et avec du nitrate de cérium à différentes

concentrations. Le diagramme de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) de l'acier doux dans le milieu sulfaté, montre l'existence de deux boucles capacitives à hautes/intermédiaires fréquences (déjà signalées dans le paragraphe **V.A.5**). Bien alors, qu'avec l'ajout de nitrate de cérium, les diagrammes (SIE) voient aussi l'apparition de deux boucles capacitives, à hautes/intermédiaires fréquences, lesquelles à partir de la concentration 500 mg/L, voient l'apparition d'une troisième boucle (inductive) à basses fréquences, dont sa présence traduit l'adsorption des produits intermédiaires durant le processus de corrosion [29]. Cependant, Salih *et al.* [30], dans un travail antérieur, réalisé sur un acier immergé dans 0,1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ont attribué l'apparition de cette dernière boucle à la corrosion localisée. En plus, il est bien vu que les spectres d'impédance augmentent significativement leurs tailles, avec la concentration de l'inhibiteur. Et le circuit électrique équivalent pour les diagrammes (SIE) avec ajout de nitrate de cérium (500, 1000 et 1500 mg/L) est présenté dans la **figure V.14**.



**Figure V.14 :** Schéma électrique équivalent, utilisé pour modéliser les diagrammes d'impédance électrochimiques, obtenus sur l'acier immergé dans 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ différentes concentrations de nitrate de cérium (500, 1000 et 1500 mg/L).

Où, L et R<sub>L</sub> sont les paramètres électrochimiques de la boucle inductive.

Avec : L : L'inductance

R<sub>L</sub> : La résistance inductive

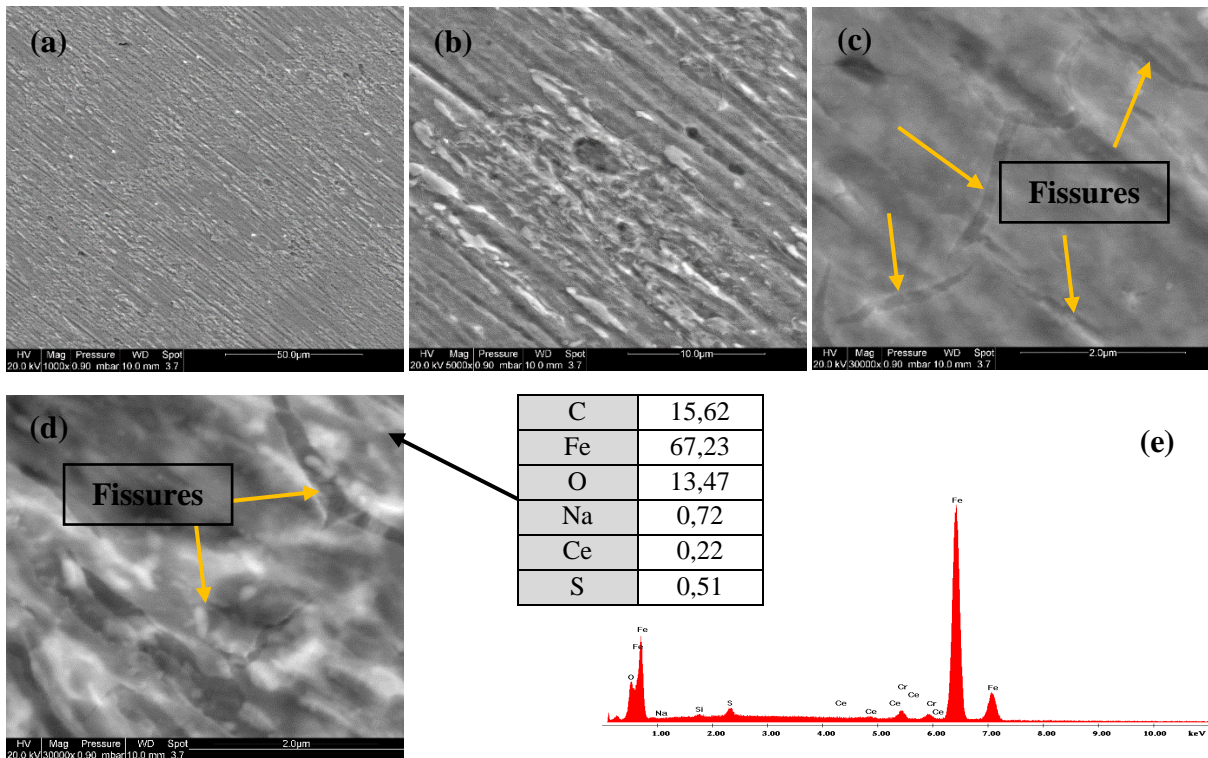
Le **tableau V.8** regroupe les résultats obtenus à partir des diagrammes SIE (**figure V.13b, c et d**), lesquels montrent clairement que l'ajout de nitrate de cérium dans le milieu sulfaté permet d'augmenter considérablement la résistance de transfert de charge (R<sub>ct</sub>) de l'acier doux, et en revanche, diminue les valeurs de CPE<sub>dl</sub>. Autrement dit, l'ajout de nitrate de cérium à la solution 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, inhibe le processus de corrosion de l'acier. Ces résultats sont en accord avec ceux déjà obtenus en utilisant la technique de polarisation (voir la **figure V.13a**).

**Tableau V.8** : Résultats des diagrammes (SIE) de l'acier dans 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sans et avec le nitrate de cérium (inhibiteur), à différentes concentrations, après 30 minutes d'immersion, à la température ambiante.

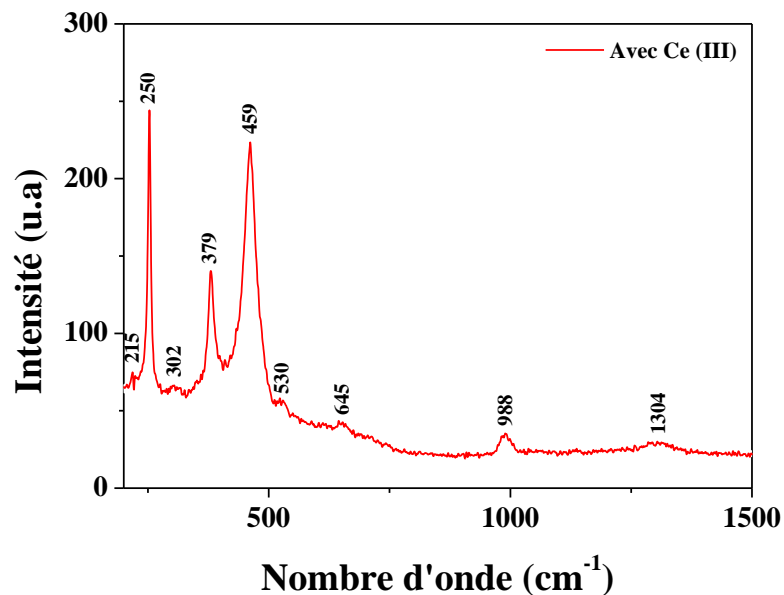
Concentration (mg/L)	R <sub>s</sub> Ω cm <sup>2</sup>	n <sub>c</sub>	CPE <sub>c</sub> μF cm <sup>2</sup> s <sup>(1-n)</sup>	R <sub>c</sub> Ω cm <sup>2</sup>	n <sub>ai</sub>	CPE <sub>ai</sub> μF cm <sup>2</sup> s <sup>(1-n)</sup>	R <sub>ct</sub> Ω cm <sup>2</sup>	L H cm <sup>2</sup>	R <sub>L</sub> Ω cm <sup>2</sup>	E <sub>i</sub> (%)
Blanc	24,53	0,58	220	5	0,59	137,0	177	-	-	-
100	19,49	0,58	190	40	0,60	54,0	520	-	-	65,96
300	21,39	0,57	180	40	0,63	51,0	850	-	-	79,17
500	18,11	0,65	195	25	0,79	18,0	2440	2,0.10 <sup>-3</sup>	5000	92,74
1000	17,22	0,64	190	25	0,76	16,5	2550	1,9.10 <sup>-3</sup>	4000	93,05
1500	17,24	0,63	177	30	0,77	16,0	2720	2,5.10 <sup>-3</sup>	7000	93,49

D'autre part, la **figure V.15** présente des images au MEB, de la surface du film formé sur l'acier doux (0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1500 mg/L Ce<sup>3+</sup>). Leurs vues générales montrent l'aspect d'un film, qui semble être homogène et recouvre toute la surface du substrat, avec avènement de quelques fissures éparpillées çà et là. Ainsi les résultats des analyses chimiques élémentaires, réalisées en EDS (**figure V.15e**) montrent que le revêtement contient du cérium (à 0,22%), indiquant la formation d'un film d'oxyde de cérium sur le substrat [31]. Ces analyses mettent également en évidence l'existence de l'oxygène (à 13,47%), ce qui confirme la formation des produits de corrosion.

Par ailleurs, le diagramme de Raman de la **figure V.16**, pris sur le substrat dans le milieu 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> inhibé par le nitrate de cérium, après 30 minutes d'immersion, met en évidence la présence d'un pic intense, situé à environ 459 cm<sup>-1</sup>, attribué au mode de vibration symétrique du Ce-O. Cette bande a été observée à 449 cm<sup>-1</sup>, par Hamlaoui *et al.* [32], dans un travail réalisé en vue de création d'un revêtement en mode d'électrodéposition cathodique (CELD) sur un acier à bas carbone. Comme, elles ont été observées aussi (les bandes d'oxyde de cérium) à 453 et 457 cm<sup>-1</sup>, sur l'aluminium et l'étain, respectivement [33], et à 454 cm<sup>-1</sup> sur un substrat en acier [34]. Le produit de corrosion final (après 30 minutes d'immersion) du film formé se compose principalement de l'hématite (250 cm<sup>-1</sup>), de la lépidocrocite (379, 645 et 1304 cm<sup>-1</sup>), de la magnétite (530 cm<sup>-1</sup>), avec apparition de traces de macknowite (215 et 302 cm<sup>-1</sup>) et de sulfate de fer (988 cm<sup>-1</sup>) [15, 35-37], dont la présence est déjà confirmée en analyse EDS (**figure V.15e**), ce qui témoigne de la présence du soufre dans le film, et signifie que les anions (du soufre) dans l'électrolyte ont pénétré à travers les fissures et les craquelures.



**Figure V.15 :** (a), (b), (c) et (d) images MEB de l'état de surface de l'acier dans (0,1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + nitrate de cérium), prises après 30 minutes d'immersion ; (e) spectre EDS de la couche formée, à la température ambiante.



**Figure V.16 :** Diagrammes de Raman du film formé sur la surface de l'acier dans une solution 0,1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , en présence de nitrate de cérium, après 30 minutes d'immersion, à la température ambiante.

### V-B.2. Effet de la température de la solution $\text{Na}_2\text{SO}_4$ en présence de nitrate de cérium

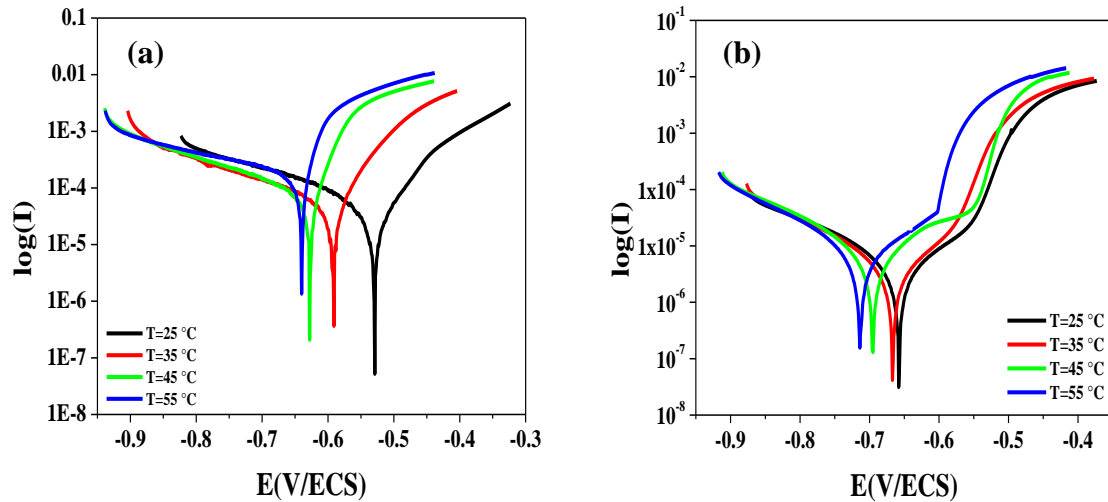
L'effet de la température sur l'efficacité inhibitrice du  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  vis-à-vis de la corrosion de l'acier dans un milieu sulfaté, a été examiné en variant la température de 25 à 55 °C avec un pas de 10 °C. Le phénomène a été suivi par la mesure de la densité de courant de corrosion ( $I_{\text{corr}}$ ) et la résistance à la corrosion ( $R_{\text{ct}}$ ), aussi que la détermination des grandeurs cinétiques et thermodynamiques ( $E_a$ ,  $\Delta H_a$  et  $\Delta S_a$ ) du film obtenu. A cet effet les courbes de polarisation et les diagrammes d'impédance électrochimique (SIE) ont été établis.

Les **figures V.17 (a et b)** présentent les courbes potentiodynamiques de l'acier, obtenues respectivement, sans et avec le nitrate de cérium, à différentes températures, dans la solution  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1M ; lesquelles montrent toutes la même allure. L'on observe aussi le déplacement du potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) vers les valeurs plus électro-négatives, avec la température ; ce qui est synonyme de la dégradation progressive du substrat. De même, on remarque que les densités des courants des branches anodiques augmentent, pendant que celles des branches cathodiques restent stables, traduisant l'activation de la réaction de dissolution du fer. Toutefois, la présence de l'inhibiteur favorise l'apparition d'un palier de passivation dans la branche anodique ; dont la largeur devient plus aigue avec la température, révélant le blocage instantané de la réaction de dissolution du fer, du fait de l'adhésion (attachement) forte des produits de corrosion à la surface du substrat, dû à l'occupation des sites par les cations ( $\text{Ce}^{3+}$ ), ce qui empêche le phénomène de corrosion de se produire.

Les valeurs de la densité de courant de corrosion ( $I_{\text{corr}}$ ), de la résistance de polarisation ( $R_p$ ), du potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) et du taux de recouvrement ( $\theta$ ), sans et avec ajout d'inhibiteur, en fonction de la température, sont données dans le **tableau V.9**, permettant de tirer les remarques suivantes :

- La densité de courant de corrosion ( $I_{\text{corr}}$ ) augmente d'une manière remarquable avec la température, même en présence de l'inhibiteur. Ceci confirme la croissance du phénomène de dissolution du métal.
- La résistance à la corrosion ( $R_p$ ) diminue avec la température, dans les deux cas.
- Les valeurs de la densité de courant (la résistance à la corrosion) sont beaucoup plus faibles (élevées) en présence de l'inhibiteur. Ce qui confirme bien le pouvoir protecteur du nitrate de cérium.

- Le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) est un peu modifié par l'augmentation de la température, et se déplace progressivement vers les valeurs plus cathodiques. Il est plus électro négatif en présence de l'inhibiteur.
- La valeur du taux de recouvrement ( $\theta$ ), augmente légèrement entre 25 et 35 °C, puis prend un penchant décroissant (aussi légèrement) pour les températures qui en suivent. Ce résultat confirme que l'adsorption est sous contrôle mixte (physique et chimique) [38-39].



**Figure V.17** : Tracés potentiodynamiques, obtenus après 30 minutes d'immersion dans la solution 0,1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  : (a) sans, et (b) en présence de nitrate de cérium, à différentes températures.

On conclue, en général, que d'une part l'augmentation de l'efficacité inhibitrice entre 25 et 35 °C, revient aux interactions de type covalent entre la surface du métal et l'inhibiteur, qui sont des liaisons fortes et plus stables, et d'autre part, la diminution de l'efficacité à partir de 45 °C, est due aux interactions assurées par des liaisons faibles de type Van Der Waals (électrostatiques), très sensibles au phénomène thermique, et qui se rompent facilement, suite à la désorption des particules de l'inhibiteur [40-41]. D'où l'on comprend que le mécanisme d'adsorption, qui s'engendre sur la surface du métal, se manifeste premièrement par interactions covalentes, puis se poursuit par interactions électrostatiques.

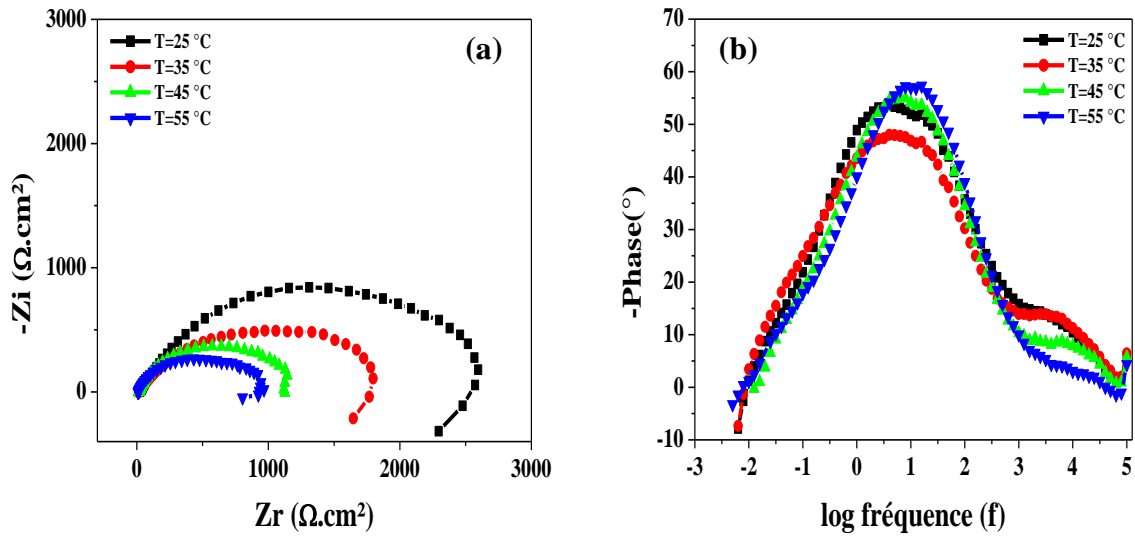
**Tableau V.9** : Paramètres électrochimiques de l'acier, obtenus à partir des courbes potentiodynamiques, après 30 minutes d'immersion dans une solution 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (a) sans et (b) en présence de nitrate de cérium, à différentes températures.

Echantillon	Temperature (°C)	E <sub>corr</sub> (mV/ECS)	β <sub>a</sub> (mV/dec)	I <sub>corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	θ	R <sub>p</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25	- 531	94,2	180,1	-	170
	35	- 591	102,3	434,6	-	102
	45	- 627	104,1	653,2	-	69
	55	- 639	128,1	1020,6	-	54
+ Nitrate de cérium	25	- 656	49,6	7,97	0,96	2700
	35	- 666	53,0	12,43	0,97	1850
	45	- 695	76,8	30,45	0,95	1095
	55	- 713	78,7	45,08	0,95	758

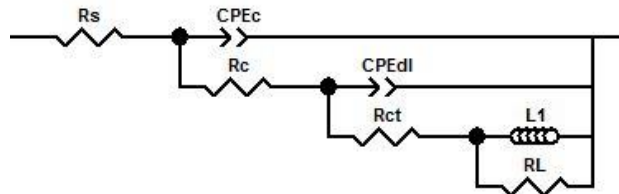
Les **figures V.18a** et **b** sont les diagrammes de Nyquist et Bode de l'acier en présence d'inhibiteur dans le milieu sulfaté 0,1M, aux températures précédentes, après 30 minutes d'immersion. Ils montrent des courbes d'allures identiques, ce qui signifie que le mécanisme mis en jeu ne subit pas, en lui-même, de changement par l'introduction du paramètre de température. Ils font apparaître deux boucles capacitatives non couplées à hautes-intermédiaires fréquences, suivies d'une autre, inductive à basses fréquences. Celle-ci est attribuée au processus de relaxation des espèces adsorbées à l'interface, telles que SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et OH<sup>-</sup>. De plus, le diamètre (la taille) des boucles semble diminuer avec la température, ce qui dénote qu'il y a plus de dégradation de la surface du substrat.

Le circuit électrique équivalent donné dans la **figure V.19**, est utilisé pour ajuster les spectres expérimentaux, présentés dans la **figure V.18**. Les résultats électrochimiques des diagrammes (SIE) sont listés dans le **tableau V.10**, permettant de relever les remarques suivantes :

- L'augmentation de la température provoque la diminution aigüe de la résistance de transfert de charge (R<sub>ct</sub>), et en revanche les valeurs de CPE<sub>dl</sub> augmentent. Ce qui peut être dû à l'hétérogénéité de la surface, qui augmente avec la température.
- La valeur de (R<sub>c</sub>) diminue avec la température, dû au "détachement" des produits de corrosion de la surface du substrat.



**Figure V.18** : Diagrammes de Nyquist (a) et Bode (b) de l'acier, obtenus après 30 minutes d'immersion dans 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, en présence de nitrate de cérium, à différentes températures.

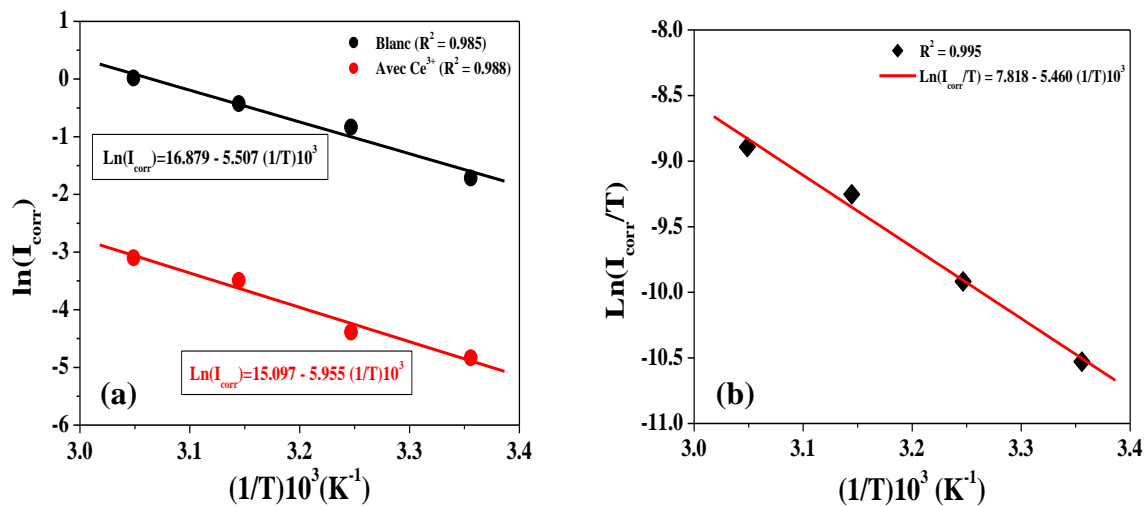


**Figure V.19** : Schéma électrique équivalent, utilisé pour modéliser les diagrammes d'impédance électrochimiques, obtenus pour l'acier immergé pendant 30 minutes dans 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, en présence de nitrate de cérium, à différentes températures.

**Tableau V.10** : Résultats des diagrammes (SIE) de l'acier dans (0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + le nitrate de cérium), à différentes températures, après 30 minutes d'immersion.

T (°C)	Rs Ω cm <sup>2</sup>	nc	CPEc μF cm <sup>2</sup> s <sup>(1-n)</sup>	Rc Ω cm <sup>2</sup>	n <sub>dl</sub>	CPEdl μF cm <sup>2</sup> s <sup>(1-n)</sup>	Rct Ω cm <sup>2</sup>	L H cm <sup>2</sup>	RL Ω cm <sup>2</sup>
25	17,24	0,63	177	30	0,77	16	2720	2,5.10 <sup>-3</sup>	7000
35	14,63	0,59	220	30	0,69	20	1830	2,0.10 <sup>-3</sup>	7200
45	11,70	0,67	250	20	0,81	23	1170	3,1.10 <sup>-3</sup>	8500
55	10,90	0,67	260	15	0,89	28	750	1,5.10 <sup>-3</sup>	4000

Cependant, pour étudier davantage l'effet de la température, il importe d'évaluer également les grandeurs thermodynamiques et cinétiques ( $E_a$ ,  $\Delta H_a$  et  $\Delta S_a$ ). Pour cela, on a représenté les tracés des variations du courant de corrosion  $\ln(I_{\text{corr}})$  et  $\ln(I_{\text{corr}}/T)$  en fonction de  $(1/T)$  (la **figure V.20a et b**), en substituant dans les deux relations d'Arrhénius précitées (**chapitre IV**). Les résultats sont collectés dans le **tableau V.11**, lequel montre que l'énergie d'activation ( $E_a$ ) est un peu élevée en présence de nitrate de cérium, qu'en son absence ; ce qui s'explique, soit par l'adsorption physique des particules de nitrate de cérium sur la surface du métal, ou par la désorption de l'inhibiteur de la surface, lorsque la température s'élève [42-43]. En fait, l'équilibre entre l'adsorption et la désorption des particules de l'inhibiteur sur la surface de l'acier, se déplace avec la température. De plus, l'enthalpie  $\Delta H_a$  est négative, ce qui montre que l'adsorption est contrôlée par le processus exothermique. La valeur de ( $\Delta H_a$ ) montre que l'adsorption -dans ce cas- est sous contrôle mixte (physique et chimique). D'autre part, la valeur de l'entropie ( $\Delta S_a$ ) démontre qu'il y a une association entre les particules de l'inhibiteur et les produits de corrosion dans le film formé. De même, il y a diminution du désordre lors de la transformation des réactifs, activés dans la solution, en complexe fer-particules [42].



**Figure V.20 :** Tracés des courbes d'Arrhénius : (a)  $\ln(I_{\text{corr}}) = f(1/T)$ , sans et avec le nitrate de cérium ; (b)  $\ln(I_{\text{corr}}/T) = f(1/T)$  avec le nitrate de cérium, dans 0,1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Là, l'on peut conclure déjà, que le paramètre "température" affecte le phénomène d'inhibition et permet le déplacement de l'équilibre désorption-adsorption en faveur du processus de désorption.

**Tableau V.11** : Paramètres cinétiques et thermodynamiques de l'acier en présence de nitrate de cérium, dans une solution 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

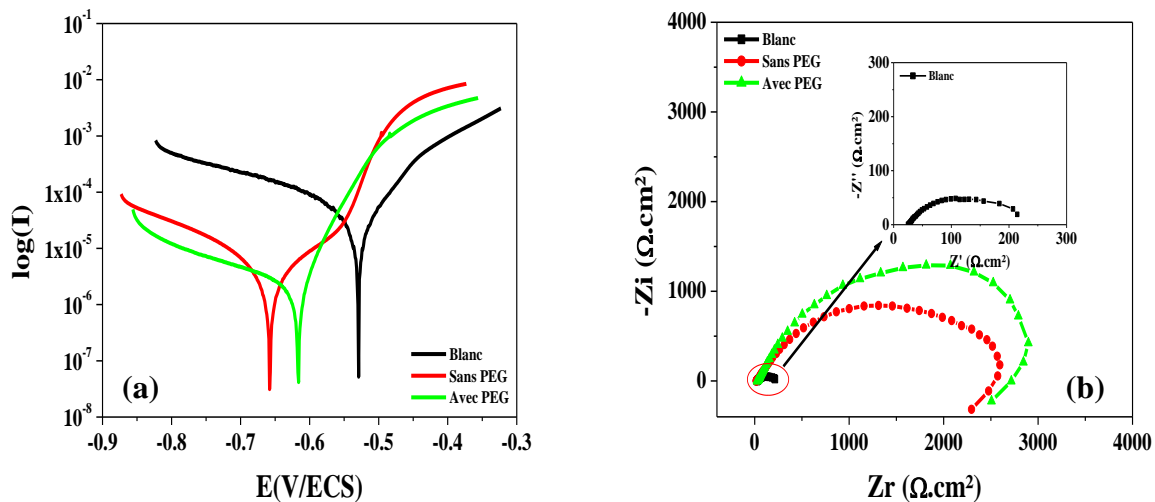
Paramètres thermodynamiques	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	$\Delta H_a$ (kJ/mol)	$\Delta S_a$ (J/mol.K <sup>-1</sup> )
0,1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	45,81	-	-
0,1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Ce(III)	49,54	- 45,42	- 262,71

### IV-B.3. Effet de l'ajout de PEG

Dans le but d'améliorer la résistance à la corrosion de cet acier, il a été étudié l'effet de l'ajout de polyéthylène glycol (PEG), de concentration 2,5 g/L dans la solution 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, en présence de nitrate de cérium à 1500 mg/L.

Comme, c'est déjà évoqué dans la section **IV.B.3**, le PEG a été largement utilisé dans de nombreux secteurs, principalement en biotechnologie, biologie et médecine [44-45], grâce à son caractère éco-compatible [46]. Le PEG est pourvu de propriétés particulières, entre autres, la bonne solubilité dans les milieux organiques et aqueux, la flexibilité du squelette du polymère, la biocompatibilité, etc [47]. Il a été également utilisé par certains groupes de recherche comme un inhibiteur de corrosion des aciers dans des milieux acides [48-49]. Il a été sélectionné grâce à son coût moins élevé, sa solubilité dans l'eau, et ayant des masses moléculaires différentes [50-51]. Néanmoins, il n'a pas été largement utilisé comme inhibiteur de corrosion des aciers dans un milieu alcalin et surtout en présence de nitrate de cérium. Le présent travail envisage donc l'utilisation d'une combinaison de PEG et de nitrate de cérium, en vue de rechercher une meilleure protection à cet acier contre la corrosion.

En fait, l'ajout de PEG avec le nitrate de cérium au milieu sulfaté 0,1M, a permis de baisser le pH de la solution de 5,75 à 5,6 et la conductivité ( $\lambda$ ) de 17,33 à 16,39  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .



**Figure V.21** : Courbes de polarisation potentiodynamiques (a) et diagrammes de Nyquist (b), enregistrés après 30 minutes d'immersion dans un milieu sulfaté 0,1M, sans et avec ajout de PEG, à la température ambiante. (PS : blanc = Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sans PEG = Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> et avec = Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>+PEG).

La **figure V.21a** présente l'allure des courbes potentiodynamiques (sans et avec ajout de PEG dans le milieu sulfaté 0,1M, après 30 minutes d'immersion, à la température ambiante), où l'on observe que le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) de la courbe avec ajout de PEG, subit un déplacement vers les potentiels moins électronégatifs, par rapport à celle obtenue avec du nitrate de cérium seul. On note aussi la baisse de la densité de courant de la branche anodique, ainsi que celle de la branche cathodique (légèrement) (voir le **tableau V.12**,  $I_{\text{corr}} = 6,36 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , et  $E_i = 96,47\%$ ), ce qui indique que le PEG a inhibé davantage la corrosion de l'acier et s'est comporté comme un inhibiteur anodique (prédominant).

Ainsi, les diagrammes de Nyquist de la **figure.V21b**, pris sur des substrats inhibés avec du (Ce) et (Ce+PEG) respectivement, après 30 minutes d'immersion, et dont les résultats électrochimiques, qui en sont issus sont rassemblés dans le **tableau V.13**, présentent des courbes ayant toutes les deux la même forme de demi-cercle ; indiquant que le mécanisme électrochimique à l'interface n'a pas subi de modifications par l'ajout de PEG. Les courbes renferment chacune deux boucles capacitatives non-couplées à hautes et intermédiaires fréquences, avec une autre, inductive à basses fréquences. La croissance de la taille de la boucle en inhibition par (Ce + PEG), traduit l'augmentation de la résistance de transfert de charge ( $R_{\text{ct}}$ ), c'est ce que confirment les valeurs calculées, du **tableau V.13**.

Afin d'étudier aussi les modifications, qui peuvent affecter la surface de l'acier, suite à l'ajout de PEG, on a pris des images de la morphologie de surface d'un film superficiel, formé après 30 minutes d'immersion, par microscopie électronique à balayage (MEB) (voir la **figure V.22**). Les images obtenues, comparées à celles sans PEG (**figure V.15**), montrent un film symétrique, recouvrant toute la surface du substrat, avec avènement de "fonctionnalités" (entités) de type ver. Ce film semble devenu moins craquelé, suite à la réduction de l'épaisseur du film et la diminution des contraintes internes créées par la libération des protons ( $\text{H}^+$ ) et la réaction de réduction de l'eau [52-53]. En revanche, les images ne dévoilent pas clairement d'aspect corrosif, ce qui prouve que l'acier a acquis une bonne protection.

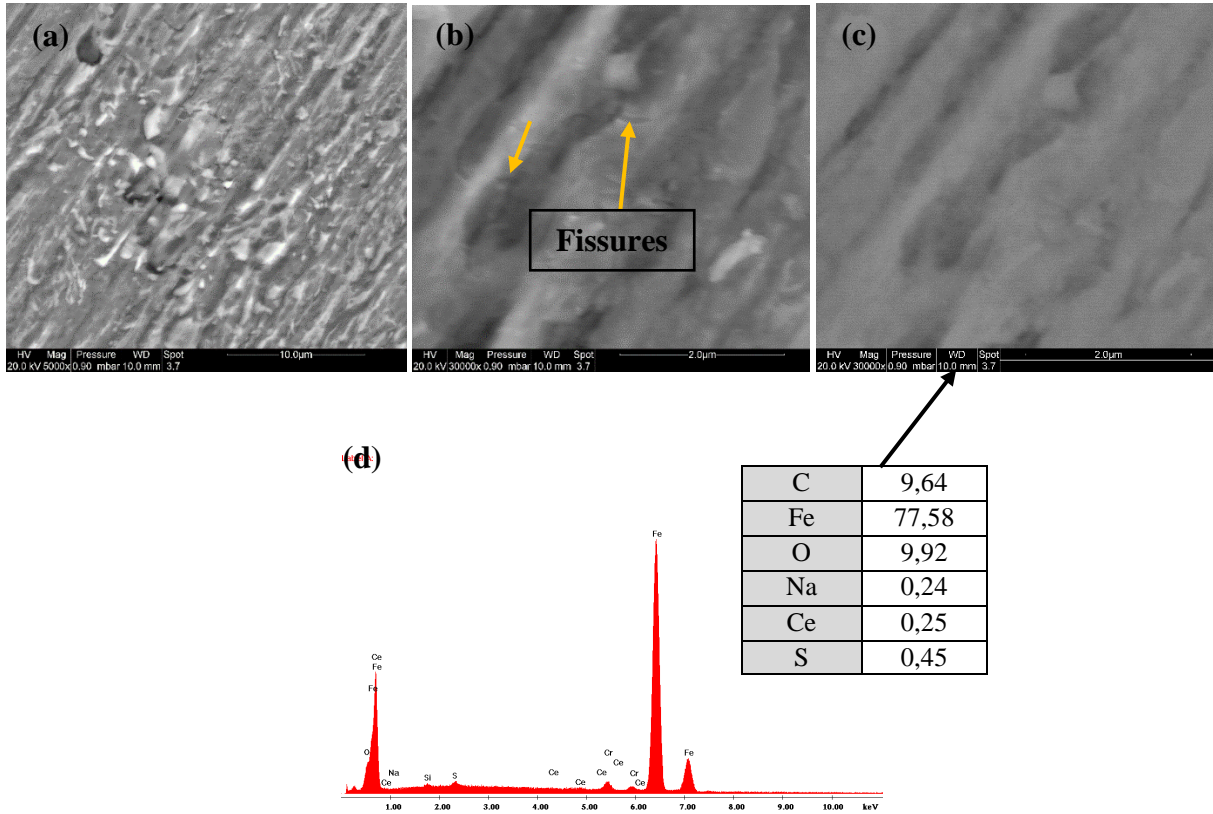
**Tableau V.12** : Paramètres électrochimiques, déterminés à partir des mesures de polarisation potentiodynamiques de l'acier immergé pendant 30 minutes, dans une solution de 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, d'un acier nu, sans et avec ajout de PEG, à la température ambiante.

Composition	E <sub>corr</sub> (mV/ECS)	β <sub>a</sub> (mV/dec)	R <sub>p</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	I <sub>corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	E <sub>i</sub> (%)
Blanc	- 531	94,2	170	180,10	-
Ce	- 656	49,6	2700	7,97	95,57
Ce + PEG	- 616	66,0	4500	6,36	96,46

**Tableau V.13** : Résultats des diagrammes (SIE) de l'acier dans 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sans et avec ajout de PEG au nitrate de cérium, après 30 minutes d'immersion, à la température ambiante.

Composition	R <sub>s</sub> Ω cm <sup>2</sup>	n <sub>c</sub>	CPE <sub>c</sub> μF cm <sup>2</sup> s <sup>(1-n)</sup>	R <sub>c</sub> Ω cm <sup>2</sup>	n <sub>ai</sub>	CPE <sub>ai</sub> μF cm <sup>2</sup> s <sup>(1-n)</sup>	R <sub>ct</sub> Ω cm <sup>2</sup>	L H cm <sup>2</sup>	R <sub>L</sub> Ω cm <sup>2</sup>	E <sub>i</sub> (%)
Blanc	24,53	0,58	220	5	0,59	137	177	-	-	-
Ce	17,24	0,63	177	30	0,77	16	2720	2,5.10 <sup>-3</sup>	7000	93,49
Ce + PEG	25,49	0,77	160	25	0,74	23	4330	1,0.10 <sup>-3</sup>	5000	95,91

Par ailleurs, l'examen des spectres de la **figure V.23**, obtenus en analysant l'échantillon par spectroscopie de Raman (pour identifier la composition chimique du film et mieux confirmer l'effet inhibiteur du PEG), suggère que l'ajout de PEG permet de limiter les produits de corrosion dans le film. Le spectre obtenu en présence de PEG, fait effectivement état de diminution, sinon de disparition totale des intensités des pics obtenus sans ajout de PEG, à l'exception de celui à environ 459 cm<sup>-1</sup>, attribué à l'oxyde de cérium CeO<sub>2</sub>, qui augmente l'intensité, confirmant la contribution du PEG à l'augmentation et le maintien de la stabilité du film inhibé par du cérium seul. Cette constatation est en outre confirmée par analyses élémentaires en EDS, où le cérium augmente quantitativement passant de 0,22% sans PEG à 0,25% avec PEG (voir les **figures V.22d** et **V.15e**), ce qui signifie qu'il y a davantage d'ions (Ce<sup>3+</sup>) adsorbés à la surface du substrat (ce qui explique la réduction du courant de la branche cathodique de la courbe de Tafel, en présence de PEG, comparée à celle sans PEG).

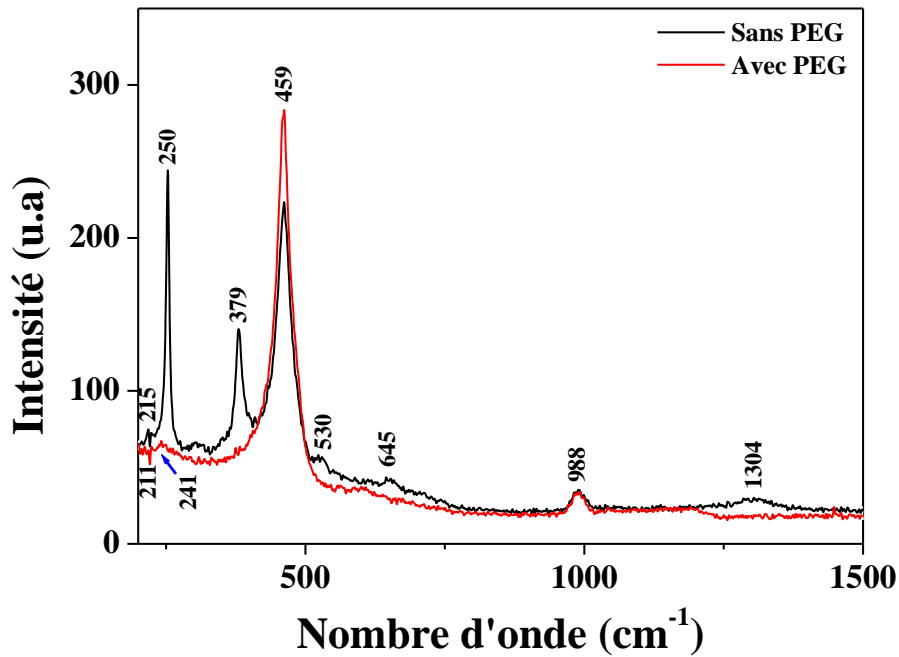


**Figure V.22 :** (a), (b) et (c) Images MEB de la morphologie de surface de l'acier apparaissant après 30 minutes d'immersion dans 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, avec ajout de PEG ; (d) spectre EDS de la couche formée, à la température ambiante.

En référence à la composition du film inhibé seulement avec du nitrate de cérium, déjà discutée dans le paragraphe **V.B.1**, on peut dire que l'ajout de PEG a permis d'empêcher certains types de produits de corrosion de se former. Et la composition finale du film donc obtenu, comprend uniquement de l'hématite (à 241 cm<sup>-1</sup>), la macknowite (à 211cm<sup>-1</sup>) et le sulfate de fer (à 988 cm<sup>-1</sup>). Il faut noter, que malgré la réduction de l'effet corrosif du milieu sulfaté sur l'acier par ajout de PEG, les anions du soufre demeurent toujours existants dans le film (voir EDS-**figure V.22d**-).

Enfin, si on récapitule les principaux résultats de cette partie, on peut dire que l'ajout de PEG, réduit davantage la densité de courant de corrosion ( $I_{corr}$ ) et augmente considérablement la résistance à la corrosion ( $R_p$ ) de l'acier, dans le milieu sulfaté 0,1M. Aussi le PEG se comporte dans ce milieu comme un inhibiteur anodique, en réduisant la réaction de dissolution du fer,

voire diminuant la densité de courant de la branche cathodique. Le film ainsi formé est moins craquelé, et certains types de produits de corrosion se voient minimisés ou même disparus. La surface du film semble devenir relativement homogène, et l'acier a acquis une meilleure protection.

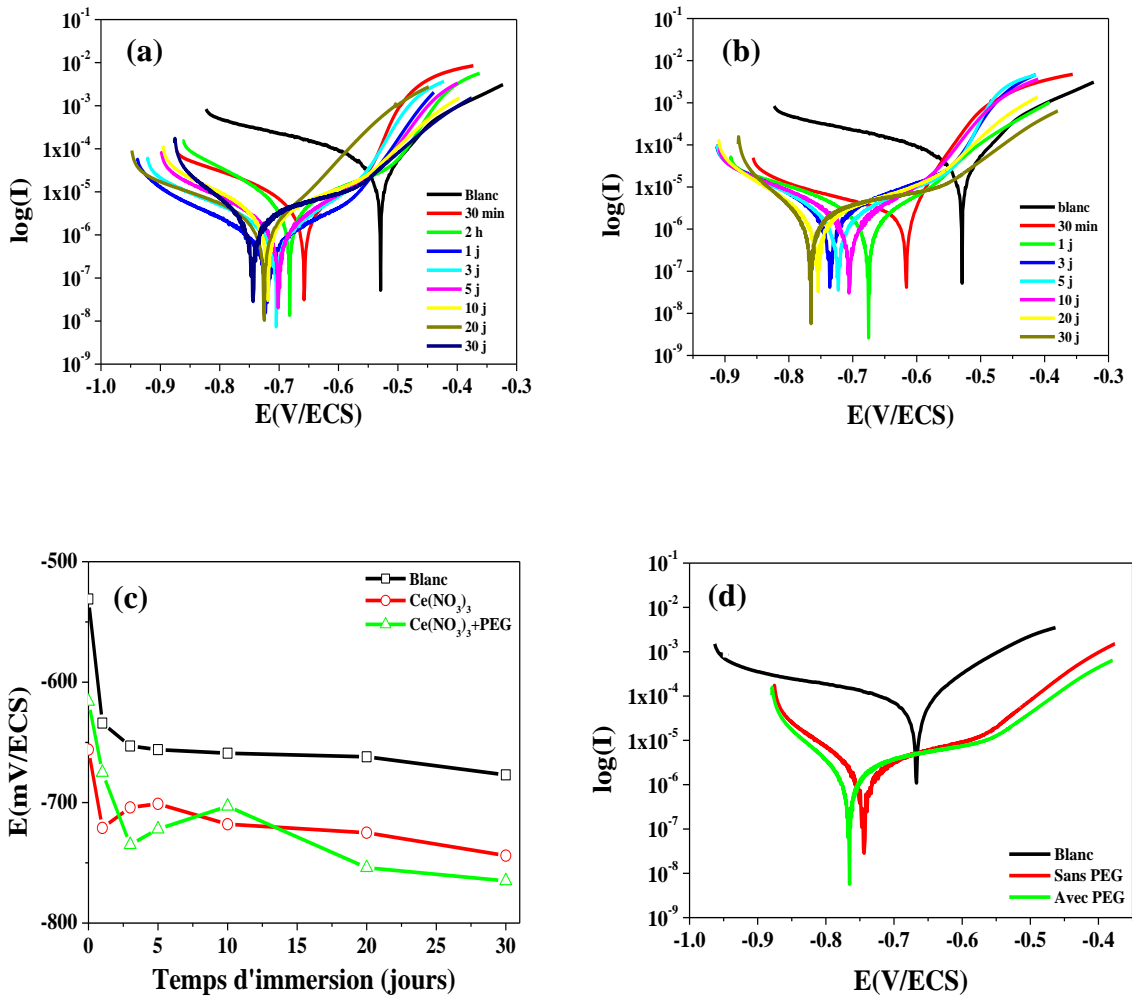


**Figure V.23 :** Diagrammes de Raman du film formé sur l'acier, dans une solution 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, avec ajout de PEG, après 30 minutes d'immersion, à la température ambiante.

**V-B.4. Etude de l'effet d'immersion prolongée sans et avec ajout de PEG**

Dans le but d'examiner le vieillissement de l'acier, des essais ont été menés en plaçant le métal dans une solution 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, contenant du Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (à 1,5 g/L), en absence et en présence de PEG (2,5 g/L) pendant 30 jours.

L'objectif principal est l'évaluation de l'influence de l'ajout de PEG sur la capacité inhibitrice du nitrate de cérium. Ce paramètre est estimé à l'étude de la mesure de la densité de courant ou bien de la résistance à la corrosion en fonction de la durée d'immersion. De même, la mesure du potentiel de corrosion (E<sub>corr</sub>) permet d'évaluer la durée de protection procurée pour l'ensemble des échantillons inhibés. Ces mesures ont été réalisées à l'aide des techniques électrochimiques et analytiques physico-chimiques.



**Figure V.24** : Tracés potentiodynamiques ; (a) sans et (b) avec ajout de PEG ; (c) évolution de E<sub>corr</sub>, blanc, sans et avec PEG de l'acier dans 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, en fonction du temps d'immersion ; (d) courbes potentiodynamiques (blanc), sans et avec PEG, après 30 jours d'immersion dans

0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (**PS** : blanc = Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (sans inhibiteur), sans PEG = Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> et avec = Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>+PEG).

La **figure V.24 (a et b)** présente des courbes potentiodynamiques, réalisées sur deux films formés, après un mois d'immersion dans le milieu corrosif 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sans et avec ajout de PEG respectivement ; lesquelles nous permettent d'estimer les densités de courant pendant ce temps. On relève, dans les deux cas, que le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) décale avec le temps d'immersion vers les valeurs plus électronégatives, lequel se distingue aussi par la diminution des densités de courant de la branche cathodique, impliquant que le (Ce) et (Ce + PEG) retardent le processus cathodique par rapport à la solution sulfatée. Ceci est dû à la formation et l'accumulation des produits de corrosion sur le substrat (confirmée par images et analyses Raman du film). De son côté, la **figure V.24c** montre l'évolution du potentiel de corrosion, pendant 30 jours d'immersion des trois échantillons : blanc, inhibé par (Ce) et (Ce + PEG) respectivement. On note qu'avec les inhibiteurs, le substrat est protégé cathodiquement. Et la réaction physico-chimique, qui se déroule à la surface, modifie l'interface (solide/solution), en y introduisant les inhibiteurs de corrosion, c'est ce que traduisent les mesures du potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ). Au début de l'immersion, les potentiels de corrosion sont de l'ordre de -656 et -616 mV/ECS, pour les deux substrats inhibés, puis ils tendent vers des valeurs plus cathodiques, avant qu'ils ne deviennent quasi-stables ; ceci est dû à la pseudo-passivation du film protecteur sur la surface. Alors qu'après 10 jours d'immersion, une lente décroissance du potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) s'installe pour les deux substrats inhibés, ce qui est caractéristique de la dégradation lente du métal, suite au processus de corrosion, qui se poursuit via les pores du film, ce qui le rend moins adhérent à la surface avec le temps d'immersion.

Ainsi, la **figure V.24d** illustre des courbes potentiodynamiques du substrat dans les solutions corrosives : Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, avec (Ce) et (Ce + PEG), après 30 jours d'immersion, où l'on constate que les densités des courants des branches anodique et cathodique des substrats inhibés, diminuent d'une manière remarquable ; ce qui dénote la bonne protection fournie par les inhibiteurs à l'acier. L'on constate aussi que l'inhibition par le nitrate de cérium peut donner au substrat, une activité mixte après cette durée, indiquant l'inhibition de la réaction de réduction de l'oxygène et de dissolution du fer. Ce "mixage" revient probablement, surtout dans le cas du substrat inhibé par (Ce), à l'effet bénéfique des ions nitrates, qui peuvent se comporter comme un inhibiteur anodique [54]. Les diagrammes de Raman ne font pas apparaître des vibrations dues aux ions nitrates à environ 1059 cm<sup>-1</sup>, dans ce cas-là. Ce qui revient, peut-être, au fait que ces ions ne sont pas incorporés dans le film, mais ils sont restés dans la solution. D'un autre

côté, l'ajout de PEG a permis de procurer une meilleure protection à l'acier, comparée à celle fournie par le nitrate de cérium seul.

**Tableau V.14** : Paramètres électrochimiques de l'acier dans 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sans et avec ajout de PEG, en fonction du temps d'immersion, à la température ambiante.

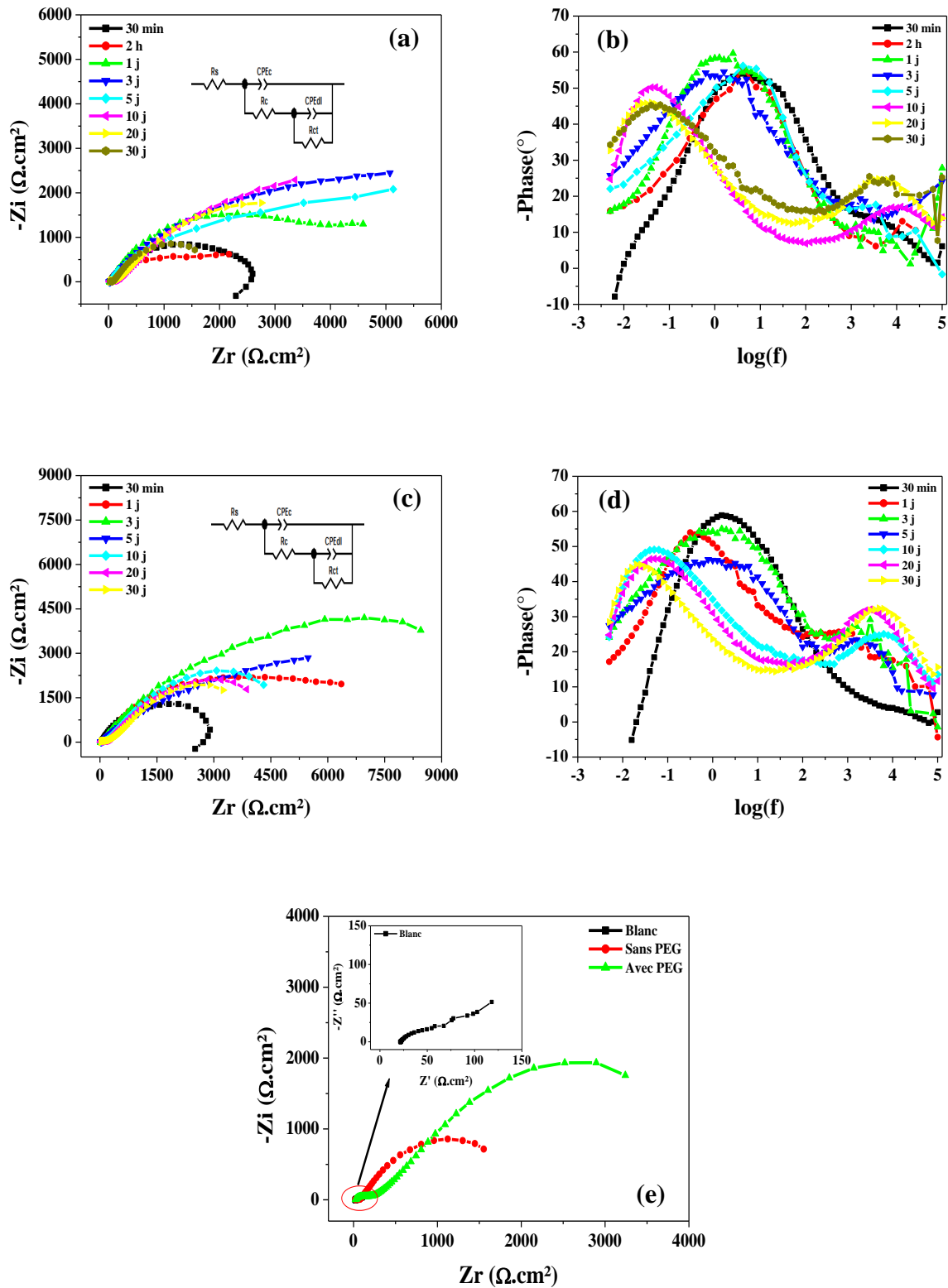
Inhibiteur	Temps d'immersion	E <sub>corr</sub> (mV/ECS)	β <sub>a</sub> (mV/dec)	I <sub>corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	E <sub>i</sub> (%)
Nitrate de cérium	0,5 h	- 656	49,6	7,97	95,57
	2 heures	- 682	91,0	8,17	95,72
	1 jour	- 721	74,2	5,70	98,64
	3 jours	- 704	70,2	5,75	98,78
	5 jours	- 701	80,7	6,40	98,71
	10 jours	- 718	71,2	11,45	98,22
	20 jours	- 725	74,7	12,32	98,43
	30 jours	- 744	193,2	29,68	96,54
Nitrate de cérium + PEG	0,5 h	- 616	66,0	6,36	96,46
	1 jour	- 675	91,3	5,66	98,65
	3 jours	- 735	95,5	5,28	98,88
	5 jours	- 722	148,3	5,74	98,84
	10 jours	- 703	104,4	10,54	98,36
	20 jours	- 754	188,7	11,50	98,54
	30 jours	- 765	235,1	26,86	96,87

De plus, les résultats du **tableau V.14**, des paramètres électrochimiques, calculés à partir des courbes potentiodynamiques de la **figure V.24 (a et b)** montrent nettement que l'inhibition par (Ce) a permis la diminution de la densité de courant (I<sub>corr</sub>) (comparée à celle du **tableau V.6** du substrat immergé dans la solution sulfatée), Cette densité chute pendant les premières heures d'immersion, pour atteindre la valeur minimale de 5,70 μA/cm<sup>2</sup> (E<sub>i</sub> = 98,64%) au bout d'un jour, avant de reprendre sa montée avec le temps d'immersion, pour atteindre la valeur de 29,68 μA/cm<sup>2</sup> (E<sub>i</sub> = 96,54%), après 30 jours d'immersion. Ceci reflète la dégradation continue de la surface du substrat. Toutefois l'ajout de PEG améliore la baisse de la densité de courant de

corrosion, comparée à celle enregistrée en inhibition par (Ce) ; et la valeur la plus faible atteinte ici, égale à  $5,28 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  ( $E_i = 98,88 \%$ ), serait après (3) trois jours d'immersion, tandis que la valeur de maximum  $26,86 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  ( $E_i = 96,87\%$ ), est après 30 jours ; dénotant que le substrat est devenu mieux protégé (une faible augmentation de l'efficacité inhibitrice  $E_i$  est constatée) en présence de PEG.

La **figure V.25 (a, b, c et d)** présente les diagrammes d'impédance électrochimiques (SIE/Nyquist et Bode) d'un substrat d'acier, inhibé respectivement par (Ce) et (Ce + PEG), dans une solution  $0,1\text{M Na}_2\text{SO}_4$ , à la température ambiante. Les circuits équivalents proposés pour ces diagrammes -excepté les impédances du cas de l'après 30 minutes d'immersion- sont présentés dans la **figure V.25 (a et c)**, pour les substrats sans et avec PEG, respectivement ; lesquels montrent que les diagrammes (SIE) se composent de deux boucles capacitatives non couplées, à hautes et intermédiaires/basses (HF et I-LF) fréquences. Les résultats des paramètres électrochimiques issus de ces diagrammes sont regroupés dans le **tableau V.15**, lesquels montrent clairement des valeurs de ( $R_{ct}$ ) obtenues en inhibition par ajout de PEG, plus élevées que celles obtenues par inhibition sans PEG.

D'autre part, la **figure V.25e** illustre les diagrammes d'impédance de Nyquist d'un substrat d'acier, obtenus après 30 jours d'immersion, dans un milieu sulfaté, inhibé respectivement par (Ce) et (Ce + PEG) ; lesquels montrent nettement une forte protection procurée par l'ajout de PEG ; ce qui est en accord avec les résultats potentiodynamiques.

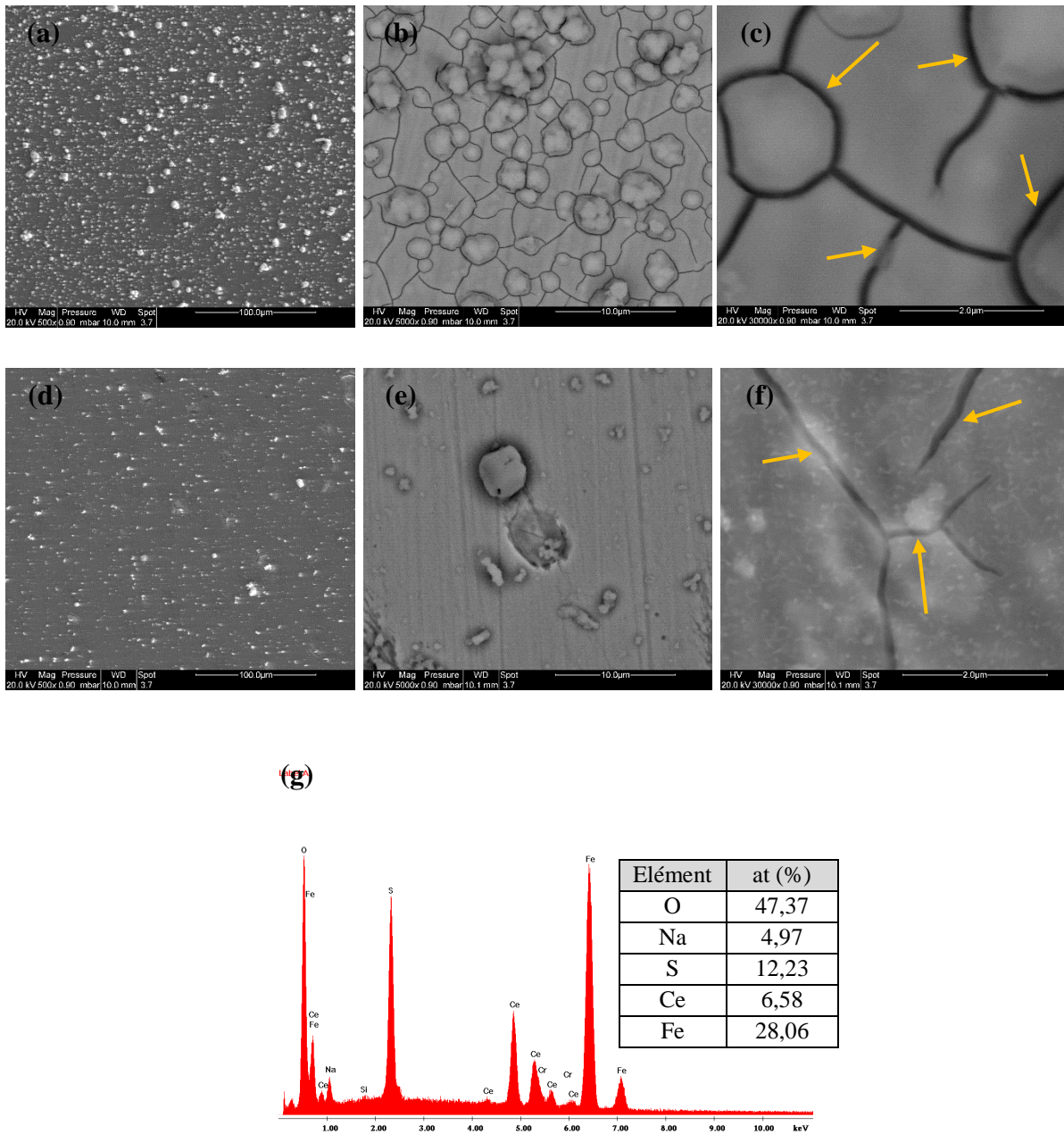


**Figure V.25** : Les diagrammes d'impédance (Nyquist et Bode) enregistrés dans 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en fonction du temps d'immersion : (a, b) avec le nitrate de cérium seulement ; (c, d) avec ajout de PEG ; (e) pour (Ce) et (Ce + PEG), après 30 jours d'immersion. (PS : blanc = Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sans PEG = Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> et avec = Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>+PEG).

De même et afin d'étudier l'influence de l'ajout de PEG sur le comportement à la corrosion de l'acier, en temps réel, jusqu'à 30 jours d'immersion, les images MEB de la surface des films, obtenus sans et avec ajout de PEG respectivement, sont examinées pour comparer leurs morphologies (voir la **figure V.26**). En effet, la surface du film de la **figure V.26 a**, obtenu en inhibition (Ce), semble renfermer plus de nodules, comparée à celle de la **figure V.26 d**, obtenue avec ajout de PEG, indiquant que le film est devenu moins corrodé en présence de ce dernier (le PEG). De plus, les **figures V.26 (d, e et f)** montrent l'aspect d'un film (obtenu avec PEG) plus uniforme, moins craquelé, avec avènement de petites "entités" de type ver. Ce qui porte à croire que le PEG est à l'origine de ce changement de la morphologie de surface [55], et cela peut-être, par le biais des entités de type ver, qui probablement contribuent à la réduction du nombre de craquelures, à la suite de modifications partielles au sein des fissures, permettant leur remplissage par les produits de corrosion (colmatage des fissures), ce qui procure plus de protection au substrat.

**Tableau V.15** : Diagrammes de Nyquist et Bode de l'acier, en présence de (Ce) et ajout de PEG respectivement, dans 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en fonction du temps d'immersion.

Inhibiteur	Temps d'immersion (jour)	R <sub>s</sub> Ω cm <sup>2</sup>	n <sub>c</sub>	CPE <sub>c</sub> μF cm <sup>2</sup> s <sup>(1-n)</sup>	R <sub>c</sub> Ω cm <sup>2</sup>	n <sub>al</sub>	CPE <sub>al</sub> μF cm <sup>2</sup> s <sup>(1-n)</sup>	R <sub>ct</sub> Ω cm <sup>2</sup>	E <sub>i</sub> (%)
Ce	30 min	17,24	0,63	177	30	0,77	16,0	2720	93,49
	2 heures	23,34	0,67	760	32	0,68	25,20	2215	93,22
	1 jour	15,91	0,69	230	20	0,78	4,86	5640	98,42
	3 jours	16,34	0,62	830	70	0,70	6,21	5270	98,48
	5 jours	18,80	0,64	868	45	0,67	6,28	5250	98,54
	10 jours	20,23	0,60	506	120	0,74	15,12	2700	97,92
	20 jours	22,03	0,63	359	155	0,67	19,75	2670	98,12
	30 jours	18,42	0,62	225	210	0,78	23,2 <sup>0</sup>	2100	97,79
(Ce + PEG)	30 min	25,49	0,77	160	25	0,74	23,0	4330	95,91
	1 jour	25,21	0,70	350	28	0,69	5,23	6940	98,72
	3 jours	17,50	0,69	360	35	0,67	4,88	7100	98,88
	5 jours	23,25	0,71	382	35	0,59	5,11	6550	98,83
	10 jours	18,39	0,63	44	200	0,66	5,77	4100	98,63
	20 jours	18,32	0,65	40	350	0,70	6,80	3770	98,67
	30 jours	19,19	0,62	32	390	0,70	9,10	3200	98,55



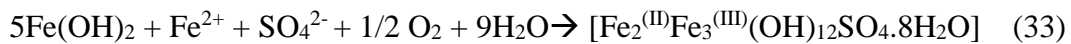
**Figure V.26 :** Images MEB de la surface de l'acier, prises après 30 jours d'immersion dans 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (a, b et c) en présence de nitrate de cérium ; (d, e et f) avec ajout de PEG et (g) spectre EDS de la couche formée avec ajout de PEG, à la température ambiante.

Dans le même contexte, l'identification de la composition chimique, par spectroscopie Raman (**figure V.27**), des deux films obtenus, respectivement sans et avec ajout de PEG, après 30 jours d'immersion, dévoile que :

• Le film sans ajout de PEG, se compose principalement de : l'hématite (250 cm<sup>-1</sup>), la macknawite (217 et 330 cm<sup>-1</sup>), l'oxyhydroxyde de fer (706 cm<sup>-1</sup>), le sulfate de fer (988 cm<sup>-1</sup>) et la rouille verte sulfatée (433 et 506 cm<sup>-1</sup>). On constate également la présence de traces d'oxyde de cérium à 447 cm<sup>-1</sup>. On note aussi l'existence de pics situés à environ 433 et 506 cm<sup>-1</sup>, correspondant à la rouille verte, étant donné qu'en général, les rouilles vertes (RVs) sont des exemples typiques des composés intermédiaires des produits de corrosion, susceptibles de se former sur les métaux ferreux, dans la plupart des milieux neutres et alcalins [56-58]. Ainsi, on distingue trois types de la rouille verte : la rouille verte carbonatée RV(CO<sub>3</sub><sup>-</sup>), chlorurée RV(Cl<sup>-</sup>) et sulfatée RV(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), tout dépend des anions dans le milieu étudié.

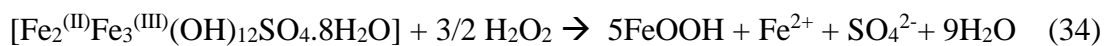
Bernal *et al.* [59], dans une étude antérieure, ont fait état de la présence de deux types de la rouille verte (RV) : les (RVI) ayant une structure rhomboédrique et les (RVII), qui ont une structure hexagonale. Cette dernière apparaît en présence des ions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, et est –peut-être– donnée par la formule suivante : [Fe<sub>2</sub><sup>(II)</sup>Fe<sub>3</sub><sup>(III)</sup>(OH)<sub>12</sub>SO<sub>4</sub>.8H<sub>2</sub>O] [35].

Or d'après le diagramme de Pourbaix (potentiel-pH) [60], il est possible de former de la rouille verte sulfatée, à partir de l'oxydation du FeSO<sub>4</sub> (sulfate de fer) par l'eau, et ce suivant la réaction (33) :

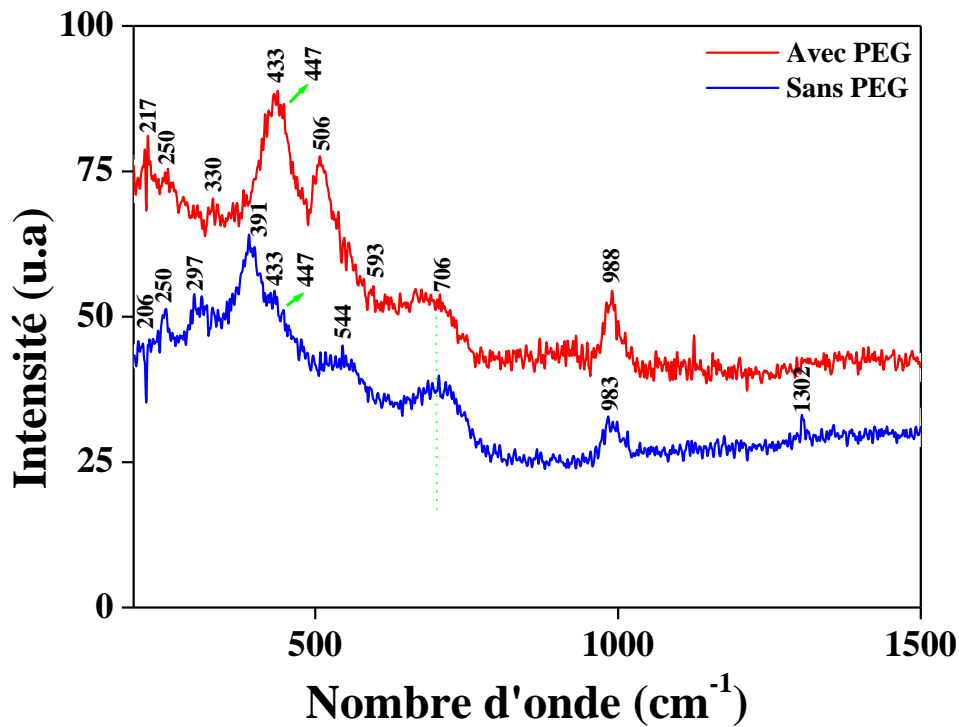


• Alors que pour le film obtenu avec ajout de PEG, la composition chimique se constitue de : la macknawite (206 cm<sup>-1</sup>), l'oxyhydroxyde de fer (544 et 706 cm<sup>-1</sup>), le sulfate de fer (983 cm<sup>-1</sup>), la rouille verte sulfatée (433 cm<sup>-1</sup>), l'hématite (250 cm<sup>-1</sup>), la lépidocrocite (1302 cm<sup>-1</sup>) et la goethite (297 et 391 cm<sup>-1</sup>) ; en plus du CeO<sub>2</sub>, clairement observé à 447 cm<sup>-1</sup>.

La présence de la lépidocrocite et la goethite, s'explique ici par la transformation de la rouille verte sulfatée, tout d'abord en lépidocrocite (réaction 34), laquelle se convertit ensuite en goethite (réaction 35) [6, 61-62].



La présence de la goethite contribue à la stabilité du film obtenu et joue le rôle de protecteur [63].



**Figure V.27 :** Diagrammes de Raman des films obtenus, en présence de nitrate de cérium et avec ajout de PEG dans 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, après 30 jours d'immersion.

Donc, les résultats obtenus, soit par les mesures électrochimiques ou analytiques, nous permettent de dire que l'inhibition par le nitrate de cérium ou par ajout de PEG, conduit chacune, à terme, à créer un film protecteur, qui présente une barrière physique, ralentissant le processus de corrosion au cours du temps d'immersion. Par ailleurs, l'ajout de PEG permet d'améliorer la protection de l'acier, à la suite de la minimisation des craquelures sur la surface du film, par réduction de l'accès de la solution et des anions agressifs (à travers les fissures), d'autant plus que, les deux processus anodique et cathodique sont inhibés par l'ajout de PEG, ce qui témoigne du caractère protecteur du film obtenu.

### V.C. Conclusion

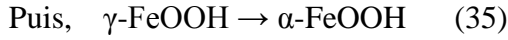
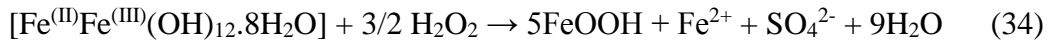
Pour conclure ce chapitre, on peut rapporter ce qui suit :

- Les paramètres cinétiques physico-chimiques, la vitesse de balayage et la vitesse d'agitation contrôlent le processus des réactions électrochimiques à l'interface, respectivement, de manière "diffusionnel" et "diffusionnel convectif". A cet effet, les deux grandeurs ont été fixées à 0,5 mV/s et 200 tr/min, pour permettre aux processus électrochimiques de se dérouler avec des vitesses modérées pour maîtriser le phénomène et éviter la dégradation trop rapide de l'acier. D'autant plus que les deux grandeurs impactent directement les paramètres électrochimiques ( $I_{\text{corr}}$ ,  $R_p$  et  $E_{\text{corr}}$ ) et perturbent le potentiel de corrosion.
- Le comportement corrosif de l'acier, dans le milieu sulfaté 0,1M, était caractérisé par une dégradation progressive avec le temps d'immersion, marquée par la croissance de la densité de courant anodique et la diminution de la résistance de transfert de charge, dues à la croissance des attaques localisées des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  sur la surface. Le phénomène de diffusion de l'oxygène à basses fréquences, apparaît après un jour d'immersion. Ainsi un développement significatif des produits de corrosion, marqué par un changement progressif de couleur avec le temps d'immersion, et un épaissement de la couche de la rouille, mais aussi beaucoup de fissures au sein de la surface du film formé, étaient observés. Des microstructures carrées et des nanostructures de tailles non uniformes, avec des cristaux un peu volumineux étaient aussi observées, augmentant la porosité et la corrodabilité du substrat. Les produits formés se composent de : l'hématite, la lépidocrocite, la goethite, la magnétite, la maghémite, avec des traces de sulfate et de macknawite ( $\text{Fe}_{(1+x)}\text{S}$ ). D'un autre côté, le comportement de l'acier dans un milieu sulfaté à différentes concentrations (0,1 ; 0,5 et 1M) montre une dégradation continue de la surface avec la concentration, le courant de corrosion ( $I_{\text{corr}}$ ) et la résistance de transfert de charge ( $R_{\text{ct}}$ ) diminuent.
- L'inhibition de l'acier par le nitrate de cérium à la valeur 1500 mg/L de la concentration, montre que celui-ci se comporte comme un inhibiteur cathodique, en abaissant de manière significative la densité de courant cathodique, et faisant déplacer le potentiel de corrosion vers les potentiels moins nobles (électronégatifs), et par conséquent faisant augmenter remarquablement la résistance de transfert de charge, pendant 30 minutes d'immersion. Ainsi, l'aspect du film formé semble être homogène, recouvrant toute la surface du substrat, avec quelques fissures éparpillées. Et les produits de corrosion finaux se composent principalement de : l'hématite, la lépidocrocite, la magnétite, avec des traces de macknawite et de sulfate de

fer. L'immersion prolongée de l'acier jusqu'à un mois, se marque d'un surcroit de ces produits, où l'on assiste à l'apparition de l'oxyhydroxide de fer, la rouille verte sulfatée (RV<sub>SO</sub>) et des traces d'oxyde de cérium (CeO<sub>2</sub>). La surface du film ainsi formé après cette durée, semble renfermer beaucoup de nodules, de craquelures et aussi de fissures.

- De même, l'inhibition par ajout de PEG (2,5 g/L), et en présence du nitrate de cérium (à 1500 mg/L), fait diminuer en effet le pH de la solution de 5,75 à 5,60 et la conductivité ( $\lambda$ ) de 17,33 à 16,39  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ; il déplace également ( $E_{\text{corr}}$ ) vers les potentiels plus nobles (électropositifs), comme il permet de réduire la densité de courant anodique, en plus qu'il abaisse légèrement la densité de courant de la branche cathodique, indiquant que le PEG fait office d'inhibiteur anodique, avec aussi un maintien de la stabilité de la couche d'oxyde de cérium. Ainsi, l'ajout de PEG ne modifie pas le mécanisme électrochimique à l'interface, et il y a eu croissance du diamètre de la boucle capacitive (la taille) aux fréquences intermédiaires, traduisant l'augmentation forte de la résistance à la corrosion du substrat. Par ailleurs, l'observation par MEB, après 30 minutes d'immersion de l'acier, montre un film symétrique, recouvrant toute la surface du substrat, se singularisant de celui obtenu en inhibition par le nitrate de cérium, par le fait qu'il renferme des "entités" de type ver, et est moins craquelé, conséquemment à la diminution de son épaisseur et des contraintes internes, aussi il ne présente pas clairement d'aspect de corrosion à la surface, ce qui montre que le PEG procure à l'acier plus de protection. Les produits de corrosion sont généralement en baisse quantitativement, voire parfois disparaissent complètement, comparativement au cas d'inhibition par le nitrate de cérium, confirmant la contribution conséquente du PEG en l'augmentation et le maintien de la stabilité du film. Les ions cériums, de leur part, augmentent leur proportion de 0,22% dans le film sans PEG, à 0,25% dans le film avec PEG, indiquant une augmentation des particules (Ce<sup>3+</sup>) adsorbées sur la surface. Les produits de corrosion finaux formés sont donc : l'hématite, la macknowite et le sulfate de fer, et des traces d'oxyde de cérium (CeO<sub>2</sub>). Les anions du soufre demeurent aussi présents dans le film, en dépit qu'ils aient diminué leur proportion de 0,51 à 0,45% par l'ajout de PEG (par EDS). Par ailleurs, l'immersion prolongée à un mois de l'acier donne un film, qui renferme moins de nodules et est moins craquelé et moins fissuré (par rapport à celui sans PEG), à la suite du remplissage des fissures "colmatage des fissures" par les produits de corrosion. Un surcroit de composés des produits de corrosion était également observé, en l'occurrence la lépidocrocite et la goethite, qui sont des variétés obtenues par transformation en série de la rouille verte sulfatée, premièrement en lépidocrocite, suivant la réaction (34), puis

ensuite en goethite -qui est un produit stable- suivant la réaction (35), ce qui peut contribuer à la stabilité du film, et jouer le rôle de protecteur.



- Par ailleurs, la température du milieu s'avère favorable au comportement corrosif de l'acier, que ce soit dans le milieu sulfaté, ou les milieux inhibés, provoquant une dégradation de l'acier. Et le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) se déplace, dans les deux cas inhibés, vers des valeurs électro-négatives ; les densités des courants des branches anodiques augmentent avec la température, pendant que celles des branches cathodiques demeurent quasiment stables. Ce qui peut être expliqué par l'activation du phénomène de dissolution du fer. De même, la résistance de transfert de charge ( $R_{\text{ct}}$ ), diminue fortement.

Seulement, en présence d'inhibiteurs, il y a eu apparition d'un palier de passivation, qui devient de plus en plus aigu, avec la température, à la suite du blocage instantané de la réaction de dissolution du fer, dû à l'adhésion forte des produits de corrosion à la surface, ou à cause de l'occupation de plus de sites par les particules ( $\text{Ce}^{3+}$ ). L'efficacité inhibitrice augmente entre 25 et 35 °C, due aux interactions covalentes entre la surface du métal et l'inhibiteur, lesquelles donnent des liaisons fortes et plus stables. En revanche, l'efficacité inhibitrice (taux de recouvrement) entre 35 et 55 °C diminue, due aux interactions métal-inhibiteur, de type Van Der Waarls (électrostatiques), sensibles au phénomène thermique, et se rompent facilement à la suite du processus de désorption des particules de l'inhibiteur. Le mécanisme d'adsorption à la surface du métal, se manifeste dès le début de l'immersion, par interactions covalentes, en premier lieu, puis se poursuit en second lieu, grâce aux interactions électrostatiques (physisorption).

- D'un point de vue thermodynamique, l'introduction de l'inhibiteur augmente légèrement l'énergie d'activation ( $E_a$ ), ce qui revient, soit à l'adsorption physique ou à la désorption des particules de l'inhibiteur sur la surface du substrat. L'équilibre adsorption-désorption subit un déplacement avec la température, et le processus d'adsorption est exothermique, sous contrôle mixte ( $\Delta H_a = -45, 42 \text{ kJ/mol}$ ), ainsi il y a eu une association entre les particules de l'inhibiteur et les produits de corrosion ( $\Delta S_a = - 262,71 \text{ kJ/mol.K}^{-1}$ ), avec aussi une décroissance du désordre, lors de la transformation des réactifs activés dans la solution, en complexe fer-particules.

## Références

- [1]. J. A. Rard, D. G. Miller, J. Solution. Chem., 8 (1979) 755-766.
- [2]. G. Boisier, Nouvelles voies d'inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 plus respectueuses de l'environnement : applications aux couches d'anodisation colmatées, thèse de doctorat en sciences et génie des matériaux, université de Toulouse (2008).
- [3]. P. Bommersbach, Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques caractérisation par techniques électrochimiques, thèse de doctorat, l'institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2005).
- [4]. F. F. Eliyan, El-Sadig Mahdi, A. Alfantazi, Corros. Sci., 58 (2012) 181-191.
- [5]. M. Mehanna, Mécanismes de transfert direct en corrosion microbienne des aciers : Application à *Geobacter sulfurreducens* et à l'hydrogénase de *Clostridium acetobutylicum*, thèse de doctorat, université de Toulouse (2009).
- [6]. X. Zhang, K. Xiao, C. Dong, J. Wu, X. Li, Y. Huang, Eng. Fail. Anal., 18 (2011) 1981-1989.
- [7]. L. Bellot-Gurelet, D. Neff, Solenn Réguer, J. Monnier, M. Saheb, P. Dillman, Journal of Nano Research., 8 (2009) 147-156.
- [8]. G. P. Singh, A. P. Moon, S. Sengupta, G. Deo, S. Sangal, K. Mondal, J. Mater. Eng. Perform., 24 (2015) 1961-1974.
- [9]. S. N. White, Chem. Geol., 259 (2009) 240-252.
- [10]. I. A. Degen, G. A. Newman, Spectrochim. Acta., 49A (1993) 859-887.
- [11]. J. G. N. Thomas, A. D. Mercer, J. D. Davies, in R.H. Heusler (Ed.), Proceedings of the International Conference on Corrosion Inhibition, (1983) p 89.
- [12]. A. Rojas-Hernandez, M. T. Ramirez, J. G. Ibanez, I. Gonzalez, J. Electrochem. Soc., 138 (1991) 365-371.
- [13]. M. A. Legodi, D. de Waal, Dyes Pigm., 74 (2007) 161-168.
- [14]. B. W. A. Sherar, I. M. Power, P. G. Keech, S. Mitlin, G. Southam, D. W. Shoesmith, Corros. Sci., 53 (2011) 955-960.

- [15]. J. A. Bourdoiseau, M. Jeannin, R. Sabot, C. Remazeilles, P. Refait, *Corros. Sci.*, 50 (2008) 3247-3255.
- [16]. M. Langumier, R. Sabot, R. Obame-Ndong, M. Jeannin, S. Sablé, Ph. Refait, *Corros. Sci.*, 51 (2009) 2694-2702.
- [17]. E. B. Hansson, M. S. Odziemkowski, R. W. Gillham, *Corros. Sci.*, 48 (2006) 3767-3783.
- [18]. S. Pineau, R. Sabot, L. Quillet, M. Jeannin, Ch. Caplat, I. Dupont-Morrall, Ph. Refait, *Corros. Sci.*, 50 (2008) 1099-1111.
- [19]. H. Ohfuji, D. Rickard, *Earth. Planet. Sc. Lett.*, 241 (2006) 227-233.
- [20]. H. Y. Jeong, J. H. Lee, K. F. Hayes, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 72 (2008) 493-505.
- [21]. H. Uhlig, *Corrosion et protection (livre-version française)*, (Paris 1970).
- [22]. A. C. Bastos, M. G. Ferreira, A. M. Simoes, *Corros. Sci.*, 48 (2006) 1500-1512.
- [23]. N. Zaki, *Metal Finishing*, 86 (1988) 75-78.
- [24]. M. Costa, C. B. Klein, *Crit. Rev. Toxicol.*, 36 (2006) 63-155.
- [25]. M. Bethencourt, F. Botana, J. Calvino, M. Marcos, M. Rodriguez-Chacon, *Corros. Sci.*, 40 (1998) 1803-1819.
- [26]. M. A. Arenas, J. de Damborenea, *Corros. Sci.*, 48 (2006) 3196-3207.
- [27]. K. F. Khaled, *Int. J. Electrochem. Sc.*, 8 (2013) 3974-3987.
- [28]. Y. C. Lu et M. B. Ives, *J. Corros. Sci.*, 34 (1993) 1773-1785.
- [29]. P. C. Okafor, C. B. Liu, X. Liu, Y. G. Zheng, *J. Appl. Electrochem.*, 39 (2009) 2535-2543.
- [30]. S. A. Salih, A. A. Mazhar, M. H. Mahanny, *Portugaliae, Electrochimica Acta.*, 22 (2004) 205-225.
- [31]. Y. Hamlaoui, F. Pedraza, C. Remazeilles, S. Cohendoz, C. Rébéré, L. Tifouti, J. Creus, *Mater. Chem. Phys.*, 113 (2009) 650-657.
- [32]. Y. Hamlaoui, L. Tifouti, F. Pedraza, *Corros. Sci.*, 50 (2008) 2182-2188.
- [33]. A. Siokou, S. Ntais, V. Dracopoulos, S. Papaefthimiou, G. Leftheriotis, P. Yianoulis, *Thin Solid Films.*, 514 (2006) 87-96.

- [34]. J. Crous, F. Brezault, C. Rebere, M. Gadouleau, *Surf. Coat. Tech.*, 200 (2006) 4636-4645.
- [35]. R. Sabot, M. Jeannin, M. Gadouleau, Q. Guo, E. Sincre, Ph. Refait, *Corros. Sci.*, 49 (2007) 1610-1624.
- [36]. B. W. A. Sherar, I.M. Power, P.G. Keech, S. Mitlin, G. Southam, D.W. Shoesmith, *Corros. Sci.*, 53 (2011) 955-960.
- [37]. G. Genchev, A. Erbe, *J. Electrochem. Soc.*, 163 (2016) C333-C338.
- [38]. M. Faustin, Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M, thèse de doctorat, Université des Antilles et de la Guyane, thèse soutenue en 2013.
- [39]. I. O. Owate, O. C. Nwadiuko, I. I. Dike, J. O. Isu, L. A. Nnanna, *Am. J. Mater. Eng.*, 4 (2014) 144-149.
- [40]. G. TrabANELLI, *Corrosion Mechanisms*, F. Mansfeld editor, Marcel Dekker, New York, (1987) 119.
- [41]. I. A. Ammar, F. M. El Khorafi, *Mater. Corros.*, 24 (1973) 702-707.
- [42]. S. Martinez, *I. stern, Appl. Surf. Sci.*, 199 (2002) 83-89.
- [43]. T. Szauer, A. Brand, *Electrochim. Acta.*, 26 (1981) 1219-1224.
- [44]. J. M. Harris, S. Zalipsky, *Poly(ethylene glycol) chemistry and biological applications*, American Chemical Society, Washington (1997).
- [45]. F. Veronese, M. G. Pasut, *Adv. Drug. Delivery.*, 61 (2009) 1177-1188.
- [46]. S. Rahim, M. Sasani Ghamsari, S. Radiman, *Scientia Iranica.*, 19 (2012) 948-953.
- [47]. Z. Li, Y. Chau, *Polym. Chem.*, 2 (2011) 873-878.
- [48]. H. Ashassi-Sorkhabi, N. Ghalebsaz-Jeddi, *Mater. Chem. Phys.*, 92 (2005) 480-486.
- [49]. H. Ashassi-Sorkhabi, N. Ghalebsaz-Jeddi, F. Hashemzadeh, H. Jahani, *Electrochim. Acta.*, 51 (2006) 3848-3854.
- [50]. D. J. Gravert, K. D. Janda, *Chem. Rev.*, 97 (1997) 489-510.
- [51]. R. B. Greenwald, P. E. G. Drugs, An overview, *J. Control. Release.*, 74(2001) 159-171.
- [52]. Y. Hamlaoui, L. Tifouti, F. Pedraza, *J. Mater. Eng. Perform.*, 22 (2013) 2706-2715.

- [53]. Y. Hamlaoui, H. Boudellioua, L. Tifouti, F. Pedraza, *J. Mater. Eng. Perform.*, 24 (2015) 4626-4635.
- [54]. K. Aramaki, *Corros. Sci.*, 43 (2001) 2201-2215.
- [55]. D. Landot, *Corrosion et chimie de surface des matériaux, Traité des matériaux 12*, Presses Polytechniques et Universitaires romandes, Lausanne (1993).
- [56]. I. R. McGill, B. McEnaney, D. C. Smith, *Nature*, 29 (1976) 200-201.
- [57]. Ph. Refait, M. Abdelmoula, J.-M. R. Génin, *Corros. Sci.*, 40 (1998) 1547-1560.
- [58]. M. Abdelmoula, Ph. Refait, S.H. Drissi, J.-P. Mihé, J.-M.R. Génin, *Corros. Sci.*, 38 (1996) 623-633.
- [59]. J. D. Bernal, D. R. Dasgupta, A. L. Macknay, *Clay. Miner. Bull.*, 4 (1959) 15-30.
- [60]. M. Jeannin, A. Olowe, Ph. Refait, L. Simon, *Corros. Sci.*, 38 (1996) 1751-1762.
- [61]. J. Bessiere, M. Perdicakis, B. Humbert, *Chimie métallurgique, Série II* (1999) 101-105.
- [62]. Ph. Refait, J. B. Memet, C. Bon, R. Sabot, J.-M.R. Génin, *Corros. Sci.*, 45 (2003) 833-845.
- [63]. M. Yamashita, H. Miyuki, Y. Matsuda, H. Nagano, T. Misawa, *Corros. Sci.*, 36 (1994) 283-299.

## **CONCLUSION GENERALE et PERSPECTIVES**

Ce travail de thèse a été proposé dans le but d'étudier une nouvelle voie d'inhibition de la corrosion de l'acier doux ASTM A915, en vue de remplacer les composés à base de chrome hexavalent, connus comme étant toxiques et cancérigènes, par d'autres composés verts et respectueux de l'environnement, à savoir le nitrate de cérium  $Ce(NO_3)_3$  et le polyéthylène glycol PEG, dans deux milieux corrosifs, NaCl et  $Na_2SO_4$ , en l'occurrence.

Le travail réalisé, à cet effet, d'abord, comprend l'étude du comportement de l'acier doux ASTM A915 vis-à-vis de la corrosion dans chacun des deux milieux, en faisant varier l'effet des paramètres physico-chimiques, à savoir la vitesse de balayage, la vitesse d'agitation, la concentration et la température de la solution et le temps d'immersion. Ensuite, il a été procédé à l'estimation du pouvoir protecteur du nitrate de cérium (dans chacun des deux milieux), à titre seul et en présence de PEG.

Les techniques expérimentales électrochimiques et d'analyse de surface utilisées sont : (variation du potentiel en circuit ouvert, potentiodynamique, voltamétrie cyclique, spectroscopie d'impédance électrochimique) et (Diffraction des rayons X, Raman, MEB et EDS), respectivement.

L'examen des résultats obtenus nous permet ainsi d'en tirer les principales conclusions suivantes :

- ✓ L'étude des paramètres liés aux processus réactionnels (vitesse de balayage et vitesse d'agitation de la solution), indique que le processus électrochimique à l'interface est sous contrôle "diffusionnel-convectif" pour les deux milieux corrosifs. Il a été constaté que l'augmentation de ces deux paramètres favorise énormément le comportement corrosif de cet acier, et le rend donc plus vulnérable à la corrosion.
  
- ✓ L'étude des paramètres physico-chimiques, liés à la solution corrosive, indique que la densité de courant de corrosion ( $I_{corr}$ ) augmente d'une manière remarquable, lorsque l'on augmente la concentration ou la température. Ceci est dû à la croissance des attaques localisées à la surface de l'acier par les anions ( $Cl^-$ ) et ( $SO_4^{2-}$ ) dans les deux milieux chloruré et sulfaté, respectivement.

- ✓ L'étude du comportement de l'acier vis-à-vis de la corrosion en temps réel (vieillessement de l'acier), jusqu'à un mois d'immersion, montre une diminution progressive de la résistance à la corrosion, avec le temps d'immersion dans les deux milieux ; ce qui est justifié par la croissance des attaques des ions corrosifs ayant atteints la surface du matériau. Néanmoins, dans le milieu chloruré, le matériau montre une montée de la résistance à la corrosion dans l'intervalle 20 - 30 jours, due à la création d'un film passif sur le substrat, qui semble jouer le rôle d'auto-protecteur.
  
- ✓ L'étude de l'influence de la concentration du nitrate de cérium  $Ce(NO_3)_3$ , dans les deux milieux, montre que les concentrations, où la densité de courant de corrosion ( $I_{corr}$ ) tend à se stabiliser à une certaine valeur, après 30 minutes d'immersion, sont 600 et 1500 mg/L, respectivement, pour le milieu chloruré et sulfaté. Les efficacités inhibitrices ( $E_i$ ) atteignent les valeurs 96,91% pour le milieu chloruré et 95,57% pour le milieu sulfaté. Le nitrate de cérium agit en tant qu'un inhibiteur cathodique, en empêchant la réaction de la réduction de l'oxygène de se produire, cette bonne protection est atteinte par l'acier, due à la formation d'une couche d'oxyde de cérium ( $CeO_2$ ) au film sur la surface.
  
- ✓ L'étude de l'effet de la température du milieu, en présence de nitrate de cérium sur le comportement corrosif de l'acier doux, dans l'intervalle 25-55 °C, montre que la résistance à la corrosion diminue lorsque la température augmente, que ce soit dans le milieu chloruré ou le milieu sulfaté. Le mécanisme d'inhibition de corrosion des particules inhibitrices sur la surface, se caractérise par un processus mixte (chimique-physique), mais avec une tendance beaucoup plus vers la physisorption.
  
- ✓ L'ajout de PEG à 2,5 g/L, en présence de nitrate de cérium, permet, d'une part d'augmenter la résistance à la corrosion de l'acier dans les deux milieux ( $E_i=97,46\%$  pour le milieu chloruré) et ( $E_i=96,46\%$  pour le milieu sulfaté), et d'autre part de diminuer le nombre de nodules et de craquelures sur la surface du film ; cela est constaté essentiellement après 30 minutes d'immersion. Le PEG semble agir comme

un inhibiteur anodique, et réduit le processus de dissolution du fer. Ainsi, ceci confirme que le PEG procure à l'acier plus de protection.

- ✓ L'étude de l'effet du temps d'immersion prolongée, jusqu'à 30 jours, dans les deux milieux, en inhibition par le nitrate de cérium seul, ou bien mélangé avec le PEG, montre que durant l'immersion, le substrat d'acier, inhibé par le mélange (PEG + Ce) semble montrer une meilleure résistance à la corrosion, comparé à celui inhibé par le nitrate de cérium. En effet, le film protecteur montre une plus grande compacité. De plus, il faut signaler la légère augmentation de l'efficacité inhibitrice ( $E_i$ ) procurée au substrat d'acier, après 30 jours d'immersion dans le milieu sulfaté, par ajout du mélange Ce/PEG, par rapport à celle procurée dans le milieu chloruré ; ce qui peut être expliqué par le fait que les ions  $SO_4^{2-}$  empêchent de façon partielle l'adsorption des molécules du PEG à la surface du film.

En conclusion, on peut dire que les résultats obtenus dans ce travail peuvent ainsi contribuer à mettre au point une alternative aux inhibiteurs traditionnels, qui peuvent provoquer des effets néfastes sur l'environnement. En effet, l'association du cérium avec le PEG a donné des résultats très encourageants dans l'amélioration de la résistance à la corrosion de l'acier ASTM A915 dans les milieux chloruré et sulfaté. Par conséquent, il est intéressant d'envisager des essais complémentaires avec d'autres combinaisons pour optimiser la combinaison du mélange Ce-PEG et rechercher d'éventuels ajouts afin d'atteindre un effet de synergie plus important.