

REPUBLIC ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA

RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université Mohamed Chérif Messaadia –Souk-Ahras

Faculté Des Sciences et Technologies
Département de science de la matière



MEMOIRE

En vue de l'obtention du

Diplôme de Magister

Spécialité: Chimie physique et analytique

Option: traitement des eaux et Environnement

Thème

**NOUVELLES VOIES D'INHIBITION DE LA
CORROSION DES ACIERS PLUS
RESPECTUEUSES DE L'ENVIRONNEMENT**

Présenté par : MmOulabbas Amel

Devant le jury composé de :

Président :	Mr .Himour	Pr.Université de d' Annaba
Directeur de mémoire :	Mr Y. Hamlaoui	M.C.A Université de S/A
Examineur :	M ^{me} S. AbdErahman	Pr.Université d' Annaba
Examineur :	M ^{me} A. Benjedou	M.C.A Université de S/A

Année universitaire : 2012 - 2013

*Tous passe et repasse et il ne reste que des traces, même les
traces s'effacent et il ne reste que dieu en face.*

Remerciements

Remerciements

Je tiens à remercier très sincèrement:

Monsieur HAMLAOUI Youcef, qui m'a encadré tout au long de ce travail, pour m'avoir enseigné la rigueur scientifique, pour ses encouragements, sa disponibilité et sa grande compréhension.

Monsieur RHAMNIA, pour m'avoir donné la chance de réaliser une grande partie de mon travail dans son laboratoire et pour m'avoir enrichi et comblait de conseils.

Mes remerciements s'adressent également à :

Mr HIMOUR. , Professeur à l'Université d'Annaba qui a honoré ce travail en acceptant de présider le jury, je l'en remercie profondément.

Mme ABD ERAHMAN. , Professeur à l'Université de Annaba, je vous présente mes sincères remerciement d'avoir accepté d'examiner ce travail et de m'avoir considéré comme membre de votre équipe.

Mm BENJEDOU.A, M.C.A à l'Université de S/A, qui m'a fait l'honneur de participer à ce jury et d'examiner ce travail un grand merci.

Mm NAIT MERZOUG Assia, chef département à l'Université de S/A, je vous suis particulièrement reconnaissante pour tous vos conseils.

Je n'oublie pas de remercier toute ma promotion du magister 2009, avec qui on a passé des moments difficiles et d'autre agréable grâce à leur sympathie et esprit d'équipe.

Je tien aussi à remercier mes amis spéciales Sameh, Souhaila, Nesrine et nora..., avec qui ce travail a été réalisé grâce à leurs présence et aide sincère et très précieuse.

Je tiens à remercier particulièrement mes parents, mon très cher père et spécialement ma très cher mère (rabi yerhamha) qui mon permis de réaliser se travail

Remerciements

grâce à leurs encouragement, leurs disponibilités, leurs patiences et leurs conseils avisés et leurs soutiens qui m'ont été très précieux.

La réalisation de ce travail n'aurait pas été possible sans l'aide et le soutien, sans faille, moral et affectif de ma très cher sœur Hanen et mon très cher grand frère Yacine. Je les remercie de m'avoir toujours donné l'environnement idéal pour effectuer mon travail.

Je tiens à remercier spécialement et profondément mon mari de m'avoir soutenue et su me comprendre dans les moments les plus difficiles et de m'avoir toujours fait confiance.

Enfin un grand merci à tout mes amis et collègues de S/A et Annaba

Ces remerciements ne seraient pas complets sans associer toutes les personnes ayant contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Résumé :

Afin de limiter la dégradation des aciers en service, des traitements de surface sont appliqués. L'association de différentes couches permet de protéger les matériaux contre la corrosion de manière durable. Les composés à base de chrome hexavalent sont depuis toujours les plus utilisés dans le secteur aéronautique, car ils sont simples à mettre en œuvre et sont reconnus comme étant les inhibiteurs les plus efficaces de la corrosion des aciers. Les récentes directives européennes précisent que l'utilisation des composés à base de chrome hexavalent doit être réduite, voire supprimée, car ceux-ci ont été reconnus cancérigènes et toxiques pour l'environnement. De nombreux travaux ont été réalisés ces dernières années mais, aujourd'hui, la plupart des solutions de substitution ne présentent pas le même niveau de performances que les procédés à base de chrome hexavalent. Un des traitements alternatifs de passivation utilise des oxydes de terres rares, notamment le cérium. L'utilisation de ce dernier comme inhibiteur qui remplace le chrome hexavalent est caractérisé par la formation des couches minces est généralement associée à la formation d'oxydes ou d'hydroxydes de cérium sur les sites cathodiques de la surface métallique. La caractérisation électrochimique de ce procédé d'inhibition a été évaluée dans des milieux agressifs tels que NaCl 0.1 M, Na₂SO₄ 0.1M et aussi une eau industrielle. Ainsi, la résistance à la corrosion obtenue sur l'acier A 366 a été étudiée. Pour l'ensemble des échantillons, la durée de protection a été évaluée grâce à la mesure de E_{corr} . En parallèle, l'efficacité est suivie par la mesure de la résistance de polarisation, de la densité de courant de corrosion et aussi la spectroscopie d'impédances électrochimique. En conclusion, les résultats des différentes techniques électrochimiques ont montré que le cérium peut très bien et avec une efficacité équivalente remplacer le chrome hexavalent.

Abstract :

In order to limit the degradation of steels in service, surface treatments are applied. The combination of different layers to protect materials against corrosion in a sustainable manner. Based compounds of hexavalent chromium have always been the most used in the aerospace industry because they are simple to implement and are recognized as the most effective inhibitors of steel corrosion. Recent European directives state that the use of compounds containing hexavalent chromium must be reduced or eliminated in the very near future, as they have been recognized carcinogenic to humans and toxic to the environment. Many studies have been made in recent years, but today, most alternatives do not pose the same level of performance as methods based on hexavalent chromium. An alternative treatments passivation uses rare earth oxides, in particular the Ce use the latter as an inhibitor to replace hexavalent chromium is characterized by forming thin layers is generally associated with the formation of oxides or hydroxides cerium cathodic sites of the metal surface. The electrochemical characterization of the inhibition process was evaluated in harsh environments such as 0.1 M NaCl, 0.1M Na₂SO₄ and industrial water. Thus, the corrosion resistance obtained on steel A 366 was studied. For all samples, the duration of protection was assessed by measurement of E_{corr} . In parallel, the efficacy is monitored by measuring the polarization resistance, the corrosion current density of the lines extrapolated from Tafel electrochemical impedance spectroscopy. In conclusion, the results of analytical and electrochemical techniques have shown that cerium may very well and with similar efficacy replaced hexavalent chromium.

:

من أجل تحديد تدهور
مع استخدام طبقات مختلفة البنية لحمايته ضد التآكسد بشكل . يتم استخدام
لأنه بسيط و سهل الاستخدام

تنص المبادئ التوجيهية الأوربية
بحيث يجب تحديد
الكائنات الحية, مع العلم يصعب استبداله لخصائصه المقاومة.
السير يوم لأنه يشكل عدة طبقات رقيقة مكونة اوكسيد و
هدر وكسيد السريو
كاتودية على سطح المعدن.
هذه الطريقة الالكتروكيميائية المستعملة تمت دراستها في NaCl , Na_2SO_4
من جهة , تم اتباع فعالية
في الاخير النتائج المتحصل عليها من هذه الطرق الالكتروكيميائية
مماثلة لفعالية
Ecrr هذه الموانع بدراسة تطور
فعالية السريو

LISTE DES TABLEAUX :

Tableau1 : Principales propriétés physiques du cérium.

Tableau2 : Composition chimique en % massique du substrat.

Tableau 3 : Composition de l'eau industrielle.

Tableau 4 : Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier dans NaCl 0.1 M.

Tableau 5 : Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier A366 dans Na₂SO₄ 0.1M.

Tableau 6 : Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier dans l'eau industrielle.

Tableau 7 : Résultats obtenus dans NaCl en présence de chrome.

Tableau 8 : Résultats obtenus dans Na₂SO₄ en présence de chrome.

Tableau 9 : Résultats obtenus dans l'eau industrielle en présence de chrome.

Tableau 10 : Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier dans NaCl 0.1 M.

Tableau 11 : Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier dans Na₂SO₄ 0.1 M.

Tableau 12 : Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier dans l'eau industrielle.

Tableau13 : Paramètres électrochimiques obtenus par mesure d'impédances de l'acier A366 dans NaCl 0.1M en présence de cérium.

Tableau14 : Paramètres électrochimiques obtenus par mesure d'impédances de l'acier A366 dans Na₂SO₄ 0.1M en présence de cérium.

Tableau15 : Paramètres électrochimiques obtenus par mesure d'impédances de l'acier A366 dans l'eau industrielle en présence de cérium.

LISTE DES FIGURES :

Figure 1 : Double couche schématique à l'interface métal/solution

Figure 2 : Amorçage (a) et propagation (b) d'une piqûre

Figure 3 : Représentation schématique d'une pile de corrosion

Figure 4 : Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion

Figure 5 : Diagramme d'équilibres tension – pH du système chrome / eau à 25°C

Figure 6 : Les différentes Phases du cérium pur.

Figure 7 : Diagramme de Pourbaix simplifié relative au cérium

Figure 8 : Image de la cellule électrochimique et de la chaîne de corrosion lors des essais électrochimiques.

Figure 9 : Système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale

Figure 10 : Circuit équivalent (b) et tracé dans le plan complexe (a) d'impédance d'une interface électrochimique

Figure 11 : Diagramme d'impédance dans le cas des réactions hétérogènes avec adsorption [36]

Figure 12 : Impédance du circuit équivalent de Randles: cas d'une couche de diffusion d'épaisseur infinie

Figure 13 : Modèle électrique équivalent d'un revêtement poreux avec formation d'une double couche en surface du métal

Figure 14 : Schéma électrique équivalent du système électrochimique lors d'un processus de transport de charge et de matière

Figure 15 : Évolution des OCP en fonction du temps d'immersion de l'acier A366 dans NaCl 0.1 M avec et sans ajout du chrome.

Figure 16 : Évolution de OCP en fonction du temps d'immersion de l'acier A366 dans Na_2SO_4 0.1 M avec et sans ajout du chrome.

Figure 17 : Évolution de OCP en fonction du temps d'immersion de l'acier A366 dans l'eau industrielle avec et sans ajout du chrome.

Figure 18 : Courbes de polarisation a) tracé potentiodynamique et b) voltamétrie cyclique de l'acier A366 dans NaCl 0.1M sans et avec ajout de chrome.

Figure 19 : Courbe de polarisation a) tracé potentiodynamique et b) voltamétrie cyclique de l'acier A366 avec et sans chrome dans Na_2SO_4 0.1M

Figure 20 : Courbe de polarisation a) tracé potentiodynamique et b) voltamétrie cyclique de l'acier A366 avec et sans chrome dans l'eau industrielle.

Figure 21 : modélisation de isotherme représenté selon le model de Langmuir pour l'acier dans NaCl 0.1M en présence de chrome.

Figure 22 : Modélisation de l'isotherme selon le model de Langmuir pour l'acier dans Na_2SO_4 0.1M en présence du chrome

Figure 23 : Modélisation de l'isotherme selon le model de Langmuir pour l'acier dans l'eau industrielle en présence de chrome

Figure 24 : Diagrammes d'impédances électrochimiques (représentation de Nyquist) de l'acier A366 dans NaCl 0.1M sans et avec ajout de chrome.

Figure25 : Diagrammes d'impédances électrochimiques (représentation de Nyquist) de l'acier A366 dans Na_2SO_4 0.1M sans et avec ajout du chrome

Figure 26 : Diagrammes d'impédances électrochimiques (représentation de Nyquist) de l'acier A366 dans l'eau industrielle sans et avec ajout du chrome

Figure 27 : Model décrivant le comportement électrochimique de l'interface fer-solution NaCl lorsque la couche de produits de corrosion est en cours de formation.

Figure 28a : Circuit équivalent relatif à une électrode immergé dans NaCl 0.1 M à des teneurs en inhibiteur à 100 et 200 ppm

Figure 28b : Circuit équivalent relatif à une électrode immergé dans NaCl 0.1 M à des teneurs en inhibiteur à 400 ppm

Figure 28b : Circuit équivalent relatif à une électrode immergé dans NaCl 0.1 M à des teneurs en inhibiteur à 400 ppm

Figure 29 : Circuit équivalent relatif à une électrode immergé dans Na₂SO₄ 0.1M

Figure 30 : Circuit équivalent de l'électrode immergé dans l'eau industrielle

Figure 31 : Évolution de OCP en fonction du temps d'immersion de l'acier A366 dans NaCl 0.1 M avec et sans ajout du cérium.

Figure 32 : Évolution de OCP en fonction du temps d'immersion de l'acier A366 dans Na₂SO₄ 0.1 M avec et sans ajout du cérium.

Figure 33 : Évolution de OCP en fonction du temps d'immersion de l'acier A366 dans l'eau industrielle avec et sans ajout du cérium.

Figure 34. : Courbes de polarisation a) tracé potentiodynamique et b) voltamétrie cyclique de l'acier A366 dans NaCl 0.1M sans et avec ajout de cérium.

Figure 35 : Courbe de polarisation a) tracé potentiodynamique et b) voltamétrie cyclique de l'acier A366 avec et sans cérium dans Na₂SO₄ 0.1M

Figure 36 : Courbe de polarisation a) tracé potentiodynamique et b) voltamétrie cyclique de l'acier A366 avec et sans cérium dans l'eau industrielle.

Figure 37: Modélisation de isotherme représenté selon le model de Langmuir pour l'acier dans NaCl 0.1M en présence de cérium.

Figure 38 : Modélisation de l'isotherme selon le model de Langmuir pour l'acier dans Na₂SO₄ 0.1M en présence du cérium.

Figure 39 : Modélisation de l'isotherme selon le model de Langmuir pour l'acier dans l'eau industrielle en présence du cérium.

Figure 40: Diagramme de Nyquist représentant l'impédance de l'acier A366 immergé dans NaCl 0.1M à différentes concentration du cérium

Figure 41 : Diagramme de Nyquist représentant l'impédance de l'acier A366 immergé dans Na_2SO_4 0.1M à différentes concentration du cérium.

Figure 42 : Diagramme de Nyquist représentant l'impédance de l'acier A366 immergé dans eau industrielle a différentes concentration du cérium

Figure 43 : Circuit équivalent relatif à l'électrode immergé dans NaCl 0.1M

Figure 44 : Circuit équivalent relatif à une électrode immergé dans Na_2SO_4 0.1M

Figure 45 : Circuit équivalent relatif à l'électrode immergé dans l'eau industrielle.

SOMMAIRE

Introduction.	1
Chapitre I : Partie théorique	3
I.1. Notions de corrosion des métaux	4
I.1.1. Introduction	4
I.1.2. Modèle de la double couche	4
I.1.3. Nature de la corrosion	5
I.1.4. Les types de corrosion	6
I.1.4.1. Corrosion chimique	6
I.1.4.2. Corrosion électrochimique	6
I.1.4.3. Corrosion biochimique	6
I.1.4.4. Corrosion accompagnée d'usure	7
I.1.5 Différents types d'oxydes issus lors de la corrosion de l'acier	7
I.1.6. Les formes de corrosion	7
I.1.6.1. Corrosion uniforme	7
I.1.6.2. Corrosion par piqûres	7
I.1.6.3. Corrosion galvanique	8
I.1.6.4. Corrosion intergranulaire	9
I.1.6.5. Corrosion sélective	9
I.1.6.6. Corrosion caverneuse	9
I.1.6.7. Corrosion filiforme	9
I.1.6.8. Corrosion sous contraintes	10
I.2. La lutte contre la corrosion	10
I.2.1. Protection par inhibiteurs de corrosion	11
I.2.1.1. Généralités	11
I.2.1.2. Classification des inhibiteurs	11
I.2.1.2.1. Selon leur composition chimique	12
I.2.1.2.2. Selon leur mode d'action	12
I.2.1.2.3. Selon la nature électrochimique du processus	14
I.2.1.3. Mécanismes et principes d'action	16
I.2.1.4. L'efficacité d'un inhibiteur de corrosion	17

I.2.1.5. Domaines d'emploi des inhibiteurs	17
1.3. Chrome et cérium et terre rares	18
I.3.1 Le chrome	18
I.3.2 Chromate et bichromate CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	19
I.3.2. Terre rare et oxyde de cérium	21
I.3.2.1. Terre rare	21
I.3.2.2 L'oxyde de Cérium	22

Chapitre II : Matériels et méthodes

II. Matériaux, méthodes et condition expérimentales	20
II. 1. Protocole expérimental	20
II.1.1. Composition chimique des échantillons	20
II.1.2 Préparation des échantillons	20
II.1.3. Milieux et électrolytes utilisées	20
II.2. Technique électrochimique	21
II.3. Mesure du potentiel de corrosion	22
II.3.1. Tracé des courbes intensité-potentiel	22
II.3.2. Mesure de la résistance de polarisation	23
II.3.3. Voltamétrie cyclique	23
II.3.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)	24
II.3.4.1. Principe	24
II.3.4.2. Représentations graphiques	25
II.3.4.3. Circuits équivalents	26
II.3.4.4. Correspondance entre un élément simple d'un circuit équivalent et les phénomènes électrochimiques	27

Chapitre III : Résultats et discussions :

III. Caractérisation générale des propriétés du film inhibiteur à base de chrome	32
III. Introduction	32
III.2. Suivi du potentiel de corrosion libre en fonction du temps	32
III.3. courbes de polarisations dans les trois milieux	35

III.4.Spectre d'impédance	47
III.5. Caractérisation des propriétés générales du film inhibiteur à base de cérium	55
III.5. 1 Suivi du potentiel de corrosion libre en fonction du temps :	55
III.5.2.Détermination de l'efficacité inhibitrice du cérium à partir des diagrammes d'impédance obtenu pour dans les trois milieux	75
VI .Conclusion générale	76
References bibliographique	

Introduction.

Introduction

Corrosion, du latin *corrodere*, signifie ronger, attaquer. On estime que la corrosion détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par ans ou encore 5 tonnes par seconde. Elle résulte d'interactions chimiques et/ou physiques entre le matériau et son environnement.

Les métaux se distinguent des autres matériaux par un ensemble de propriétés avantageuses : bonne ductilité, résistance élevée à la traction, résistance à haute température, forte conductivité électrique et thermique, grande facilité de mise en œuvre. Les parties critiques des machines, appareils de précision, moyens de transport, centrales électrique et autres constructions sont en métal. Les composants électroniques contiennent également de nombreux éléments métalliques qui assurent les connexions. Or, la durabilité des objets métalliques dépend principalement de leur résistance à la corrosion et à l'usure.

Selon la thermodynamique, les métaux ne sont pas stables au contact de l'air et de l'eau, à quelques exceptions près. Mais, si la vitesse des réactions de corrosion est lente et si on emploie des techniques de protection adéquates, ils peuvent remplir leur fonction pendant la durée de vie prévue d'une réalisation technique.

En matière de protection, les inhibiteurs constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion. Un inhibiteur est un composé chimique que l'on ajoute, en faible quantité, au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion des matériaux. Il peut être destiné soit à une protection permanente de la pièce, soit à une protection provisoire (notamment lorsque la pièce est particulièrement sensible à la corrosion).

La demande grandissante de l'utilisation d'inhibiteurs incite de nombreuses entreprises à s'engager sur ce marché socio-économique. Les performances recherchées de ces produits s'évaluent en termes de protections métallique et environnementale.

Au cours de ce travail nous avons utilisé des échantillons d'acier de composition (0.13% C) fabriqué à partir des panneaux Q-PanelTM type QD de Q-Panel labproducts, nous nous sommes intéressés plus spécialement à la corrosion dans trois milieu corrosif, le premier riche en chlore qui est un oxydants souvent rencontré en pratique avec une concentration égale à 0.1N NaCl, le second souvent présent à haute température, et qui est responsable de la corrosion sèche, c'est les composants du soufre, d'où l'étude dans un milieu à 0.1N Na₂ SO₄, et comme

Introduction

exemple pratique on a choisi une eau industriel qui provient de l'industrie national FERTIAL, Société des Fertilisants d'Algérie.

Cependant nous avons étudié, le comportement de notre acier en présence de deux inhibiteurs différent, dans la première partie on a utilisé le chrome hexavalent à différentes concentrations, et la seconde porte sur l'effet inhibiteur du cérium, sachant que les nouvelles directives européennes concernant les rejets industriels étant de plus en plus sévères en terme d'écologie, la mise au point d'inhibiteurs de corrosion éco-compatibles et biodégradables devient de nos jours, un enjeu important. C'est en particulier pour cette raison, mais également pour leurs propriétés inhibitrices remarquables, que l'utilisation d'inhibiteurs à base de cérium a été largement plébiscitée au cours de cette dernière décennie.

Enfin, il reste à signaler que les études ont été faites par des méthodes électrochimiques stationnaire et transitoires afin d'avoir des résultats fiables.

Ce manuscrit est divisé en trois chapitres :

Le premier est consacré à une présentation générale relative aux inhibiteurs de corrosion et plus particulièrement à une mise au point bibliographique sur les inhibiteurs spécifiques aux métaux ferreux.

Le second chapitre présente les conditions expérimentales de l'étude ainsi que les techniques électrochimiques mises en œuvre.

Les résultats expérimentaux sont regroupés dans le troisième chapitres où Tout d'abord, la caractérisation générale de l'inhibiteur sera réalisée au début, d'étudier les mécanismes de formation et de croissance du film ainsi que les phénomènes responsables de sa dégradation dans le temps.

Chapitre I.

I. SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE :

I.1. Notions de corrosion des métaux :

I.1.1. Introduction

Comme tous les matériaux de construction, l'acier tend à se dégrader superficiellement lorsqu'il est soumis à des milieux corrosifs comme le sol, l'air et le milieu marin. La corrosion est la détérioration des matériaux par interaction physico-chimique avec leur environnement, entraînant des modifications de propriétés du métal souvent accompagnées d'une dégradation fonctionnelle de ce dernier (altération de ses propriétés mécaniques, électriques, etc.). Les mécanismes mis en jeu sont divers et conduisent à des formes différentes de corrosion [1].

I.1.2. Modèle de la double couche

La corrosion des matériaux métalliques en milieu aqueux implique des réactions entre le métal (l'électrode) et la solution (l'électrolyte), qui se produisent à l'interface séparant les deux milieux (figure 1), le métal comporte des électrons libres, mobiles, susceptibles de quitter le métal ainsi la densité électronique est distribuée de telle sorte que la charge électronique ne soit pas uniforme sur quelques dixièmes de nanomètres en surface, épaisseur dans laquelle s'effectuent les échanges électroniques de tous les phénomènes électrochimiques.

Trois modèles ont été proposés pour décrire les propriétés des interfaces électrochimiques. Le premier est celui de Helmholtz, amélioré par Gouy-Shapman pour tenir compte des variations de concentration entre le milieu et l'interface. Puis le modèle de Stern qui combine les deux modèles précédents.

L'accumulation d'ions sur cette interface modifie les propriétés électriques locales et crée alors une capacité, C_{dc} dite de double couche. L'interface métal/solution présente une résistance à l'échange d'électrons, appelée résistance de transfert de charge R_{tc} . Ces deux grandeurs fondamentales sont accessibles par spectroscopie d'impédance électrochimique [2].

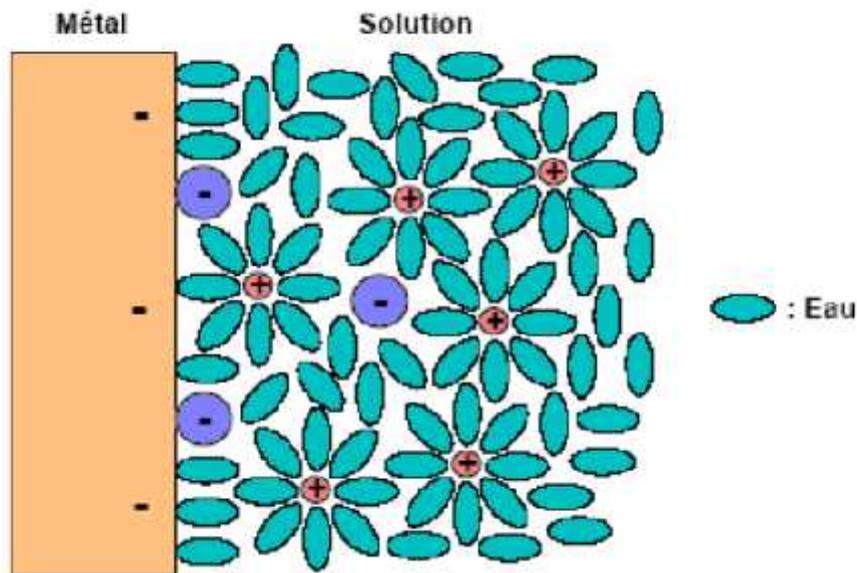


Figure 1 : Double couche schématique à l'interface métal/solution

I.1.3. Nature de la corrosion

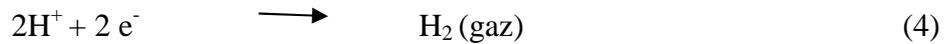
La corrosion concerne tous les métaux qui ont tendance, sous certaines conditions, à retourner à leur état d'énergie le plus bas, c'est à dire sous forme oxydée. Pour l'acier, la corrosion se traduit par la formation de rouille. Ce produit composé d'oxydes plus ou moins hydratés ne se forme qu'en présence d'oxygène et d'eau à température ordinaire. Cette corrosion est dite aqueuse et c'est la forme la plus fréquente en construction métallique.

La corrosion est un phénomène électrochimique : ce qui signifie qu'il se crée des piles à la surface de l'acier, dans lesquelles une des électrodes, l'anode, se consomme au bénéfice de l'autre, la cathode, qui reste intacte. L'électrolyte est constitué par l'eau, plus ou moins conductrice et oxygénée. En pratique, ces piles se forment dès qu'il y a hétérogénéité à la surface de l'acier et qu'il se crée des zones anodiques et des zones cathodiques.

La corrosion de l'acier, en solution aqueuse aérée requiert deux réactions électrochimiques élémentaires, l'oxydation de l'acier (assimilée ici à celle du fer) d'une part et la réduction d'espèces oxydantes (oxygène dissous) présentes au sein de la solution d'autre part :



Dans l'eau pure, les réactions cathodiques associées sont :



Les couches de produits de corrosion formés lors de la dégradation de l'acier dans de l'eau aérée agissent comme une relative barrière de diffusion vis-à-vis de l'oxygène et de l'eau [3,4].

I.1.4. Les types de corrosion :

La corrosion peut se développer suivant différents processus qui caractérisent chacun un [5,6] type de corrosion ou on trouve :

- **Corrosion chimique**

Il s'agit d'une réaction purement chimique entre la surface d'un matériau et un gaz ou un liquide non électrolyte. Par exemple, l'oxydation de l'acier ordinaire à haute température par l'oxygène de l'air est une corrosion chimique.

- **Corrosion électrochimique**

C'est une réaction électrochimique entre la surface d'un matériau et un liquide électrolyte. Cette réaction est accompagnée de la formation de piles qui sont le siège de circulation de courant électrique. La dégradation de l'aluminium par l'acide sulfurique dilué appartient à ce type de corrosion.

- **Corrosion biochimique**

C'est l'attaque bactérienne des matériaux métalliques, en particulier dans les canalisations enterrées et les réservoirs. En effet, le métabolisme du développement de certaines bactéries provoque la formation d'acide sulfurique qui attaque le métal.

- **Corrosion accompagnée d'usure**

Lorsque les produits de corrosion forment un dépôt adhérent et continu sur la surface du métal, ils ralentissent la vitesse de corrosion. Cette couche peut être éliminée en certains

points par usure, abrasive ou érosive. Il y a alors accélération de la corrosion parce que la surface du métal est mise à nu.

I.1.5. Différents types d'oxydes issus lors de la corrosion de l'acier

Lors de la dégradation de l'acier, différents produits de corrosion (lépidocrocite, goethite, magnétite) sont susceptibles de se former. Les dépôts de produits de corrosion formés peuvent jouer un rôle actif de barrière plus ou moins efficace selon leur nature. Cependant, ces couches sont minces, pas toujours homogènes dans leur épaisseur, et leur nature [2 ,4] change dès lors qu'elles sont extraites du milieu dans lequel elles se sont formées.

I.1.6. Les formes de corrosion

Plusieurs formes de corrosion peuvent être dénombrées, caractérisées par des modifications de propriétés physiques du métal [6,8].

- **Corrosion uniforme**

La corrosion uniforme est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface. Le métal dans ce cas est dans l'état actif. Elle est aisément contrôlable par des mesures de perte de poids ou la diminution d'épaisseur du métal.

- **Corrosion par piqûres**

La corrosion par piqûres est caractérisée par une attaque très localisée en certains points de la surface et provoque des piqûres. Cette forme de corrosion est produite par certains anions, notamment les halogénures (chlorures...), sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre. La corrosion par piqûres affecte en particulier les métaux ou les alliages passivés (aciers inoxydables, les alliages d'aluminium).

Selon la figure 2 ce type de corrosion comprend au moins deux étapes, l'amorçage qui se produit lors de la rupture locale de la passivité et la croissance ou propagation.

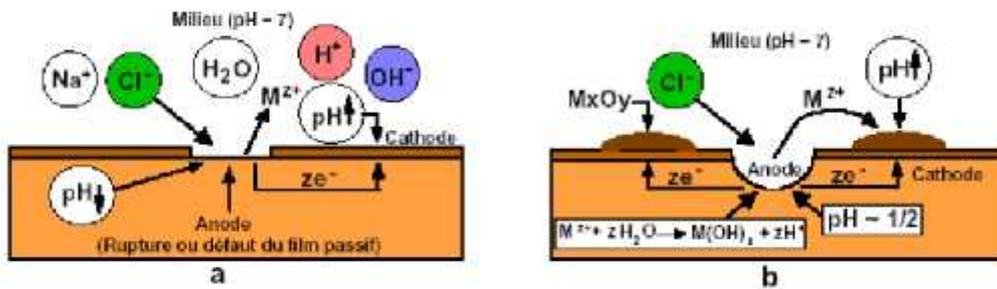


Figure 2 : Amorçage (a) et propagation (b) d'une piqûre.

- Corrosion galvanique

Contrairement à certains types de corrosion tels que la corrosion intergranulaire, la corrosion par piqûre, la corrosion galvanique est largement indépendante des données métalliques des matériaux. Ce type de corrosion résulte du couplage électrique de deux métaux différents et immergés dans la solution.

La polarisation des surfaces métalliques par couplage galvanique a pour conséquence d'accroître la résistance à la corrosion de l'alliage le plus noble (la cathode) et de réduire la résistance à la corrosion de l'alliage le moins noble (l'anode). Elle résulte de la formation d'une pile (figure 3) qui conduit à une hétérogénéité de l'attaque.

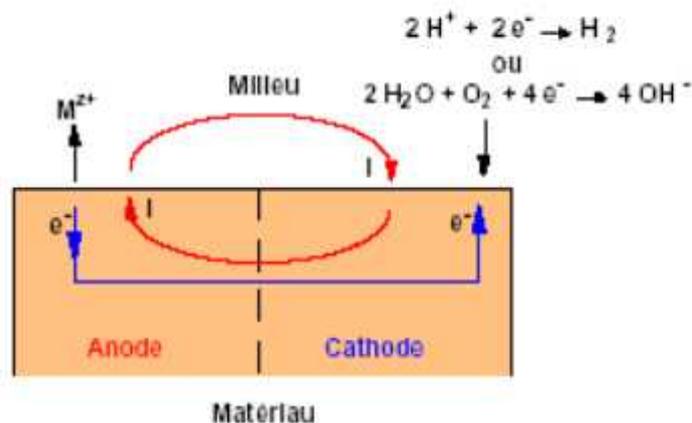


Figure 3 : Représentation schématique d'une pile de corrosion.

- **Corrosion intergranulaire**

Ce type de corrosion se manifeste aux joints de grains. Ce phénomène peut provoquer des fissures qui affaiblissent les caractéristiques mécaniques du métal. Certains aciers inoxydables et alliages (fer, chrome, nickel) sont très affectés par ce mode de corrosion qui réduit de façon catastrophique leur résistance mécanique. Ce type de corrosion est un phénomène microscopique (invisible dans les étapes initiales).

- **Corrosion sélective**

C'est un type de corrosion très dangereux parce qu'insoupçonné, la pièce corrodée ne semble pratiquement pas concernée, alors que sa résistance diminue considérablement. Elle consiste en la dissolution sélective d'un élément d'un alliage, les autres éléments restent non attaqués. Le métal devient poreux et perd sa résistance.

- **Corrosion caverneuse**

La corrosion caverneuse est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure créant ainsi une pile électrochimique. Cette attaque sélective du métal est observée dans les fissures et autres endroits peu accessibles à l'oxygène. Souvent, la corrosion caverneuse est associée à la présence de petits volumes de solution corrosive stagnante, dus à la présence de cavités, surfaces jointives ou dépôts discontinus.

- **Corrosion filiforme**

Ce type de corrosion est souvent associé à la présence d'un revêtement protecteur (peinture, vernis,...) semi perméable à l'oxygène et à l'eau. L'attaque se manifeste par des filaments émis dans toutes les directions, à partir des défauts du revêtement, qui peut affecter divers matériaux tels que le fer et l'aluminium lorsqu'ils sont soumis à des atmosphères humides entre 20°C et 30°C. L'oxygène et l'eau sont les réactifs nécessaires [15,16] au développement de la corrosion filiforme.

La présence d'ions agressifs tels que Cl, SO₄, CO₃ favorise l'initiation de cette corrosion en développant une acidification locale. D'après les mesures du potentiel et du pH, le fil de corrosion filiforme est composé d'une tête contenant une solution aqueuse acide et d'une queue alcaline contenant les produits de corrosion [9,10]. Les conditions alcalines favorisent le décollement du revêtement.

- **Corrosion sous contraintes**

La corrosion sous contrainte est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique. Le processus se déroule en deux phases successives, à savoir une d'initiation et une de propagation.

Ce processus dépend essentiellement de l'intensité des contraintes imposées, de la nature du matériau (composition chimique et structure), de l'état de surface et du milieu corrosif et de la température.

I.2. Lutte contre la corrosion :

La lutte contre la corrosion représente toutes les mesures qu'on peut prendre pour protéger les matériaux métalliques contre l'action destructive du milieu. La protection la plus immédiate est de choisir des métaux ou alliages résistant aux milieux agressifs. Et dès la phase de conception d'une installation, la protection contre la corrosion doit être considérée pour éviter de nombreux problèmes et garantir une certaine durée de vie. La solution adoptée doit être compatible avec les prescriptions concernant la protection de l'environnement et permettre le recyclage ou l'élimination des différents composants à la fin de leur utilisation. Plusieurs techniques de protection existent que l'on peut classer comme ci-après [12] :

- prévention par une forme adaptée des pièces.
- prévention par un choix judicieux des matériaux.
- protection par revêtements.
- protection par inhibiteurs.
- protection électrochimique.

I.2.1. Protection par inhibiteurs de corrosion :

I.2.1.1. Généralités :

Conformément à la définition donnée par la National Association of Corrosion Engineers (NACE) "un inhibiteur c'est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration" [13]. La diminution de la vitesse de corrosion est

réalisée soit en limitant les réactions chimiques ou électrochimiques (c'est-à-dire agissant sur le processus anodique, le processus cathodique ou les deux) soit en modifiant l'agressivité de l'électrolyte, en fait en modifiant l'interface matériau/milieu [14]. La protection par un inhibiteur de corrosion à la surface du matériau peut être: une protection permanente ou une protection temporaire (pendant une période, par exemple pendant le stockage) [15].

Ainsi, l'inhibiteur doit présenter plusieurs caractéristiques en particulier de pouvoir abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans affecter les caractéristiques physiques, être efficace à faible concentration et être stable en présence des autres constituants du milieu ou aux différentes températures d'utilisation. Comme les normes européennes sont très strictes en ce qui concerne la toxicité, un inhibiteur doit être aussi compatible avec celles-ci et, bien sûr, d'un point de vue économique. Mais en tous les cas le choix des inhibiteurs de corrosion à des fins pratiques, est basé sur la connaissance de leur mécanisme d'action.

I.2.1.2. Classification des inhibiteurs

Des nombreuses substances présentent une action inhibitrice, ces substances se distinguent selon [16,17] :

- leur composition chimique (organique ou inorganique).
- leur mode d'action par adsorption ou inhibiteurs passivant.
- la nature électrochimique du processus (anodiques, cathodiques ou mixtes).

Selon leur composition chimique

Les inhibiteurs organiques représentent un groupe très important d'inhibiteurs de corrosion, leur efficacité est liée à la structure, à la concentration et aux propriétés chimiques de la couche formée, leur action réside dans le résultat de leur adsorption à la surface du matériau. Après cette adsorption, ils ont une double action ralentissant simultanément les processus anodique et cathodique.

L'effet inhibiteur augmente souvent avec son poids moléculaire et leur utilisation est préférée pour des raisons d'écotoxicité. En revanche les inhibiteurs inorganiques (minéraux) sont utilisés en milieux alcalins et presque jamais en milieux acides. Les molécules minérales se dissocient en solution et les anions et cations assurent en fait l'inhibition. Les chromates, les molybdates, les silicates, les phosphates sont les plus importants inhibiteurs minéraux.

Maintenant, l'emploi de la plupart de ces produits est réglementé car ils créent des problèmes pour l'environnement.

Selon leur mode d'action

a). *Inhibiteurs d'adsorption* : ou entre l'espèce adsorbée et la surface métallique existent deux types de liaisons: liaison électrostatique et liaison chimique, donc deux types distincts d'adsorption: la physisorption et la chimisorption. [18].

Le blocage de la surface est réalisé sans modifier les réactions élémentaires anodique et cathodique sur les parties non recouvertes et sans modifier l'énergie d'activation. Un recouvrement neutre de la surface représente un recouvrement purement géométrique, sans préférence de l'adsorbant pour des sites particuliers de la surface. Dans ce cas le taux de recouvrement est:

$$\theta = n / s \quad (1)$$

où: n est le nombre de sites bloqués par l'espèce inhibitrice, s est le nombre total de sites de surface disponibles (recouvrement à saturation).

Dans d'autres cas l'effet de blocage peut être limité aux seuls sites actifs anodiques ou cathodiques:

$$\theta = n / a, s \quad \text{avec } a, s < s \quad (2)$$

D'après les valeurs on peut accéder aux isothermes d'adsorption de l'espèce inhibitrice sur la surface et calculer certaines valeurs thermodynamiques caractérisant l'interaction métal-inhibiteur.

L'équation (2) indique que les constantes de vitesse chimique des réactions de transfert de charge anodique et cathodique ne dépendent pas du taux de recouvrement, et aussi qu'il n'y a pas d'interactions entre les espèces adsorbées à la surface.

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = BC_i \quad (3)$$

ou: B - constante d'équilibre d'adsorption; θ - taux de recouvrement de la surface par l'inhibiteur ($0 < \theta < 1$); C_i - concentration de l'inhibiteur.

b). *Inhibiteurs passivant* : Ces inhibiteurs forment des films de passivation tridimensionnels entre la surface du métal et les molécules d'inhibiteur. L'inhibition s'appelle aussi inhibition d'interphase. Ils sont également incorporés dans les couches barrières et ainsi ces molécules inhibitrices conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité [19].

Il existe deux catégories d'inhibiteurs passivant:

- Les ions oxydants comme CrO_4^{2-} qui peuvent passiver l'acier en absence d'oxygène,
- Les ions non oxydants (MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$) qui nécessitent la présence d'oxygène et déplacent la réaction cathodique de réduction de ce dernier en favorisant son adsorption à la surface du métal.

Tous ces ions se consomment lentement et il est donc nécessaire de contrôler périodiquement la concentration du circuit lors d'utilisation de tels inhibiteurs. La concentration requise en inhibiteur passivant est souvent de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} mol/L, et elle dépend en fait de nombreux facteurs tels que la température, le pH, la présence d'ions dépassivants comme Cl^- ou réducteurs comme S^{2-} .

Selon la nature électrochimique du processus

a). Les inhibiteurs anodiques sont très nombreux. Ce sont des substances inorganiques comme les orthophosphates, silicates et les chromates. Leur mode d'action consiste à élever la valeur du potentiel de corrosion du matériau afin de l'amener à une valeur pour laquelle il y a formation d'un film passif protecteur sur l'anode [20]. Même si les inhibiteurs anodiques sont très efficaces et souvent utilisés, ils ont généralement une propriété indésirable: si la teneur en inhibiteur est/ou devient progressivement abaissée, la surface métallique n'est plus entièrement couverte, et elle fonctionnera comme anode, obtenant ainsi une combinaison dangereuse, une petite anode et une grande cathode, conduisant à la corrosion par piqûres. Dans ce cas, l'inhibiteur fait plus de mal que de bien. C'est pour ça que les inhibiteurs anodiques sont souvent désignés comme dangereux. Un autre mécanisme fait intervenir une modification de la cinétique de dissolution anodique par absorption de l'inhibiteur. Il n'y a pas un simple blocage des sites préférentiels de dissolution du métal, il y a aussi une intervention de l'inhibiteur au niveau des intermédiaires réactionnels accompagnants les différentes étapes de la dissolution du métal.

b). Inhibiteurs cathodiques : L'action de ces inhibiteurs se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction cathodique et donc par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles. Ce sont généralement des cations qui peuvent migrer vers la surface cathodique, où ils précipitent sous formes de sels basiques ou d'hydroxydes, formant des films adhérents et compacts. Les inhibiteurs cathodiques incluent des combinaisons de zinc, de nickel, de magnésium, des phosphates alcalins, des combinaisons d'arsenic. D'après leur mode d'action on observe qu'ils sont utiles dans les environnements très acides.

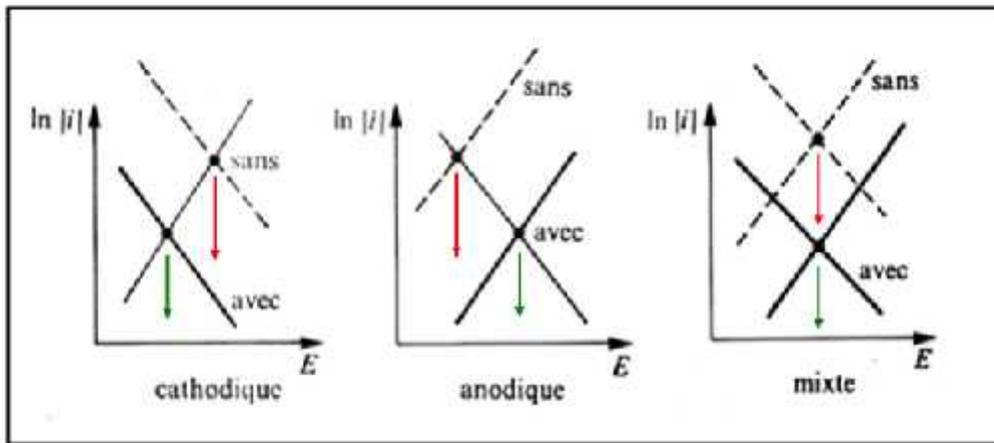


Figure 4 : Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion [21].

c). Les inhibiteurs mixtes : Seuls quelques-uns des inhibiteurs mentionnés ci-dessus peuvent devenir pleinement effectifs en liaison avec l'oxygène dissous ou avec les sels de calcium. L'ajout simultané de deux inhibiteurs peut donner comme résultat la croissance d'effet inhibiteur et il peut aussi éliminer aux faibles concentrations le risque à la corrosion par piqûres. Un tel inhibiteur consiste souvent en une combinaison d'agent oxydant, comme le nitrate ou les chromates et un non oxydé, mais qui précipite comme orthophosphate ou silicate. Des exemples de tels inhibiteurs sont le mélange nitrate et benzoate, qui est l'inhibiteur le plus répandu et efficace pour les radiateurs de l'automobile et un autre exemple est un orthophosphate et chromate, qui est très efficace même en eau salée. Dans d'autres cas, l'inhibiteur mixte est un mélange entre un inhibiteur cathodique et un inhibiteur anodique, tels que les polyphosphates et chromate. Le schéma d'Evans synthétise les divers cas de ces types d'inhibiteurs (figure 4).

I.2.1.3. Mécanismes et principes d'action

Les inhibiteurs de corrosion n'ont pas un mode d'action propre, unique, mais ils sont liés au système de corrosion. Un inhibiteur peut agir comme une barrière entre le métal et le milieu corrosif et celle-ci peut être préexistante: couche d'oxyde ou d'hydroxyde déjà formée, et, dans ce cas les mécanismes font intervenir le plus souvent des processus d'adsorption et de blocage de surface. Le mode d'action peut aussi être de nature cinétique, l'inhibiteur peut alors ralentir la vitesse de la réaction cathodique ou de la réaction anodique ou agir simultanément sur les deux, Figure 4. L'inhibition peut aussi résulter de la formation d'un composé insoluble qui colmate les zones sensibles et la vitesse de corrosion diminue alors avec le temps.

I.2.1.4. L'efficacité d'un inhibiteur de corrosion

Les expressions les plus couramment utilisées pour exprimer l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion sont les suivantes :

-Taux d'inhibition

$$\tau = \frac{-u+u_0}{u_0};(\%) \quad (4)$$

Coefficient d'inhibition

$$\gamma = \frac{u_0}{u} \quad (5)$$

Où : u_0 est la mesure de corrosion exprimée en perte de masse ou intensité de corrosion en absence d'inhibiteur;

u est la mesure de corrosion en présence d'inhibiteur.

I.2.1.5. Domaines d'emploi des inhibiteurs

Leur domaine d'utilisation couvre les milieux acides, la vapeur et les eaux de refroidissement. Il n'existe pas de système inhibiteur universel et chaque situation doit faire l'objet d'une analyse englobant l'ensemble des matériaux présents, la teneur en sels, le pH, la concentration en oxygène. Nous allons dans ce paragraphe passer en revue quelques situations courantes en

citant les types d'inhibiteurs classiquement utilisés. Dans le cas d'un circuit véhiculant de l'eau déminéralisée (peu corrosive compte tenu de sa résistivité élevée), des concentrations minimales d'inhibiteurs minéraux comme les chromates, nitrites, polyphosphates, benzoates ou borax permettent d'obtenir une bonne protection. En présence d'oxygène, il suffit généralement d'abaisser sa teneur à moins de 0,1 ppm par dégazage ou par ajout d'un désoxygénant. On peut également, suivant les matériaux, utiliser un inhibiteur passivant. Toutefois, lorsque le circuit contient des chlorures, l'acier peut se révéler difficile à passiver. Pour de fortes concentrations de ces derniers (ainsi qu'en présence de sulfates) on fera donc plutôt appel à des inhibiteurs non passivant. Dans les systèmes de réfrigération en circuit fermé, on peut éliminer l'oxygène et la corrosion est alors contrôlée par un simple ajustement du pH à une valeur suffisamment élevée. Les chromates et les nitrites sont efficaces dans ce cas. Il faut toutefois s'abstenir d'employer les nitrites si les canalisations sont à base de cuivre (ou alliage) car la formation d'ammoniaque est incompatible avec ces matériaux.

1.3 Chrome, Cérium et terre rares :

1.3.1 Le chrome :

Les ions de chrome hexavalent sont générés à partir du trioxyde de chrome CrO_3 , anhydride chromique soluble dans l'eau sous forme d'acide chromique. CrO_3 est produit à partir de la chromite (FeO , Cr_2O_3), dont les réserves mondiales ont été estimées à 2700 millions de tonnes (2000 en Afrique du Sud, 600 au Zimbabwe, le reste au Kazakhstan et autres pays tels que la Turquie, les États-Unis, la Finlande...) [22]. La consommation actuelle mondiale se situe aux alentours de 100 000 à 120 000 tonnes (42 % pour le traitement du bois, 38 % pour l'industrie du traitement de surface).

- **Propriétés du chrome**

Le chrome est un métal à reflet bleuté qui s'allie par voie thermique avec d'autres métaux tels que le fer, le nickel ou le cobalt permettant d'obtenir des alliages métalliques aux caractéristiques variées.

- **Constantes physiques du chrome**

Symbole : Cr.

Masse atomique : 52,01.

Conductivité thermique du dépôt brut : $23 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Résistivité du dépôt brut : $(30 \text{ à } 65) \times 10^{-8} \cdot \text{m}$.

Cristallisation : cubique centré.

Structure électronique : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$.

En fait, il est admis que pour cet élément à l'état solide, il y a un échange continu entre les électrons $3d$ et $4s$ (on pourrait s'attendre à un remplissage du type $3d^4 4s^2$ par exemple) et que par suite le nombre d'électrons moyens dans ces bandes d'énergie n'est pas un nombre entier ce qui peut, peut-être, expliquer les caractéristiques particulières du chrome d'un point de vue magnétique, température de fusion, etc [23].

- **Propriétés électrochimiques**

Le chrome peut se présenter sous plusieurs degrés d'oxydation : +II, +III, +VI (le chrome II, chrome chromeux, est très peu stable). Le métal est très peu noble (moins que le zinc), et les potentiels normaux sont :



Nota :

EHN : électrode normale à hydrogène Il y a là, au vu de ces potentiels normaux, une contradiction avec le comportement *noble* du chrome. Cependant, le chrome se passive très facilement en milieu oxydant (par création à la surface d'une couche d'oxydes ou d'hydroxydes insolubles). Cette faculté explique le comportement du chrome qui est à la fois attaquant en milieu acide et/ou réducteur, et qui résiste bien à la corrosion en milieu neutre, basique et/ou oxydant. Le diagramme tension-pH permet de se rendre compte de ce phénomène (figure 5).

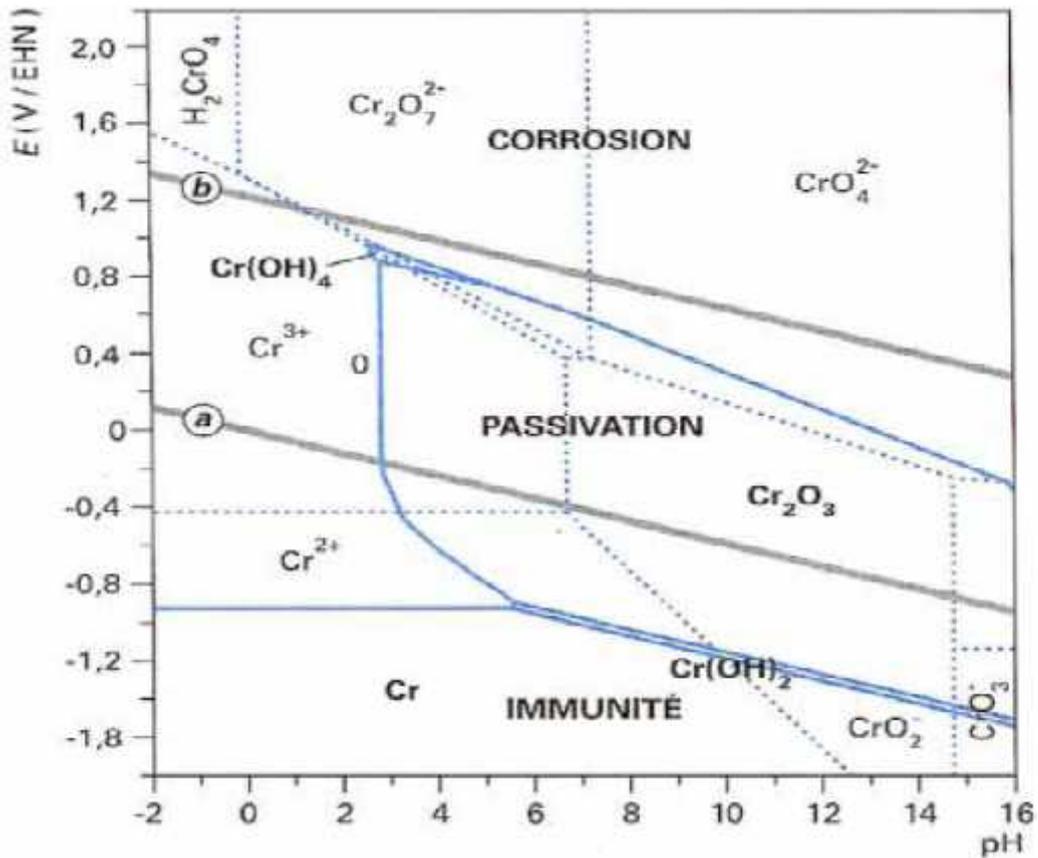


Figure 5 : Diagramme d'équilibres tension – pH du système chrome / eau à 25°C

• Mécanismes réactionnels :

Les réactions globales aux électrodes peuvent être schématisées comme suit :

À la **cathode**, trois réactions principales :

- dégagement d'hydrogène par la réaction : $2\text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{H}_2$; (8)
- réduction de chrome hexavalent en chrome trivalent (qui ne conduit pas un dépôt métallique) ;
- réduction du chrome hexavalent en chrome métallique.

À l'**anode** :

- dégagement d'oxygène par la réaction : $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^-$ (7)
- oxydation du chrome trivalent formé par la réaction cathodique en chrome hexavalent.

L'ensemble de ces réactions permet de se rendre compte que l'équilibre électrochimique du processus réactionnel sera d'autant meilleur que l'augmentation du pH, provoquée par le dégagement cathodique d'hydrogène sera contrebalancé par la réaction anodique avec

formation d'oxygène et que la formation de chrome trivalent à la cathode sera, elle aussi, contrebalancée par l'oxydation anodique du chrome trivalent en chrome hexavalent.

I.3.2 Chromate et bichromate CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:

D'une manière générale, les inhibiteurs inorganiques sont utilisés dans des milieux voisins de la neutralité ou alcalins. Ils nécessitent plus ou moins d'oxygène dissous dans le milieu corrosif pour être efficaces, on les classe en inhibiteurs non passivants ou en inhibiteurs passivants. Les premiers agissent plutôt par formation d'un composé protecteur, précipité en surface, alors que les seconds dont les chromate et bichromate, agissent en aidant à la formation d'une couche d'oxyde homogène et isolante. On peut remarquer que la quasi-totalité des molécules inorganiques inhibitrices contiennent de l'oxygène dans leur formule.

Les plus utilisés sont les composés inorganiques Na_2CrO_4 , K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. L'anion chromate CrO_4^{2-} présente une efficacité supérieure à celle de l'anion bichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, la concentration minimale efficace (cme) du premier est environ trois fois plus faible dans des solutions à pH neutre.

- **Influence des anions du milieu corrosif :**

La cme augmente lorsque la concentration en anions de la solution corrosive augmente. Des relations linéaires ont été établies :

$$\lg(\text{cme})_{\text{CrO}_4^{2-}} = A + B \lg([\text{Cl}^-], [\text{SO}_4^{2-}], [\text{NO}_3^-], \dots)$$

où A et B sont des constantes dépendant de la nature de l'ion agressif.

L'ordre d'agressivité décroissante des anions est Cl^- SO_4^{2-} NO_3^- . Pour des solutions concentrées (eau de mer), les concentrations efficaces deviennent considérables, et des risques de corrosion localisée sont à craindre. Les phosphates sont de meilleurs inhibiteurs dans ce cas.

- **Influence de la température**

Une augmentation de température entraîne une diminution de l'efficacité des chromates.

À 80°C, il faut multiplier par 2 ou 3 la concentration efficace par rapport à la valeur à 25°C.

- **Mode d'action des chromates**

L'anion CrO_4^{2-} s'adsorbe par l'intermédiaire des atomes d'oxygène sur le métal si celui-ci est nu. S'il existe une couche d'oxyde superficielle, l'anion est incorporé dans cette couche d'oxyde, où il agit en la stabilisant et en renforçant son pouvoir d'isolant électrique. On a montré que l'épaisseur du film d'oxyde ne varie pas sur le fer en présence de l'inhibiteur. Les chromates étant des inhibiteurs de type préférentiellement anodique, une concentration

insuffisante peut entraîner des risques de corrosion par piqûres. Il semble cependant que, dans la pratique, ce risque se matérialise peu (beaucoup moins qu'avec les nitrites, par exemple). Cela peut s'expliquer par un effet inhibiteur partiel des chromates sur la réaction cathodique également.

Les chromates sont souvent mis en oeuvre par l'intermédiaire d'un *traitement de choc* : l'introduction initiale de l'inhibiteur est faite à une concentration nettement supérieure (>1g/L) à la concentration moyenne efficace (0,2 à 0,5 g/L). Ce traitement initial assure une protection importante et immédiate au métal. Par la suite, une dose d'entretien normale est maintenue. Ce type de traitement est également d'usage courant pour d'autres inhibiteurs.

- **Influence de la nature du métal**

Les chromates sont efficaces vis-à-vis de la plupart des métaux, ferreux ou non ferreux. Les chromates organiques sont fréquemment utilisés comme inhibiteurs de revêtements polymères par exemple : chromates de guanidine, de cyclohexyl et dicyclohexylamine, de propyl et butylamine, etc.

Ils ont une efficacité comparable à celle des chromates inorganiques, mais sont plus onéreux.

- **Toxicité**

Les composés contenant du Cr(VI) sont extrêmement toxiques pour les effluents. Les quantités tolérées par la législation varient suivant les pays, mais sont toujours voisines de 0. L'usage des chromates comme inhibiteurs sera donc réservé à des circuits d'eau totalement hermétiques (exempts de toute fuite), sauf existence de traitements d'eau avant rejet ou recyclage.

- **Action sur la réaction anodique:**

Bien qu'étant de bons oxydants, il a été démontré que les chromates sont incapables de se réduire efficacement à la surface du fer. Il n'y a pas non plus de modification du processus de dissolution du fer. L'inhibition est due à l'adsorption des anions CrO_4^{2-} sur les endroits faibles de la surface (non recouverts d'oxydes). Il y a diminution de l'aire anodique totale et augmentation de l'aire cathodique. La réaction cathodique se trouve accélérée, la densité de courant anodique augmente également, le potentiel du fer se trouve ainsi déplacé vers des valeurs plus électropositives, où l'action oxydante simultanée de l'eau provoque la formation de la couche d'oxyde protectrice de type Fe_2O_3 . Le rôle de l'adsorption de l'inhibiteur est donc ici encore essentiel, et l'efficacité inhibitrice est fonction des forces d'adsorption et de la quantité d'inhibiteur adsorbé. Par exemple, l'ion MnO_4^- , aux propriétés oxydantes comparables à celles de l'ion CrO_4^{2-} , n'a pratiquement pas de propriétés inhibitrices, car il s'adsorbe mal sur la surface du fer. Des calculs de mécanique quantique ont également montré

que l'oxyde de fer superficiel pouvait se trouver renforcé par l'incorporation de chrome sous forme Cr^{3+} , la structure atomique de l'atome de chrome étant favorable à un tel processus (énergie voisine des orbitales $4s$ et $3d$)

I.3.2. Terre rare et oxyde de cérium :

I.3.2.1. Terre rare :

Les terres rares sont un groupe de métaux aux propriétés voisines comprenant le scandium ${}_{21}\text{Sc}$, l'yttrium ${}_{39}\text{Y}$, le lutécium ${}_{72}\text{Lu}$ et les quinze lanthanides. Ces métaux rares sont, contrairement à ce que suggère leur appellation, assez répandus dans l'écorce terrestre, à l'égal des métaux usuels, l'abondance du cérium (60 ppm) est ainsi du même ordre que celle du cuivre, tandis que celle du thulium et du lutécium n'est que de 0,5 ppm. Sous forme élémentaire, les terres rares ont un aspect métallique et sont assez tendres, malléables et ductiles. Ces éléments sont aussi généralement chimiquement assez réactifs, surtout à températures élevées ou lorsqu'ils sont finement divisés.

Leurs propriétés électromagnétiques proviennent de leur configuration électronique avec remplissage de la sous-couche $4f$, à l'origine du phénomène appelé contraction lanthanidique [24].

Leur nom de terres rares vient du fait qu'on les a découverts à la fin du XVIII^e siècle et au début du XIX^e siècle dans des minerais (d'où le nom de « terres », utilisé à l'époque en français, langue des échanges internationaux, pour les oxydes réfractaires au feu) peu courants à cette époque et à l'exploitation commerciale rendue compliquée par le fait que ces minerais étaient éparpillés et les terres difficiles à séparer les unes des autres : terres rares signifiait donc « minerais rares » [25]. Cependant, en raison de leurs propriétés géochimiques, ils sont répartis très inégalement à la surface de la Terre, le plus souvent en deçà des concentrations rendant leur exploitation minière économiquement viable.

Les sels de lanthanide (La, Ce, Pr, Nd, Pm...), font partie des composés les plus prometteurs quant au remplacement du chrome hexavalent [26]. Les premiers travaux furent réalisés par Hinton et coll. [27, 28] . Ils ont évalué les efficacités inhibitrices de plusieurs sels de lanthanide (LaCl_3 , CeCl_3 , YCl_3 , $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3$) en milieu neutre contenant 0,1 M de NaCl. Ils ont montré que tous les composés agissent en tant qu'inhibiteur cathodique, en déplaçant le potentiel de corrosion vers des potentiels plus négatifs alors que le potentiel de piqûre reste inchangé.

Les lanthanides sont fortement réducteurs. Le degré d'oxydation stable est +III. Quelques exceptions existent, certains éléments peuvent stabiliser des degrés d'oxydation inférieurs ou supérieurs. C'est le cas du cérium en particulier qui présente un degré d'oxydation stable +IV.

I.3.2.2 L'oxyde de Cérium :

Le cérium a été identifié en 1803 par Martin Heinrich Klaproth et pratiquement en même temps par Jöns Jacob Berzelius et Wilhelm Hisinger. Son nom fait référence à la planète naine « Cérés » découverte en janvier 1801. En 1825, il a été obtenu par Carl Gustav Mosander pour la première fois à l'état raisonnablement pur.

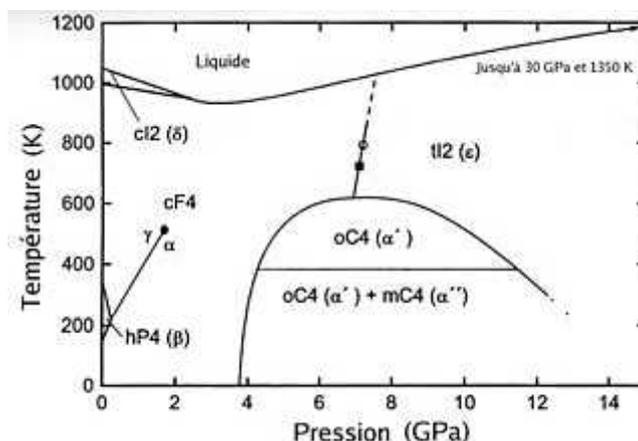


Figure 6 : Les différentes Phases du cérium pur .

Le Cérium est très abondant dans les terres rares et on le trouve dans plusieurs minerais par exemple dans la sable monazite $[Ce(PO_4)]$ le cérium est un métal gris-fer, malléable et ductile. Il ternit au contact de l'air et réagit facilement avec. Il est aussi réactif aux acides. Lorsqu'il est soumis à l'action de la chaleur il s'enflamme. Il est aussi fortement réducteur et possède donc de fortes capacités thermodynamiques qui apparaissent sous forme oxydée.

Ce sont d'ailleurs les oxydes de cérium qui trouvent une importante application industrielle notamment dans le domaine, entre autres, des catalyseurs, des piles à combustibles mais aussi comme agent inhibiteurs dans le revêtement anticorrosion pour divers métaux et alliages métalliques. Ses principales propriétés physiques sont résumées dans le tableau suivant :

Cérium – Ce	
Numéro atomique	58
Masse atomique	140,12 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1,1
Masse volumique	6,76 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de Fusion	799 °C
Température d'ébullition	3426 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,181 nm
Rayon ionique	0,102 nm (+3) ; 0,087 nm (+4)
Isotopes	4
Configuration électronique	[Xe] 4f ² 6s ²
Energie de première ionisation	526,8 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	- 2,48 V (Ce ³⁺ / Ce)

Tableau 1 : Principales propriétés physique du cérium.

- **Structure cristallographique :**

L'oxyde de cérium possède, dans des conditions de température et de pression normale, une structure cristalline de symétrie cubique à face centrée (CFC) appartenant au groupe Fm3m et se cristallise dans la structure fluorite cubique. La structure fluorite consiste en une matrice à face centrée de cations avec des interstices remplis d'ions d'oxygène. Il existe quatre cations et huit oxygènes par unité de cellule primitive. La structure fluorite est très stable avec une possibilité de départ ou de déplacement d'oxygène. A cet effet, il est très facile d'observer un remplacement de 20% des cations dans le système par des accepteurs triples-chargés et qui peuvent être compensés par la formation de lacunes d'oxygène double-chargés. De plus, il a été rapporté que CeO₂ maintient la structure fluorite même avec 10% d'insuffisance dans la teneur en oxygène [27.28].

- **Diagramme E-pH du système Ce-H₂O :**

Dans la pratique la formation d'un film de conversion à base de Ce nécessite un contrôle parfait de certains paramètres et en particulier la modification du pH local (interfacial). L'examen du diagramme de Pourbaix relatif au système Ce-H₂O établi [48], permet une bonne évaluation et compréhension des régions de stabilité des différentes espèces mises en jeu. Plusieurs travaux ont montré que la quantité d'oxygène dissout dans la solution peut

significativement affecter la précipitation de l'oxy-hydroxyde de Ce et l'oxydation des Ce^{3+} en Ce^{4+} .

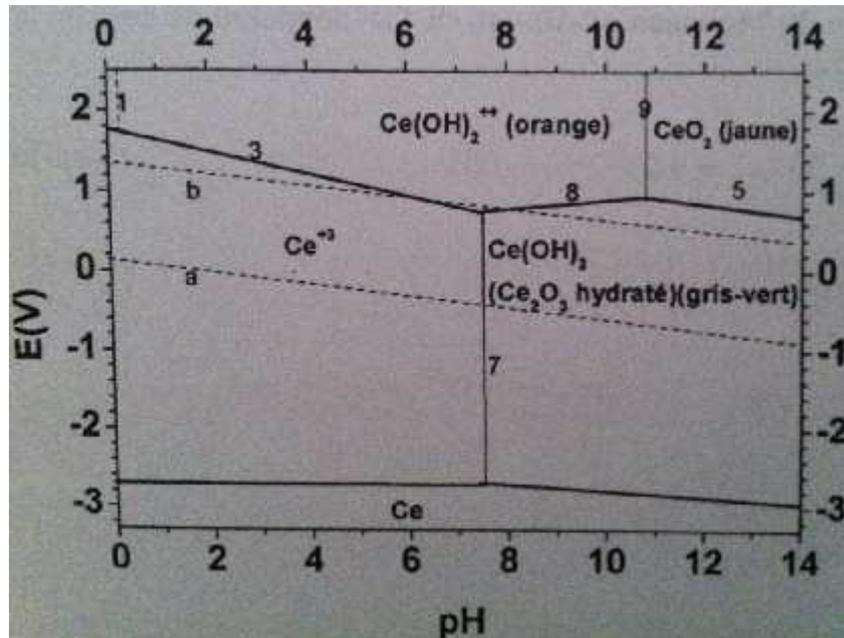


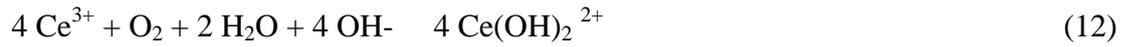
Figure 7 : Diagramme de Pourbaix simplifié relative au cérium [68].

Les travaux de D. Arnott, B. Hinton [28, 27], apportent des éclaircissements sur le mécanisme d'inhibition. Ces auteurs ont étudié l'influence de 4 mM de $CeCl_3$ en solution neutre contenant 12 mM de $NaCl$ sur le comportement de l'alliage 2024 T4 polarisé cathodiquement. Les cathodes locales du matériau comme les particules intermétalliques plus nobles que la matrice sont le siège des réactions de réduction de l'eau (14) et de l'oxygène (15).



Ces réactions ont pour effet d'augmenter l'alcalinité locale de la solution qui facilite la dissolution de l'alumine et la précipitation de l'hydroxyde de cérium $Ce(OH)_3$ à la surface de la cathode. L'hydroxyde précipite particulièrement à la surface des particules intermétalliques. C'est l'alcalinité (16) ou la présence d'oxygène (17) qui permet l'oxydation du Ce^{3+} en Ce^{4+} . L'étape suivante est la précipitation du composé insoluble CeO_2 et protecteur qui limite le transport de l'oxygène vers le métal et diminue la réaction de réduction de l'oxygène (18).





La vitesse de formation du film est également limitée puisque elle nécessite la réduction de l'oxygène. Ainsi, la réaction globale de corrosion (dissolution de la matrice) est diminuée. Les résultats obtenus par Davenport et coll. [29, 30] confirment ce mécanisme. La polarisation cathodique sur du cuivre en présence de 0,1 M de CeCl_3 engendre la formation d'un film qui présente les deux degrés d'oxydation Ce^{3+} et Ce^{4+} . Ces auteurs ont également mis en évidence l'oxydation de la quasi-totalité du Ce^{3+} en Ce^{4+} après plusieurs heures d'immersion donnant lieu à la formation de l'oxyde CeO_2 . Enfin, l'ajout de petites quantités de peroxyde d'hydrogène ($< 0,5$ mM) dans la solution accélère la formation de l'oxyde CeO_2 en favorisant l'oxydation du Ce^{3+} en Ce^{4+} et permet d'obtenir rapidement le film protecteur [31, 32]. Kolics et coll. [33] ont montré qu'un faible pH n'est pas propice à la formation du composé CeO_2 sur l'alliage 2024. La dissolution préférentielle de l'aluminium et du magnésium des particules de type Al_2CuMg donne lieu à un enrichissement en cuivre qui conduit à des réactions cathodiques locales et la formation d'ions OH^- plus importantes. Selon les auteurs, la précipitation commune des produits $\text{Ce}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ et $\text{Ce}(\text{OH})_x\text{Cl}_{3-x}$ de fine épaisseur ne suffit pas à protéger efficacement le matériau dans les solutions acides. Certaines études se sont centrées sur le développement de traitements de surface utilisant les sels de cérium dans le but de remplacer ceux utilisant les composés à base de Cr^{6+} . Ainsi, Mansfeld et coll. [34] ont pu obtenir en trois étapes un revêtement à base de MoO_4^{2-} et Ce^{3+} sur l'alliage d'aluminium 6061 apportant une protection contre la corrosion importante dans un milieu contenant 0,5 M de NaCl . Dabalà et coll. [35] ou encore Decroly et Petit jean [36] ont développé des procédés similaires à celui proposé par Mansfeld et coll. [37] mais utilisant du peroxyde d'hydrogène. Cependant, le degré de protection apporté par ces revêtements est encore faible et nécessiterait d'être optimisé.

Chapitre II.

II .Matériaux, méthodes et condition expérimentales :

II. 1. Protocole expérimental:

II.1.1. Composition chimique des échantillons :

Dans le but d'étudier l'efficacité des inhibiteurs à base d'oxyde de cérium et en comparaison avec un autre à base de chrome, un substrat d'acier commun a été choisi. Les plaques d'acier utilisées sont fabriquées à partir d'un acier à faible teneur en carbone, laminé à froid, conforme aux normes SAE 1010, ASTM A- 366 et QQS-698. Le tableau 2 indique la composition des panneaux de dimension initial 305 mm * 102mm * 0.5mm.

Tableau2 : composition chimique en % massique du substrat

Carbone (%)	Manganèse (%)	Phosphore (%)	Soufre (%)
0.08-0.13	0.30-0.60	0.04	0.05

II.1.2 Préparation des échantillons :

A partir des plaques d'acier on découpe des disques de surface de base $S= 1.4 \text{ cm}^2$ ou un contact électrique est assuré par soudure d'un fil conducteur sur l'une des surface de base, puis les échantillons sont enrobés d'une résine de type époxy permettant l'isolation complète de cette surface et la surface latérale du milieu étudié.

Le polissage de ces surfaces vient après à l'aide du papier abrasif de carbure de silicium (d'un grade allant de 350 à 1200). Un bain dans la cuve à ultrasons permet d'éliminer toute trace liées au imputées due au polissage, notamment les grains de SiC. Les échantillons sont ensuite rincés soigneusement à l'eau déminéralisée puis séchés à l'air comprimé pur.

II.1.3. Milieux et électrolytes utilisées :

La caractérisation électrochimique a été effectuée dans trois électrolytes différentes :

- 1- Une solution aqueuse de NaCl correspondant à une concentration de 0,1M.
- 2- Une solution aqueuse de sulfate de sodium à 0.1M.
- 3- Une eau industrielle récupérée fraîchement de l'entreprise FERTIAL dont la composition est représenté dans le tableau décrit ci-dessus.

Tableau 3 : Composition de l'eau industrielle.

	pH	TH °F	TA °F	TAC °F	CL_ (mg/l)	SiO ₂ (mg/l)	P ₂ O ₅ (mg/l)	NaOH (mg/l)	Mg ⁺² (mg/l)	Na ⁺ (mg/l)	SO ₄ ⁻² (mg/l)
02/01/2012	10,2	0	3,2	6,4	0,90	8,10	22,01	1,15	1,18	1,42	0,30
03/01/2012	10,4	0	2,6	6	0,80	7,15	22,91	1,24	1,20	1,44	0,31
04/01/2012	10,3	0	2,7	5,7	0,70	8,10	27,27	1,92	1,19	1,42	0,30
08/01/2012	10,2	0	2,25	5,2	0,90	8,00	26,72	1,65	1,22	1,43	0,29
09/01/2012	10,3	0	2,7	5,5	0,80	6,50	23,92	1,10	1,17	1,42	0,30

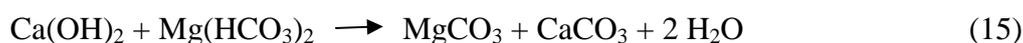
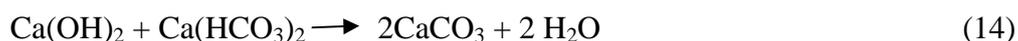
Au niveau de la centrale utilité II (unité de dessalement de l'eau de mer), elle subit une chaîne de traitement pour qu'elle puisse être utilisée comme une eau d'alimentation des chaudières. Les étapes de traitement d'une eau de mer sont illustrées ci-dessous :

- Filtration et chloration d'eau de mer ;
- Dessalement d'eau de mer (vaporisation);
- Déminéralisation de l'eau dessalée (filtre à charbon actif et d'un échangeur d'ion à lit mixte). Cette étape compare :

Décarbonatation à la chaux :

La décarbonatation à la chaux est le procédé de précipitation le plus largement utilisé, son but est d'éliminer la dureté bicarbonatée liée au calcium et au magnésium, c'est-à-dire la présence dans l'eau d'hydrogénocarbonates et carbonates de Ca⁺² et de Mg⁺², en ajoutant de la chaux hydratée à l'eau qui précipite CaCO₃, Mg(OH)₂.

Les réactions chimiques de base sont les suivantes :



Adoucissement :

Par échange d'ion, on utilisant deux types d'échangeurs d'ions l'un est cationique capable d'échanger Ca⁺², Mg⁺², K⁺, l'autre est anionique capable d'échanger Cl⁻, SO₄⁻², NO₃⁻.

Pour augmenter le pH une double injections de morpholine ensuite le bisulfite de sodium est effectuée pour réduire la teneur en O_2

Cette eau industrielle est refroidie pour être utilisé comme source froide pour les circuits de refroidissement des chaudières.

II.2. Technique électrochimique

La chaîne de mesure utilisée lors des essais électrochimiques est schématisée sur la figure 8. Celle-ci comprend un Potentiostat/Galvanostat PGZ Model 301 à trois entrées permettant le contrôle de la polarisation et le balayage automatiques du potentiel, piloté par un ordinateur, les résultats expérimentaux sont enregistré à l'aide d'un logiciel type voltmaster 4.

La caractérisation électrochimique de l'acier A366 a été effectuée dans une cellule électrochimique à trois électrodes.

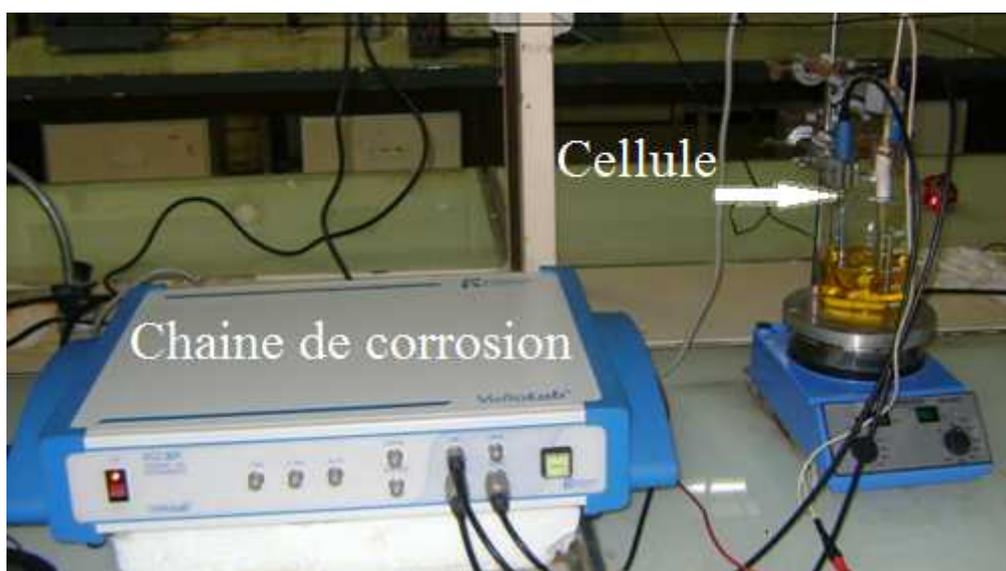


Figure 8 : Image de la cellule électrochimique et de la chaîne de corrosion lors des essais électrochimiques.

La cellule est composée d'une électrode de référence à calomel saturé en KCl à une température ambiante, elle est située à proximité de l'électrode de travail dans le but de minimiser la résistance de la solution, une électrode auxiliaire en platine qui est placée en face de l'électrode de travail afin d'assurer une répartition aussi homogène que possible des lignes de courant et finalement, l'électrode de travail d'une surface de 1.4cm^2 est ouverte à l'électrolyte.

II.3. Méthodes électrochimiques :

II.3.1. Potentiel à circuit ouvert :

Lorsqu'un métal est en contact avec une solution, son potentiel varie en fonction du temps avant d'atteindre un état stationnaire. On l'appelle aussi potentiel de dissolution ou potentiel de corrosion. Il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus en cours à l'interface métal / électrolyte en matière de corrosion ou passivation [30].

II.3.2. Tracé des courbes à courant stationnaires intensité-potentiel

Il permet de confirmer les indications données par l'évolution du potentiel de corrosion et de les préciser en distinguant l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode. Il peut également, en utilisant la partie linéaire des transformées semi-logarithmiques, d'accéder à la valeur de la densité de courant de corrosion (loi de Tafel). Il faut toutefois se rappeler que les conditions d'adsorption de l'inhibiteur à la surface peuvent être modifiées par une polarisation croissante de l'électrode ainsi le taux de recouvrement peut varier avec le potentiel appliqué et l'inhibiteur peut se désorber à un certain potentiel

II.3.3. Mesure de la résistance de polarisation :

Le tracé de la courbe $I=f(E)$ se fait au voisinage du potentiel de corrosion, cette méthode est rapide et particulièrement adaptée à l'étude de l'efficacité inhibitrice de molécules dont l'effet n'est pas connu. Sa validité doit être vérifiée avec soin dans le cas particulier de chaque système étudié. Elle peut également permettre un suivi dans le temps du comportement de l'inhibiteur. Cependant, cette technique ne permet pas de différencier les phénomènes réactionnels mis en jeu lors de l'inhibition de la corrosion.

II.3.4 Méthode à balayage en potentiels : la voltamétrie

Les mesures de la voltamétrie cyclique reviennent à effectuer des balayages linéaires en potentiels autour d'une position donnée et d'observer les éventuelles apparitions et/ou disparition des phénomènes électrochimiques (oxydation et/ou réduction). Certains paramètres, tels la vitesse de balayage, permettent de rendre compte de la réversibilité de certaines réactions. Dans l'étude

des inhibiteurs, cette technique a été mise en œuvre notamment pour caractériser l'adsorption des molécules inhibitrices au matériau et ce dès les premières minutes d'immersion.

II.3.5. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) :

II.3.5.1. Principe :

La spectroscopie d'impédance électrochimique repose sur la mesure d'une fonction de transfert dans une large gamme de fréquences suite à la perturbation du système étudié [38,39]. La non linéarité de la plupart des systèmes électrochimiques nécessite une analyse locale autour d'un point de polarisation et l'utilisation d'un signal de perturbation de faible amplitude comme le montre la figure 9 afin de s'assurer de travailler dans un domaine linéaire [31,32,33]

Le mode de perturbation (potentiostatique ou galvanostatique) dépend du système électrochimique, en particulier de la forme de la courbe $I = f(E)$ au voisinage du point de polarisation. Le mode galvanostatique sera préféré lorsque les courants au voisinage du potentiel de polarisation sont importants et peuvent entraîner une dégradation de l'électrode de travail. En mode potentiostatique, un signal perturbateur de type sinusoïdal E donnera une réponse en courant I de forme sinusoïdale mais qui sera déphasée d'un angle φ par rapport au potentiel [31,33] :

$$E = |E| \sin(\omega t) \quad (6)$$

$$I = |I| \sin(\omega t - \varphi) \quad (7)$$

L'impédance $Z(\omega)$ est définie comme étant le rapport entre le signal de perturbation et la réponse associée [22]:

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|E| e^{j\omega t}}{|I| e^{j\omega t - \varphi}} = |Z| e^{j\varphi} \quad (8)$$

L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe caractérisé par son module $|Z|$ et sa phase φ où :

$$Z(\omega) = Z_{re}(\omega) + j Z_{im}(\omega) \quad ; \quad |Z| = (Z_{re}^2 + Z_{im}^2)^{1/2} \quad (9)$$

$$\varphi = \cotg(Z_{im}/Z_{re})$$

Dans l'ensemble de l'étude, les mesures d'impédance ont été effectuées en mode potentiostatique autour du point de polarisation E_{corr} , avec une perturbation sinusoïdale. égale à 5 mV, sachant que les fréquences balayées lors des mesures d'impédance sont comprises entre 100 kHz et 10 mHz.

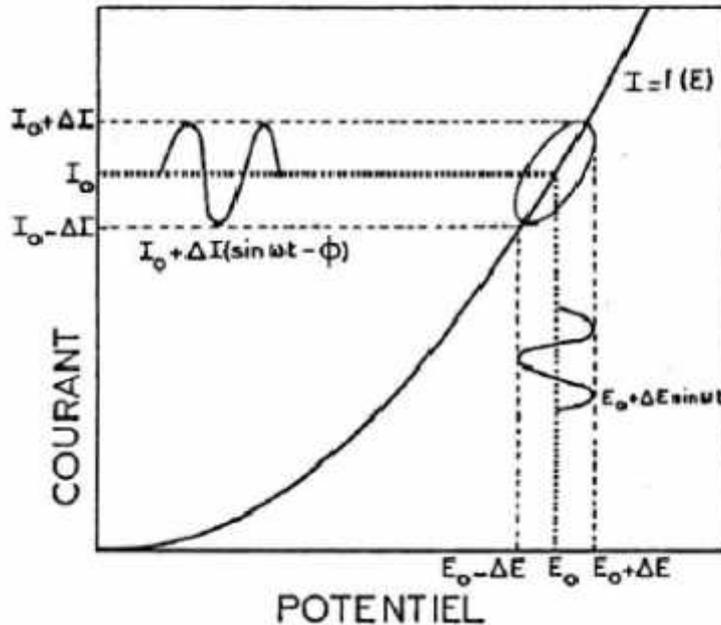


Figure 9 : Système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale [31]

II.3.5.2. Représentations graphiques

Il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique.

- La représentation de Nyquist consiste à porter sur un repère orthonormé la partie imaginaire de l'impédance $-Z_{im}(\omega)$ en fonction de la partie réelle $Z_{re}(\omega)$ pour les différentes fréquences.
- La représentation de Bode comprend deux graphiques où sont portés le module $|Z|$ et la phase de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence.

Ces deux modes de représentation de l'impédance donnent des visualisations des résultats différentes mais restent complémentaires. La représentation de Bode sera préférée lorsque des informations observées à haute fréquence sont masquées par la représentation de Nyquist. A l'inverse, l'identification de certains phénomènes caractéristiques se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte sera facilitée par la représentation de Nyquist.

II.3.5.3. Circuits équivalents :

L'impédance d'un système électrochimique, peut être assimilée par analogie à une impédance électrique. Chaque phénomène physico-chimique se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte peut être modélisé par un composant électrique passif (résistance, condensateur, bobine) placé en série ou en parallèle avec d'autres composants, constituant un circuit électrique équivalent. Ces circuits permettent d'ajuster les spectres d'impédance expérimentaux et d'extraire les paramètres (résistance R, capacité C, inductance L) associés aux phénomènes physico-chimiques. L'analyse de ces paramètres électriques est particulièrement utile dans la compréhension du système étudié et de son évolution avec le temps. L'ajustement des données expérimentales a été effectué grâce au logiciel Zview et EC lab, ce logiciel permet de déterminer les paramètres des différents éléments constituant le circuit utilisé qui ajustent au mieux la courbe expérimentale. Des composants spécifiques aux processus électrochimiques ont été développés dans le but de faciliter l'ajustement des spectres. Par exemple, l'impédance de Warburg (W) décrit les phénomènes de diffusion. L'élément de phase constant (CPE) a été introduit pour prendre en compte la non-idéalité des capacités [23, 24]. Il faut préciser que plusieurs représentations existent dans la littérature pour décrire l'impédance d'un CPE. Dans cette étude, les CPE utilisés sont définis par l'équation (10) :

$$Z_{CPE} \omega = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad (10)$$

Où Q est une capacité ayant pour unité $\text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$

: ($0 < \alpha < 1$) traduit la non idéalité par rapport à une capacité pure ($\alpha = 1$).

II.3.5.4. Correspondance entre un élément simple d'un circuit équivalent et les phénomènes électrochimiques :

Le circuit de la figure 10 comprend les éléments qui permettent de déterminer la tenue à la corrosion d'un acier en contact avec l'électrolyte. Il est composé d'une résistance correspondant à celle de l'électrolyte R_e , de la capacité de la double couche C_d et de la résistance de transfert de charge R_t .

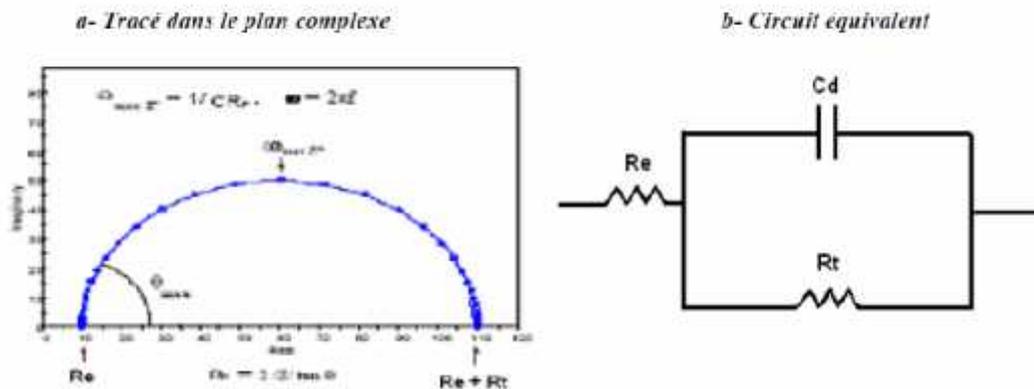


Figure 10 : Circuit équivalent (b) et tracé dans le plan complexe (a) d'impédance d'une interface électrochimique [34].

L'impédance électrochimique traduit la contribution électrochimique du système à la réponse électrique observée [35]. Elle comprend toujours une résistance au transfert d'ions et d'électrons impliquée dans la dissolution, appelée résistance de transfert de charge R_t , en série avec des résistances de concentration.

$$Z(W) = Z' - jZ'' \quad (11)$$

- **Adsorption à l'électrode**

Les réactifs, les produits de réaction et les inhibiteurs de corrosion peuvent s'adsorber sur l'électrode. D'un point de vue électrique, les possibilités de recouvrement sont décrites par des capacités. Les phénomènes d'adsorption sont à l'origine de l'existence d'un deuxième demi cercle aux basses fréquences (figure 11).

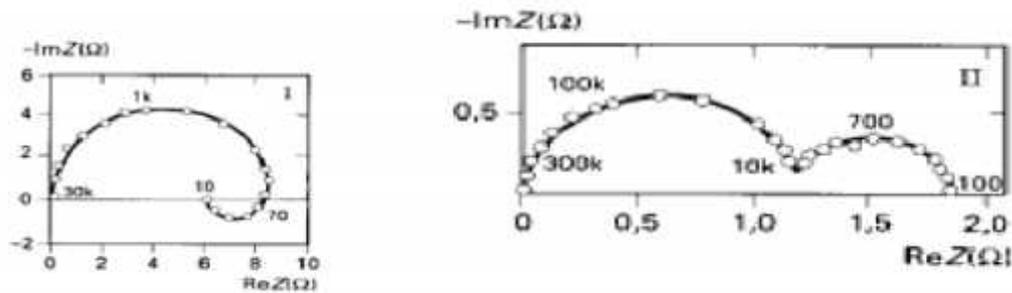


Figure 11 : Diagramme d'impédance dans le cas des réactions hétérogènes avec adsorption [36].

- **Diffusion**

La diffusion des espèces dans une solution d'électrolyte est un phénomène lent, donc mesurable à basse fréquence. Pour une perturbation sinusoïdale du potentiel, le phénomène de diffusion se traduit par l'intervention d'une résistance au transfert de masse et dont l'expression en fonction de la fréquence angulaire est :

$$Z_w = (1 - j)\sigma 2\pi f^{-\frac{1}{2}} \quad (12)$$

où σ désigne le coefficient de Warburg. A noter que l'impédance de Warburg demeure l'impédance de diffusion minimale. Dans le plan complexe, elle est représentée par une droite à 45° des axes (figure 12) [40].

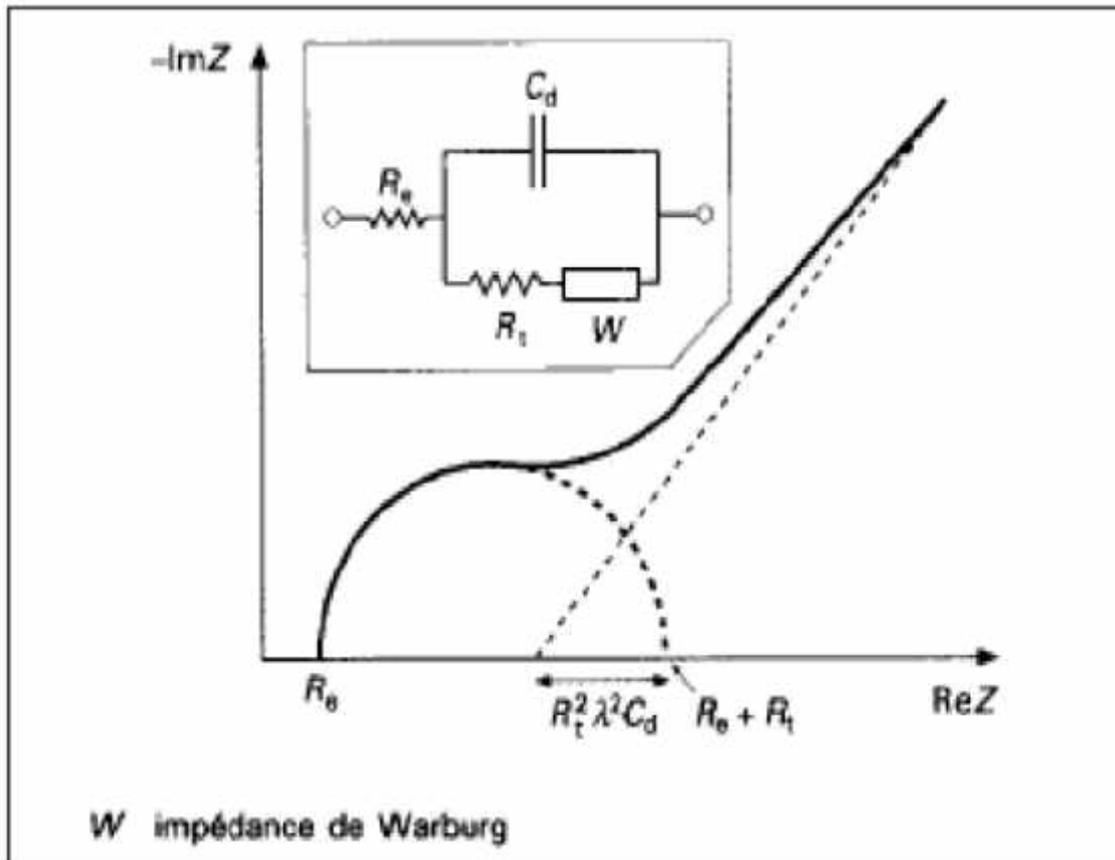


Figure 12 : Impédance du circuit équivalent de Randles: cas d'une couche de diffusion d'épaisseur infinie [36].

Dans le cas des films avec une adhérence inhomogène, l'électrolyte entre assez rapidement en contact avec le métal, et une nouvelle interface apparaît. Il se forme une double couche dont le comportement électrique est équivalent à un circuit R_c parallèle placé en série avec la résistance d'électrolyte, R_e [37,38]. La figure 13 représente le circuit équivalent et le modèle physique d'un revêtement poreux, après la formation d'une interface métal/film. On notera C_{ac} la capacité de la double couche formée, et R_p la résistance de polarisation ayant lieu au niveau de cette interface.

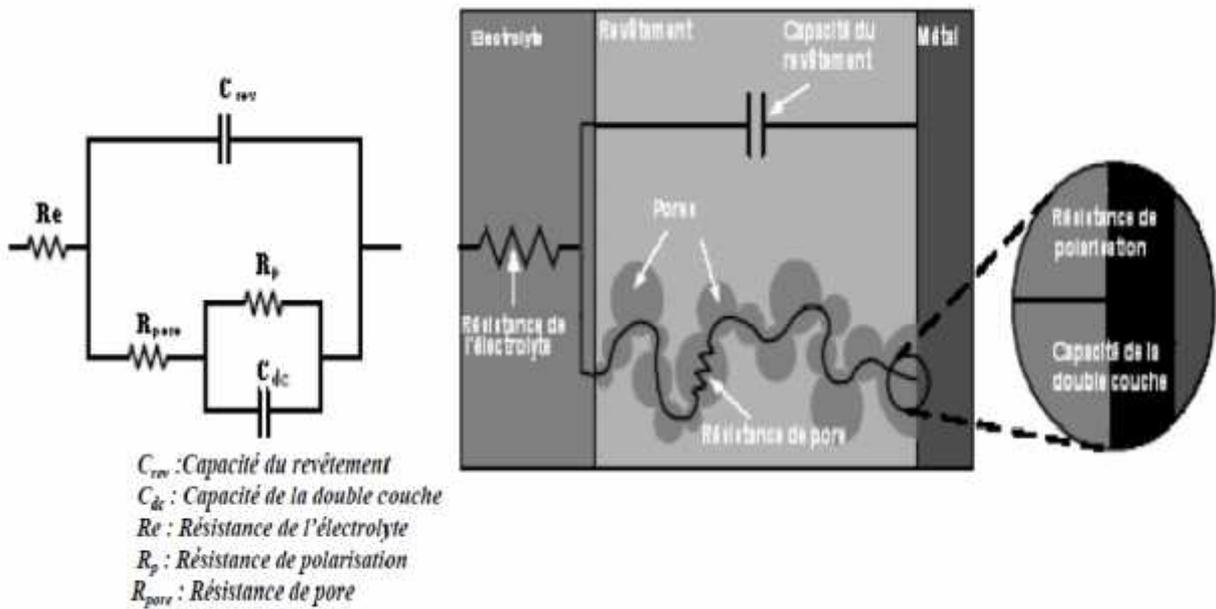


Figure 13 : Modèle électrique équivalent d'un revêtement poreux avec formation d'une double couche en surface du métal [39].

Lorsque les ions atteignent la surface du métal par diffusion et si l'on suppose que les phénomènes de corrosion résultent de la réaction de l'électrolyte avec le métal, alors il est indispensable de tenir compte du transport des espèces réactives dans ce même électrolyte. Si cette diffusion est une des étapes lentes (limitantes), elle contribue dans l'expression de la vitesse de corrosion du métal sous revêtement [40,41]. La figure 14, présente le schéma électrique équivalent d'une électrode, lorsque celle-ci est le siège simultané d'une réaction de transfert de charge et d'un transport de matière par diffusion.

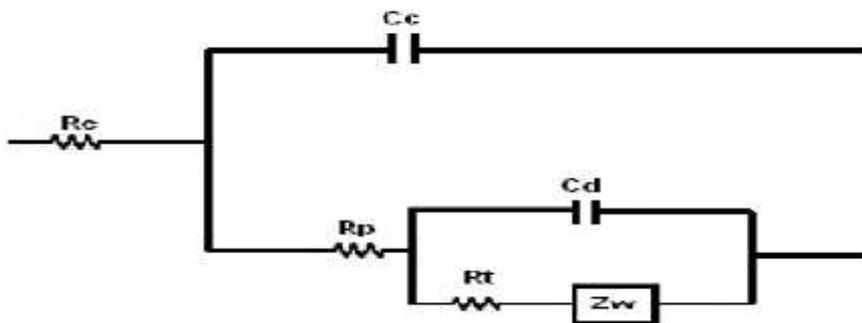


Figure 14 : Schéma électrique équivalent du système électrochimique lors d'un processus de transport de charge et de matière [41].

Chapitre III.

III. Résultats et discussions :

III. Caractérisation générale des propriétés du film inhibiteur à base de chrome :

III.1. Introduction :

Ce chapitre a tout d'abord pour objectifs de déterminer la nature de l'inhibiteur (anodique, cathodique), en même temps les mécanismes de formation et de croissance du film sont à leurs tour étudiés.

III.2. Suivi du potentiel à circuit ouvert (OCP) en fonction du temps :

L'évolution des OCP de l'acier A366 a été suivie dans trois milieux différents à savoir NaCl 0.1M, Na₂SO₄ 0.1 M et l'eau industrielle en présence du Cr(VI). Les courbes obtenues sont représentées sur les figures 15, 16 et 17 respectivement.

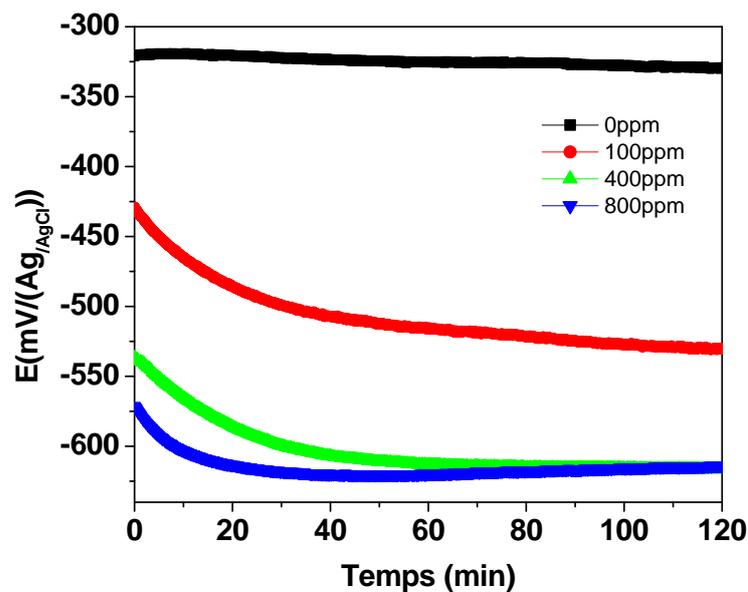


Figure 15 : Évolution des OCP en fonction du temps d'immersion de l'acier dans NaCl 0.1 M avec et sans ajout de Cr(VI).

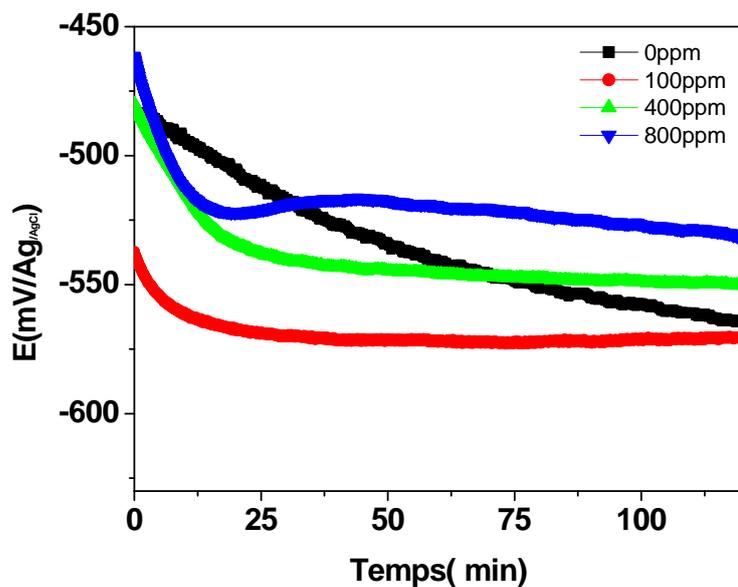


Figure 16 : Évolution des OCP en fonction du temps d'immersion de l'acier dans Na_2SO_4 0.1 M avec et sans ajout du Cr(VI).

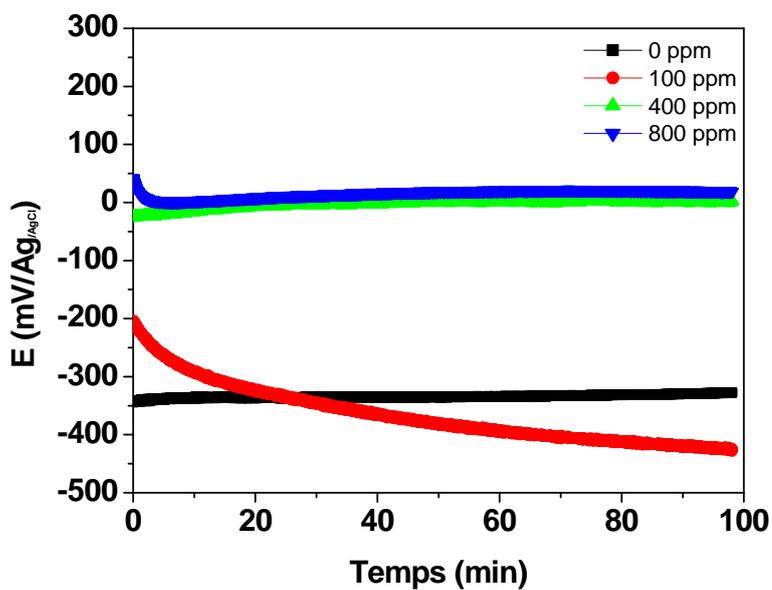


Figure 17 : Évolution des OCP en fonction du temps d'immersion de l'acier dans l'eau industrielle avec et sans ajout du Cr(VI).

Chapitre III

L'évolution des OCP présente les variations que caractérisent la corrosion de l'échantillon avec formation de produits de corrosion (oxydes de fer). Les figures obtenues montrent que l'évolution du potentiel se fait toujours vers des valeurs négatives caractérisant un phénomène de dissolution spontanée. Ensuite, il tend à se stabiliser après un certain temps d'immersion. Pour les essais réalisés sans inhibiteur, la formation de produits de corrosion provoque une stabilisation du potentiel à une valeur de -560 mV/Ag/AgCl atteinte après 120 minutes d'immersion dans Na_2SO_4 , alors que la stabilisation du potentiel de l'électrode dans NaCl est presque instantanée à 320 mV/Ag/AgCl . De plus, en présence d'inhibiteur, l'OCP de l'électrode dans NaCl semble être lié à la quantité ajoutée en inhibiteur. En effet, ce dernier a été enregistré à 40, 60 et 80 min pour une concentration de 800, 400 et 100 ppm respectivement. Cette dépendance est peut-être expliquée par la passivation de la couche de conversion formée due à l'augmentation de son épaisseur. Ceci concorde bien avec les résultats d'autres auteurs [42].

Notons que le déplacement du potentiel vers des valeurs cathodiques est principalement dû à la réduction de l'eau, de l'oxygène dissout et celle du Cr(VI) en Cr(III) qui se dépose à la surface métallique formant ainsi un film de passivation d'où la stabilisation du potentiel.



En parallèle, lorsque les essais sont conduits en présence d'inhibiteur dans le milieu sulfaté, on observe qu'en présence de faible quantité en Cr(VI) , voir 100ppm, le potentiel se déplace vers des valeurs électro-négatives, ce qui traduit la formation d'un film protecteur. Alors qu'avec une concentration plus importante tel que 400 et 800ppm le potentiel tend vers des valeurs analogue à celle de l'acier immergé dans la solution sans inhibiteur, ce qui nous laisse penser que le film se dégrade et tend à se détruire. De plus, en présence de 800ppm Cr(VI) la fluctuation du potentiel caractérisée par une décroissance, suivi d'une faible augmentation et ensuite d'une nouvelle diminution est peut-être liée à une compétition entre les réactions de réduction se déroulant à l'interface [42], en particulier, celle du Cr(VI) en Cr(III) ou du $\text{Cr}^{(o)}$, ou même de l'oxygène.

Pour le cas de l'acier immergé dans l'eau industrielle sans inhibiteur, on observe que dès le début de l'immersion, une parfaite stabilité du potentiel indiquant certainement le caractère agressif du milieu, comme il a été indiqué dans la composition de l'eau industrielle. Cependant en présence

de 100ppm d'inhibiteur, le déplacement du potentiel vers des valeurs plus positifs (plus noble) au début, suivie d'un déplacement vers des valeurs plus cathodique que celles observées sans inhibiteur est dû à une passivation instantanée mais incomplète de la surface ce qui induit une diminution du potentiel caractérisant une attaque de la surface. En revanche, pour des teneurs plus élevées, il semble que la passivation totale de la surface est instantanée.

III.3. Courbes de polarisations dans les trois milieux :

Les tracés des courbes de polarisation fait à partir des techniques les plus couramment utilisées en électrochimie pour déterminer la résistance de polarisation et la vitesse de corrosion. Les tracés de Tafel nous permettent d'accéder directement aux valeurs des densités de courant, comme on peut les déduire à partir de l'équation de Stern et Geary [43] :

$$I_{corr} = \frac{1}{2.3 R_p} \frac{(\beta_a \beta_c)}{\beta_a + \beta_c} \quad (13)$$

Dans notre cas, le balayage a été effectué à une vitesse de 60mV/min entre ± 250 mV/Ag/AgCl. Notons que pour tous les essais une période d'attente de 10min après immersion correspond au temps de formation et stabilité de la double couche électrique a été respectée, toute en maintenant une agitation continue et modérée du milieu durant toute la période d'essai.

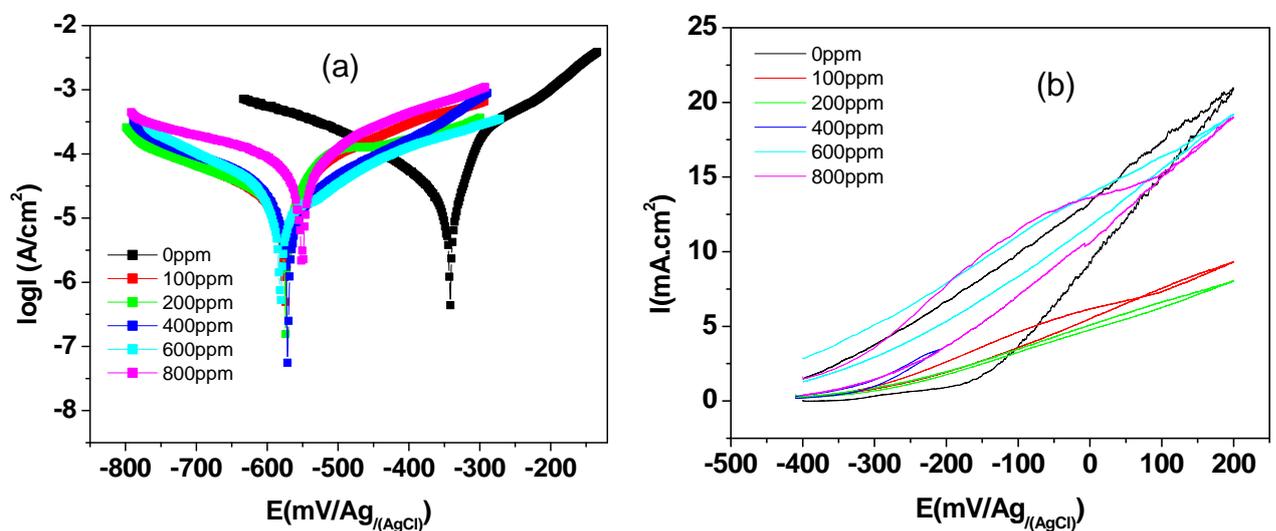


Figure 18 : Courbes de polarisation a) tracé potentiodynamique et b) voltamétrie cyclique de l'acier dans NaCl 0.1M sans et avec ajout Cr(VI).

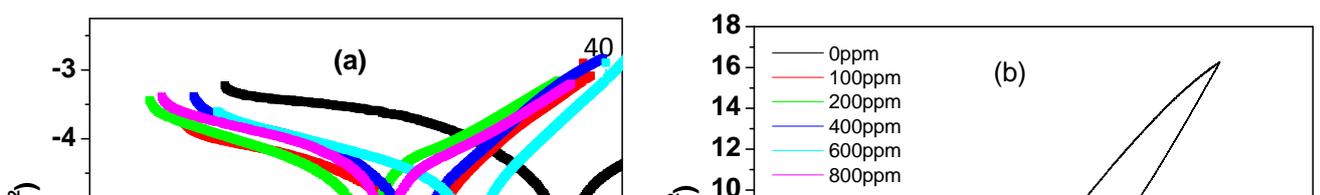


Figure 19 : Courbe de polarisation a) tracé potentiodynamique et b) voltamétrie cyclique de l'acier avec et sans Cr(VI) dans Na₂SO₄ 0.1M

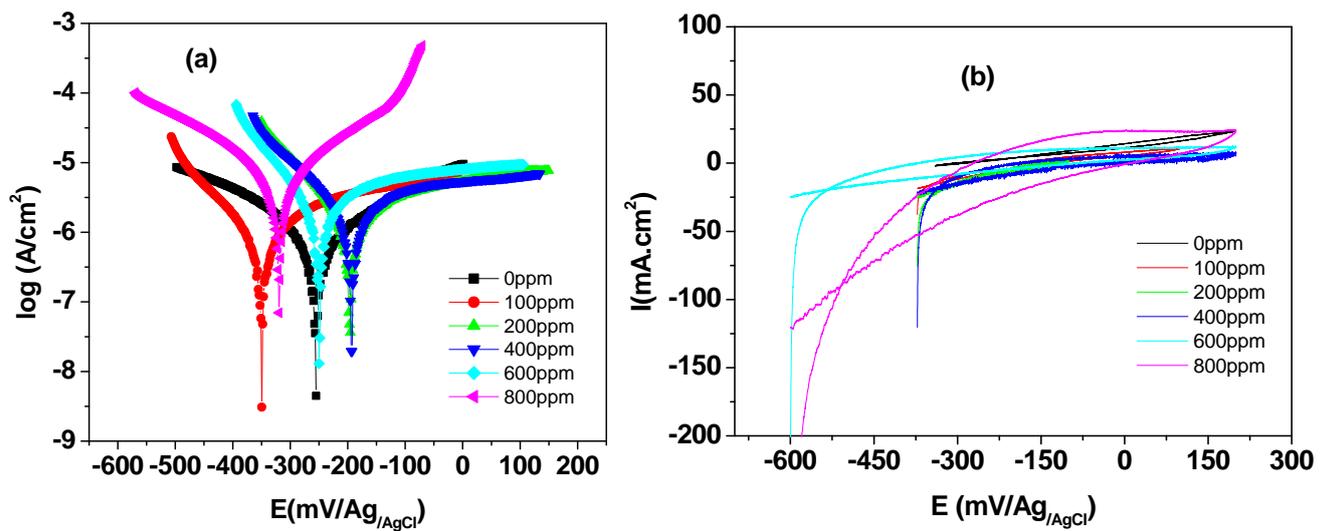


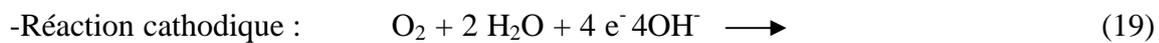
Figure 20 : Courbe de polarisation a) tracé potentiodynamique et b) voltamétrie cyclique de l'acier avec et sans Cr(VI) dans l'eau industrielle.

L'examen des courbes de polarisation obtenue pour l'acier dans NaCl montre que les potentiels de corrosion de l'électrode en présence d'inhibiteur, tendent vers des valeurs plus

Chapitre III

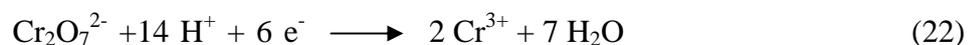
cathodiques comparées au potentiel de l'électrode immergé dans la solution sans inhibiteur. Ceci concorde bien avec les résultats relatifs aux potentiels à circuit ouverts.

En milieu neutre, les chromates et les inhibiteurs à base de chrome sont considérés comme étant des inhibiteurs anodique ou parfois mixte. En effet, la nature de l'électrode et du milieu déterminent leurs mécanismes de protection. On admet actuellement que le mode d'action des chromates repose sur une réaction de réduction de ceux-ci, l'oxygène libéré se combine aux ions fer émis avec la formation d'un film d'oxyde de fer de type Fe_2O_3 avec aussi la formation d'un spinelle $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{Cr}_2\text{O}_3$ [44]. En générale, les réactions anodique et cathodique d'un alliage de fer (acier au carbone) dans une solution neutre aérée sont caractérisées par l'oxydation du fer et par la réduction de l'oxygène dissous dans le milieu selon :



Ainsi, l'oxygène dissous diffuse vers la surface où il génère des ions hydroxyde qui sont utilisés pour former l'hydroxyde de fer, qui sous l'effet de l'oxydation se transforme en oxyde de fer.

En présence d'inhibiteur ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), le mécanisme de passivation s'explique par une adsorption préalable des molécules et un processus d'oxydoréduction dans lequel la réduction de l'anion passivant se fait au niveau des défauts localisés sur la surface de la couche d'oxyde et hydroxyde selon la réaction :

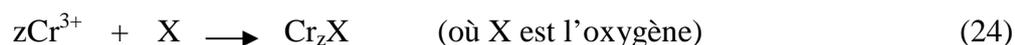


Ou comme il a été montré par Gabrielli [47] :



Et

Chapitre III



Pour estimer l'effet de l'inhibiteur sur les réactions parallèles anodiques et cathodiques, des mesures de polarisation ont été menés.

La figure 18 montre les courbes de polarisation linéaire (Tafel) et cyclique dans NaCl 0.1M avec et sans inhibiteur.

Pour la solution avec inhibiteur de corrosion, les branches cathodiques des courbes de polarisation montre un plateau de diffusion du courant cathodique à $E < -700\text{mV}/\text{Ag}/\text{AgCl}$. L'ajout de l'inhibiteur dans la solution ne semble pas conduire à une diminution du courant cathodique ce qui signifie que le processus cathodique est représenté par le processus de diffusion de l'oxygène. On peut également observer un changement notable de l'allure, il apparait un domaine assez grand de passivation anodique. Le tableau 4 présente les paramètres électrochimiques déterminés à partir des courbes de polarisation.

Tableau 4 : Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier dans NaCl 0.1 M

Concentration Cr(VI) (ppm)	E corr (mV)	I corr (mA/cm ²)	a (mV)	c (mV)	Ei (%)	C(V)
0ppm	-344.5	0.043	58.6	170.9	-	4.2
100ppm	-578.2	0.027	84.9	121.4	37.2	261.1
200ppm	-577.8	0.028	96.5	124.6	34.8	213.9
400ppm	-574.0	0.014	81.3	130.0	67.4	10.1
600ppm	-584.4	0.012	97.8	160.3	72.1	3.1
800ppm	-570.7	0.14	89.1	184.2	-	0.2

Le pouvoir protecteur (efficacité inhibitrice) a été calculé à partir de la relation (4). Les densités de courant ont été déterminées par interaction des tangentes des courbes anodique et cathodique au niveau du potentiel de corrosion.

Chapitre III

L'examen des résultats nous montrent que le pouvoir protecteur atteint 37% pour une concentration de 100 ppm et plus de 70% pour 600 ppm.

En revanche, pour des concentrations plus élevées, un phénomène inverse est observé. En milieu salin, la compétition entre l'adsorption de l'espèce agressive (Cl^-) et les espèces passivantes ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) est un facteur qui n'est pas négligeable sur l'efficacité de l'inhibiteur [44]. En effet le rapport $[\text{Cl}^-]/[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ est à minimiser pour obtenir une forte efficacité [45].

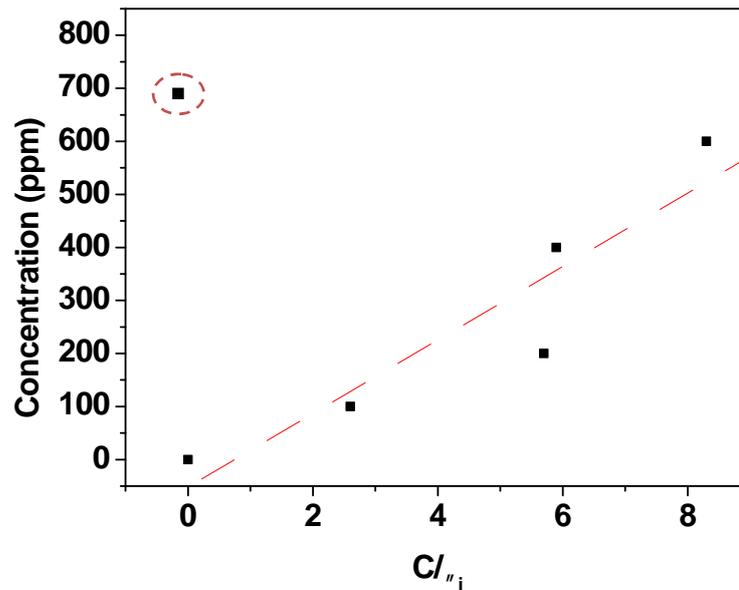


Figure 21 : Modélisation de l'isotherme représenté selon le model de Langmuir pour l'acier dans NaCl 0.1M en présence deCr(VI).

La représentation de la concentration en inhibiteur en fonction du rapport de la concentration et le taux de recouvrement, nous montre que le taux de recouvrement de la surface métallique par les molécules inhibitrices, a été déterminé comme indique dans le chapitre I par l'équation (4).

Bien évidemment le taux de recouvrement augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur. L'analyse des valeurs dans le tableau (4) montre que l'inhibiteur agit comme un inhibiteur mixte. Ceci est peut être confirmé d'une part par le déplacement de potentiel de corrosion vers des valeurs cathodique et ceci dans tout le domaine de concentration, et d'autre part par l'augmentation de β_a .

Chapitre III

Afin d'étudier l'état de surface de l'électrode dans le milieu agressif avec et sans inhibiteur, des courbes de polarisations cycliques ont été établies. Le balayage est réalisé entre -0.6 V/ (Ag/AgCl) et +0.2V avec une vitesse de balayage de 1mV/s.

En absence d'inhibiteur, le voltamogramme présente une hystérésis assez large, ce qui traduit une importante dégradation de la surface. En allant du potentiel d'abandon vers des valeurs anodique, nous observons une augmentation continue des densités de courant, ceci nous laisse conclure qu'aucun état de passivation n'existe et l'électrode continue de réagir avec le milieu.

Ichiro[46] a relié le déplacement du potentiel de corrosion au déplacement de pics sur les courbes de polarisation et c'est ainsi qu'une nouvelle fonction « C » appelée compactage de la couche de produit de corrosion a été défini comme étant le rapport de la surface spécifique (en coulomb) et la densité de courant de corrosion en (A).

$$C = \frac{Q}{I_{corr}} \quad (14)$$

Selon les valeurs déduites à partir de cette équation, on observe qu'avec les concentrations de 100 et 200 ppm la présence d'une couche d'oxydes adhérente à la surface métallique et qui tend à disparaître avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur.

Afin de confirmer l'hypothèse que l'action de l'inhibiteur est basé sur un mécanisme d'action par adsorption à la surface du métal, bloquant ainsi les sites actifs et par conséquent, diminuent les courant mesurés, nous avons essayé de corrélérer les résultats expérimentaux avec les tracés des isothermes d'adsorption.

Le model d'isotherme d'adsorption de Langmuir suppose qu'il existe, à la surface, un nombre fixe de sites énergétiquement identiques. Chacun des sites ne peut adsorber qu'une seule entité chimique. De plus, le modèle suppose que les interactions entre particule adsorbées sont négligeables et par conséquent, l'énergie d'adsorption est considérée comme constante.

Le tracé de la concentration en fonction de rapport concentration/ taux de recouvrement (Figure 21) donne une droite avec des concentrations comprise entre 100 et 600 ppm, indiquant que l'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier suit l'isotherme de Langmuir. Pour des concentrations plus fortes que 600 ppm, l'isotherme indique que le film formé sur la surface dans les mêmes conditions est moins stable.

Chapitre III

Passant aux courbes de polarisations obtenues pour l'acier immergé dans Na_2SO_4 , les potentiels de corrosion de l'électrode en présence d'inhibiteur, tendent vers des valeurs plus cathodiques comparées au potentiel de l'électrode sans inhibiteur. Le même comportement a été observé dans le cas de NaCl . L'allure des courbes est la même, elle présente toujours un palier dans la branche cathodique, et cela peut être due à la réduction du Cr(VI) en Cr(III) et aussi à la formation d'un film d'oxyde de fer de type Fe_2O_3 avec aussi la formation toujours d'un spinelle $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{Cr}_2\text{O}_3$ dont les réactions (1) et (2). Sachant que d'après GABRIELI [47], les sulfates jouent le rôle de stimulation de la dissolution du substrat, à savoir l'acier. Ainsi, il a été montré que la réaction de dissolution augmente avec l'augmentation des teneurs en sulfates. En revanche, en présence d'inhibiteur tel que les bichromates de potassium, les sulfates peuvent provoquer, en parallèle à la dissolution, la réduction du chrome hexavalent et par la suite la formation d'un film passivant et oxyde de chrome et de fer. Ceci est vérifié par les valeurs des efficacités électrochimiques de l'inhibiteur. En effet, cette dernière est de l'ordre de 80% juste en ajoutant 100 ppm de chrome.

On observe sur le voltamogramme un pic cathodique répétitif, et qui se déplace vers des potentiels cathodiques de -100 mV à -300mV avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur. Nous avons attribué à ce pic la réduction des protons ou d'un oxyde, qui se formerait à la surface de l'acier en contact avec la solution, et ici il s'agit peut-être de la réduction des oxydes de chrome puisque ce pic n'est pas observé dans le voltamogramme en absence d'inhibiteur.

Tableau 5 : Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier A366 dans Na₂SO₄ 0.1M

Concentration en Cr(VI) (ppm)	E corr (mV)	I corr (mA/cm ²)	a (mV)	c (mV)	Ei (%)	C (V)
0ppm	-324.3	0.140	139.2	217.1	-	94.9
100ppm	-497.6	0.028	70.2	132.6	80	70.3
200ppm	-565.7	0.05	94.2	121.2	64.2	38.4
400ppm	-506.1	0.033	91.4	117.2	78.5	43.3
600ppm	-436.2	0.076	84.7	157.3	45.7	26.5
800ppm	-541.0	0.057	95.4	136.4	59.28	38.4

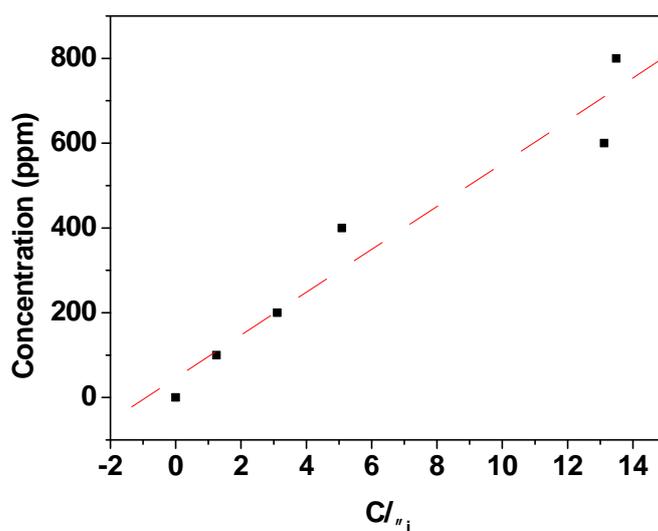
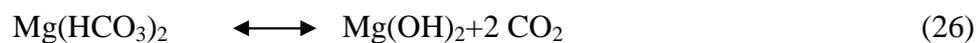
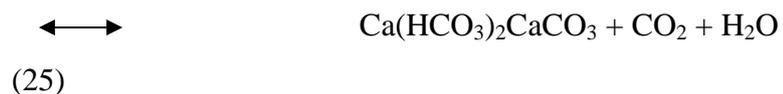


Figure 22 : Modélisation de l'isotherme selon le modèle de Langmuir pour l'acier dans Na₂SO₄0.1M en présence du Cr(VI).

La figure 22 montre que l'isotherme suit le model de Langmuir avec une légèredéviati on enregistré pour les concentrations de 400 et 800 ppm. Ceci nous laisse croire que l'inhibiteur inhibe le processus cathodique en créant une barrière physique séparent la surface de l'électrode du milieu. De plus, ceci est aussi confirmé par le déplacement de potentiel de corrosion vers des valeurs cathodique et ceci dans tout le domaine de concentration.

Le tracé de la concentration en fonction de rapport concentration/ taux de recouvrement (Figure22) s'accroît avec l'accroissance des concentrations comprise entre 100 et 800 ppm, indiquant que l'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier suit l'isotherme de Langmuir entre 100 et 400 ppm. Pour des concentrations plus fortesque 400 ppm l'isotherme indique que le film formé sur la surface dans lesmêmes conditions est moins stable.

Afin de se rapprocher des conditions réelles d'utilisation de l'inhibiteur dans l'industrie, des essais ont été menés dans une eau industrielle. Ainsi,dans les circuits d'installations industrielles, l'eau d'alimentation doit être pure pour être compatible avec tous les matériaux utilisés dans tous les circuits et les équipements. Le traitement des eaux est donc indispensable pour obtenir la qualité d'eau alimentaire désirée.Dans une eau naturelle, les carbonates est les bicarbonates de Ca et Mg, se trouvent en équilibre avec le CO₂ suivant les équations



A cet effet, toute variation dans la teneur en CO₂déplacera les équilibres.

Si l'eau referme une dose de CO₂ supérieur à celle correspondante à l'équilibre, elle sera alors agressive. Cependant si l'eau renferme une dose inférieur, il y'aura alors une transformation des bicarbonates soluble en carbonates insoluble.

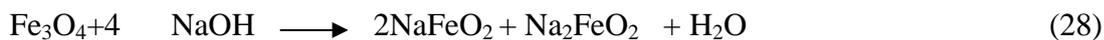
De plus, le conditionnement qui représente le complémentindispensabledans le programme de traitement, comporte l'introduction rationnelle de produits de conditionnement. Une étape indispensable et essentielle consiste en dégazage par ajout de sulfute de sodium.

L'oxygène dissous réagit pour se transformer en sulfate sodique selon :



Alors la réduction de l'oxygène par les sulfites augmente la solubilité totale de l'eau et par conséquent contribue à la corrosion du matériau. En effet, l'oxygène joue un rôle considérable dans les phénomènes de corrosion qui se trouvent soit par une différence de concentration sur la surface engendrant la création d'une pile électrochimique ou par la corrosion localisée qui se traduit généralement par la formation de piqûres sur la surface du métal [48].

La présence d'un dépôt de produits de corrosion et de soude ajoutés pendant le processus de conditionnement sur la surface entraîne la corrosion cathodique qui se manifeste généralement à un pH élevé selon :



De plus, les concentrés réagissent directement et plus rapidement avec le fer pour former de l'hydrogène et du ferrate de Na.



Ce genre de réaction joue un rôle important dans le phénomène de corrosion par piqûres.

La figure 20 montre les courbes de polarisation obtenues pour l'acier immergé dans l'eau industrielle en présence d'inhibiteur, elle présente un comportement mixte entre le processus anodique et cathodique. En revanche, l'ajout de l'inhibiteur semble rendre le processus sous contrôle anodique. Ceci est confirmé par l'allure des branches et concorde bien avec l'évolution des potentiels de corrosion. D'un autre côté, les résultats obtenus dans le tableau 5 montrent une diminution des densités de courant de corrosion pour des concentrations en inhibiteur inférieures à 600 ppm, ce qui traduit l'efficacité de l'inhibiteur à préserver notre matériau contre l'agressivité du milieu.

De plus l'apparition d'un palier dans le domaine anodique est peut-être liée à l'adsorption des ions présents dans l'électrolyte tel que les bicarbonates HCO_3^{-2} qui ont provoqué la formation d'un film passif. En même temps on remarque la variation du potentiel de corrosion dans un

Chapitre III

intervalle limité et proche de celui de l'acier non inhibé, Ce qui nous laisse croire que la concentration en ions agressifs est faible dans notre eau industrielle.

L'augmentation de la concentration en inhibiteur, diminue le coefficient de compactage, et on observe que le tracé aller se superpose au tracé retour sauf avec 800 ppm de Cr(VI) ce qui nous laisse dire que la formation du film de passivation se fait à faible concentrations.

Tableau 6 : Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier dans l'eau industrielle.

Concentration en Cr(VI)(ppm)	E corr (mV)	I corr (mA/cm ²)	a (mV)	c (mV)	Ei (%)	C(V)
0ppm	-247.6	0.0016	198.8	249.4	-	0.05
100ppm	-352.3	0.0021	102.1	92.8	99.13	0.41
200ppm	-198.8	0.00257	145.6	65.6	98.94	1.73
400ppm	-196.0	0.0017	155.4	92.9	99.30	1.27
600ppm	-252.1	0.0030	131.6	65.8	98.76	0.06
800ppm	-321.7	0.0038	116.4	96.0	98.43	0.008

En effet dépasser cette dose, il semble que les bichromates stimulent le processus de corrosion. De plus, l'apparition d'un palier de passivation dans le domaine anodique est peut être lié à l'adsorption des ions bichromates présent dans l'électrolyte.

L'examen des résultats nous laisse croire que le pouvoir protecteur atteint 99% pour une concentration de 100 ppm et 400 ppm. En même temps, pour des concentrations plus élevées l'efficacité est toujours aussi importante, un phénomène d'adsorption des espèces passivantes ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) est observé.

De plus, on constate une absence totale des phénomènes électrochimiques (pic d'oxydation et/ou pic de réduction) ou d'activité de surface. Ce qui indique peut être que le film est constitué d'oxy-hydroxydes stables ne montrant aucune activité chimique dans l'eau industrielle.

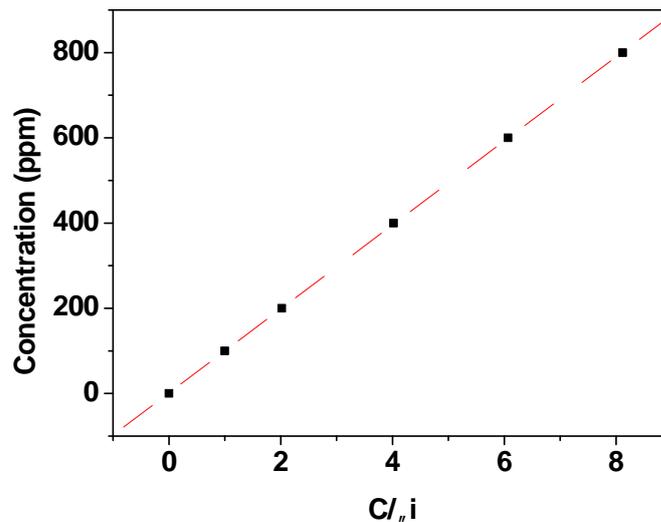


Figure 23 : Modélisation de l'isotherme selon le model de Langmuir pour l'acier dans l'eau industrielle en présence de Cr(VI).

Comme le montre le tableau 6, le taux de recouvrement augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur. L'analyse des valeurs dans le tableau montre que l'inhibiteur agit comme inhibiteur mixte.

Le tracé de la concentration en fonction de rapport concentration/ taux de recouvrement (figure 23) donne une droite avec des concentrations comprises entre 100 et 800 ppm, indiquant que l'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier suit l'isotherme de Langmuir, ce qui indique que le film formé à la surface est très stable et que la surface est totalement recouverte. Il apparaît que la présence de CO_2 fait diminuer les vitesses de corrosion, cela peut être expliquée par la croissance de la couche du film passivant à la surface et aux caractéristiques variables de ce dernier (morphologie, structure, homogénéité, épaisseur).

L'examen des résultats expérimentaux démontre que, dans l'eau industrielle, l'électrode qu'elle soit nue ou inhibée est moins exposée aux ions et en particulier aux sels carbonatés qui constituent la source de la présence de CO_2 et par conséquent une protection améliorée.

III.4. Spectre d'impédance :

Une étude du comportement de l'acier A 366 dans NaCl 0.1M en régime hydrostatique a été réalisée par impédancimétrie électrochimique afin de préciser le mécanisme d'action du chrome. Contrairement aux courbes intensités – potentiel tracées en mode stationnaires, qui donnent des renseignements sur le processus réactionnel le plus lent à l'interface métal/ solution, les diagrammes d'impédance permettent de décomposer les mécanismes réactionnels en processus élémentaire on peut ainsi mettre en évidence les phénomènes de transfert de charge, d'adsorption d'espèces, de diffusions, et déterminer les paramètres caractéristique relatifs à chacun de ses processus. Le balayage des fréquences a été effectué des hautes fréquences (HF) (100KHz) vers les basses fréquences (BF) (10 mHz) avec une perturbation sinusoïdale de 5 mV d'amplitude autour du potentiel libre. Sur cet intervalle de potentiel le système est quasi stationnaire [49].

- **Détermination de l'efficacité inhibitrice du chrome hexavalent à partir des diagrammes d'impédance obtenu pour les trois milieux :**

Des mesures d'impédances ont été réalisées dans les mêmes conditions sur l'électrode de travail (metal nu) à différentes concentrations en inhibiteur et dans trois milieux différents.

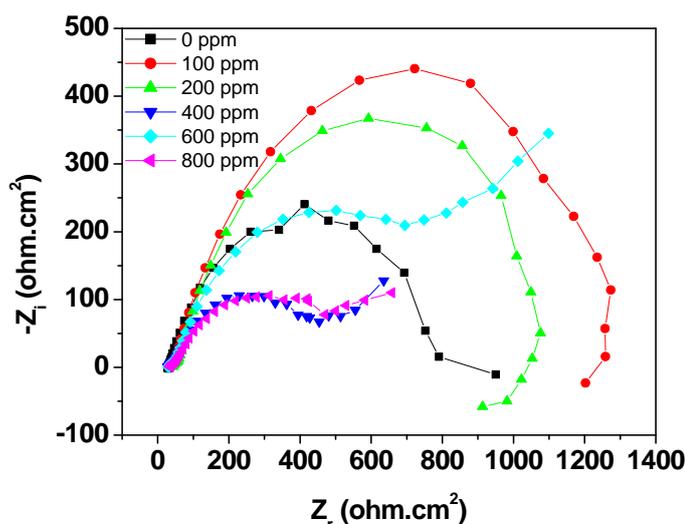


Figure 24 : Diagrammes d'impédances électrochimiques (représentation de Nyquist) de l'acier dans NaCl 0.1M sans et avec ajout de Cr(VI).

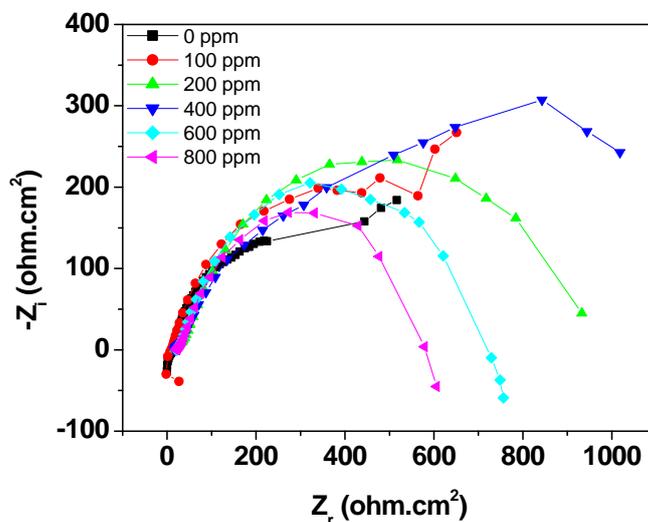


Figure 25 : Diagrammes d'impédances électrochimiques (représentation de Nyquist) de l'acier dans Na_2SO_4 0.1M sans et avec ajout du Cr(VI).

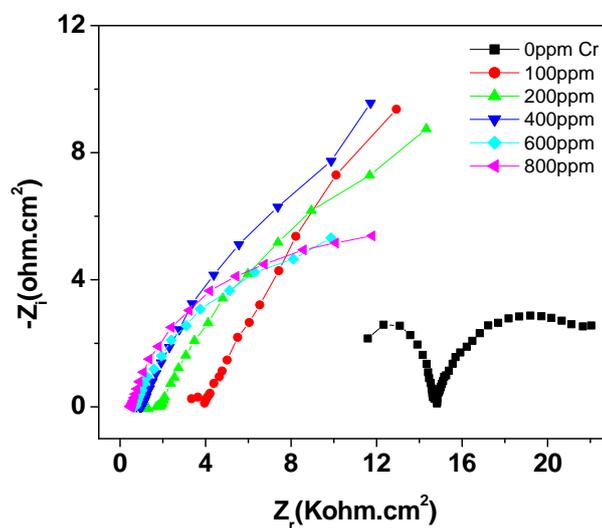


Figure 26 : Diagrammes d'impédances électrochimiques (représentation de Nyquist) de l'acier dans l'eau industriellesans et avec ajout du Cr(VI).

En ce qui concerne la corrosion en milieu salin, les cinétiques électrochimiques sont rapides dans les instants suivant l'immersion, puis ralenties par l'apparition et la croissance des

Chapitre III

produits de corrosion. Les produits de corrosion peuvent en effet jouer le rôle d'inhibiteur de corrosion par limitation de la réduction d'oxygène. La modélisation de ces systèmes n'est donc pas aisée et doit prendre en compte la réduction permanente de la surface.

De nombreux auteurs ont tenté de caractériser par des mesures SIE la corrosion de l'acier dans des électrolytes différentes, en occurrence H_2SO_4 [50], Na_2SO_4 [51], $NaCl$ saturé en H_2S . Mais à notre connaissance, aucun model universel n'a été proposé pour la corrosion marine de l'acier.

You [52] a étudié le processus de corrosion du fer dans une solution $NaCl$ 0.5M. Dès l'immersion de l'échantillon, la surface du métal montre deux zones, l'une anodique et l'autre cathodique. La première est rapidement recouverte d'une couche épaisse de produits de corrosion, dont laquelle le métal subit une corrosion importante. La seconde est constituée par la surface exempte de traces de corrosion. Un model a donc été imaginé prenant en considération la formation de ces zones, il est présenté dans la figure 27.

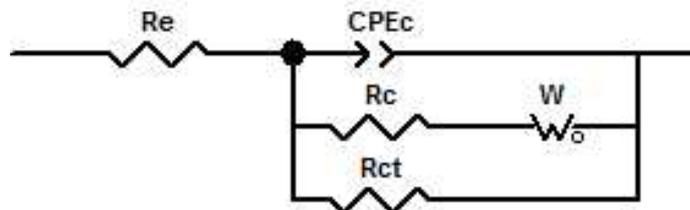


Figure 27 : Model décrivant le comportement électrochimique de l'interface fer-solution $NaCl$ lorsque la couche de produits de corrosion est en cours de formation.

Les branches anodiques composées d'une résistance électrique R_{ct} , traduit les processus d'oxydation du fer en faisant l'hypothèse d'une loi de cinétique d'activation pure. La branche cathodique composée d'une résistance électrique R_c en série avec une impédance de diffusion W traduisant le processus de réduction de l'oxygène limité partiellement ou totalement par le

Chapitre III

transport de masse. La capacité de la double couche électrique est souvent considérée comme non idéal, c'est-à-dire qu'on envisage l'existence d'une perte d'énergie le diélectrique.

Dans le même contexte et comme on la déjà mentionné, une interface électrochimique peut être simulé par un circuit électrique avec des éléments passifs tel que des résistances, des capacités et des inductances. Ainsi, le circuit équivalent donnant la réponse de l'interface électrochimique relatif au substrat immergé dans NaCl avec ajout d'une teneur en inhibiteur comprise entre 100 et 200 ppm est schématisé dans la (Figure 28a) :

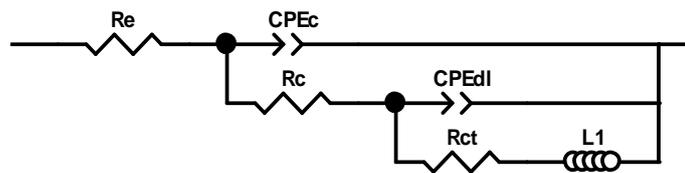


Figure 28a : Circuit équivalent relatif à une électrode immergé dans NaCl 0.1 M à des teneurs en inhibiteur à 100 et 200 ppm.

Cependant pour le substrat en présence d'une concentration en inhibiteur entre 600 à 800 ppm, le meilleur modèle peut être schématisé comme suit (Figure 28b) :

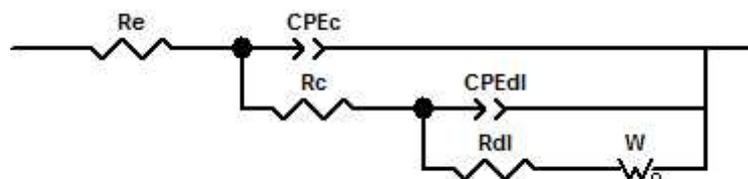


Figure 28b : Circuit équivalent relatif à une électrode immergé dans NaCl 0.1 M à des teneurs en inhibiteur à 400 ppm.

Enfin, le circuit équivalent donnant la réponse du substrat immergé dans NaCl en présence de 800 ppm comporte deux circuits Rondels (Figure 28c) :

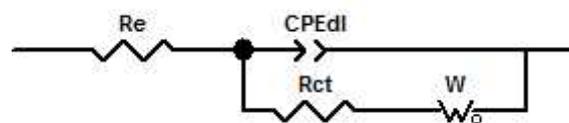


Figure 28c : Circuit équivalent relatif à une électrode immergé dans NaCl 0.1 M à des teneurs en inhibiteur à 400 ppm.

On ce qui concerne le milieu sulfaté Na_2SO_4 0.1M, le circuit équivalent peut être schématisé comme suit : (Figure 29).

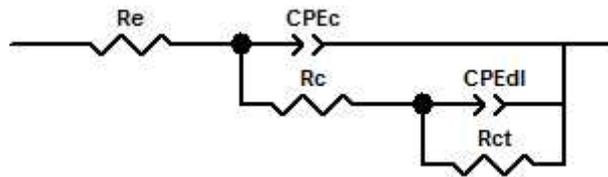


Figure 29 :Circuit équivalent relatif à une électrode immergée dans Na_2SO_4 0.1M.

Notant que pour l'électrode en absence et présence du Cr(VI) dans l'eau industrielle, il semble que le circuit le plus approprié est donné dans la figure 30.

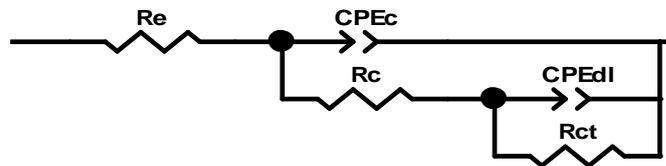


Figure 30 :Circuit équivalent de l'électrode immergée dans l'eau industrielle.

A l'exception de l'interface électrochimique constituée par le substrat immergé dans l'eau industrielle sans ajout d'inhibiteur où on observe la présence de deux boucles capacitives, le circuit équivalent simulant la même réponse du substrat immergé dans la solution avec ajout d'inhibiteur est composé essentiellement par deux constantes de temps configuré en parallèle, alors que sans ajout d'inhibiteur la configuration la plus adéquate de ces deux constantes est en série.

Dans tous les cas on détermine les paramètres à l'aide du logiciel, en utilisant les valeurs expérimentales et en postulant le circuit électrique équivalent. Les calculs en fait, sont effectués non pas avec une capacité pure d'impédance mais avec un élément à phase constante d'impédance. En effet, les éléments à phase constante sont généralement introduits dans les

Chapitre III

circuits équivalents lorsque les diagrammes de Nyquist sont excentrés. D'un point de vue physique, ces distorsions sont en relation avec diverses inhomogénéités de la surface.

Sachant d'une part que des paramètres différents permettent un bon ajustement avec les diagrammes d'impédance et que d'autre part le coefficient d'aplatissement « n » est difficilement accessible, il faudra interpréter ces paramètres avec une intuition physique en accord avec les observations optiques. Il faudra être d'autant plus prudent que d'autres cas, conduisant à des diagrammes présentant un seul arc de cercle qui peut aussi être envisagé.

L'ajustement avec les circuits a permis l'extraction des paramètres électrochimiques regroupés dans les tableaux 7,8 et 9 :

Tableau 7 : Résultats obtenus dans NaCl en présence de chrome :

	Re ()	CPE_{dl} ($F.s^{1/n}$)	n_{dl}	Rct ()	CPE_c ($F.s^{1/n}$)	n_c	Rc ()	L (H)	W ($.s^{1/2}$)
0 ppm	21.1	$1.32 \cdot 10^{-3}$	0.67	554.4	-	-	-	-	-
100 ppm	28.3	$0.389 \cdot 10^{-3}$	0.71	927.4	-	-	-	$1.81 \cdot 10^{-6}$	-
200 ppm	27.7	$0.329 \cdot 10^{-3}$	0.73	735	-	-	-	$12.59 \cdot 10^{-6}$	-
400 ppm	22.5	$1.08 \cdot 10^{-3}$	0.5	372.1	0.069	0.6	13.6	-	100
600 ppm	24.6	$0.736 \cdot 10^{-3}$	0.53	710.8	0.039	1	311.3	-	24.3
800 ppm	27.8	$0.79 \cdot 10^{-3}$	0.57	213.4	$8.44 \cdot 10^{-3}$	0.6	246	-	-

Tableau 8 : Résultats obtenus dans Na₂SO₄ en présence du chrome

	R _e (Ω)	CPE _{dl} (F.S ^{1/n})	n _{dl}	R _{ct} (Ω)	CPE _c (F.S ^{1/n})	n _c	R _c (Ω)
0ppm	27.68	3.5210 ⁻³	0.7	259.4	1.3110 ⁻³	0.6	386.2
100ppm	18.84	0.6810 ⁻³	0.9	559.4	26.5410 ⁻⁶	0.6	452
200ppm	12.93	0.5110 ⁻³	0.5	633.8	0.1510 ⁻³	0.8	930.5
400ppm	10.96	1.7410 ⁻³	0.4	987	81.3610 ⁻⁶	0.9	1256
600ppm	16.27	13.5510 ⁻³	0.9	893	0.4810 ⁻³	0.7	784.6
800ppm	15.91	97.710 ⁻⁶	0.7	498	0.4810 ⁻³	0.7	612.9

Tableau 9 : Résultats obtenus dans l'eau industrielle en présence du chrome

	R _e (Ω)	CPE _{dl} (F.s ^{1/n})	n _{dl}	R _{ct} (Ω)	CPE _c (F.s ^{1/n})	n _c	R _c (Ω)
0ppm	6595	0.8610 ⁻⁹	0.9	3878	0.1510 ⁻³	0.7	22058
100ppm	2090	0.4110 ⁻³	0.6	62681	0.1310 ⁻⁶	0.7	2679.3
200ppm	1246	66.7310 ⁻⁶	0.6	22822	0.3710 ⁻³	0.6	33085
400ppm	714.5	0.4410 ⁻³	0.6	25594	0.1410 ⁻³	0.9	25599
600ppm	372.5	0.6110 ⁻³	0.6	9473	0.2910 ⁻³	0.6	15808
800ppm	284.6	0.3710 ⁻³	0.7	5659	1.7110 ⁻³	0.9	20979

Les diagrammes SIE obtenus sur l'acier dans NaCl ont montré au moins la présence de deux constantes de temps. En effet, la très faible boucle capacitive à HF nous laisse croire qu'elle

Chapitre III

est simplement dû à un processus parasite ou extra de l'interface électrochimique (courant négligeable, résistance des cables, distances entre les électrodes).

La boucle capacitive à HF est attribuée au processus de corrosion se déroulant à l'interface électrochimique caractérisé par un élément à phase constante CPE_{dl} en parallèle avec la résistance de transfert de charge R_{ct} .

Cependant, les diagrammes obtenus pour les électrodes dans NaCl avec ajout de 100 ppm et 200 ppm de chrome, montrent l'initiation d'une boucle inductive dans le plan capacitif liée certainement à la variation du taux de recouvrement de la surface. Ceci ne peut être dû qu'à la formation ou début de la formation d'un film par adsorption à la surface du substrat. En effet, la présence du chrome dans la solution agressive stimule la formation d'une spinelle en se combinant avec Fe^{2+} issus de la dissolution du substrat. D'un autre côté, on passant vers des concentrations plus élevées, un processus de diffusion d'une espèce à l'interface prédomine. Ce dernier est caractérisé par une ligne droite à BF. Enfin à 800 ppm une nouvelle boucle capacitive à BF a tendance à apparaître, signe de la formation d'une couche caractérisée par un temps de relaxation propre à elle.

A cet effet, on peut conclure que à faible concentration en inhibiteur (100 et 200 ppm) la formation de la couche est incomplète et aura tendance à se former qu'à partir de 400 ppm. Cependant, à 800 ppm, le film de protection semble être recouvrant toute la surface de l'électrode, mais la faible valeur de R_p nous laisse croire qu'il est fissuré et que à travers ces fissures le processus de corrosion a tendance à se poursuivre.

D'après les résultats obtenus dans le tableau 7 on remarque l'augmentation en résistance de transfert de charge avec une diminution de la capacité de la double couche ce qui est en parfait accord avec le pouvoir protecteur qui est avéré très satisfaisant à des concentrations de 400 et 600 ppm. Ceci concorde assez bien avec les résultats des techniques stationnaires. En effet, nous avons déjà montré que le meilleur comportement a été observé pour les concentrations de 400 et 600 ppm de chrome. Ceci est aussi montré par les résultats des techniques fréquentielles ce qui est confirmé par l'augmentation de la résistance du film protecteur

Par contre avec la figure 25 qui présente les diagrammes de Nyquist dans le milieu sulfaté l'allure est la même pour toutes les concentrations et qui est sous forme d'une boucle capacitive dont la taille augmente. On remarque que la résistance de polarisation augmente

avec l'augmentation de la concentration et cela de 100ppm à 200ppm de chrome, donc le recouvrement de la surface est meilleur, mais cela est suivi par une chute de cette résistance et une diminution de la taille de la boucle capacitive, donc le recouvrement n'est pas efficace c'est peut être dû à un accès rapide des ions SO_4^{2-} à la surface de l'électrode. Puis à des concentrations plus importantes telles que 600 et 800ppm en chrome, la résistance de polarisation augmente et donc le film accède à la surface métallique et son pouvoir protecteur augmente.

Dans l'eau industrielle avec la figure 26 et sans inhibiteur on remarque deux boucles capacitives bien discernées qui représentent le transfert de charge et d'autres phénomènes capacitifs qui traduisent la formation de produits de corrosion à la surface de l'acier. Après et en présence du chrome on observe l'augmentation en parallèle de la taille de la boucle à BF et cela avec l'augmentation de concentration en chrome, ce comportement peut être attribué à une augmentation de l'efficacité du film liée à une augmentation de son recouvrement. En effet, la résistance du film (R_c) à la pénétration de l'électrolyte augmente avec l'augmentation de la concentration et par conséquent au recouvrement du film. Ceci est aussi confirmé par la diminution de la capacité du film (CPE_c), cette évolution est peut être attribué à un blocage croissant de transfert de charge à la surface de l'électrode et d'autre part une diminution de la surface de contact liée à l'adsorption de l'oxyde de chrome et l'accumulation des produits de corrosion à la surface de l'électrode.

III.5. Caractérisation des propriétés générales du film inhibiteur à base de cérium :

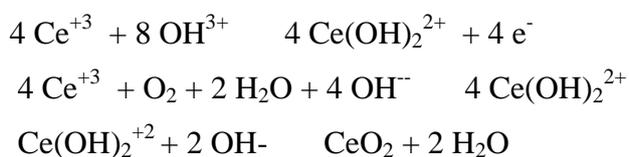
Les sels de lanthanide (La, Ce, Pr, Nd, Pm...), communément appelés « Terres Rares », font partie des composés les plus prometteurs quant au remplacement du chrome hexavalent [61]. Les premiers travaux furent réalisés par Hinton et coll. [59, 60]. Ils ont évalué les efficacités inhibitrices de plusieurs sels de lanthanide (LaCl_3 , CeCl_3 , YCl_3 , $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3$) sur la corrosion de l'alliage d'aluminium 7075 en milieu neutre contenant 0,1 M de NaCl. Ils ont montré que tous les composés agissent en tant qu'inhibiteur cathodique, en déplaçant le potentiel de corrosion vers des potentiels plus négatifs alors que le potentiel de piqûre reste inchangé.

Le composé CeCl_3 apparaît comme étant le plus efficace de tous, protégeant également le matériau de la corrosion sous contrainte et de la corrosion cavernueuse. La gamme de

Chapitre III

concentration optimale en solution, déterminée par ces auteurs, correspond à 100-1000 ppm. Ils ont également mis en évidence l'importance de l'anion sur le degré d'inhibition par le fait que le composé $\text{Ce}(\text{SO}_4)_3$ n'est pas efficace alors que $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ est aussi efficace que CeCl_3 . Cependant, un temps d'immersion supérieur à 20 jours est nécessaire pour obtenir une efficacité maximale. Des études plus récentes rapportent l'effet des composés inhibiteurs LaCl_3 et CeCl_3 sur la corrosion de plusieurs alliages [61, 62, 63, 64]. Quel que soit l'alliage, la concentration doit être comprise entre 500 ppm et 1000 ppm pour obtenir une efficacité satisfaisante. Les analyses de surface réalisées après immersion dans une solution contenant l'inhibiteur révèlent la présence de nombreuses zones riches en cérium à la surface du matériau, qui remplacent partiellement l'alumine au niveau des sites cathodiques par rapport à la matrice [59, 60, 62].

Les travaux d'Aldykewicz et coll. [63, 64] apportent des éclaircissements sur le mécanisme d'inhibition. Ces auteurs ont étudié l'influence de 4 mM de CeCl_3 en solution neutre contenant 12 mM de NaCl sur le comportement de l'alliage 2024 T4 polarisé cathodiquement. Les cathodes locales du matériau comme les particules intermétalliques plus nobles que la matrice sont le siège des réactions de réduction de l'eau et de l'oxygène. Ces réactions ont pour effet d'augmenter l'alcalinité locale de la solution qui facilite la dissolution de l'alumine et la précipitation de l'hydroxyde de cérium $\text{Ce}(\text{OH})_3$ à la surface de la cathode. L'hydroxyde précipite particulièrement à la surface des particules intermétalliques. C'est l'alcalinité ou la présence d'oxygène qui permet l'oxydation du Ce^{3+} en Ce^{4+} . L'étape suivante est la précipitation du composé insoluble CeO_2 et protecteur qui limite le transport de l'oxygène vers le métal et diminue la réaction de réduction de l'oxygène.



La vitesse de formation du film est également limitée puisque elle nécessite la réduction de l'oxygène. Ainsi, la réaction globale de corrosion (dissolution de la matrice) est diminuée. Les résultats obtenus par Davenport et coll. [65, 66] confirment ce mécanisme. La polarisation cathodique sur du cuivre en présence de 0,1 M de CeCl_3 engendre la formation d'un film qui

présente les deux degrés d'oxydation Ce^{3+} et Ce^{4+} . Ces auteurs ont également mis en évidence l'oxydation de la quasi-totalité du Ce^{3+} en Ce^{4+} après plusieurs heures d'immersion donnant lieu à la formation de l'oxyde CeO_2 . Enfin, l'ajout de petites quantités de peroxyde d'hydrogène ($< 0,5$ mM) dans la solution accélère la formation de l'oxyde CeO_2 en favorisant l'oxydation du Ce^{3+} en Ce^{4+} et permet d'obtenir rapidement le film protecteur [63, 64]. Kolics et coll. [67] ont montré qu'un faible pH n'est pas propice à la formation du composé CeO_2 sur l'alliage 2024. La dissolution préférentielle de l'aluminium et du magnésium des particules de type Al2CuMg donne lieu à un enrichissement en cuivre qui conduit à des réactions cathodiques locales et la formation d'ions OH plus importantes. Selon les auteurs, la précipitation commune des produits $Ce(OH)_3$, $Al(OH)_3$ et $Ce(OH)_xCl_{3-x}$ de fine épaisseur ne suffit pas à protéger efficacement le matériau dans les solutions acides.

III.5.1. Suivi du potentiel à circuit ouvert (OCP) en fonction du temps :

Le potentiel mixte d'une électrode est une grandeur dépendante du facteur cinétique des réactions, contrairement au potentiel de Nernst qui dépend de facteur thermodynamiques. Lorsqu'un métal est en contact avec une solution son potentiel varie en fonction du temps avant d'atteindre un état stationnaire.

L'évolution du potentiel de corrosion libre en fonction du temps de l'acier A366 dans trois milieux différents, NaCl 0.1 M, Na_2SO_4 0.1 M et l'eau industrielle est représentée sur les figures 31, 32 et 33 respectivement.

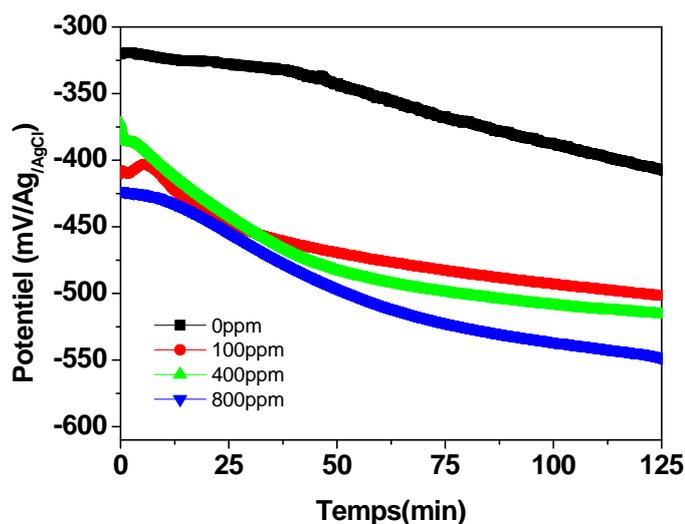


Figure 31 : Évolution de OCP en fonction du temps d'immersion de l'acier dans NaCl 0.1 M avec et sans ajout du cérium.

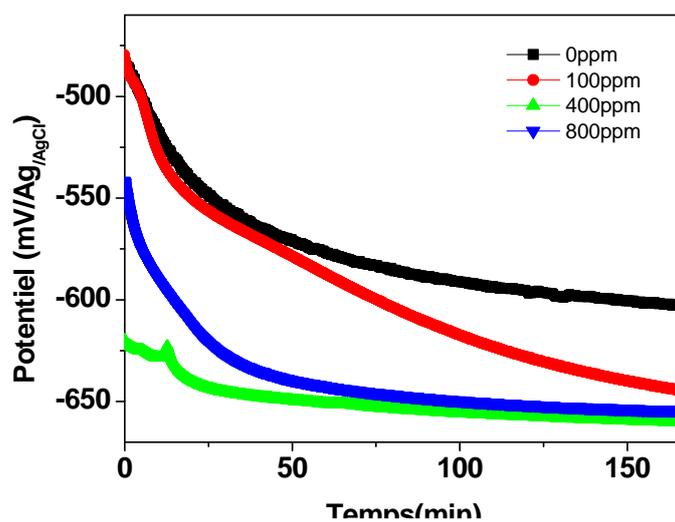


Figure 32 :Évolution deOCP en fonction du temps d’immersion de l’acier dans Na_2SO_4 0.1 M avec et sans ajout du cérium.

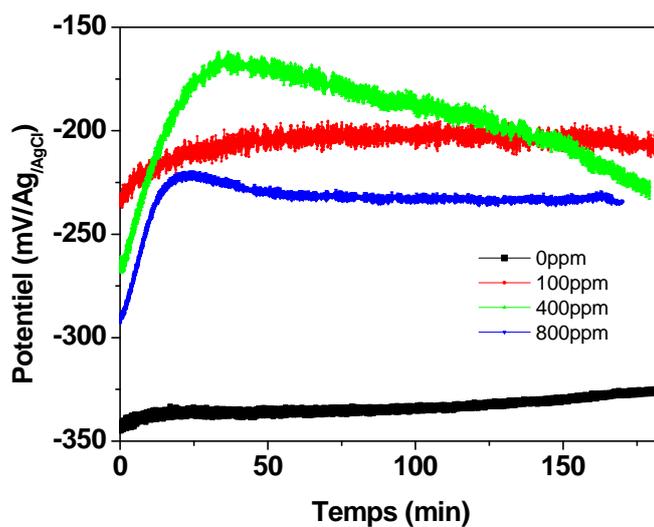


Figure 33 :Évolution de OCP en fonction du temps d’immersion de l’acier dans l’eau industrielle avec et sans ajoutdu cérium.

En comparant l'allure des courbes dans les trois milieux, on peut constater que pour le cas de l'acier immerger dans le milieu chloruré et sulfaté, les courbes ont la même allure et l'attaque du métal est continue vu que le potentiel de corrosion tend vers des valeurs de plus en plus électronégatives, puis il tend à se stabiliser après une demi-heure et cela dans les deux milieux. Cette stabilisation montre que les réactions d'oxydation/réduction contrôlant le processus de corrosion caractérisée par une cinétique identique tout au long de l'immersion des échantillons dans le milieu étudié, donc sa peut être une compétition entre l'oxydation du fer ou de l'eau et la réduction du $Ce(OH)_3$.

Dans le milieu chloruré, le début de l'immersion indique clairement la formation d'un film protecteur à la surface de l'acier. En effet le potentiel enregistré en présence du cérium était plus que -370 V/Ag/AgCl , alors que celui de l'acier nu était de l'ordre -320 V/Ag/AgCl . De plus, la chute du potentiel au début de l'immersion est liée à une première interaction de la surface avec le milieu agressif induisant une faible dégradation, indiqué par les faibles valeurs des potentiels enregistrés. D'un autre côté, un palier caractérisé par une stabilité des potentiels est observé juste après quelques minutes d'immersion indiquant une parfaite protection de la surface.

En parallèle, lorsque les essais sont conduits en présence d'inhibiteur dans le milieu sulfaté, on observe qu'en présence de faible quantité en cérium à savoir 100 ppm, le potentiel tend vers des valeurs analogues à celle de l'acier immergé dans la solution sans inhibiteur, ce qui nous laisse croire que le film ne se forme pas. Alors qu'à une concentration plus importante 400ppm le potentiel se déplace vers des valeurs plus électronégatives, ce qui traduit la formation d'un film protecteur. Cependant, en présence de 800ppm cérium du potentiel caractérisée par un déplacement vers les valeurs électropositives, qui peut être liée à une compétition entre les réactions de réduction se déroulant à l'interface et qui mènes à la dégradation du film passif.

Au début de l'immersion de l'acier dans l'eau industrielle, il semble que toute la surface du métal est active, ce qui signifie que toute la surface du métal est disponible aux réactions cathodiques et anodiques intervenant lors du processus de corrosion. En revanche, après quelques heures d'immersion une partie de la surface est bloquée par les produits de corrosion

Chapitre III

insolubles. En effet l'analyse expérimentale démontre que les ions (SO_4^{-2} , Cl^- , CO_3^{-2} , Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+ , Fe^{+2}) présents dans ce milieu, et en particulier les sels carbonatés constituent la source de la présence du dioxyde de carbone (CO_2), ce dernier intervient selon le mécanisme des réactions suivantes :



Ainsi plusieurs auteurs proposent le mécanisme de réaction du fer en présence de carbonates, dont celui de Castro *et al.* [53] proposent la formation du complexe FeHCO_3^+ selon :



Alors que Davies et Burstein [53] proposent la formation du complexe $\text{Fe}(\text{CO}_3)_2^{-2}$ selon :



Ces derniers justifient leur choix en étudiant la solubilité de la sidérite avec la concentration en carbonate à pH fixé. Dans ces conditions, ils montrent que la concentration en ions ferreux est proportionnelle à la concentration de bicarbonate et en accord avec l'équilibre suivant :



En présence de cérium le potentiel de corrosion libre se déplace vers des valeurs encore plus nobles et se stabilise après un certain temps d'immersion moins d'une demi-heure, ce qui traduit la formation d'un film protecteur à la surface métallique lié certainement à l'adsorption de l'oxyde de cérium à la surface. Les allures des courbes suivent la même tendance dans le temps. Après cette chute du potentiel vers des valeurs cathodiques à une concentration égale à 100ppm en cérium, une augmentation du potentiel vers des valeurs anodiques est observée à des concentrations plus fortes, 400 et 800ppm en cérium. L'évolution du potentiel dans ce cas traduit un meilleur comportement du film protecteur contre la corrosion.

III.2.1. Estimation de l'efficacité de l'inhibiteur cérium à partir des courbes de polarisations :

Le balayage a été effectué à une vitesse de 60mV/min entre $\pm 250\text{mV}/\text{Ag}/\text{AgCl}$, notons que pour tous les essais, une période d'attente de 10min après immersion correspondant au temps de la formation et la stabilisation de la double couche électrique a été maintenue.

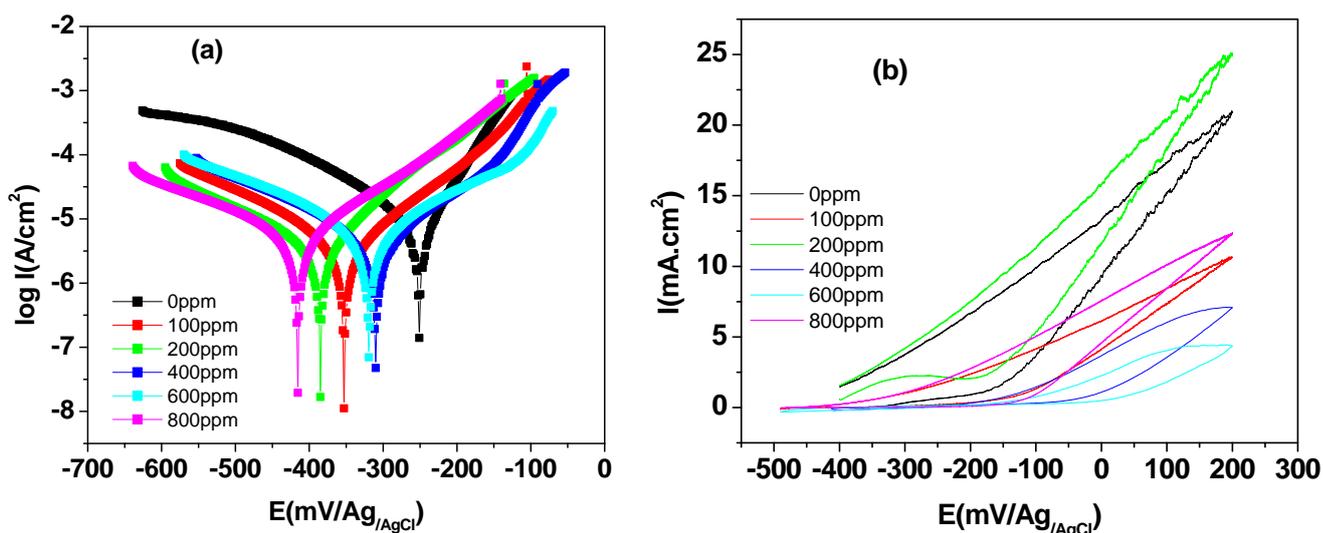


Figure 34 : Courbes de polarisation a) tracé potentiodynamique et b) voltamétrie cyclique de l'acier dans NaCl 0.1M sans et avec ajout de cérium.

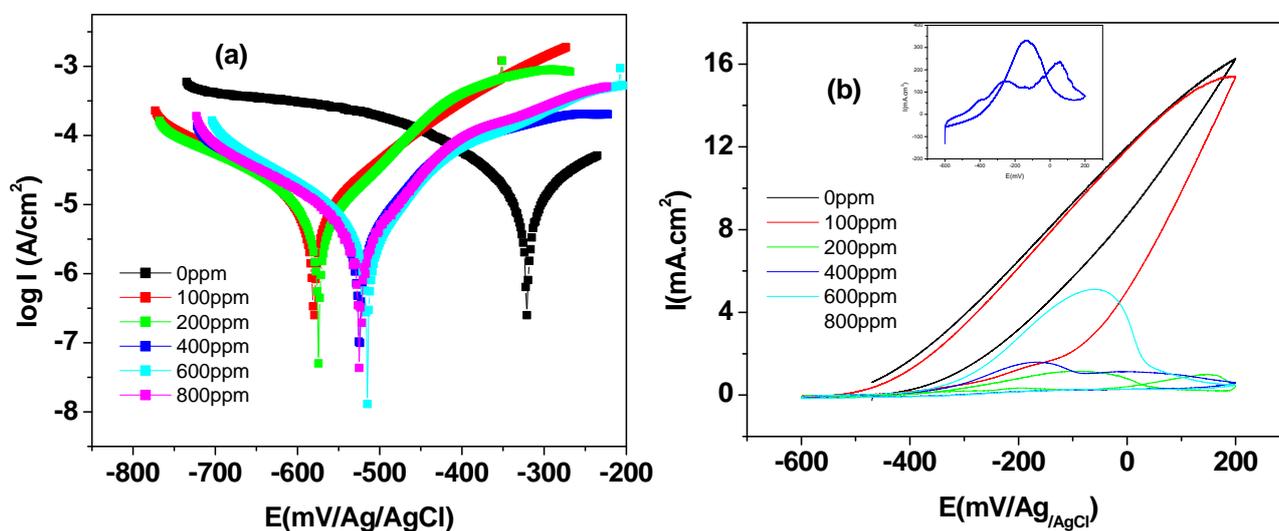


Figure 35 : Courbes de polarisation a) tracé potentiodynamique et b) voltamétrie cyclique de l'acier avec et sans cérium dans Na_2SO_4 0.1M.

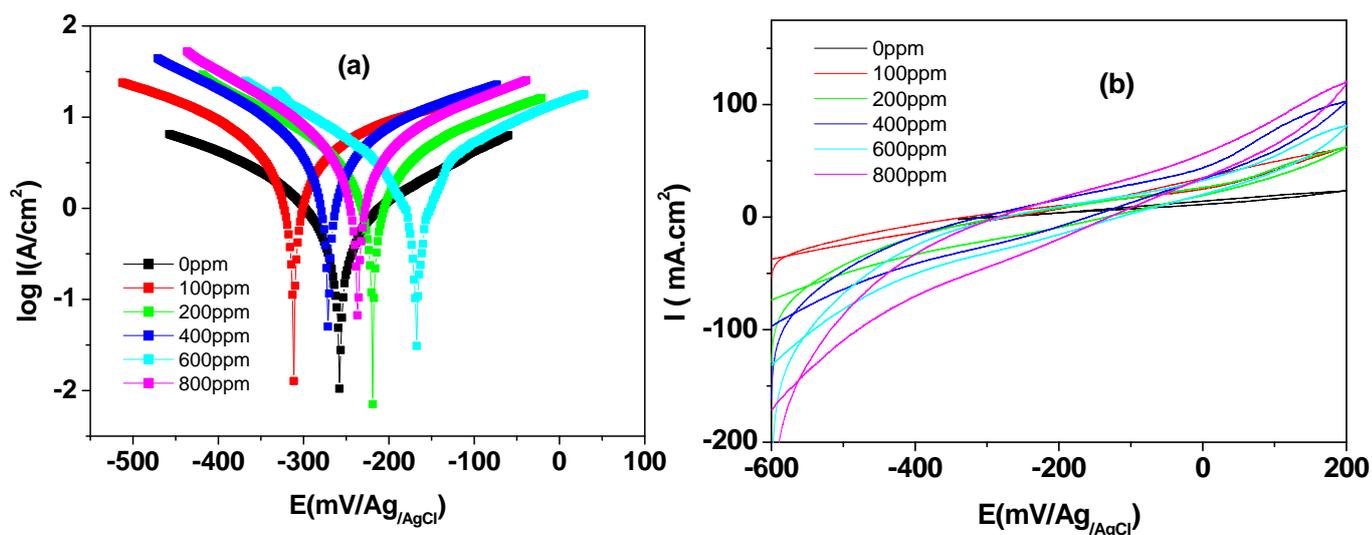


Figure 36 : Courbes de polarisation a) tracé potentiodynamique et b) voltamétrie cyclique de l'acier avec et sans cérium dans l'eau industrielle.

L'analyse des courbes de polarisation représentées sur les figures 34 et 35 montrent que dans les milieux salin et sulfaté, la présence d'un domaine relatif à un palier (pseudo palier), provenant certainement de la réduction de l'oxygène dissous selon la réaction suivante :



Ceci est aussi confirmé par l'augmentation de la résistance de polarisation. En revanche, les branches anodiques ne semblent pas être affectées.

En effet, la fraction anodique caractérisée par une augmentation monotone de la densité de courant, correspond au passage des cations ferreux en solution. Dans ces conditions, les produits de corrosion formés lors de la dissolution ne semblent pas permettre la formation d'un film sur la surface du métal, ceci est peut-être due à la forte agressivité des deux milieux salin et sulfaté.

Ainsi, on peut conclure que dans les deux milieux, le cérium semble ralentir le processus cathodique et par conséquent d'inhiber la corrosion. Ceci concorde bien avec les résultats d'autres auteurs [54].

Il a été déjà montré que les potentiels d'abandon de l'électrode dans le milieu salin en présence du cérium à des concentrations égales à 100 et 200 ppm, tendent vers des potentiels

Chapitre III

cathodiques, due au pouvoir de protection cathodique fournie par cet inhibiteur. Par contre à des concentrations plus importantes le déplacement du potentiel vers des valeurs électropositives nous laisse croire que l'inhibiteur tend à perdre son efficacité.

Le tableau 10 présente les paramètres électrochimiques déterminés à partir des courbes de polarisation. Notons que les densités de courant ont été estimées.

Tableau 10 : Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier dans NaCl 0.1 M.

Concentration en cérium(ppm)	E corr (mV/Ag/AgCl)	I corr (mA/cm ²)	a (mV)	c (mV)	Rp (cm ²)	Ei(%)	C(V)
0ppm	-344.5	0.043	58.6	170.9	437	/	4.1
100ppm	-356.2	0.025	97.5	102.3	857	41.8	256.4
200ppm	-387.7	0.017	104.3	194.3	1719	60.4	48.10
400ppm	-313.9	0.015	88.6	123.4	1475	65.1	217.3
600ppm	-322.7	0.011	73.4	102.2	1595	74.1	40.6
800ppm	-419.2	0.011	73.2	129.6	1797	74.1	16.1

Le pouvoir protecteur (efficacité inhibitrice) a été calculé à partir de la relation (8). L'examen des résultats obtenus montre que le pouvoir protecteur atteint 41.8% pour une concentration de 100 ppm et plus de 74.1% pour 600 et 800 ppm.

En revanche, pour des concentrations plus élevées, un phénomène inverse est observé. En milieu salin, la compétition très forte entre l'adsorption des chlorures et les espèces passivantes (Ce₂O₃) est à ne pas négliger.

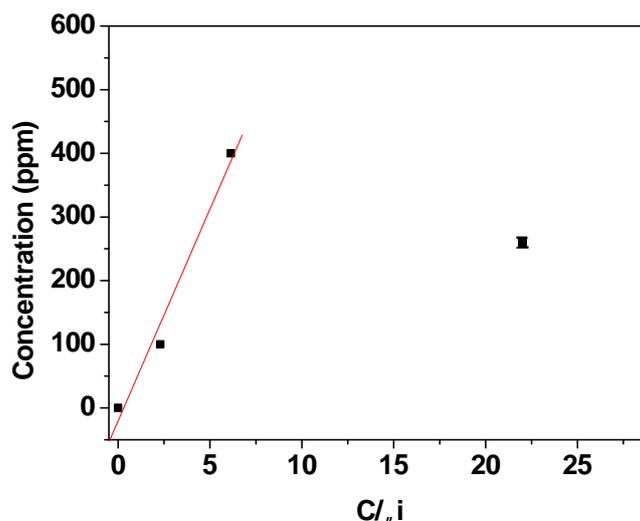


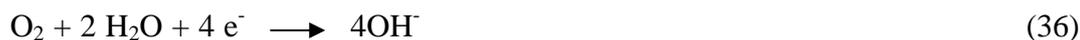
Figure 37 : Modélisation de l'isotherme représenté selon le model de Langmuir pour l'acier dans NaCl 0.1M en présence decérium.

Pour mieux apprécier le comportement de l'électrode vis-à-vis de la solution agressive avec et sans ajout d'inhibiteur, des essais en mode polarisation cycliques ont été réalisés dans les mêmes conditions utilisé dans le cas du chrome.

Dans le milieu salin, les essais en absence d'inhibiteur sont représentatifs d'une dissolution active de l'acier caractérisée par l'importance de l'hystérésis des courbes obtenus dans le milieu salin et sulfaté. En revanche, les courbes voltamométrique tracées en présence d'inhibiteur décrivent des allures différentes. En effet, on peut constater que pour les essais conduits dans le milieu salin et sulfaté en présence du nitrate du cérium une diminution de l'hystérésis des courbes avec l'augmentation de la concentration en cérium, indiquant une faible dégradation de la surface dumétal. Une teneur de 600 ppm semble offrir une protection optimale. D'un autre coté, l'absence de pic lors du balayage retour (sens cathodique) nous permet de déduire que le film déposé est essentiellement composé d'oxydes stoechiométriques.

Cependant, dans le milieu sulfaté, sachant que la nature de l'électrode et du milieu déterminent le mécanisme de protection de l'inhibiteur, ici le cérium. L'oxygène libéré se combine aux ions fer émis avec la formation d'un film d'oxyde de fer de type Fe_2O_3 avec aussi la formation d'un spinelle $Fe_2O_3Ce_2O_3$ [58]. En générale, les réactions anodique et cathodique d'un alliage de fer (acier au carbone) dans une solution neutre aérée sont caractérisées par l'oxydation du fer et par la réduction de l'oxygène dissous dans le milieu :

Chapitre III



En effet, comparativement au chrome(VI), en présence du cérium aussi on remarque un pic cathodique qui traduit une réaction de réduction d'une espèce qui peut être $\text{Ce}(\text{OH})_3$ ou celle du CeO_2 mais la première est plus probable vu la stabilité de l'oxyde de cérium. Sachant qu'il ya toujours une compétition entre les réactions d'oxydation et réduction du cérium(IV) après formation du film protecteur grâce à la formation de l'oxyde de cérium du a l'oxydation du Ce^{+4} , y a eu des réactions de réduction tel que :

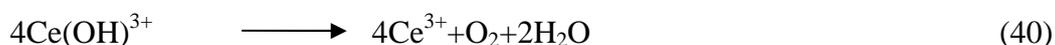
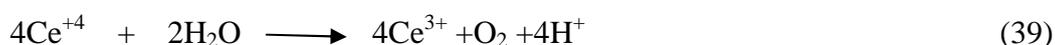


Tableau 11 : Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier dans Na_2SO_4 0.1 M.

Concentration en cérium (ppm)	E corr (mV)	I corr (mA/cm ²)	a (mV)	c (mV)	Rp (cm ²)	Ei(%)	C(V)
0ppm	-324.3	0.140	139.2	214.1	262	/	94.92
100ppm	-582.7	0.056	93.9	102.9	379	60	199.82
200ppm	-576.9	0.031	80.1	106.1	635	77.8	26.45
400ppm	-527.2	0.030	99.1	140.3	827	78.5	13.63
600ppm	-517.4	0.017	65.9	102.8	1006	55	19.04
800ppm	-526.5	0.025	66.6	106.1	689	82.1	100

Les paramètres électrochimiques extraits des courbes de polarisation (Tableau 11) montrent que le maximum d'efficacité est atteint à 800 ppm.

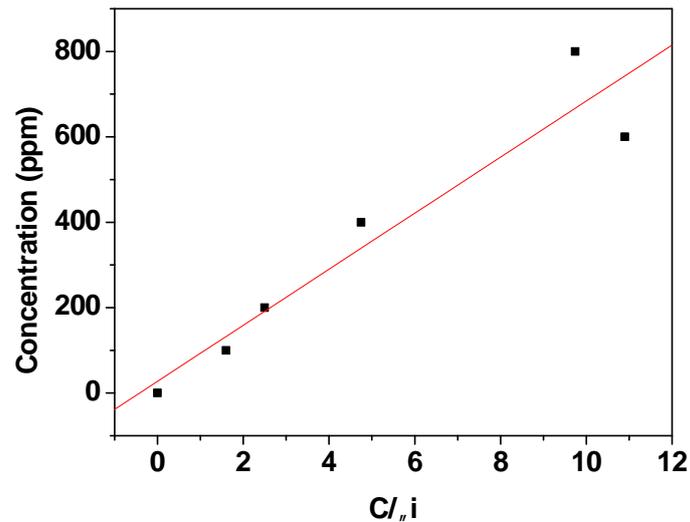


Figure 38 : Modélisation de l'isotherme selon le modèle de Langmuir pour l'acier dans $\text{Na}_2\text{SO}_4 0.1\text{M}$ en présence du cérium.

Le tracé de la concentration en fonction du rapport concentration/ taux de recouvrement (Figure 38) montre une croissance linéaire dans le domaine de faibles concentrations (entre 100 et 400 ppm), indiquant que l'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier suit l'isotherme de Langmuir. En revanche, pour des concentrations plus élevées, la non linéarité de l'isotherme nous laisse croire que le film ne se forme plus en monocouche mais plutôt en multicouche, et par conséquent devient non recouvrant de toute la surface du métal.

Les résultats des essais expérimentaux dans l'eau industrielle nous ont permis de conclure que la composition du milieu influence le potentiel et la densité de courant de corrosion. Ainsi, il apparaît que l'ajout du cérium stimule le processus de corrosion, cela est confirmé par l'augmentation des valeurs des densités de courant.

Chapitre III

Tableau 12 : Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier dans l'eau industrielle.

Concentration en cérium (ppm)	E corr (mV)	Icorr (mA/cm ²)	a (mV)	c (mV)	Rp (Ω cm ²)	Ei(%)	C(V)
0ppm	-247.6	0.0016	337.0	327.7	4435	-	6
100ppm	-311.8	0.0047	386.6	271.2	5586	-	7.5
200ppm	-218.9	0.0030	263.1	209.5	6077	-	15.5
400ppm	-271.1	0.0057	329.3	227.8	4578	-	5
600ppm	-166.6	0.0016	133.0	173.1	4554	-	13.8
800ppm	-236.5	0.0042	245.8	186.8	3950	-	33.1

On remarque deux phénomènes contradictoires, en présence d'inhibiteur on observe une augmentation de la densité de courant qui traduit une stimulation du processus de corrosion, alors qu'à des concentrations comprises entre 100 et 200 ppm on observe aussi une augmentation de la résistance de polarisation, ce qui indique peut être une amélioration du comportement de l'électrode vis-à-vis de la corrosion. D'après ces résultats expérimentaux obtenus on note que la composition du milieu influe sur la densité de courant de corrosion. Il apparaît que le film passif formé à la surface est fissuré ce qui rend certainement la surface plus exposée à l'infiltration du milieu à travers les fissures.

De plus, on remarque qu'avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur, les tracés aller se superpose aux tracés retour.

Quelque soit la concentration en cérium, la densité de courant de corrosion des électrodes en présence et en absence de cérium est relativement faible. Ceci indique peut être que l'eau industrielle choisie n'est pas corrosif, et les oxy-hydroxydes formés à la surface sont stables ne montrant aucune activité chimique. On conclut que notre inhibiteur ne présente aucune efficacité dans cette eau industrielle.

III.5.2. Détermination de l'efficacité inhibitrice du cérium à partir des diagrammes d'impédance obtenu dans les trois milieux :

Les méthodes électrochimiques transitoires et en particulier la spectroscopie d'impédance électrochimique permettent de séparer les phénomènes élémentaires susceptibles de se développer à l'interface métal/solution en fonction de leur cinétique respective [55-56].

Dans le cas des milieux inhibés, les courants mesurés sont très faibles, ce qui rend les méthodes stationnaires classiques peu fiables. La technique de l'impédance électrochimique permet de surmonter cette difficulté puisqu'elle est fondée sur la mesure des variations alternatives du potentiel ou du courant. Cette méthode appliquée au potentiel de corrosion, est non destructive et permet un contrôle continu de l'état de dégradation des métaux inhibés.

Dans ce travail l'étude des métaux immergés dans un milieu agressif en présence et en absence d'inhibiteur, montrent que la détermination de l'impédance électrochimique dans un large domaine étendu de fréquence permet de dissocier les composants liés au film passif lui-même de celles liées au processus faradique (phénomène de corrosion du métal, intervenant à l'interface métal/film protecteur).

Le balayage des fréquences a été effectué des hautes fréquences (HF) (100KHz) vers les basses fréquences (BF) (10 mHz) avec une perturbation sinusoïdale de 5 mV d'amplitude autour du potentiel libre. Sur cet intervalle de potentiel le système est quasi stationnaire [57].

La simulation des diagrammes SIE a été réalisée à l'aide du logiciel de simulation le Zviewet EC-lab. Ensuite, l'extraction des différents paramètres électrochimiques a été réalisée dans le but de déterminer les paramètres électrochimiques liés à ces phénomènes en particulier la résistance de polarisation et la capacité de la double couche.

Les figures 40 à 42 montrent les diagrammes SIE obtenus dans NaCl, Na₂SO₄ et eau industrielle respectivement à différentes concentration en cérium. Tous les spectres obtenus dans les trois milieux présentent une boucle capacitive quelle que soit la concentration en cérium.

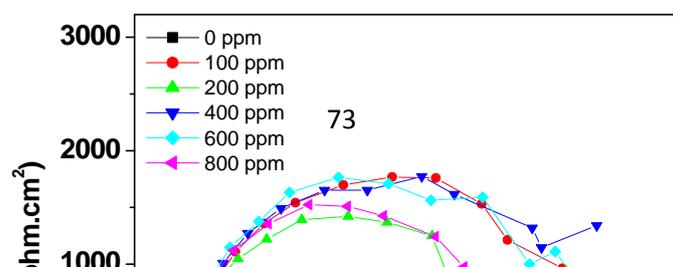


Figure 40 : Diagramme de Nyquist représentant l'impédance de l'acier A366 immergé dans NaCl 0.1M à différentes concentrations en cérium

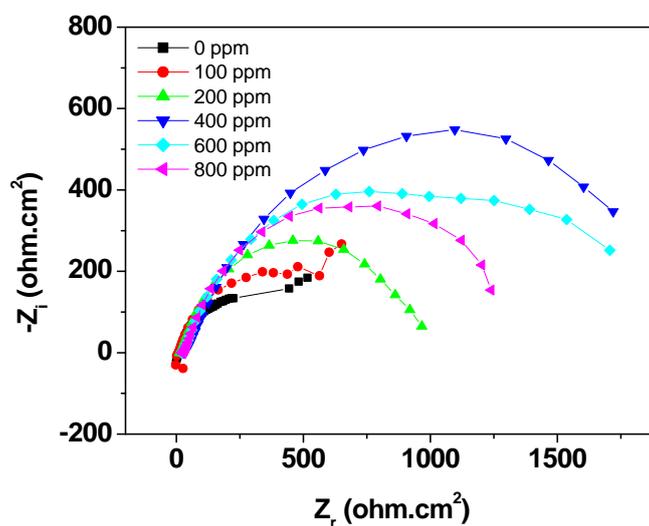


Figure 41 : Diagramme de Nyquist représentant l'impédance de l'acier A366 immergé dans Na_2SO_4 0.1M à différentes concentrations en cérium

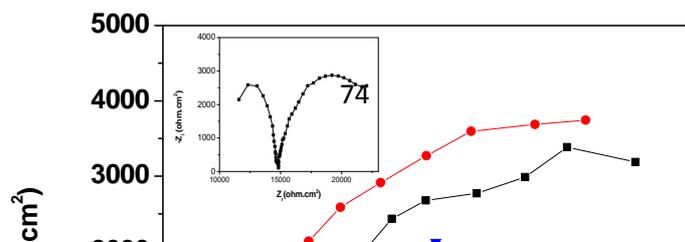


Figure 42 : Diagramme de Nyquist représentant l'impédance de l'acier A366 immergé dans eau industrielle à différentes concentrations en cérium

Rappelons qu'une cellule électrochimique peut être parfois représentée par un modèle construit à partir de dipôles purement électroniques. Dans ce cas, l'interface d'une électrode fonctionne comme un circuit électrique avec des résistances, des capacités et des inductances. A cet effet, le circuit équivalent proposé (figure 43) constitue une réponse équivalente des diagrammes obtenus.

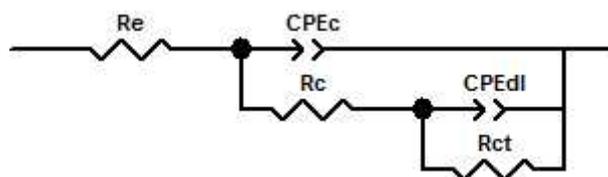


Figure 43 : Circuit équivalent relatif à l'électrode immergé dans NaCl 0.1M, Na_2SO_4 0.1M et l'eau industrielle.

Les branches anodiques composées d'une résistance électrique R_c , traduit les processus d'oxydation du fer en faisant l'hypothèse d'une loi de cinétique d'activation pure. La branche cathodique composée d'une résistance électrique R_{ct} en série avec une impédance de diffusion W , traduit le processus de réduction de l'oxygène limité partiellement ou totalement par le transport de masse. La capacité de la double couche électrique est souvent considéré comme non idéale, c'est-à-dire qu'on envisage l'existence d'une perte d'énergie le diélectrique.

Les résultats et paramètres cinétiques déduit de ces diagrammes sont montrés dans le tableau.13, 14et 15 respectivement :

Tableau13 : Paramètres électrochimiques de l'acier dans NaCl 0.1M en présence du cérium.

Concentration en cérium	R_e ()	CPE_{dl} (F.s ^{1/n})	n_{dl}	R_{ct} ()	CPE_c (F.s ^{1/n})	n_c	R_c ()
0 ppm	21.1	$1.32 \cdot 10^{-3}$	0.6	554.4	-	-	-
100 ppm	21.4	$2.23 \cdot 10^{-3}$	0.7	5672	$0.39 \cdot 10^{-3}$	0.7	5986
200 ppm	21.0	$0.22 \cdot 10^{-3}$	0.8	4899	$0.40 \cdot 10^{-3}$	0.6	4752
400 ppm	22.3	$0.33 \cdot 10^{-3}$	0.9	5762	$0.47 \cdot 10^{-3}$	0.7	6097
600 ppm	21.1	$0.29 \cdot 10^{-3}$	0.6	5642	$1.2 \cdot 10^{-3}$	0.8	6125
800 ppm	20.4	$0.30 \cdot 10^{-3}$	0.7	5532	$0.7 \cdot 10^{-3}$	0.7	6011

Tableau14 : Paramètres électrochimiques de l'acier dans Na₂SO₄ 0.1M en présence du cérium.

Concentration en cérium	R_e ()	CPE_{dl} (F.s ^{1/n})	n_{dl}	R_{ct} ()	CPE_c (F.s ^{1/n})	n_c	R_c ()
0 ppm	27.68	$3.52 \cdot 10^{-3}$	0.7	259.4	$1.31 \cdot 10^{-3}$	0.6	386.2
100 ppm	18.30	$9.2 \cdot 10^{-3}$	0.7	658.3	$0.17 \cdot 10^{-3}$	0.7	728.0
200 ppm	22.51	$7.5 \cdot 10^{-3}$	0.9	1141.7	$0.61 \cdot 10^{-3}$	0.7	1073.0
400 ppm	22.13	$6.7 \cdot 10^{-3}$	0.8	1532.4	$0.56 \cdot 10^{-3}$	0.7	1425.6
600 ppm	19.02	$2.7 \cdot 10^{-3}$	1	1643.0	$0.39 \cdot 10^{-3}$	0.7	1863.5
800 ppm	22.25	$1.7 \cdot 10^{-3}$	1	1255.4	$0.45 \cdot 10^{-3}$	0.7	1420.8

Tableau15 : paramètres électrochimiques de l’acier dans l’eau industrielle en présence du cérium.

Concentration en cérium	R_e ()	CPE_{dl} (F.s ^{1/n})	n_{dl}	R_{ct} ()	CPE_c (F.s ^{1/n})	n_c	R_c ()
0ppm	6595	$0.86 \cdot 10^{-9}$	0.9	3878	$0.15 \cdot 10^{-3}$	0.7	22058
100ppm	2031	$4.32 \cdot 10^{-3}$	0.8	9520.8	$1.97 \cdot 10^{-3}$	0.7	11259
200ppm	1508	$3.68 \cdot 10^{-3}$	0.6	1028.3	$1.29 \cdot 10^{-3}$	0.7	13156
400ppm	571	$4.28 \cdot 10^{-3}$	0.6	2632.2	$2.86 \cdot 10^{-3}$	0.7	4076
600ppm	542	$1.59 \cdot 10^{-3}$	0.7	1920.3	$3.57 \cdot 10^{-3}$	0.8	3939
800ppm	439	$3.87 \cdot 10^{-3}$	1	2502.6	$1.36 \cdot 10^{-3}$	0.7	3547

Les diagrammes d’impédance (présentés sur la figure 40) obtenus sur acier immergé dans le milieu salin sans ajout de d’inhibiteur montrent l’existence d’une boucle capacitive, ce qui indique peut être que le transfert de charge contrôle le processus de corrosion. Dans ce cas le calcul de la partie dite faradique de l’impédance (liée aux réactions chimiques en parallèle sur le courant capacitif qui traverse la capacité de la double couche) se réduit à celui de la résistance de polarisation, laquelle traduit alors le seul transfert de charge représenté par R_{ct} (Tableau 13). En effet, la valeur déduite à partir des diagrammes 554 cm^2 est presque

comparable à celle déduite des courbes de polarisation tracées en mode stationnaire (437 cm²). Ainsi, on aura donc :

$$R_p = R_{ct} = \frac{1}{i_{corr} (\beta_a - \beta_c)} \quad (15)$$

Notons qu'au contraire des techniques fréquentielles, les tracés en mode stationnaire mesurent un courant global, ce que justifie l'écart entre les deux valeurs.

Cependant, la seule boucle capacitive observée sur les diagrammes obtenus en présence d'inhibiteurs est certainement expliqué par une superposition de deux constantes de temps dont le premier à haute fréquence est lié au processus de transfert de charge alors que le deuxième est attribué à la formation de film superficielle ou à une couche de protection passive. Ainsi, on peut conclure que deux phénomènes activés par la polarisation et la croissance d'un film passif se manifestent simultanément. A cet effet, le circuit équivalent (figure 43) utilisé pour modéliser les diagrammes est composé, en plus de la résistance de l'électrolyte, d'une constante de temps relatif au transfert de charge (R_{ct} , CPE_{dl}) et d'une autre lié à la couche (R_c et CPE_c). Le tableau 13 regroupe les paramètres électrochimiques déduits des diagrammes d'impédances. Les résultats obtenus montrent que l'ajout de 100 ppm d'inhibiteur fait augmenter d'une façon très significative la résistance de polarisation, ce qui indique une inhibition considérable du processus de corrosion. Aldykewicz et al. [63] ont montré que les réactions cathodique de réduction de l'eau et de l'oxygène favorisent l'alcalinisation de l'interface électrochimique et par la suite la précipitation de l'hydroxyde de cérium $Ce(OH)_3$. La présence des ions ferreux et cérium peuvent aussi provoquer la formation de spinelle entre ces deux ions [58].

A cet effet, on peut dire que la concentration optimale correspondant à la meilleure protection est égale à 400 ppm. Au delà de cette concentration les diagrammes presque se superposent. Ces résultats concordent assez bien avec ceux des techniques stationnaires où à 400 ppm l'efficacité est de l'ordre de 67%.

Pour les échantillons immergés dans la solution Na_2SO_4 , un comportement analogue à celui obtenu pour $NaCl$ été observé (figure 41) et le même circuit équivalent a été aussi utilisé. En effet, d'après les résultats représentés dans le tableau 14, on constate que la résistance de polarisation qui traduit le transfert de charge (259.4) est presque égale à la résistance de polarisation déduite des courbes de polarisation tracées en mode stationnaire (tableau 11).

Chapitre III

Notons aussi qu'à des concentrations supérieures à 400 ppm, l'inhibiteur commence à perdre son efficacité.

Dans l'eau industrielle sans ajout d'inhibiteur (figure 42), les spectres d'impédances décrivent deux boucles capacitives plus au moins découplée, ce qui nous laisse croire que la première boucle est attribuée au transferts de charges à l'interface et la deuxième boucle est liée au produits de corrosion qui s'accumulent à la surface de l'électrode. Par raison de la réaction du fer avec l'oxygène et l'eau qui peut donner naissance à une multitude de produit de corrosion, qui explique la valeur de la résistance de polarisation qui est de l'ordre de 20000 Ω .

Avec l'ajout du cérium, cette résistance est de l'ordre de 1600 Ω . L'allure des courbes est la même, la taille de cette boucle capacitive s'accroît avec la concentration et les valeurs des résistances de polarisation augmente conjointement à une diminution de CPE_c . Cependant, notre inhibiteur ne montre pas d'efficacité, il semble que l'activité de l'inhibiteur se trouve en compétition avec le processus de corrosion et joue le rôle d'un stimulateur de corrosion et non pas un inhibiteur. Cela nous laisse dire que l'inhibition dans cette eau industrielle semble être compliquée.

III.6. État comparatif entre le Cr(VI) et le Ce :

On comparant les deux inhibiteurs étudiés, on a vu que le Cr(VI) agit comme un inhibiteur mixte, son efficacité est meilleur à des concentrations plus au moins faible (80%).

Les résultats obtenus à partir des courbes de polarisation, nous permettent de conclure que dans les milieux salin et sulfaté quelle que soit la concentration, on observe que les potentiels d'abandon tendent vers des potentiels cathodiques caractérisant le pouvoir de protection cathodique fournie par le Cr(VI). Concernant l'étude voltamétrique dans le milieu sulfaté, des pics cathodiques sont observés traduisant la réduction des oxydes de chrome qui s'adsorbe sur la surface métallique. Les valeurs des coefficients de compactage mesurés sont plus importantes comparés aux coefficients mesurés dans l'eau industrielle. L'efficacité inhibitrice dans cette eau arrive jusqu'à 99% avec un film formé constitué d'oxy-hydroxydes stables ne montrant aucune activité chimique.

En parallèle, en présence du Ce, une efficacité de l'ordre de 74% pour le milieu salin et 87% dans Na_2SO_4 est observée avec l'augmentation des concentrations en inhibiteur (600 à 800 ppm).

Chapitre III

Aussi, l'absence de pic lors du balayage retour (sens cathodique) nous permet de déduire que le film déposé est essentiellement composé d'oxyde stœchiométrique. Par contre, pour le milieu sulfaté, un pic cathodique est observé traduisant la réduction du Ce^{3+} en Ce^{4+} sous forme de CeO_2 .

Dans l'eau industrielle, le cérium semble inefficace et le phénomène inverse est remarqué, l'activation du processus de corrosion est remarqué d'après l'augmentation de la taille de la boucle qui se fait en parallèle avec l'augmentation de la concentration. Cela est déjà confirmé par les techniques stationnaires avec un coefficient de compactage qui vari très peu, et les tracés aller du voltamogramme se superpose aux tracés retour en absence et en présence de cérium avec une légère augmentation des densités de courant.

On remarque que dans les trois milieux choisis, les deux inhibiteurs montrent une efficacité croissante avec la concentration, où le film d'oxyde formé est plus adhérent.

Conclusion générale.

Conclusion generale

L'objectif principal de ce travail est de proposer de nouvelles voies d'inhibition de la corrosion des aciers bas carbonés en vue de remplacer l'utilisation des composés à base de chrome hexavalent cancérigènes pour l'homme et toxiques pour l'environnement. L'étude a été orientée sur le fait de pouvoir le remplacer avec le cérium et l'utilisation des terres rares. Si l'on reprend le cheminement suivi au cours de ces travaux, les principales conclusions sont les suivantes :

Deux composés chimiques susceptibles d'inhiber avec efficacité la corrosion de l'acier A366 ont été étudiés. Il a tout d'abord été observé que le cérium assure une protection aussi efficace que celle apportée par le chrome hexavalent, donc l'inhibiteur le plus prometteur, car ils présente le même mécanisme d'action qui repose sur la formation d'un film à la surface de l'acier se qui permet de prévenir et limité la corrosion par piqure des ions Cl^- dans le milieu étudié et qui est NaCl 0.1M, et celle des sulfate présent dans Na_2SO_4 0.1M, toute foi la concurrence ou le combat mené entre le mécanisme d'inhibition et celui de corrosion reste continue dans le cas du chrome et dans les deux milieux, salin et sulfaté, mais sont efficacité inhibitrice a été remarquer pour les petites concentrations notamment 100 ppm ou on a déduit une bonne adhésion à la surface de l'acier. Par contre en présence du cérium l'augmentation de l'efficacité en pouvoir protecteur augmente avec sa concentration jusqu'à 600et 800 ppm qu'on considère comme des quantités assez importante pour une meilleur efficacité inhibitrice.

Aussi on peut remarquer à partir des diagrammes d'impédance enregistrées dans les trois milieu et dans les deux cas d'inhibiteur étudié que la résistance de polarisation augmente d'une façon remarquable avec l'ajout de l'inhibiteur comparé avec le diagramme enregistré sans inhibiteur cela confirme la formation d'un film à l'interface métal/électrolyte qui se confirme avec la présence de deux constantes de temps dans les trois milieux toujours , appart le fait de présence de diffusion observé à basse fréquences dans le milieu salin en présence du chrome qui signifie une destruction du film et cela n'a pas été enregistré dans le cas du cérium. Les voltamogrammes obtenus dans NaCl 0.1M dans les deux cas présente la même allure, ou les deux sont caractériser par des hystérésis pas très large presque une superposition des tracés aller et retour des balayages se qui indique le bon recouvrement du film protecteur, sauf dans le cas sans inhibiteur ou on remarque une dégradation de l'état de surface et donc une dissolution du fer.

En parallèle dans le milieu Na_2SO_4 0.1 M et avec le chrome comme inhibiteur les voltagrammes sont caractérisé par l'apparition d'un pic électrochimique dans le tracé retour

Conclusion generale

donc le balayage cathodique, cela représente une réduction des ions Cr(VI) en Cr(III) qui est un autre état de stabilité de chrome dans la nature.

Les mêmes pics mais en vague de hauteur moins importante est remarquer avec le cérium qui lui aussi se réduit de Ce^{+4} en Ce^{+3} .

En dernier et avec la comparaison des densités de courant et potentiel de corrosion enregistrés dans l'eau industrielle, on a pu voir que leur variation été très limité et que on déduit qu'elle n'est pas agressif en la comparons avec les autres milieux (salin et sulfaté) et de la sa explique sont utilisation dans les circuits de refroidissent de l'industrie FERTIAL.

A la lumière des résultats obtenus au cours de notre étude, les solutions proposées pour améliorer la résistance à la corrosion des aciers au carbone (A366) sont prometteuses. L'utilisation d'inhibiteurs à base de terre rares s'est avérée intéressante. Particulièrement dans le cas de l'utilisation du Ce dont l'action est comparable à celle du Cr(VI).

References bibliographique:

- [1]. A Short introduction to corrosion and its control, corrosion in the metals and its prevention, National Corrosion Service, NPL, 2003, pp 1-9.
- [2]. S. GASTAUD, Influence de l'état du revêtement hydrocarboné sur le risque de corrosion des canalisations enterrées de transport de gaz, Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2002.
- [3]. V. N. PUJOL- LESUEUR, Etude du mécanisme d'action du monofluoro phosphate de sodium comme inhibiteur de la corrosion des Armatures métalliques dans le béton, Thèse de doctorat, Paris 6, 2004, pp 10-24.
- [4]. BILL NIMMO , GARETH HINDS, Beginners guide to corrosion. NPL, February 2003, pp 1-9.
- [5] A. ZEGHLOUL, Mécanismes d'endommagement des structures métalliques, disponible sur : www.mim.univ-metz.fr/formations/documents/1/cours_DM-Luno.pdf. pp 5-39.
- [6] CEFRACOR, Matériaux métalliques, phénomènes de corrosion, quatrième partie, les différentes formes de corrosion aqueuse, CEFRACOR 2003, pp 75-86.
- [7] Corrosion et protection, disponible sur <http://www.motorsstor.com/PDF/docsurlacorrosion.pdf>
- [8]. G P. ROTHWELL, Corrosion phenomena in introduction, NPL ,2003, pp 1-9.
- [9]. C. CASENAVE, Etude de la protection contre la corrosion d'un alliage d'aluminium au moyen des systèmes de peinture contenant des inhibiteurs non chromatés, Thèse de doctorat, Ecole Nationale supérieure de chimie Toulouse, 2004, pp 11-23.
- [10]. H.UHLIC, Corrosion et protection chapitre 15, revêtements organiques. Ed, DUNOD, Paris, 1970.
- [11]. 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.
- [12]. D. LANDOLT, Corrosion et chimie de surfaces des métaux (Traité des matériaux), Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1993, pp 165-205.
- [13]. NACE, Glossary of corrosion Terms, Materials Protection, 1965, pp 79-80.

- [14]. J. P. MILLET, Durabilité et corrosion (cours Master Science et Technologie des Matériaux), Pitesti, 2008.
- [15]. M. ABRUDEANU, M.GAVRIL , durabilité et corrosion - technique de laboratoire, Pygmalion, Pitesti, 1997.
- [16]. H. NORMAN, E., Scope and importance of inhibitor technology, Corrosion, NACE, 1973, pp 28-41.
- [17]. S. ZAMFIR, R. VIDU, V. BRÎNZOI, corrosión des matériaux, 1994, pp 230.
- [18]. K. KHALED, M.M. AL-QAHTANI, The inhibitive effect of some tetrazole derivatives towards Al corrosion in acid solution, Chemical, electrochemical and theoretical studies, Materials Chemistry and Physics, 2009.
- [19]. P. BOMMERSBACH, Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous influencé de la température et de conditions hydrodynamiques, caractérisation par techniques électrochimiques, Thèse génie des matériaux, Lyon: INSA de LYON, 2005, pp 154.
- [20]. C. FIAUD, Inhibiteurs de corrosion, Corrosion-Vieillessement, COR1005, 1990, pp 14.
- [21]. MILLET, Durabilité et corrosion (cours Master Science et Technologie des Matériaux), Pitesti, 2008.
- [22] J.-M. BRIGNON Chrome et ses composés, INERIS, (mise à jour : 27/07/2011), pp 97.
- [23]. AFSSET et ALCIMED, Étude des filières d'utilisation et des substitutions de substances chimiques CMR dérivées du chrome (Rapport confidentiel), 2008.
- [24]. A. LÉVÊQUE & P. MAESTRO, « Terres rares », in *Génie des procédés*, Techniques de l'ingénieur, 1992 .
- [25]. AFSSET et ALCIMED, Étude des filières d'utilisation et des substitutions de substances chimiques CMR dérivées du chrome, 2008.
- [26]. M. BETHENCOURT, F. BOTANA, J. CALVINO, M. MARCOS ET M. RODRIGUEZ-CHACON, Lanthanide compounds as environmentally-friendly corrosion inhibitors of aluminium alloys: a review, Corros. Sci., 40, 1998, pp 1803–1819.
- [27]. B. HINTON, N. RYAN, D. ARNOTT, P. TRATHEN, L. WILSON ET B. WILLIAMS, The inhibition of aluminium alloy corrosion by rare earth metal cations, Corrosion Australasia, 10, 1985, pp 12–17.
- [28]. D. ARNOTT, B. HINTON ET N. RYAN, Cationic-film-forming inhibitors for the protection of the AA 7075 aluminum alloy against corrosion in aqueous chloride solution. Corrosion, 45, 1989, pp 12–18.

- [29]. A. DAVENPORT, H. ISAACS ET M. KENDIG, X-Ray absorption study of cerium in the passive film on aluminum, *J. Electrochem. Soc.*, 136, 1989, pp 1837–1838.
- [30]. A. DAVENPORT, H. ISAACS ET M. KENDIG, XANES investigation of the role of cerium compounds as corrosion inhibitors for aluminum, *Corros. Sci.*, 32, 1991, pp 653–663.
- [31]. A. J. ALDYKIEWICZ, JR., H. S. ISAACS ET A. J. DAVENPORT , The investigation of cerium as a cathodic inhibitor for aluminum-copper alloys, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 1995, pp 3342–3350.
- [32]. A. ALDYKIEWICZ, JR., A. DAVENPORT ET H. ISAACS, Studies of the formation of ceriumrich protective films using X-ray absorption near-edge spectroscopy and rotating disk electrode methods, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 1996, pp 147–154.
- [33]. A. KOLICS, A. BESING, P. BARADLAI ET A. WIECKOWSKI , Cerium deposition on aluminum alloy 2024-T3 in acidic NaCl solutions, *J. Electrochem. Soc.*, 150, 2003, pp B512–B516.
- [34]. F. MANSFELD, V. WANG ET H. SHIH, Development of "Stainless Aluminum", *J. Electrochem. Soc.*, 138, 1991, pp L74–L75.
- [35]. M. DABALA, L. ARMELAO, A. BUCHBERGER ET I. CALLIARI, Cerium-based conversion layers on aluminum alloys, *Appl. Surf. Sci.*, 172, 2001, pp 312–322.
- [36]. A. DECROLY ET J. PETIT JEAN, Study of the deposition of cerium oxide by conversion on to aluminium alloys, *Surf. Coat. Techn.*, 194, 2005, pp 1–9.
- [37]. F. MANSFELD, V. WANG ET H. SHIH, Development of "Stainless Aluminum", *J. Electrochem. Soc.*, 138, 1991, pp L74–L75.
- [38]. D. LOVEDAY, P. PETERSON, B. RODGERS, Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy Part2, application of EIS to coating.
- [39]. M. O'DONOGHUE, T. J. ABEN, C. HARE, EIS investigations of alkyd and epoxy coatings as they are chemically stripped from steel panels, *corrosion*, 2003, pp 15.
- [40]. M. NAZAF. Développement de nouveaux primaires anti-corrosion à base de polymères conducteurs pour la protection de l'acier contre l'agressivité des milieux aqueux chlorurés. Mémoire de magister, Sonatrach/Institut Algérien du Pétrole, Boumerdes, 2005.
- [41]. G.W. WALTER, Application of impedance measurements to study performance of painted metals in aggressive solution, *Journal of electroanal. Chem*, 1981, pp 259- 273.
- [42] A.A.O. MAGALHAAS, I.C.P. MARGARIT, O.R. MATTOS. FEDERAL: University of Rio de Janeiro, EE/COPPE/PEMM, PO Box 68505, 21945-970, Cidade Universitária, RJ, Brazil Federal University of Rio de Janeiro, EQ/DPI, RJ, Brazil, *Electrochimica Acta*, 1998.

[43] A. BARD, L. FAULKNER, *Electrochimie, Principles, methods and applications*, Ed. Masson-Paris, 1983.

[44] C. BRESLIN, G. TREACY, N. CORROLL, *elli studies on the passivation of aluminium in chromate and molybdate solutions*, *Corros. Sci.*; 36, 1994, pp 1143-1154.

[45] A. MERCER, *the proprieties of carboxylates as corrosion inhibitors for steel and other metals in neutral aqueous solution*, 5th European symposium on corrosion inhibitor, 1980.

[46] I. SUZUKI, *the behavior of corrosion products on zinc in sodium chloride solution*, *corros Sci.*, 11, 1983, pp 1029-1034.

[47]. C. GABRIELLI, *Les 1001 utilisations des fonctions de transfert en électrochimie*, *Spectra 2000*, 1991, pp 24–34.

[48]. JAUBERT LIONEL, *Etude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés et inoxydables: utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques*, Thèse de doctorat, INAS de Lyon, 2005, pp 15-31.

[49]. P. BOMMERSBACH, C. ALEMANY-DUMONT, J.P. MILLET, B. NORMAND, *Formation and behaviour study of an environment-friendly corrosion inhibitor by electrochemical methods*, *Electrochimica Acta*, 51, 6, 2005, pp 1076-1084.

[50]. L. BOUSSELMI, C. FIAUD, B. TRIBOLLET, E. TRIKI, *the characterization of the coated layer at the interface carbon-steel natural salt water by impedance spectroscopy*, *corrosion science*, 39, 1997, pp 1711-1724.

[51]. C. DESLOUIS, M. DUPRAT, CHR. TOURNILLON, *The kinetics of zinc dissolution in aerated sodium sulphate solutions*, *Corrosion Science*, 29, 1989, pp 13-30.

[52]. D. YOU, *Etude des systèmes électrochimiques par leur fonction de transfert, application à l'étude de la corrosion du fer dans une solution de chlorure de sodium*, thèse, INP, Toulouse, 1993.

[53]. J.M.CASTRO, G.A. GEA, P.A. RUIZ-ORTIZ, L.M. NIETO, *Development of carbonate platforms on an extensional (rifted) margin: the Valanginian–Albian record of the Prebetic of Alicante (SE Spain)*, *Cretaceous Research* 29, 2008, pp 848–860.

- [54]. M.L. ZHELUDKEVICH, R. SERRA, M.F. MONTEMOR, K.A. YASAKAU, I.M.M. SALVADO ET M.G.S. FERREIRA, Nanostructured sol-gel coatings doped with cerium nitrate as pre-treatments for AA2024-T3, Corrosion protection performance. *Electrochim. Acta*, 51, 2005, pp 208–217.
- [55]. C. BLANC, M.E. ORAZEM, N. PEBERE, B. TRIBOLLET, V. VIVIER ET S. WU , The origin of the complex character of the ohmic impedance, *Electrochim. Acta*, 55, 2010, pp 6313 – 6321.
- [56]. R. S. LILLARD, P. J. MORAN ET H. S. ISAACS, A novel method for generating quantitative local electrochemical impedance spectroscopy, *J. Electrochem. Soc.*, 1992, pp 1007–1012.
- [57] C. GABRIELLI , Méthodes électrochimiques, mesures d'impédances, Techniques de l'ingénieur, traité, analyse et caractérisation, PE 2 210.
- [58]. M.A. ARENAS , J. DE DAMBORENEA, Interference by cerium cations during the multi-step zinc dissolution process in a chloride containing electrolyte, *Corrosion Science* , 2005.
- [59]. B. HINTON, N. RYAN, D. ARNOTT, P. TRATHEN, L. WILSON ET B. WILLIAMS , The inhibition of aluminium alloy corrosion by rare earth metal cations, *Corrosion Australasia*, 1985, pp 12–17.
- [60]. D. ARNOTT, B. HINTON ET N. RYAN, Cationic-film-forming inhibitors for the protection of the AA 7075 aluminum alloy against corrosion in aqueous chloride solution, *Corrosion*, 45, 1989, pp 12–18.
- [61]. M. BETHENCOURT, F. BOTANA, J. CALVINO, M. MARCOS ET M. RODRIGUEZ-CHACON, Lanthanide compounds as environmentally-friendly corrosion inhibitors of aluminium alloys: a review, *Corros. Sci.*, 40, 1998, pp 1803–1819.
- [62]. A. ABALLE, M. BETHENCOURT, F. BOTANA ET M. MARCOS, CeCl₃ and LaCl₃ binary solutions as environment-friendly corrosion inhibitors of AA5083 Al-Mg alloy in NaCl solutions, *J. Alloys Compd.*, 2001, pp 323-324, pp 855–858.
- [63]. A. J. ALDYKIEWICZ, JR., H. S. ISAACS ET A. J. DAVENPORT, The investigation of cerium as a cathodic inhibitor for aluminum-copper alloys, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 1995, pp 3342–3350.
- [64]. A. ALDYKIEWICZ, JR., A. DAVENPORT ET H. ISAACS, Studies of the formation of cerium rich protective films using X-ray absorption near-edge spectroscopy and rotating disk electrode methods, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 1996, pp 147–154.
- [65]. A. DAVENPORT, H. ISAACS ET M. KENDIG, X-Ray absorption study of cerium in the passive film on aluminum, *J. Electrochem. Soc.*, 136, 1989, pp 1837–1838.
- [66]. A. DAVENPORT, H. ISAACS ET M. KENDIG, XANES investigation of the role of cerium compounds as corrosion inhibitors for aluminum, *Corros. Sci.*, 32, 1991, pp 653–663.
- [67]. A. KOLICS, A. BESING, P. BARADLAI ET A. WIECKOWSKI ,Cerium deposition on aluminum alloy 2024-T3 in acidic NaCl solutions, *J. Electrochem. Soc.*, 150, 2003, pp B512–B516.

[68]. Y. HAMPLAOUI, Thèse de doctorat, Elaboration et caractérisation de revêtements d'oxyde de cérium sur acier et acier électro zingué. Univ Badji mokhtar-ANNABA, 2008.