

Faculté des Sciences et de Technologie

Département sciences de la matière

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de **MAGISTER**

Option : Chimie analytique et physique

**Etude des couches minces à base de terre rare
destinées à la protection des matériaux contre la corrosion**

Par : M^{elle} Sameh ATHMANI

Directeur de mémoire : Y. HAMLAOUI M.C. Univ. Mohamed-Cherif Messaidia S/A

Président : Mr. A. GHEID Pr. Univ. Mohamed Cherif Messaidia-S/A

Rapporteur : Mr. R. REHAMNIA Pr. Univ. Badji Mokhtar-Annaba .

Rapporteur M^{elle}. S. CHOUCANE M.C. Univ. Badji Mokhtar-Annaba .

Membre invité : M^{elle}. S. BOURANANE M.C. Univ. Mohamed Cherif Messaidia-S/A

Année universitaire 2012-2013

REMERCIEMENTS

En préambule à ce mémoire de Magister, je veux vivement et sincèrement exprimer mes remerciements et ma profonde reconnaissance à tous ceux et à toutes celles qui m'ont apporté, directement et/ou indirectement, leurs aides et qui ont contribué activement de quelque manière que ce soit à l'élaboration et à l'aboutissement de ce travail.

Je tiens, en particulier, à exprimer, ici, toute ma gratitude à Monsieur HAMLAOUI Youcef Maître de conférence « A » à l'université de Souk-Ahras Mohamed-Chérif MESSAIDIA qui a bien voulu accepter de diriger les travaux de mon mémoire et à lui demander de bien vouloir croire et pour toujours à mes remerciements sincères et cordiaux pour la plus précieuse des richesses qu'on puisse donner le **savoir**.

Monsieur HAMLAOUI, vous avez été toujours à mon écoute et vous avez fait preuve à mon égard de votre disponibilité permanente en mettant à ma disposition durant tout le temps de préparation de ce mémoire, vos grandes capacités scientifiques et pédagogiques ; vous m'avez consacré tout votre temps, vous m'avez abreuvée de précieux conseils ; vous m'avez aussi encouragée dans les moments d'angoisses qu'il m'est arrivée de traverser et à m'inciter à affiner la qualité de mon travail de laboratoire pour consolider, me dites-vous, les connaissances que j'ai acquises durant tout le parcours de préparation de ce mémoire.

Je ne peux pas non plus omettre de remercier sincèrement :

- Monsieur le Professeur GHEID Abdelhak de l'université de Souk-Ahras Mohamed-Chérif MESSAIDIA non seulement pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de mon mémoire mais aussi pour avoir ouvert et organisé le concours de post-graduation et donc l'existence de cette promotion de magistère. Je sais combien, sont pénibles, coûteuses en temps et laborieuses les démarches administratives et la mise en place de l'encadrement scientifique nécessaires à l'organisation et au démarrage d'une formation scientifique de ce type. Je lui dois, à ce titre, toute ma reconnaissance.
- Monsieur le Professeur REHAMNIA Rabah de l'université d'Annaba Badji-Mokhtar qui n'a pas, lui aussi, hésité à mettre à ma disposition l'ensemble des moyens de son laboratoire d'électrochimie où tous les travaux expérimentaux de mon mémoire y ont été réalisés, mais aussi, il m'a souvent aidé avec générosité et compétence avérée à dissiper mes angoisses en m'aidant à trouver les solutions quand il m'est arrivé de buter devant mes questionnements dans mes travaux de laboratoire.
- Mme CHOUCHENE Sabiha MC de l'université d'Annaba Badji-Mokhtar pour l'amabilité qu'elle me fait d'avoir accepté d'examiner mon mémoire et d'être membre du jury, qu'elle en soit sincèrement et vivement remerciée.

- A mon invitée de marque, Mme BOURANANE MC de l'université de Souk-Ahras Mohamed-Chérif MESSAIDIA que je remercie pour l'honneur qu'elle me fait d'avoir accepté de sacrifier un peu de son temps précieux et de rehausser de sa présence la présentation et la soutenance de mon mémoire.

J'exprime, ici, mes remerciements cordiaux et fraternels à :

- Mon amie, je peux même dire ma sœur Madame OUCHENANE Sihem (Doctorante en chimie à l'université Badji-Mokhtar d'Annaba) à qui, je souhaite, non pas, de réussir la soutenance de sa thèse, je sais qu'elle en est amplement capable, mais que l'obtention de ce titre lui ouvre les portes de tout le bonheur qu'elle mérite. Ma chère amie Sihem, je te prie de croire, pour toujours, à ma reconnaissance sincère pour les conseils et les précieuses informations que tu m'as souvent donnés.
- Amel, ma camarade de promotion, mon autre sœur qui ne lui manque que le nom patronymique pour être ma sœur biologique. Je veux que tu saches les sentiments de fraternité et d'amitié profonde que j'éprouve à ton égard. Je te souhaite de soutenir, avec brio, comme il est dans tes habitudes, ton mémoire de magistère et à bientôt, Incha-Allah, pour le Doctorat.
- A mes amies les plus chères, Fatima, Nabila, Amel G et Amel S, Roubila, Saïda à qui je leur adresse mes tendres et affectueuses pensées.
- A mes parents pour leur contribution, leur soutien et leur patience, à mes frères et sœurs sonia et meryouma , à mes neveux et à mon unique nièce Sarah, à mes cousines et cousins, à mes camarade de promo, enfin, à tous mes proches qui m'ont toujours soutenue et encouragée au cours de la réalisation de ce mémoire et en particulier à mon fiancé Yacine.

| | |
|---|-----------|
| Introduction générale | 01 |
| CHAPITRE I : Partie théorique | |
| I. 1. Corrosion et protection | 03 |
| I. 2. Généralités sur l'électrodéposition d'oxydes métalliques | 05 |
| I.3. Electrodeposition cathodique des oxydes métalliques | 06 |
| I.3.1. Déposition cathodique électrolytique | 08 |
| I.3.2. Application | 09 |
| I. 4. Que sont les terres rares | 10 |
| I.4.1. Généralités sur les terres rares et l'oxyde de cérium | 10 |
| I.4.2. L'oxyde de Cérium | 11 |
| I.4.3. Structure cristallographique | 12 |
| wwRéférences bibliographiques | 13 |
| CHAPITRE II : Procédure expérimentale et techniques de caractérisation | |
| II.1. Méthode d'élaboration des revêtements | 16 |
| II.1.1.Principe de la méthode | 17 |
| II.1.2. Mécanismes de l'électrodéposition | 19 |
| II.2. Caractérisation des revêtements à base d'oxyde de cérium | 21 |
| II.2.1. Techniques expérimentales | 21 |
| II.2.2. Techniques stationnaires | 21 |
| II.2.2.1. Suivi du potentiel à circuit ouvert (OCP) | 21 |
| II.2.2.2. courbes de polarisation | 22 |
| II.2.2.3. Méthode des droites de Tafel | 23 |
| II.2.2.4. Méthode de la résistance de polarisation | 24 |
| II.2.2.5. Voltampérométrie cyclique | 25 |
| II.2.3. Techniques non stationnaires | 26 |
| II.2.3.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique(SIE) | 26 |
| II.2.3.1.1. Définition et principe | 26 |
| II.2.3.1.2. Impédance des phénomènes pouvant se produire à l'interface électrode/électrolyte | 28 |
| II.2.3.1.3. Exploitation des résultats | 31 |
| II.2.4. Application de la SIE aux revêtements | 32 |

| | |
|---|-----------|
| II.2.5. Représentation des données | 34 |
| II.2.6. Avantages et Inconvénients de la SIE | 36 |
| Références bibliographiques | 37 |
| CHAPITRE III : Résultats et discussion | |
| III.1. Introduction | 41 |
| III. 2. Elaboration des revêtements | 41 |
| III. 3. Comportement électrochimique des substrats dans NaCl | 44 |
| III. 3. 1. Evolution du potentiel à circuit ouvert du substrat nu dans NaCl | 44 |
| III. 3. 2. Evolution du potentiel à circuit ouvert des substrats revêtus dans NaCl | 47 |
| III. 3. 3. Courbes de polarisation des substrats dans NaCl | 49 |
| III.3.4 Diagrammes SIE enregistrés sur des substrats dans NaCl | 55 |
| III.4. Comportement électrochimique des substrats dans eau industrielle | 61 |
| III.4. 1. Milieu d'essai | 61 |
| III. 4. 2. Evolution du potentiel à circuit ouvert du substrat nu | 63 |
| III. 4. 3. Evolution du potentiel à circuit ouvert du substrat revêtu | 64 |
| III.4. 4. Courbes de polarisation des substrats dans l'eau industrielle | 65 |
| III.4. 5. Diagrammes SIE enregistrés sur des substrats dans l'eau industrielle | 69 |
| III.5. Comparaison entre les deux milieux | 73 |
| Références bibliographiques | 75 |

CONCLUSION GENEARLE

Résumé : L'utilisation des revêtements pour la protection contre la corrosion des métaux est une alternative aux traitements aux chromates, proscrits du fait de leur forte toxicité. Les procédés de conversion de chromatisation montrent à l'égard de la corrosion des aciers et les aciers galvanisés les meilleurs résultats mais l'utilisation du Cr (VI) pose des problèmes environnementaux, le chrome hexavalent étant toxique, cancérigène et mobile dans l'environnement.

Un des traitements alternatifs de passivation utilise des oxydes de terres rares, notamment le CeO_2 . A l'heure actuelle, peu de travaux se sont intéressés aux revêtements sur acier bas carbone à usage générale. Le traitement de passivation est réalisé par déposition cathodique à partir de solutions de sels de cérium. Dans ce dernier cas, 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 des revêtements a été évaluée dans des milieux agressifs tels que NaCl 0,5M et l'eau industrielle. Ainsi, la résistance à la corrosion des revêtements obtenus sur acier a été étudiée. Pour l'ensemble des échantillons, la durée de protection a été évaluée grâce à la mesure de E_{corr} . En parallèle, la caractérisation des revêtements est suivie par la mesure de la résistance de polarisation, de la densité de courant de corrosion extrapolée des droites de Tafel de la spectroscopie d'impédances électrochimique. En conclusion, les résultats des différentes techniques électrochimique et analytique ont montré que l'état de fissuration des revêtements obtenus sur acier a mis en cause leur bonne tenue vis-à-vis de la corrosion.

Mots clés : Couches minces, terres rares, électro-déposition cathodique, oxyde de cérium, Corrosion.

الخلاصة: إن استخدام الطلاء للمعادن لحمايتها ضد التآكل هو بديل لعلاج الكرومات رغم إن عمليات تحويل الكرومات أظهرت على معادن الفولاذ و الفولاذ المكلفن أفضل النتائج , و لكن نظرا لسمية الكروم السداسي و استخدامه الذي يطرح مشاكل بيئية إضافة أنه مسبب للسرطان و ملوث مضر بالبيئة. ما جعله أصبح محظورا نظرا لسميته العالية.

إن أحد العلاجات البديلة تستخدم أكاسيد الأتربة النادرة من بينها أكسيد السيريوم . في الوقت الحاضر قليل هي الدراسات التي اهتمت بتشكيل طبقات على سطح فولاذ منخفض الكربون. و في هذا السياق و من أجل تشكيل طبقات مؤلفة من أكسيد السيريوم بطريقة القطب السالب من خلال أملاح السيريوم في هذه الحالة يكون تشكيل الأغشية الرقيقة مرتبط بتشكيل أكاسيد أو هيدروكسييدات السيريوم على مواقع من سطح المعدن.

و عليه فإن التقييم الكهروكيميائي للطبقات المشكلة تم في نوعين من المحاليل العدوانية من بينها ملح كلوريد الصوديوم ذو تركيز 0,5 مول/ل و مياه صناعية. خلال التقييم تمت دراسة مقاومة التآكل للطبقات المشكلة من أكسيد السيريوم على سطح المعدن لجميع العينات و أيضا قياس كثافة التيار الناتجة من عملية التحليل الطيفي (TAFEL) من جهة و من جهة أخرى عملية قياس مقاومة الاستقطاب.

أخيرا أظهرت النتائج المحصل عليها من خلال مختلف التقنيات الكهروكيميائية و التحليلية المستعملة ، أن الطبقات المشكلة المحصل عليها على سطح المعدن , الاستقرار و مقاومة للتأكسد في المحاليل العدوانية.

كلمات مفتاح: أغلفة رقيقة ، العناصر الأرضية النادرة ، كهروتركييب بالقطب السالب ، أكسيد السيريوم ، التآكل.

Abstract : The use of coatings for metals protection against corrosion is an alternative to chromate treatment, restricted because of their high toxicity. Indeed, the chromate conversion processes show, the best results, however the use of Cr (VI) poses environmental problems. Hexavalent chromium is toxic, carcinogenic and mobile in the environment. A green passivation treatment uses rare earth oxides, such as CeO₂. At present, few studies have focused on coatings on low carbon steel. The passivation treatment is carried out by cathodic deposition from solutions of salts of cerium. Indeed, the formation of thin films is generally associated with the formation of cerium hydro-oxides on cathodic sites of the surface metal. The electrochemical characterization of the coatings was evaluated in aggressive media as NaCl 0.5 M and industrial water. For all samples, the characterization of the coatings is monitored by measurement of the open circuit potential, polarization resistance as DC measurement and by electrochemical impedance spectroscopy as AC measurement. The electrochemical and analytical results have shown that the observed cracks of the coatings obtained on steel have implicated their good behavior against corrosion.

Keywords : thin films, rare earth, cathodic electrodeposition, Cerium oxide , Corrosion .

Introduction générale

Les traitements de surfaces répondent à des besoins d'amélioration des propriétés mécaniques et anticorrosion des matériaux. Depuis quelques années, les couches minces font l'objet d'un intérêt croissant visant à répondre à ces deux exigences, puisque ceux-ci semblent présenter des comportements physiques et chimiques attirants.

Les systèmes de faibles dimensions comme les couches minces nanostructurées présentent des caractéristiques structurales tout à fait particulières du fait de leur taille réduite. Ils offrent la possibilité d'induire des phénomènes nouveaux et exotiques.

De plus, ces couches sont d'une importance fondamentale dans les applications technologiques. Plusieurs études montrent que les imperfections de surface affectent d'une certaine manière les propriétés magnétiques des métaux de transition. Cependant, les imperfections de surface de matériaux sous forme de couches minces est accru à mesure que leur épaisseur décroît. En effet, afin de réduire au maximum ces irrégularités de surface les couches minces sont élaborées principalement par des méthodes telles que l'épitaxie par jet moléculaire, la pulvérisation et électrodéposition cathodique. Il s'agit de méthodes reconnues et élégantes, qui demeurent toutefois souvent contraignantes et onéreuses. L'emploi de ces revêtements à l'échelle industrielle nécessite un procédé d'élaboration économiquement intéressant. De ce fait, nous avons retenu une voie électrochimique pour l'élaboration des couches minces [1].

Un des traitements alternatifs de passivation sans Cr(VI) utilise des oxydes de terres rares, notamment l'oxyde de cérium CeO_2 . A l'heure actuelle, peu de travaux se sont intéressés aux revêtements sacrificiels d'alliages de Zn. Le traitement de passivation est réalisé par immersion dans des solutions de sels de cérium ou par déposition cathodique. Dans ce dernier cas, 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 [2].

En effet, l'électrodéposition possède plusieurs avantages (simplicité de mise en œuvre, possibilité de géométries complexes pour les substrats, gamme de températures et de vitesses de synthèses souples...), en particulier, elle ne nécessite pas une logistique onéreuse et présente donc des facilités pour le transfert industriel. Les couches minces électrodéposées présentent des grains en surface de dimensions mésoscopiques. La caractérisation de la surface nécessite donc une méthode d'analyse très précise.

Ainsi, l'objectif premier de ce travail étant l'élaboration de couches minces de passivation de CeO_2 , les différents mécanismes mis en jeu pour élaborer des films adhérents avec différente

microstructure seront étudiés sur un substrat en acier. La caractérisation des couches mettra en œuvre plusieurs techniques d'analyse microstructurale. La relation microstructure / résistance à la corrosion sera abordée lors d'études de corrosion dans différents milieux (NaCl, eau industrielle)[2].

Ce manuscrit est constitué de trois chapitres :

- Le premier établit les bases théoriques des processus électrochimiques dans l'élaboration des couches minces des oxydes métalliques, ainsi que une présentation des caractéristiques de l'oxyde de cérium.
- Le deuxième chapitre, est divisé en 02 parties, dans la première partie nous avons présenté la procédure expérimentale suivie durant notre travail pour élaborer des revêtements d'oxydes de cérium sur acier à bas carbone à partir de solution de nitrate de cérium (0,01 et 0,1 M). Le contenu de la seconde partie est à été orienté vers la description des méthodes et les techniques utiles pour l'évaluation du comportement des revêtements à la corrosion et ainsi à l'influence des différents paramètres tels que la densité de courant, la concentration, et le milieu corrosif.
- Dans le dernier chapitre nous exposons les résultats expérimentaux ainsi que leur interprétation. L'ensemble du travail à été parachevé par une conclusion générale

CHAPITRE I

Synthèse bibliographique

Dans ce chapitre, on présente une synthèse bibliographique sur les revêtements métalliques exposés aux problèmes de la corrosion et des conséquences qu'elle induit dans le secteur industriel en général. Le domaine d'application s'étend aussi bien aux propriétés protectrices qu'optiques, électriques et mécaniques.

Les revêtements à base de terre rare est une alternative aux procédés de conversion de chromatisation. L'utilisation du Cr(VI) pose des problèmes environnementaux, le chrome hexavalent étant toxique, cancérigène et mobile dans l'environnement. Pour ces raisons les dépôts à base d'oxyde de terre rare, notamment le CeO₂ déposés sur un substrat est d'un grand intérêt notamment dans les applications concernant les revêtements de surfaces dans la lutte contre la corrosion.

Le procédé de déposition électrolytique sur lequel repose notre travail a connu de récents développements. Cette évolution au cours des dernières décennies a été possible grâce aux perfectionnements des méthodes et de l'appareillage électrochimique. La possibilité de contrôler et de modifier aisément les différents paramètres.

I. 1. Corrosion et protection :

La corrosion (du latin *corrodere*, qui signifie ronger, attaquer) traduit la réactivité de la plupart des matériaux industriels vis-à-vis des environnements au contact desquels ils sont placés au cours de leur emploi. On estime qu'elle détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an ou encore 5 tonnes par secondes. Or, la corrosion ne se limite pas à l'acier, mais affecte tous les métaux ainsi que les polymères et céramiques. Elle résulte d'interactions chimiques et/ou physiques entre le matériau et son environnement. Voici quelques exemples de phénomènes de corrosion :

- ✓ transformation de l'acier en rouille,
- ✓ fissuration d'un laiton en présence d'ammoniaque,
- ✓ corrosion à chaud d'un superalliage dans une turbine à gaz,
- ✓ dégradation du PVC par le rayonnement ultraviolet,
- ✓ attaques des briques réfractaires par les laitiers,
- ✓ attaque d'un verre minéral par une solution alcaline.

Selon le point de vue de l'ingénieur, la corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement [1]. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue.

Parfois, la corrosion est un phénomène bienvenu, voire souhaité. Elle détruit et élimine un grand nombre d'objets abandonnés dans la nature. Certains procédés industriels font également appel à la corrosion. Par exemple l'anodisation de l'aluminium est une oxydation de la surface du métal pour former un film d'oxyde décoratif qui protège de la corrosion atmosphérique.

La corrosion métallique est le phénomène suivant lequel les métaux et alliages ont tendance, sous l'action de réactifs chimiques ou d'agents atmosphériques, à retourner vers leur état originel d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stable dans le milieu ambiant [2]. La corrosion d'un métal ou d'un alliage pouvant être de différentes formes uniforme, localisée...etc, peut se développer selon différents processus, qui caractérisent chacun un type de corrosion. On peut distinguer trois types de corrosion: chimique, corrosion électrochimique ou corrosion bactérienne.

Le coût occasionné par la dégradation annuelle des matériaux, a provoqué la mise en œuvre de méthodes de protection. Ces dernières visent une économie de matière et d'énergie auxquelles s'additionnent de nombreux avantages environnementaux.

Toute solution efficace et durable ne peut être qu'un compromis tenant compte de l'ensemble de ces facteurs, notamment des contraintes économiques et des critères scientifiques.

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications,...), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface,...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact.

Dans le monde industrialisé, l'utilisation de l'acier comme matériau de construction est grandement répandu. Un large domaine d'alliages disponible permet d'obtenir des matériaux adaptés à chacun des usages. De plus, le coût compétitif de l'acier est aussi un facteur important qui encourage son utilisation, et ce au détriment d'autres métaux tels l'aluminium ou l'acier inoxydable. Par contre, l'acier doux est un alliage qui est plus susceptible d'être dégradé par des phénomènes de corrosion.

L'acier maintenu dans un milieu alcalin bénéficie généralement d'une couche oxyde passive, cette couche adhère fortement à la surface de l'acier et élimine tout contact que pourrait avoir l'acier avec l'oxygène et l'eau. Ce phénomène d'autoprotection de l'acier est appelé passivation de l'acier. La passivation disparaît cependant lorsque le milieu environnant l'acier subit une réduction du pH. Un des mécanismes favorisant la corrosion des aciers est la réduction du pH, l'acier n'est plus protégé par la couche passive à sa surface. La protection des aciers contre la corrosion est un phénomène bien contrôlé dans les structures modernes.

En effet le principal mécanisme du processus de corrosion des aciers dans les milieux salins est associé à la pénétration des ions chlorure. Les aciers sont exposés aux ions chlorure dans les milieux marins. Les chlorures ont deux effets dans les mécanismes de corrosion, détruire la couche passive superficielle, ils facilitent le transport des ions en diminuant la résistivité de l'électrolyte.

Dans le domaine de la corrosion, le chercheur s'intéresse par l'étude des mécanismes visant une meilleure connaissance des causes de la corrosion et des moyens à mettre en œuvre pour prévenir et/ ou diminuer la fâcheuse et coûteuse conséquence qui en résultent.

L'ingénieur applique les connaissances scientifiques à la diminution des effets de la corrosion par des moyens pratiques et économiques. Par exemple l'ingénieur spécialisé dans le domaine de la corrosion, emploie la protection cathodique sur une grande échelle pour prévenir la corrosion des conduites enterrées ou il essaie et recherche de nouvelles et meilleures peintures, dosages nécessaires d'inhibiteur de corrosion ou recommande le dépôt métallique

correct. Le chercheur, tour à tour, précise le meilleur critère de protection cathodique, détermine la structure moléculaire ou les composés chimiques qui se comportent le mieux comme inhibiteurs, synthétise les alliages résistant à la corrosion et recommande le traitement thermique et les variations de composition des alliages qui améliorent leur qualité. Les points de vue du chercheur et de l'ingénieur se complètent dans les diagnostics des méfaits de la corrosion et prescrit les prescriptions de remèdes appropriés [3]

I. 2. Généralités sur l'électrodéposition d'oxydes métalliques :

La corrosion des métaux regroupe de multiples phénomènes liés au milieu dans lequel elle se déroule. Ces phénomènes dépendent d'un grand nombre de facteurs qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexe les uns avec les autres (la nature et la structure du matériau, l'environnement et ses caractéristiques chimiques...etc.) [4,5].

Les moyens de lutte contre la corrosion sont multiples et doivent être appropriés à chaque cas. La prévention passive demeure la meilleure solution pour éviter la corrosion des installations métalliques.

La manière la plus commune d'empêcher un métal de se corroder ou de retarder sa corrosion est d'appliquer un revêtement imperméable sur sa surface. Si la couche du revêtement fournit une barrière protectrice parfaite au métal dans un environnement corrosif, alors ni l'oxygène, ni l'eau ne pourront atteindre sa surface et la corrosion sera finalement empêchée. Le rôle du revêtement est donc de limiter le flux de ces produits (oxygène, eau) en créant une barrière physique.

L'utilisation des composés à base de chrome a été largement utilisée, la plupart des revêtements, en conséquence les revêtements d'alliages de Zn possèdent une meilleure résistance à la corrosion que les revêtements de Zn pur. Cependant, ces dépôts nécessitent un traitement de passivation postérieur afin de réduire la formation de produits de corrosion blanchâtres.

Les procédés de conversion de chromatisation montrent à cet égard les meilleurs résultats, mais leur utilisation est devenue strictement contrôlée et parfois interdite à cause de leur haute toxicité. Des larges études ont été effectuées pour remplacer ces composés toxiques par des composés écologiques et amis de l'environnement. Des composés organiques ont été proposés, les carboxylates, les phosphates et les sulfonâtes et des composés inorganiques comme les molybdates, les nitrites et les terres rares. Un des traitements alternatifs de passivation utilise des oxydes de terres rares, notamment l'oxyde de cérium CeO_2 . A l'heure actuelle, peu de travaux se sont intéressés aux revêtements sacrificiels d'alliages de Zn [6].

Le traitement de passivation est réalisé par immersion dans des solutions de sels de cérium ou par déposition cathodique dans ce dernier cas, 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.

Les techniques usuelles de préparation de la poudre et des revêtements d'oxyde de cérium les plus utilisées sont : la déposition chimique en phase vapeur et électrochimique [7,8], la précipitation chimique et hydrodynamique [9,10], Sol-gel [11,12] et l'électrodéposition (*ELD* et *EPD*) [13,17].

Les premiers travaux consistaient en l'immersion du substrat dans des solutions de nitrate ou de chlorure de cérium durant plusieurs jours [18,19]. La longue durée d'immersion rend cette méthode commercialement pas intéressante. A cet effet, plusieurs auteurs ont tenté de réduire le temps de déposition par l'élaboration des films d'oxyde de cérium par immersion dans un bain à des températures plus élevées avec un prétraitement anodique de la surface dans Na_2MoPO_4 [20,21]. Malgré les résultats encourageants de cette procédure, sa mise en œuvre à l'échelle industrielle présente quelques difficultés liées à l'évaporation de la solution et le coût du chauffage.

L'électrodéposition des oxydes de cérium souvent appelée déposition électrolytique (*ELD*) est plus intéressante pour son faible coût et la possibilité de contrôle des caractéristiques des particules des dépôts [22]. En effet, l'électrodéposition offre l'avantage et la particularité dans le développement des matériaux nanostructurés. Durant les dix dernières années, un intérêt particulier a été manifesté pour l'électrodéposition des films minces de céramique. La faisabilité de l'électrosynthèse du CeO_2 [23], AgO [24], ZrO_2 [25], TiO_2 [26], CuO [27], complexe d'oxydes de titane [28,29] et autres oxydes monométalliques et composites [30,33] a été démontrée. De plus, il a été rapporté que la composition et la morphologie des composites peuvent être façonnées selon les exigences demandées pour plusieurs applications électrochimiques, biomédicales et catalytiques [34,35].

I.3. Electrodéposition cathodique des oxydes métalliques :

L'étude des films minces métalliques (quelques Å à 1000 Å d'épaisseur) a démarré il y a plus d'une vingtaine d'années. Son essor a été considérable parce que les techniques de fabrication ont permis d'atteindre des degrés de précision élevés dans le contrôle des épaisseurs déposées. On distingue deux grandes catégories de méthodes d'élaboration des couches minces : les méthodes physiques telles que la pulvérisation ou l'évaporation, et les méthodes chimiques telles l'électrodéposition cathodique.

Dans le domaine des films minces, il faut maîtriser des dépôts ayant des épaisseurs contrôlées et ceci est beaucoup plus facile à réaliser avec les méthodes se basant sur l'électrodéposition cathodique. En effet, l'électrodéposition cathodique offre un contrôle rigide de l'épaisseur des films, une bonne uniformité des films et une vitesse de déposition considérable. Et elle est intéressante pour le faible coût relatif des équipements.

Cette technique est intéressante pour obtenir des dépôts sur des surfaces de substrat de forme assez compliquées, pour l'imprégnation de surfaces poreuses, et pour la déposition dans des aires bien spécifiques, comme dans le cas de l'électrolyse au tampon. De plus, elle est considérée comme une des méthodes les plus importantes dans les procédés d'élaboration des films en céramique. Pour la fabrication des films par électrodéposition cathodique, on utilise soit la déposition électrophorétique durant laquelle des suspensions de particules sont utilisées, soit la déposition électrolytique durant laquelle on utilise des solutions de sels métalliques [6]. Les principales caractéristiques des deux méthodes d'électrodéposition cathodique, *EPD* (electrophoretic deposition) et *ELD* (electrolytic deposition), sont regroupées dans le Tableau I.1.

Tableau I.1: Conditions expérimentales et caractéristiques de la déposition EPD et ELD des matériaux en céramique [34].

| | Déposition électrophorétique | Déposition électrolytique |
|--------------------------|---|--|
| Milieu | Suspension | Solution |
| Espèces en mouvement | Particules | Ions ou complexes |
| Réactions d'électrode | Aucune | Génération des OH ⁻ et neutralisation des espèces cationiques |
| Solvant préférentiel | Organique | Aqueux ou mixte |
| Conductivité du solvant | Faible | Elevée |
| Vitesse de déposition | 1-10 ³ μm/min | 10 ⁻³ - 1 μm/min |
| Homogénéité des dépôts | Limitée par la taille des particules | A l'échelle nm |
| Stœchiométrie des dépôts | Contrôlée par la stœchiométrie de la poudre de départ | Peut être contrôlée par le précurseur |

En ce qui concerne notre travail, et compte tenu des avantages de coût et d'utilisation qu'elle présente, le recours au moyen sera de l'électrodéposition cathodique électrolytique (ELD) sera avantageé eu égard aux spécificités sus évoquées.

I.3.1. Dépôt cathodique électrolytique

En général, la déposition cathodique électrolytique fait intervenir les réactions d'électrogénération de base à la surface de l'électrode :



Les trois réactions consommant de l'eau, génèrent les ions hydroxydes, et par conséquent elles induisent une augmentation du pH interfacial. Les ions et les complexes métalliques s'hydrolysent par la base électrogénérée (OH^-) pour former des dépôts d'hydroxydes, oxydes ou peroxydes métalliques sur les sites cathodiques du substrat. Les hydroxydes et les peroxydes peuvent être convertis en oxydes correspondants par traitement thermique. Les réactions d'hydrolyse résultent en l'accumulation des particules colloïdales à l'interface. En se basant aussi sur la théorie de stabilité colloïdale «DLVO», il peut être conclu que la formation des dépôts est causée par la floculation introduite par l'électrolyte. La coagulation des particules près de la surface de l'électrode est peut être augmentée par le champ électrique, l'écoulement électrohydrodynamique et la pression résultant de la formation de nouvelles couches. On note que le processus d'électrodéposition électrolytique est gouverné par la loi de Faraday. Ainsi, la quantité déposée sera normalement contrôlée par la variation du temps de déposition et la densité de courant appliquée [6].

Les dépôts obtenus par *ELD* sont caractérisés par des particules de faible taille et une meilleure agglomération comparée à ceux obtenus par *EPD*. Contrairement aux processus basés sur *EPD*, le solvant utilisé dans la déposition électrolytique est aqueux ou mixte (Alcool-Eau). Cependant, la présence d'une quantité d'eau pour l'électrogénération de base et la prévention de la formation des oxydes non-stœchiométriques est nécessaire [26].

Le Tableau I.2 résume les conditions nécessaires pour la déposition électrolytique de quelques oxydes et complexes d'oxydes métalliques. D'un autre côté, il a été montré que les vitesses de déposition des hydroxydes monométalliques sont égales permettant la formation d'un dépôt d'hydroxydes de stœchiométrie souhaitée [6].

Tableau I.2: Conditions expérimentales de la déposition de quelques oxydes métalliques par ELD [6].

| Solution | Conditions expérimentales | | | | |
|----------|--|--------------------------------------|---------------------------------|------------------|--|
| | précurseur | additifs | solvant | Température (°C) | Densité de courant (mA/cm ²) |
| SL1 | 5 mM TiCl ₄ | 0,02 M H ₂ O ₂ | Méthanol-Eau (3:1) _V | 1 | 20 |
| SL2 | 5 mM ZrOCl ₂ | ----- | Eau | 20 | 20 |
| SL3 | 5 mM Al(NO ₃) ₃ | ----- | Ethanol-Eau (19:1) _V | 20 | 5 |
| SL4 | 2,5 mM TiCl ₄ + 2,5 mM ZrOCl ₂ | 0,02 M H ₂ O ₂ | Méthanol-Eau (3:1) _V | 1 | 20 |
| SL5 | 0,02 mM SnCl ₄ | 0,02 M H ₂ O ₂ | Ethanol-Eau (19:1) _V | 20 | 10 |

I.3.2. Application

Durant cette dernière décennie, l'intérêt porté à l'électrodéposition cathodique des films de céramiques ne cesse de croître. En effet, l'électrodéposition est utilisée pour la préparation des films ferroélectriques [29, 36], piézoélectriques [37], matériaux magnétiques [38,39] semi et supraconducteurs [40] d'une épaisseur mince par *ELD* [41] ou épaisse par *EPD* [42]. La méthode de déposition par *ELD* et *EPD* dans le domaine biomédicale est très appliquée, et ceci grâce au degré de pureté et la stœchiométrie contrôlée des dépôts obtenus [43], ce qui est difficilement atteint par d'autres méthodes de déposition. L'électrodéposition électrolytique et électrophorétique est considérée comme une méthode spécialement attractive pour la conception des cellules solaires [44], les applications microélectroniques [41], la préparation des composites à fibres renforcés et les batteries [42]. Des revêtements de protection contre la corrosion ont été aussi obtenus par *ELD* [34, 45]. Les oxydes de Ti, Ru, Sn et Nb et d'autres films composites obtenus par déposition électrolytique sont considérablement intéressants pour la fabrication des anodes stables et autres applications électrochimiques et catalytiques [46]. Une caractéristique importante de cette méthode est l'habilité à l'imprégnation des particules dans les substrats poreux et la consolidation des composites. De plus, la déposition cathodique électrolytique est considérée comme un outil performant pour la formation des matériaux nanostructurés [47].

I. 4. Que sont les terres rares :

Dysprosium, terbium, cérium... au nombre de 17, les lanthanides, plus communément appelés terres rares, sont un groupe de minerais aux propriétés chimiques et électromagnétique exceptionnelles, indispensables aux technologies de pointe et aux énergies vertes. Comme le charbon au XIX siècle et le pétrole au XX siècle, ces métaux sont aujourd'hui le moteur d'une nouvelle révolution industrielle. Sans elles, pas d'iPad, d'écran plat, de voiture hybride ou encore d'ampoule basse consommation. Les terres rares sont également utilisées dans le secteur de la défense, notamment pour la construction de missiles guidés et de radars. La plupart ne sont pas si rares que cela, puisque présentes dans le sol en quantité bien supérieure à l'iode ou à l'argent. Mais il faut traiter des tonnes de minerais pour en extraire quelques précieux kilos. En vingt ans, grâce à des coûts d'exploitation dérisoire et au mépris des considérations environnementales, la Chine s'est arrogée près de 95% de la production mondiale. Un marché hautement stratégique de 130.000 tonnes annuelles, qui risque fort d'augmenter avec la demande croissante en énergies propres.

I.4.1. Généralités sur les terres rares et l'oxyde de cérium :

Le premier minerai de terre rare le « Cérite » a été découvert en 1750 ; mais considéré d'abord un composé de tungstène. Il a fallu plus de cinquante ans pour que, simultanément, Klaproth et Berzelius mettent en évidence un oxyde encore inconnu, le « Cérite » En 1794, Johan Gadolin avait découvert le premier minerai de terre rare, dénommé d'abord « Ytterbia » puis « Yttria » l'étude de la Cérite et de l'Yttria démontrèrent par la suite qu'en réalité ces substances étaient des mélanges complexes de plusieurs éléments inconnus mais chimiquement identifiés.

Les terres rares forment une série de quinze éléments métalliques de propriétés chimiques très semblables. Dans la classification périodique des éléments, les terres rares sont classées dans les groupes des lanthanides et occupent, avec le lanthane, une seule et même période du tableau périodique. Cette particularité résulte de leur structure électronique qui est identique pour les couches extérieures et ne diffère au suivant que par addition d'un électron dans la couche profonde 4f.

Les minéraux de lanthanides sont très nombreux. On en a décrit plus de deux cents de compositions très diverses avec prédominance, soit du groupe cérique soit, du groupe yttrique. Parmi les principaux, citons les carbonates et les fluorocarbonates (lanthanide, bastnaésite, parasite) les phosphates (monazite et xérolite) Mais deux d'entre eux seulement forment des gisements importants exploités industriellement : la Monazite à la fois minerai de terres rares et le Thorium que l'on rencontre en dépôt de sable au Brésil, en Inde, aux Etats-Unis, en Afrique du

sud, en Australie, la Malaisie, la Corée du sud, l'Indonésie mais aussi et surtout la bastnaésite dont il existe, en Californie et en Chine, des gisements qui constituent, sans doute, la plus grande réserve naturelle de terres rares au monde [1].

I.4.2. L'oxyde de Cérium :

Le cérium a été découvert par Jöns Jakob Berzelius et Wilhelm Hisinger (Suède) en 1803 et indépendamment par Martin Heinrich Klaproth (Allemagne) Le nom de « Cérés » a été donné à l'astéroïde qui a été découvert en 1801 (soit deux ans avant l'identification du cérium).

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 :

Tableau I.3 : Principales caractéristiques du cérium.

| 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) |

I.4.3. 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 $Fm\bar{3}m$ 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 CeO_2 maintient la structure fluorite même avec 10% d'insuffisance dans la teneur en oxygène [2,3].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] V. S. Agarwala, Proc. Int. Cong. Metallic Corros., 1, (1984)380
- [2] F. R. Longo, J.J. Dellucia, V.S. Agarwala, Proc. 6th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Univ. Ferrara, Italy, (1985)155.
- [3] H.H. Uhlig, Chemical and Engineering News, (1949) 27
- [4] Cefracor. Matériaux métalliques, phénomènes de corrosion. CEFACOR (2003) 33-51
- [5] N. Lebozec. Réaction de réduction de l'oxygène sur les aciers inoxydables en eau de mer naturelle, influence du biofilm sur les processus de corrosion. Thèse de doctorat Paris, (2000)7-10.
- [6] Y. Hamlaoui, Thèse de doctorat, Elaboration et caractérisation de revêtements d'oxyde de cérium sur acier et acier électro zingué. Univ Badji mokhtar-ANNABA(2008).
- [7] J. F. Jue, J. Jusko, A. V. Virkar, J. Electrochem. Soc., 76(1993)1577- 1583.
- [8] M. J. Capitan, A. Paul, J. . L. Pastol, J. A. Odriozola. Oxid. Met., 52(1999) 447-450
- [9] P. L. Chen, I. W. Chen . J. Am. Ceram. Soc., 76 (1993) 1577-1583.
- [10] M. Hirano. E. Kato, J. Am. Ceram. Soc., 79 (1996) 777- 780.
- [11] N. Ozer, Sol. Energy Mater. Sol. Cells., 68 (2001) 391.
- [12] I. Zhitomirsky, A. Petric, Ceram. Int., 27 (2007) 149-155.
- [13] I. Zhitomirsky, A. Petric, Mater. Lett., 40(1999)263-268.
- [14] M. Balasubramaniam, C. A. Melendres, A. N. Mansour, Thin solid Films, 347(1999) 178-183.
- [15] B. R. W. Hinton, D. R. Arnot, N. E. Ryan, Mater., Forum 9 (1989)162.
- [16] F. Mansfeld, S. Lin, S. Kim, H. Shih, Corr. Sci., 27 (1987) 997- 1000.
- [17] M. Dabala, L. Armelao, A. Buchberger, I. Calliari, Appl. Surf. Sci., 172 (2001) 312-322
- [18] F. Mansfeld, Y. Wang, Mater. Sci. Eng., A 198 (1995) 51-61.
- [19] L. Arurault, P. Monsang, J. Salley, R. S. Bes, Thin Solid Films., 466(2004) 75-80.
- [20] J. A. Switzer, Bull. Am. Ceram. Soc., 66 (1987) 1521.
- [21] B. E. Breyfogle. C. J. Hung, M. G. Shmsky, J. A. Switzer, J. Electrochem. Soc., 143 (1996) 2741-2746.

-
- [22] L. Gal-Or, I. Silberman, R. Chaim, J. Electrochem. Soc., 138 (1991) 1939-1942.
- [23] I. Zhitomirsky, L. Gal-Or, A. Kohn, H. W. Henniscke, J. Mater. Sci., 30(1995) 5307-5312.
- [24] A. E. Rakhshani, J. Varghese, Thin Solid Films., 157 (1988) 87-96.
- [25] I. Zhitomirsky, L. Gal-Or, S. Klein, J. Mater. Sci. Lett., 14 (1995) 60-62.
- [26] I. Zhitomirsky, A. Petric, Ceram. Int., 27 (2007) 149-155.
- [27] I. Zhitomirsky, A. Petric, Mater. Lett., 40(1999)263-268.
- [28] M. Balasubramaniam, C. A. Melendres, A. N. Mansour, Thin solid Films, 347(1999) 178-183.
- [29] B. R. W. Hinton, D. R. Arnot, N. E. Ryan, Mater., Forum 9 (1989)162.
- [30] F. Mansfeld, S. Lin, S. Kim, H. Shih, Corr. Sci., 27 (1987) 997- 1000.
- [31] M. Dabala, L. Armelao, A. Buchberger, I. Calliari, Appl. Surf. Sci., 172 (2001) 312-322
- [32] F. Mansfeld, Y. Wang, Mater. Sci. Eng., A 198 (1995) 51-61.
- [33] L. Arurault, P. Monsang, J. Salley, R. S. Bes, Thin Solid Films., 466(2004) 75-80.
- [34] J. A. Switzer, Bull. Am. Ceram. Soc., 66 (1987) 1521.
- [35] B. E. Breyfogle. C. J. Hung, M. G. Shmsky, J. A. Switzer, J. Electrochem.Soc., 143(1996) 2741-2746.
- [36] L. Gal-Or, I. Silberman, R. Chaim, J. Electrochem. Soc., 138 (1991) 1939-1942.
- [37] I. Zhitomirsky, L. Gal-Or, A. Kohn, H. W. Henniscke, J. Mater. Sci., 30(1995) 5307-5312.
- [38] A. E. Rakhshani, J. Varghese, Thin Solid Films., 157 (1988) 87-96.
- [39] I. Zhitomirsky, L. Gal-Or, S. Klein, J. Mater. Sci. Lett., 14 (1995) 60-62.
- [40] I. Zhitomirsky, J. Eur. Ceram. Soc., 19(1999) 2581-2587.
- [41] G. H. A. Therese. P. V. Kamath, Chem. Mater., 12(2000)1195.
- [42] I. Zhitomirsky, Bull. Am. Ceram. Soc., 79(2000) 57.
- [43] I. Zhitomirsky and L. Gal-Or, Mater. Lett., 38 (1999,10-17.
- [44] I. Zhitomirsky, Mater. Lett., 37 (1998), 72-78.
- [45] J. Mizuguchi, K. Sumi, and T. Muchi, J. Electrochem. Soc., 130 (1983),1819-1825.

[46] B. V. Derjaguin and L. Landau, *Acta Physicochim. USSR*,14 (1941),633-652

[47] E. J. W. Verwey, J. Th. G. Overbeek, *Theory of Stability of Lyophobic Colloid*, Amsterdam, Netherlands, (1948),35

CHAPITRE II
PROCEDURE EXPERIMENTALE
ET TECHNIQUES
DE CARACTERIASATION

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales électrochimiques utilisées dans cette étude. Une description du matériau, de l'électrolyte, et du montage effectués permet, dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats. Les techniques électrochimiques sont à leur tour présentées, de manière à souligner leur intérêt et leur patience dans l'étude de l'élaboration et la caractérisation des revêtements d'oxyde de cérium.

II.1. Méthode d'élaboration des revêtements :

Comme nous avons cité auparavant, plusieurs techniques sont mises au point pour déposer. L'électrodéposition par rapport aux autres techniques, est une technique non couteuse, facile à mettre en œuvre avec une possibilité de déposer des larges surfaces et elle ne nécessite ni vide ni température élevée, ces dernières caractéristiques, font de l'électrodéposition l'une des méthodes les plus sollicitées pour élaborer des différentes couches minces.

Dans notre travail, nous avons utilisé cette technique pour élaborer des couches minces d'oxyde de cérium, en se servant d'un système à trois électrodes à savoir l'électrode de travail, l'électrode de référence, et une contre électrode. Le bain électrolytique est une solution de nitrate de cérium hydraté $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ de concentration 0,01 M et 0,1 M.

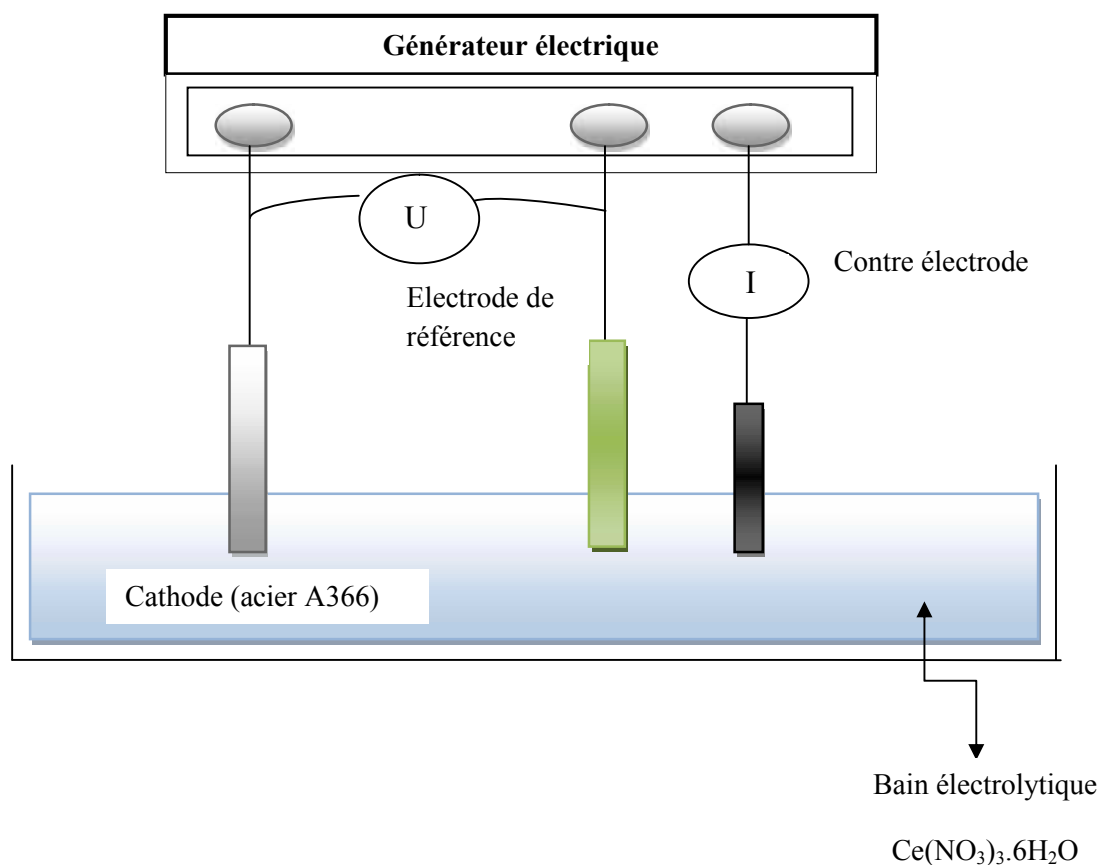


Figure II.1 : Schéma du montage électrochimique à trois électrodes [1].

Le dispositif expérimental utilisé pour la réalisation des mesures, est un Voltalab 40 assisté par ordinateur et relié à une cellule électrochimique.

Le matériau testé dans cette étude est un acier à faible teneur en carbone conforme aux normes SAE1010, ASTM A-366. Sa composition chimique élémentaire en éléments majeurs et en % massique est indiquée dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Composition chimique en (% m) de l'acier A366

| Teneur en % m | | | |
|---------------|---------------|--------------|------------|
| Carbone(%) | Manganèse (%) | Phosphore(%) | Soufre (%) |
| 0,08-0,13 | 0,30-0,60 | 0,04 | 0,05 |

La caractérisation électrochimique a été effectuée dans deux différents milieux :

- 1- Une solution aqueuse contenant 29.22 g/l de NaCl correspondant à une concentration de 0,5M équivalent à la teneur en Cl⁻ contenue dans l'eau de mer.
- 2- Une eau industrielle récupérée fraîchement de l'entreprise FERTIAL juste avant chaque essai.

II.1.1.Principe de la méthode :

L'électrodéposition est une méthode permettant de réduire les espèces présentes en solution afin de réaliser un dépôt sur un substrat. Le schéma de principe (Figure II.1) présente les différents éléments d'un montage d'électrodéposition elle consiste à imposer un courant électrique entre deux électrodes plongées dans une solution contenant un sel métallique du métal à déposer. Suivant les conditions d'élaboration (bain d'électrolyse, pH, conductivité, température, additifs, densité de courant, régime continu, régime pulsé, ...), il est possible d'obtenir des tailles de grains nanométriques.

A l'électrode de travail (cathode) se produit la réduction de l'ion métallique suivant la demi-réaction : $Mz^{+} + z e^{-} \rightarrow M(s)$ II-1

Pour que cette réaction de réduction soit active, le potentiel de l'électrode de travail est abaissé par rapport à sa valeur d'équilibre. La surtension (η) correspond à la différence entre le potentiel appliqué « E » à l'électrode et son potentiel d'équilibre « E_{eq} ». Elle dépend de différents facteurs tels que la nature de l'électrolyte, la densité de courant cathodique et le métal déposé [2].

La vitesse de formation du dépôt dépend directement de la densité de courant qui traverse la cellule qui est fonction de la surtension. Le temps nécessaire à l'élaboration d'un revêtement

est calculé à l'aide de la Loi de Faraday, en supposant un rendement faradique de 100%, les réactions parasites sont alors négligées. La relation utilisée est alors :

$$Q = n_{e^-} \cdot F = I \cdot t \quad \text{II-2}$$

$$n_{\text{ métal déposé}} = \frac{ne^-}{Z} = \frac{Q}{Z \times F} = \frac{I \times t}{Z \times F}$$

Q : Quantité d'électricité

I : Courant imposé

F : Constante de Faraday (96485 C.mol⁻¹)

t : Temps de dépôt

n_{e⁻}: nombre de moles d'électrons échangés

z : Nombre d'électrons échangée

L'électrodéposition est souvent accompagnée par la réduction des protons, selon la réaction :



Ce phénomène implique qu'une partie du courant appliqué est consommée par cette réaction. Les conséquences de ce dégagement de dihydrogène sont la formation de piqûres dans le revêtement, une diminution du rendement cathodique, une augmentation du pH pouvant engendrer la précipitation d'hydroxydes métalliques, une fragilisation du revêtement et un changement des propriétés mécaniques [3,4].

En général, il est préférable de se placer à des surtensions suffisamment faibles afin de limiter l'influence de cette réaction. Sur la contre-électrode (anode), une réaction d'oxydation a lieu, par exemple l'oxydation de l'eau, une autre réaction suivant le milieu ou l'oxydation du métal constituant la contre électrode. Dans le cas d'une contre-électrode en nickel, l'oxydation de cette dernière conduit à la libération d'ions métalliques (relation II-4) en solution permettant ainsi d'éviter l'appauvrissement de la solution en cations métalliques au cours du temps :



Différents paramètres peuvent influencer les caractéristiques de dépôts, ces paramètres sont généralement classés suivant deux catégories : les conditions initiales qui sont imposées par l'expérimentateur et les conditions dites temporelles qui dépendent de l'évolution du système tableau II.2. Le rôle de ces paramètres est complexe et dépend du système considéré. La densité de courant affecte fortement la structure et la morphologie des films électrodéposés. En jouant sur la vitesse de dépôt, la taille et la distribution des cristallites peuvent être modifiées [5]. La pureté des sels utilisés pour la fabrication du bain d'électrolyte, la pureté de la contre-électrode (montage utilisant une anode soluble), une mauvaise préparation du substrat, ou une dégradation du bain d'électrolyse [6] sont susceptibles d'introduire des impuretés au sein du film électrodéposé. Ces impuretés (métalliques et organiques [6] sont à l'origine de la fragilisation du dépôt, du changement des propriétés mécaniques, de formation de taches en surface, ...)

Tableau II.2 : Conditions influençant les caractéristiques des revêtements

| Conditions initiales | Conditions temporelles |
|--|---|
| - nature du substrat - préparation du substrat - type d'anode - électrolyte (concentrations, pH, additifs, pureté des sels, ...) - paramètres électriques - distance entre cathode et anode - agitation - température du bain | - électrolyte (concentration, pH, ...) - évolution de la surface - paramètres électriques - réactions parasites - autres conditions |

II.1.2. Mécanismes de l'électrodéposition

Lors d'une réaction d'électrodéposition en milieu aqueux, les cations présents dans l'électrolyte sont transférés sur la surface de la cathode pour former le dépôt métallique. Il est couramment admis que ce procédé fait intervenir plusieurs étapes intermédiaires dont les principales sont décrites ci dessous [3,7].

- ✓ Transport de l'ion métallique hydraté ou du complexe hydraté du centre de la solution vers la cathode.
- ✓ Perte d'une partie de l'hydratation de l'ion métallique hydraté à la surface de la cathode.
- ✓ Transfert de charge avec la formation d'adatome (ou adions) à la surface de la cathode.
- ✓ Formation de germes à la surface de la cathode par diffusion des adatoms à la surface de l'électrode.
- ✓ Rassemblement de plusieurs germes afin de minimiser l'énergie de surface pour former des noyaux stables.

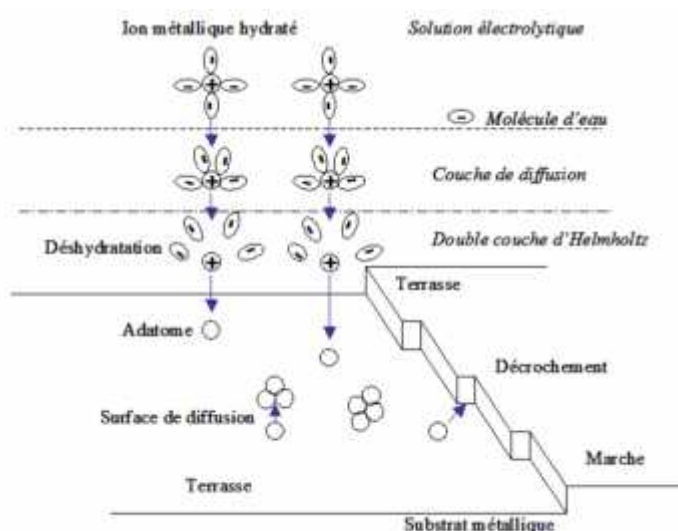


Figure II. 2 : Schéma du mécanisme de l'électrodéposition [4].

Les différents mécanismes qui interviennent lors de l'électrodéposition sont schématisés sur la figure (II- 2) dans le cas d'une surface idéale. Les ions métalliques présents en solution sont généralement hydratés ou complexés. Ceux-ci sont transportés vers la cathode à travers la couche de diffusion et la double couche d'Helmholtz. En se rapprochant de la cathode, les ions métalliques se déshydratent ou se décomplexent. Une fois déshydratés ou décomplexés, ceux-ci se déchargent en combinant leurs électrons avec ceux de la cathode pour former des atomes métalliques à la surface de la cathode (formation des adatoms). Par suite, les adatoms diffusent sur la surface pour trouver des sites stables (marches, coin, émergence de dislocations, ...)

Dans certaines conditions, la formation de l'édifice cristallin se fait par un processus de germination/croissance, (figure II-3). La morphologie et la microstructure du dépôt dépendent alors principalement de la compétition de ces deux mécanismes mais aussi des phénomènes de coalescence.

Les adatoms formés à la surface se regroupent sous forme de clusters. Ces clusters vont alors croître perpendiculairement par rapport au substrat mais aussi parallèlement, afin de former des grains. Cependant la croissance de certains grains peut être bloquée par la croissance plus rapide des grains environnants ou des phénomènes de coalescence peuvent se produire.

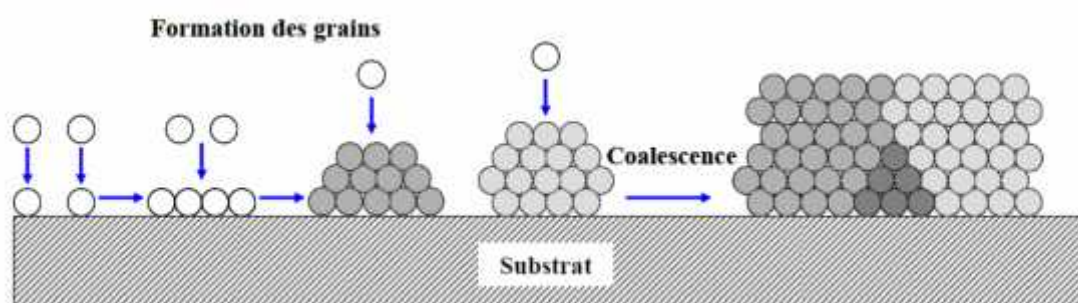


Figure II.3 : Processus de germination / croissance et coalescence des grains [8].

L'électrodéposition du cérium sur acier est obtenue en mode potentiodynamique (galvanostatique) dans un bain de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à 0,01M et 0,1M pendant une durée de 20 mn. Les densités de courant appliquées sont : 0,25 -0,5- 1-1,5 et 3 mA/cm².

Pour cela une cellule électrochimique est placée qui comprend :

- ✓ Une électrode de référence Ag/AgCl saturé de KCl.
- ✓ Une contre électrode en platine à fil.
- ✓ l'électrode de travail est sous forme d'un disque de surface $S= 1,4 \text{ cm}^2$.

Les échantillons revêtus ainsi obtenus sont ensuite rincés dans l'éthanol, puis séchés à l'air pendant 24h. Le choix de l'éthanol comme milieu de rinçage a été retenu, afin d'absorber la quantité maximale d'eau piégée et de chasser les nitrates libres dans le revêtement.

II.2. Caractérisation des revêtements à base d'oxydes de cérium :

II.2.1. Techniques expérimentales

Les techniques électrochimiques ont permis d'appréhender l'étude selon deux points de vue. D'un point de vue phénoménologique d'abord, la caractérisation de l'adsorption est possible soit par suivi dans le temps du potentiel en circuit ouvert, caractéristique de la modification de l'interface entre un métal et son environnement, soit par voltamétrie cyclique à vitesse de balayage élevée. L'aspect quantitatif (courbes de polarisation à vitesse de balayage modérée, spectroscopie d'impédance,...) permet, quant à lui, d'accéder à des vitesses de réaction et à des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double-couche, résistance de transfert, capacité du film,...).

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes distincts à savoir les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires.

II.2.2. Les techniques stationnaires

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

II.2.2.1. Suivi du potentiel à circuit ouvert(OCP)

Un métal plongé dans un milieu électrolytique quelconque tend à se dissoudre et à se charger électriquement avec création d'une double couche électrochimique assimilable à un condensateur électrique. Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend par rapport à la solution un potentiel, appelé potentiel de corrosion. Ce potentiel ne peut être connu en valeur absolue. Il est repéré par rapport à une électrode de référence [10]. Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus en cours, à l'interface métal/électrolyte : corrosion, passivation, et renseigne sur l'évolution de la noblesse des échantillons. Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire indispensable aux mesures potentiodynamiques ou d'impédance électrochimique [11,12]. Dans le cas des métaux revêtus, la surface du métal exposée à l'électrolyte est en fonction avec la perméabilité et à l'intégrité du film à l'eau et aux ions.

Les travaux sur le potentiel de corrosion des métaux revêtus remontent à 1970 [13,14]. Ces travaux ont montré l'importance du potentiel de corrosion et comment il se change avec le temps. Le potentiel positif indique l'absence de la corrosion et le potentiel négatif indique sa présence.

Ces mesures empiriques ont été suivies par des études très complètes par Wormwell et Brasher[15]. Ils ont noté que la forme de la courbe potentiel- temps pendant les premières heures ou les premiers jours d'immersion, donne des informations très importantes sur les propriétés barrières des revêtements.

II.2.2.2. Courbes de polarisation

Le tracé des courbes de polarisation potentiodynamique, consiste à suivre la réponse en courant de l'échantillon à une rampe de potentiel permettant de le déplacer lentement de manière linéaire de son état d'équilibre.

A l'aide d'un générateur extérieur et d'une contre électrode, on fait passer un courant à travers l'électrode métallique. Son état stationnaire est modifié et sa surface prend une nouvelle valeur du potentiel. Les courbes $E = f(I)$ ou $I = f(E)$ constituent les courbes de polarisation.

Ces méthodes présentent un double avantage, d'une part, elles permettent de déterminer la résistance de polarisation, et d'autre part, de déterminer le mécanisme de corrosion.

Pour tout couple redox, l'équation de Butler-Volmer (Eq.II-6), pour le cas où les échanges à l'interface sont contrôlés par l'étape de transfert de charge, donne une relation entre le potentiel interfacial et les densités de courant.

Par exemple, si l'on considère une réaction électrochimique interfaciale de la forme :



L'équation de Butler-Volmer permet de relier le courant interfacial en fonction du potentiel électrochimique et elle s'écrit comme suit :

$$I = I_a + I_c = n F K_a C_{red,s} e^{\left(\frac{\varphi n F}{RT} E\right)} - n F K_c C_{ox,s} e^{\left(-\frac{(1-\varphi) n F}{RT} E\right)} \quad \text{II-6}$$

Avec:

I : courant global de la réaction

I_c : courant cathodique de la réaction

I_a : courant anodique de la réaction

n : nombre d'électrons d'échange

T : température

E : potentiel ou surtension

φ : facteur de symétrie.

R : constante des gaz parfaits

K_a, K_c : constantes dépendant des vitesses des réactions interfaciales élémentaires.

$C_{red,s}$: concentration de l'espèce Bred au niveau de la surface de l'électrode

$C_{ox,s}$: concentration de l'espèce Box au niveau de la surface de l'électrode.

A l'équilibre, le courant global est nul et $I_a = -I_c = I_0$. où I_0 est appelé courant d'échange. On peut alors introduire la surtension de polarisation (η) et B_- et B_+ coefficients anodique et cathodique respectivement.

$$B_- = \frac{R T}{\varphi n F} ; \quad B_+ = \frac{R T}{(1-\varphi) n F} ; \quad \eta = E - E_{rev} \quad \text{II-7}$$

Alors, l'équation de Butler-Volmer (Eq.II-6) peut s'exprimer en fonction de ces paramètres dans le cas où les concentrations des espèces sont les mêmes dans la solution et à la surface de l'électrode.

$$I = I_0 e^{\frac{\eta}{B_-}} = -I_0 e^{\frac{\eta}{B_+}} \quad \text{II-8}$$

Cette relation (Eq.II-8) est très importante et très souvent utilisée. Elle donne la relation entre le courant, c'est-à-dire la cinétique de la réaction, et le potentiel appliqué E (ou η).

L'établissement ainsi que l'étude des courbes de polarisation $\eta = f(i)$ permettent de déterminer expérimentalement les grandeurs I_0 et (n,φ) pour les réactions électrochimiques contrôlées par les réactions de transfert (ou régime d'activation) car le transfert électronique est un processus activé [16].

II.2.2.3. Méthode des droites de Tafel :

Il s'agit d'une méthode d'extrapolation basée sur l'équation $E = f(I)$ de Butler- Volmer (Eq.8). Cette technique utilise des portions de la courbe de polarisation situées loin de l'équilibre où le système est fortement polarisé, c'est-à-dire les portions pour lesquelles les surtensions η supérieurs à 100 mV (domaine anodique) et η inférieurs à -100 mV (domaine cathodique).

Si on représente la courbe de polarisation (figure II-4) obtenue en coordonnées $E = f(\text{Log } i)$, l'intersection des droites anodique et cathodique extrapolées au potentiel de corrosion, donne la densité de courant de corrosion I_{corr} . Cette technique permet de séparer les deux processus anodique et cathodique donnés par la loi de Butler – Volmer.

Lorsque l'un des deux courants devient négligeable, l'équation (II.8) s'exprime par :

$$\eta = a_- + b_- \log(i) \quad \text{pour la partie anodique}$$

$$\text{Avec} \quad a_- = -2,3 B_- \log i_0 \quad \text{et} \quad b_- = 2,3 B_-$$

$$\eta = a_+ - b_+ \log(i) \quad \text{pour la partie cathodique} \quad \text{II-9}$$

$$\text{Avec} \quad a_+ = 2,3 B_+ \log i_0 \quad \text{et} \quad b_+ = 2,3 B_+$$

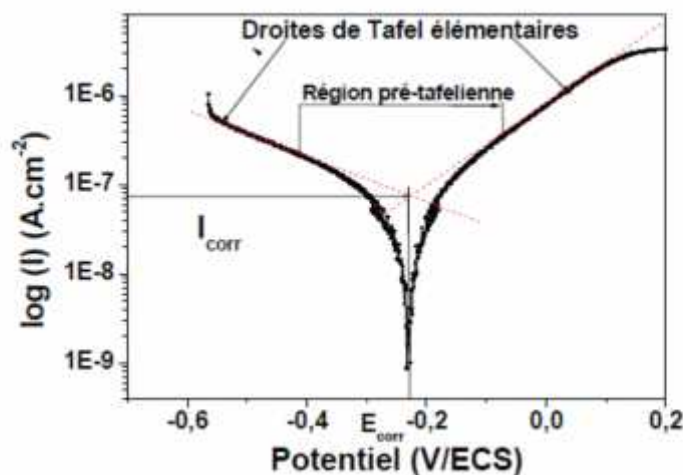


Figure II.4 : Représentation graphique des droites de Tafel [17].

Cette représentation permet de déterminer (I_0 , B_+ et B_-), paramètres très importants dans l'étude des phénomènes de corrosion.

II.2.2.4. Méthode de la résistance de polarisation

Cette méthode consiste à écarter légèrement le métal de son potentiel de corrosion. Une polarisation de quelques millivolts autour du potentiel de corrosion (figure II-4) suffit pour déterminer la résistance de polarisation d'une électrode. Il est alors possible d'exprimer le courant de corrosion par l'équation (II-10). La vitesse de balayage du potentiel à laquelle est effectuée la perturbation aura aussi une grande influence. C'est pourquoi, il faut qu'elle soit la plus faible possible pour permettre aux réactions d'atteindre instantanément un état d'équilibre.

Concrètement pour calculer une R_p , nous effectuons une mesure potentiodynamique avec une variation du potentiel de +20 mV ou +10 mV par rapport au potentiel de corrosion, à une vitesse de 0.166 mV/s et nous mesurons la densité de courant résultante. [18,19].

La résistance de polarisation R_p s'exprime par la relation de Stern et Geary

$$I = I_{\text{corr}} \left[e^{\frac{2,3(E-E_{\text{corr}})}{Ba}} - e^{\frac{-2,3(E-E_{\text{corr}})}{Bc}} \right] \quad \text{II-10}$$

$$i_{\text{corr}} = \frac{EaBc}{2,3(Ba+Bc)} \cdot \left(\frac{I}{E} \right) E_{\text{corr}} = \frac{1}{R_p} \quad \text{II-11}$$

$$\frac{1}{R_p} = 2,3 i_{\text{corr}} \frac{Ba + Bc}{Ba \cdot Bc} \quad \text{II-12}$$

$$R_p = \left(\frac{E}{I} \right) E_{\text{corr}} \quad \text{avec} \quad \left(\frac{E}{I} \right) \longrightarrow 0$$

Pente de la courbe $I = f(E)$ au potentiel de corrosion, lorsque ΔE est petit et lorsque le balayage est infiniment lent [20].

La mesure de la résistance de polarisation R_p est une technique peu perturbatrice de l'interface métal/ milieu. Elle permet donc un suivi de l'évolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion de l'échantillon.

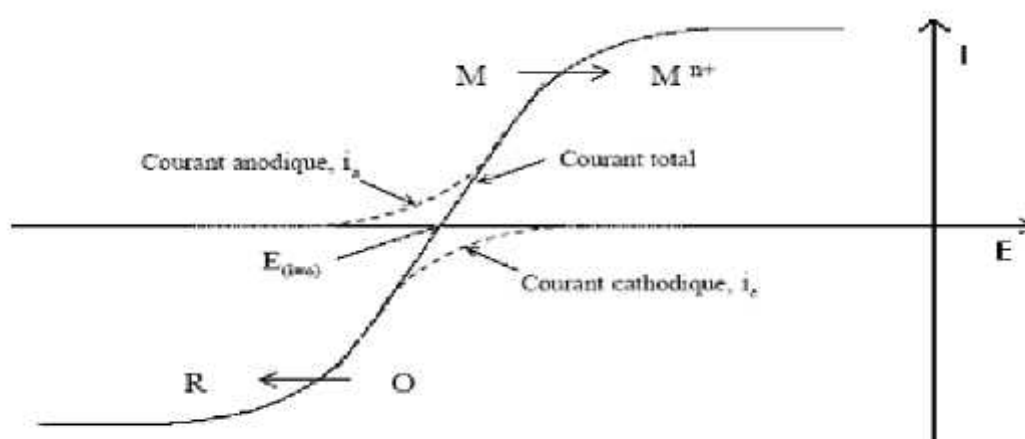


Figure II.5 : Courbe de polarisation $I = f(E)$ [21].

II.2.2.5. Voltampérométrie cyclique :

II. 2. 2. 5. 1. La méthode à balayage en potentiels :

Les mesures de 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.

Le principe de la mesure consiste à perturber un système électrochimique, qui se trouve initialement à l'équilibre, par un signal électrique. La voltamétrie cyclique permet d'imposer un balayage linéaire de potentiel en fonction du temps. Le potentiel décrit un aller-retour de

part et d'autre du potentiel normal du système redox du couple étudié. Le voltammogramme représente le courant en fonction du potentiel appliqué.

Par ailleurs, il est très important de rester dans une limite raisonnable des potentiels. Si on part dans des potentiels trop négatifs, on constate un dégagement de H_2 , qui correspond à la réduction de l'eau. Au contraire, pour des potentiels trop positifs, on constate un dégagement d'oxygène correspondant à l'oxydation de l'eau [23].

II.2.3. Techniques non stationnaires :

Les méthodes électrochimiques classiques présentent l'inconvénient de négliger certaines composantes caractéristiques de l'interface métal/solution et de ne pas pouvoir séparer et analyser les étapes élémentaires d'un processus complexe. L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable. [9,22].

II.2.3.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) :

Dans le cadre de l'étude des interfaces électrode/électrolyte, ce qui est le cas en corrosion aqueuse, différentes techniques électrochimiques sont couramment utilisées. Elles mettent toutes en jeu des mesures de potentiel et/ou de courant, et peuvent être classées en deux groupes. Le premier regroupe les techniques dites stationnaires, comme la chronopotentiométrie, la chronoampérométrie, la voltampérométrie). Ces techniques permettent de recueillir des informations liées à la thermodynamique du système étudié et quelquefois à sa cinétique. Néanmoins, elles sont sujettes à des limitations, notamment dans le cas de systèmes très résistants ou pour l'étude des mécanismes réactionnels. De plus, certaines d'entre elles entraînent la destruction de l'échantillon. Pour contourner ces limitations, il a été mis au point un certain nombre de techniques dites transitoires, basées sur l'utilisation des fonctions de transfert et dont la SIE fait partie.

II.2.3.1.1. Définition et principe

La SIE repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié. Ce système peut être considéré comme étant une « boîte noire » qui réagit en émettant un signal $y(t)$ quand il est soumis à une perturbation $x(t)$ (figure II-5) . Les deux signaux $x(t)$ et $y(t)$ sont alors reliés par une fonction de transfert $H(\omega)$ telle que $Y(\omega) = H(\omega)X(\omega)$, $X(\omega)$ et $Y(\omega)$ étant respectivement les transformées de Fourier de $x(t)$ et $y(t)$.



Figure II.6 : Schéma d'une fonction de transfert

Classiquement, la perturbation imposée est sinusoïdale. Le signal appliqué est donc de la forme $x(\omega) = A \sin(\omega t)$ et la réponse du système est $y(t) = B \sin(\omega t + \varphi)$ avec une fréquence f , une pulsation $\omega = 2\pi f$ et un déphasage φ . L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$ résultant du rapport :

$$Z(\omega) = \frac{E}{I} \quad \text{II-13}$$

où, en mode potentiostatique, $\Delta E(\omega)$ est la perturbation imposée à un potentiel choisi E_0 , et $\Delta I(\omega)$ la réponse en courant du système étudié avec une composante continue I_0 . Il est aussi possible d'utiliser le mode galvanostatique. Dans ce cas, c'est une perturbation en courant de faible amplitude qui est appliquée au système et c'est la réponse en potentiel qui est mesurée. L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe qui peut être écrit sous deux formes équivalentes :

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| e^{j\varphi(\omega)} \quad \text{ou} \quad Z(\omega) = Z_r(\omega) + j Z_j(\omega) \quad \text{avec} \quad j = \sqrt{-1}$$

II-14

$|Z|$ étant le module de l'impédance, φ le déphasage, Z_r la partie réelle et Z_j la partie imaginaire. Pour passer d'une forme à l'autre, il suffit d'utiliser les relations suivantes :

$$|Z|^2 = Z_r^2 + Z_j^2 \quad \text{et} \quad \varphi = \tan^{-1} \frac{Z_j}{Z_r} \quad \text{ou} \quad Z_r = |Z| \cos \varphi \quad \text{et} \quad Z_j = |Z| \sin \varphi \quad \text{II-15}$$

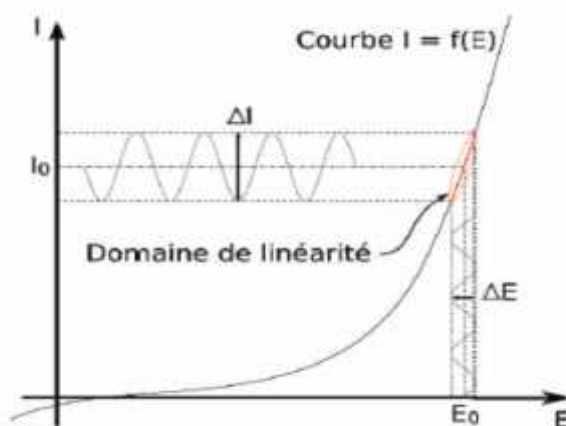


Figure II.7 : Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.

Les systèmes électrochimiques étudiés n'étant généralement ni linéaires, ni stables dans le temps, un certain nombre de précautions s'impose. Il faut s'assurer que le système reste «quasistable» sur toute la durée de la mesure, et que l'amplitude de la sinusoïde soit suffisamment faible pour que la fonction $I = f(E)$ soit linéaire dans le domaine perturbé (Figure II-7).

$$\text{Le tracé de la fonction : } \frac{\left. \frac{\Delta I}{\Delta E} \right|_f}{\left. \frac{\Delta I}{\Delta E} \right|_{f=0}} = f(\Delta E) \quad \text{II-16}$$

permet de s'assurer que l'amplitude est adaptée pour que la perturbation reste dans le domaine linéaire.

II.2.3.1.2. Impédance de différents phénomènes pouvant se produire à l'interface électrode/électrolyte

Lors de la mise en contact d'une électrode et d'un électrolyte, différents phénomènes physiques et physico-chimiques s'amorcent, chacun suivant sa propre cinétique, et conduisent le système vers un équilibre thermodynamique.

Ces phénomènes vont dépendre en partie du potentiel de surface de l'électrode et de celui présent au sein de la solution. Du côté de l'électrode, le potentiel est constant en tout point de la surface. Par contre, dans la solution, il est donné par la résolution de l'équation de Laplace :

$$\Phi^2 = 0 \quad \text{II-17}$$

Où Φ représente le potentiel. Ceci a pour conséquence de créer une variation de potentiel et de courant dans l'électrolyte, qui conduit au concept de chute ohmique. En SIE, l'électrode de référence et la contre électrode sont placées relativement loin de la surface de l'électrode de travail. A haute fréquence, la répartition des courants secondaires peut donc être négligée, à l'exception de certains cas particuliers discutés par Huang *et al.* [24]. La chute ohmique est alors classiquement décrite comme étant une résistance d'électrolyte R_e [25]. L'impédance de la chute ohmique est :

$$Z_{R_e}(\omega) = R_e \quad \text{II-18}$$

Un autre phénomène observé à l'interface électrode/électrolyte est la formation d'une double couche d'ions [26] (voir figure II-8). L'application d'une perturbation sinusoïdale lors de la mesure d'impédance entraîne la charge et la décharge de cette couche qui se comporte alors comme un condensateur électrique. La réponse de cette double couche génère d'un courant I_{dc} qui dépend de la fréquence de perturbation. Ce type de processus peut être généralisé à tous les phénomènes qui entraînent la charge et la décharge de deux zones séparées par un diélectrique.

L'impédance d'un condensateur de capacité C est donnée par l'équation :

$$Z_C(\omega) = -\frac{1}{j\omega C} \quad \text{avec} \quad C = \epsilon_0 \frac{A}{e} \quad \text{II-19}$$

où C est la capacité, ϵ la permittivité relative du diélectrique, ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide, A l'aire de réaction et e l'épaisseur du diélectrique.

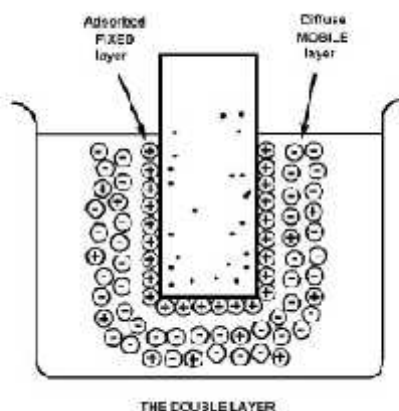


Figure II.8 : Représentation schématique de la double couche par Kauffman (les points dans l'électrode représentent des charges négatives) [27].

Il peut aussi se produire des processus faradiques, c'est-à-dire des réactions d'oxydation ou de réduction d'espèces à la surface de l'électrode. En considérant l'équation suivante :



deux cas sont à prendre en considération : soit la cinétique de réaction est strictement contrôlée par le transfert de charge, soit la cinétique est de type activation-diffusion avec un contrôle diffusionnel. Dans le cas où la cinétique de réaction est limitée uniquement par le transfert de charge, la contribution faradique I_f au courant mesuré est indépendante de la fréquence et ne joue que sur l'amplitude de la réponse du système. En faisant l'hypothèse que le transfert de charge suit une loi exponentielle (loi de Tafel), l'impédance mesurée est donc :

$$Z_{Rtc}(\omega) = R_{tc} \quad \text{avec,}$$

$$R_{tc} = \frac{RT}{nF} \frac{1}{I_0} \quad \text{quand le système est à l'équilibre, ou}$$

$$\frac{1}{R_{tc}} = \frac{n^2 F^2 A}{RT} \left[-\alpha k_f \exp\left(\frac{-\alpha n F V}{RT}\right) - (1-\alpha) k_b \exp\left(\frac{(1-\alpha)n F V}{RT}\right) \right] \quad \text{II-21}$$

Dans les équations précédentes, R représente la constante molaire des gaz, T la température, n le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction, F la constante de Faraday, I_0 le courant d'échange à l'équilibre, α le coefficient de transfert, k_f et k_b les constantes de réaction, A l'aire de la surface sur laquelle se produisent les réactions, c_{ox} et c_{red} les concentrations à l'état stationnaire des espèces oxydées et réduites et $V = (E - E_0)$, E étant le potentiel auquel est effectuée la mesure d'impédance et E_0 le potentiel standard du système étudié. Si la cinétique est contrôlée par un processus mixte d'activation-diffusion, il faut prendre en compte le courant lié au phénomène de relaxation des éléments actifs dans la couche de diffusion en fonction de la fréquence de perturbation en plus du courant faradique. L'impédance de diffusion est connue sous le nom d'impédance de Warburg. Selon l'hypothèse choisie pour décrire la variation de concentration des éléments dans la couche de diffusion, l'impédance de Warburg peut avoir plusieurs expressions différentes.

Par exemple, si la couche de diffusion est considérée comme semi-infinie, l'impédance de Warburg prend la forme suivante [28] :

$$Z_w(\omega) = \frac{\sigma(1-j)}{\sqrt{\omega}} \quad \text{avec,} \quad \text{II-22}$$

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left[\frac{1}{c_{red} \sqrt{D_{red}}} + \frac{1}{c_{ox} \sqrt{D_{ox}}} \right]$$

C_i , C_{red} et C_{ox} sont les concentrations en solution des espèces appartenant au couple redox et D_{red} et D_{ox} sont leurs coefficients de diffusion respectifs. La couche de diffusion peut aussi avoir une épaisseur finie. Ceci se produit quand la variation de concentration des espèces actives suit le modèle de Nernst. L'impédance de Warburg est alors donnée par l'équation suivante [28] :

$$Z_w(\omega) = R_d \frac{\tanh\left(\sqrt{j\omega} \frac{\delta_n^2}{D}\right)}{\sqrt{j\omega} \frac{\delta_n^2}{D}} \quad \text{II-23}$$

Dans cette équation, R_d est une résistance de diffusion, et δ_n l'épaisseur de la couche de diffusion selon le modèle de Nernst. D'un point de vue pratique, l'épaisseur de cette couche de diffusion peut être contrôlée en ajustant la vitesse de rotation d'une électrode tournante.

Quand $\omega \rightarrow 0$, l'impédance prend alors une valeur particulière appelée résistance de polarisation ou R_p . Ce paramètre peut aussi être obtenu à partir de la courbe courant-tension $I = f(E)$ du système. En effet, le calcul de la pente dE/dI autour de potentiel de corrosion E_0

donne R_p . Quand la résistance de polarisation est obtenue, le diagramme d'impédance est complet en basse fréquence.

II.2.3.1.3. Exploitation des résultats Utilisation des schémas électriques équivalents

Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent. Chacun des composants utilisés, branchés en série ou en parallèle, représente un phénomène physique particulier. Ces modèles sont ensuite utilisés pour ajuster les diagrammes expérimentaux afin d'extraire les paramètres nécessaires à la compréhension du système étudié. Bien entendu, cette façon de faire est une simplification et suppose que les différents phénomènes sont indépendants les uns des autres, ce qui n'est pas le cas dans la réalité. Toutefois, l'erreur introduite par l'utilisation de cette forme de modèle est suffisamment faible pour que cette simplification puisse être considérée comme acceptable.

Dans la construction de ces circuits électriques équivalents, certains composants utilisés sont identiques à de véritables composants électriques, comme la résistance R , la capacité C ou même l'inductance L dont l'impédance est donnée par la relation suivante :

$$Z_L(\omega) = j L \quad \text{II-24}$$

qui peut servir dans le cadre d'impédance mesurée sur des systèmes complexes (batteries par exemple [29]). D'autres composants sont spécifiques aux processus électrochimiques comme l'impédance de Warburg vue précédemment ou le CPE (constant phase element).

Il existe plusieurs modèles de circuits équivalents fréquemment rencontrés. Le plus simple sert à modéliser le comportement d'électrodes bloquantes, c'est-à-dire que l'électrode est placée dans des conditions telles qu'il ne se produit pas de réaction faradique. Ce circuit est constitué d'une résistance d'électrolyte R_e branchée en série avec une capacité interfaciale, C_0 ou un CPE (Q_0, α) si le comportement est non idéal (figure II-9 a et b). Selon le type d'échantillon, cette capacité peut être une capacité de double couche, de film d'oxyde.

Quand il y a réaction faradique, le modèle devient plus complexe. Ainsi, s'il n'y a pas de contrôle diffusionnel, le schéma classiquement utilisé est celui présenté sur la figure (II-9c). C'est une évolution du modèle de l'électrode bloquante où une résistance R_{tc} traduisant le transfert de charge est branchée en parallèle avec la capacité de double couche. Par contre, en cas de contrôle diffusionnel, il faut ajouter, en série avec la résistance de transfert de charge, une impédance de Warburg (W) comme il est indiqué sur la figure (II-9 d). Ce circuit est connu sous le nom de modèle de Randles. Le choix du type d'impédance de Warburg se fait en fonction des conditions expérimentales.

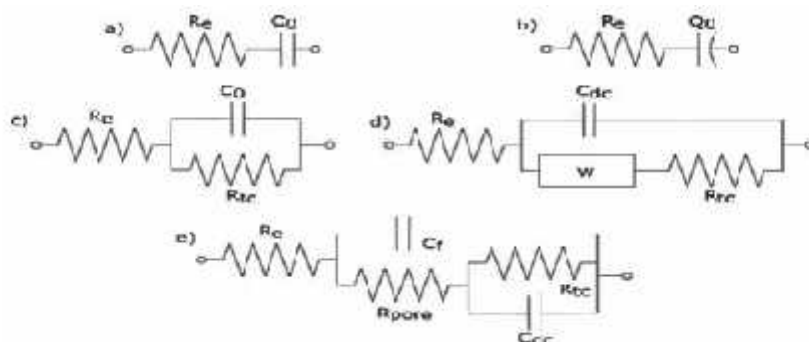


Figure II.9 : Schémas de circuits électriques équivalents fréquemment rencontrés :
 a) électrode bloquante idéalement polarisable, - b) électrode bloquante avec comportement CPE, - c) électrode avec réaction faradique sans contrôle diffusionnel, - d) modèle de Randles et - e) modèle du film de peinture [30].

Il existe bien d'autres types de circuits équivalents, chacun d'entre eux décrivant un système particulier. La manière dont est branché chaque composant ainsi que l'ordre de leur apparition sont importants, à la fois pour le calcul de l'impédance et pour la lisibilité du modèle. Il faut suivre la logique physique du système : les processus successifs sont branchés en série alors que les processus simultanés sont branchés en parallèle.

II.2.4. Application de la SIE aux revêtements

Dans le cas idéal, un revêtement protège le substrat métallique contre la corrosion car il est isolant, adhérent et étanche (figure II-10). Le revêtement se comporte donc comme une capacité pure C_{rev} , et l'interface se comporte comme un circuit électrique RC en série. La résistance R_e correspond à la résistance de l'électrolyte.

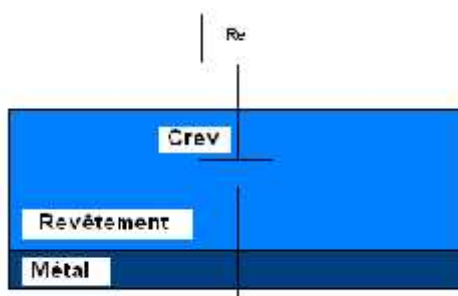


Figure II.10 : Modèle physique du revêtement parfait, et le circuit électrique équivalent [32].

Cependant, dans la réalité, on arrive généralement à mesurer le potentiel de corrosion du métal. Ceci est dû à la diffusion des ions de l'électrolyte à travers les pores du revêtement [20,31].

Lorsqu'il y a une dégradation significative du revêtement, il se crée une résistance R_p reflétant la porosité et provoquant une fuite de courant, et le modèle proposé précédemment n'est plus applicable. Ce qui nécessite l'utilisation d'un nouveau schéma électrique équivalent figure II-11[33,34].

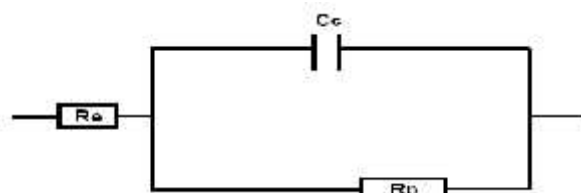
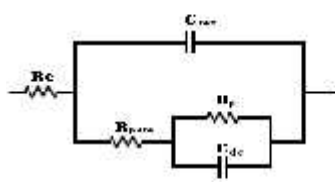


Figure II.11 : Schéma électrique équivalent d'un système avec revêtement poreux sans interface métal / électrolyte [36].

Dans le cas des revêtements dégradés, 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 RC parallèle placé en série avec la résistance d'électrolyte, R_e . (La figure II.12) présente le circuit équivalent et le modèle physique d'un revêtement poreux, après la formation d'une interface métal/film. On notera C_{dc} la capacité de la double couche formée, et R_p la résistance de polarisation ayant lieu au niveau de cette interface.

a- Circuit équivalent



b- Relation entre le circuit équivalent et les propriétés de corrosion et du revêtement

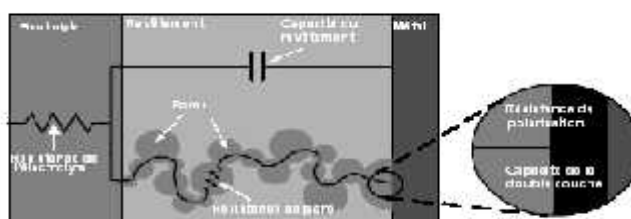


Figure II -12 : Modèle électrique équivalent d'un revêtement poreux avec formation d'une double couche en surface du métal [37].

- Avec :
- C_{rev} Capacité du revêtement
 - C_{dc} Capacité de la double couche
 - R_e Résistance de l'électrolyte
 - R_p Résistance de polarisation
 - R_{pore} Résistance de pore

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 [37,38].

La figure II-13, 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.

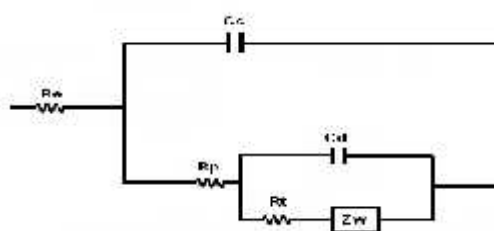


Figure II.13 :Schéma électrique équivalent du système électrochimique lors d'un processus de transport de charge et de matière [39].

II.2.5. Représentation des données :

Habituellement, il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique. Ils peuvent être tracés en coordonnées cartésiennes dans le plan complexe de Nyquist en plaçant les valeurs $Z_r(\omega)$ en abscisse et $-Z_j(\omega)$ en ordonnée (contrairement aux conventions utilisées en électrotechnique). La représentation de Bode est l'autre représentation classique pour visualiser les diagrammes. Dans ce cas, le module de l'impédance $|Z|$ (représenté en échelle logarithmique) et le déphasage ϕ sont tracés en fonction de la fréquence, elle aussi représentée en échelle logarithmique. Ces deux visions différentes d'un même résultat ne sont pas en compétition, elles sont complémentaires ; chacune d'entre-elles montre un aspect particulier du diagramme d'impédance. La représentation de Nyquist permet de voir les différentes « boucles et droites » du diagramme mais masque les résultats à haute fréquence alors que la représentation de Bode offre la vision complète du domaine de fréquence, tout en étant moins parlante pour identifier certains phénomènes caractéristiques. Pour illustrer ce qui a été présenté ci-dessus, des diagrammes d'impédance électrochimique tirés d'un article écrit par Orazem *et al.* [37]. sont donnés sur la figure II-14 dans le plan complexe de Nyquist et sur la figure II-15 selon la représentation de Bode.

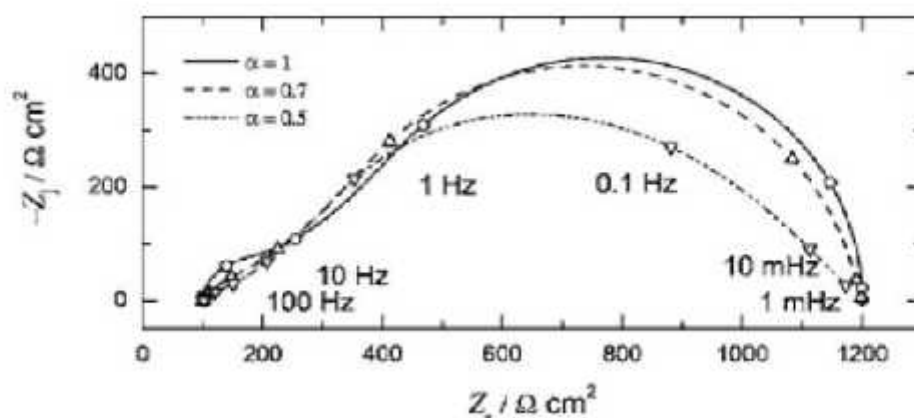


Figure II.14: Représentation des diagrammes d'impédance dans le plan complexe de Nyquist [8].

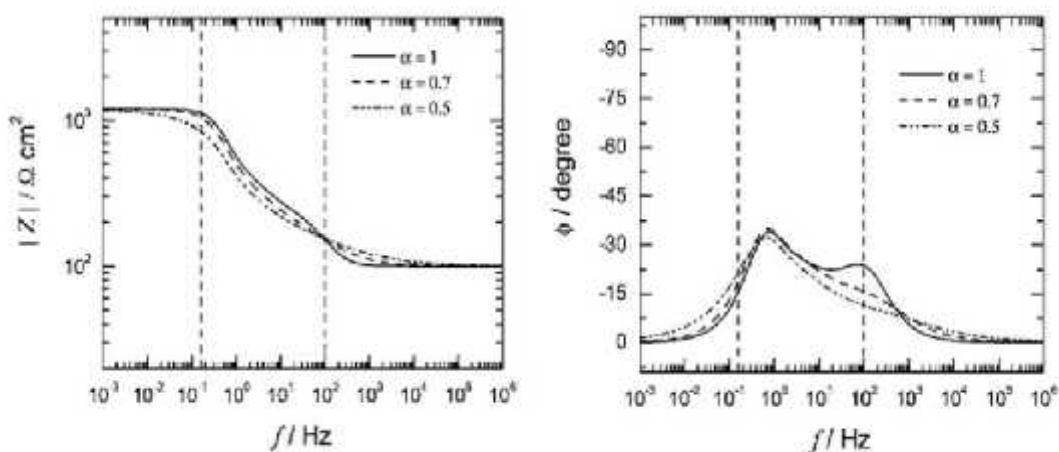


Figure II.15 : Tracés des diagrammes d'impédance selon la représentation de Bode[8].

II.2.6. Les avantages et les inconvénients de la SIE

Les techniques de polarisation linéaire sont valables pour les métaux nus dans beaucoup de situations, elles demeurent défectueuses pour l'évaluation des revêtements organiques déposés sur des métaux. La SIE résout ces problèmes.

La technique d'impédance électrochimique apporte une analyse plus complète au pouvoir protecteur des revêtements, comparativement aux méthodes stationnaires, puisqu'elle permet de séparer les mécanismes de cinétiques différentes. Les caractéristiques physiques du film protecteur peuvent, en particulier, être distinguées du mécanisme de transfert de charge intervenant à l'interface substrat/électrolyte et quantifiées en fonction des différents paramètres imposés au système.

L'inconvénient majeur de l'impédance électrochimique réside dans l'interprétation des résultats car il est parfois difficile de trouver le circuit électrique équivalent correspondant le mieux à l'interface électrode/solution. Un circuit idéal n'est pas toujours adéquat pour décrire la réponse électrique du système [22,40].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A. Godon, Thèse de doctorat, Relations structure composition propriétés de revêtements électrodéposés de nickel de taille de grain nanométrique. Univ. De la Rochelle (2010).
- [2] J-C. Puipe, Theory and Practice of Pulse Plating, American Electroplaters and Surface Finishers Society (1986) 1-243.
- [3] J. Amblard, Electrocrystallisation Aspects fondamentaux, Techniques de l'Ingénieur D906 (1976).
- [4] T. Watanabe, Nano-plating Microstructure Control theory of plated film and Data base of Plated film Microstructure, Elsevier (2004) 697
- [5] P. Costa, Nanomatériaux Structure et élaboration, Techniques de l'Ingénieur M4026(2001).
- [6] P. Benaben, F. Durut, Nickelage électrolytique ,Mise en œuvre, Techniques de l'Ingénieur M1611(2003).
- [7] N. Kanani, Electroplating, Basic Principles, Processes and Practice , Elsevier (2004) 353 .
- [8] S. Amokrane et J. P. Badiali , Modern aspects of electrochemistry, chapitre Analysis of the capacitance of the metal solution interface, N° 22, Plenum press (1992) 1–91
- [9] P. Bommerbah , Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques caractérisation par techniques électrochimiques, Thèse de doctorat, INSA de Lyon, N° (05ISAL 0060),(2005) 13-24.
- [10] B. Assouli , Etude par émission acoustique associée aux méthodes électrochimiques de la corrosion et de la protection de l'alliage Cuivre-Zinc (60/40) en milieu neutre et alcalin, Thèse de doctorat, université IBN TOAFIL (KENITRA-MAROC) et INSA (Lyon-France).N° (02ISAL0103), (2002)45-54.
- [11] S. Payan , Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut module, Thèse de doctorat Unive de Bordeaux , 242(2002)34-48.
- [12] L.S . Hernandez, G. Garcia, B. Delamo, R. Romagnoli, C. Lopez, Evaluation of non toxic Alkyd primers by Electrochemical Impedance Spectroscopy. Corrosion (1998), N° (303) NACE (Houston, Texas)2.

- [13] J. Wolstenholme, Electrochemical methods of assessing the corrosion of painted metals- a review. Corrosion science, Vol. 13, (1973)521-530.
- [14] H. Zahn, Laboratory evaluation of corrosion resistance, pigments and vehicles. Corrosion-national association of corrosion engineers Vol 3, (1947)233-240.
- [15] F. Wormwell, D.M. Brasher, Electrochemical studies of protective coatings on metals, part II, Resistance and capacitance measurements on painted steel immersed in sea water, Journal of the iron and steel institute, 164(1950)141-148.
- [16] M. Mekki Daouadji, Les techniques de mesures de la vitesse de corrosion(2004).
- [17] Mike O'donoghue, Terry J. Aben, Clive hare, EIS investigations of alkyd and epoxy coatings as they are chemically stripped from steel panels, N°(03057).corrosion (2003)15.
- [18] E. L. Din-stirbu, Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage ,Thèse de doctorat. INSA de Lyon , (2005)46-48.
- [19] Tzu-yu chen. A Ransient, technique to determine solution resistance for corrosion rate measurement in low conductivity solution. Corrosion (1996), N° (341), NACE (Houston, Texas)1/341-3/341.
- [20] Stephane 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, N°(02ISAL009) (2002).
- [21] N. LEBOZEC, Réaction de réduction de l'oxygène sur les aciers inoxydables en eau de mer naturelle, influence du biofilm sur les processus de corrosion. Thèse de doctorat. Paris, (2000)7-10.
- [22] 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)15-31.
- [23] H. Mayet, Etude de la corrosion par piqure des alliages d'alluminium par l'analyse des fluctuations de courant et de potentiel à l'abandon. Thèse Science et Genie des Matériaux.Grenoble Institut National Polytechnique de Grenoble(1992). 172.
- [24] V. M.-W. Huang, V. Vivier, M. E. Orazem, N. Pébère et B. Tribollet , The Apparent Constant-Phase-Element Behavior of an Ideally Polarized Blocking Electrode. J.Electrochem. Soc.,(2007)154

- [25] J. Newman ,Frequency dispersion in capacity measurements at a disk electrode. J.Electrochem. Soc., (1970)198–203
- [26] A. M. Kauffman ,Understanding Electrochemical Cells, Rapport technique 17, Solartron, (1997).
- [27] C. Gabrielli . Identification of electrochemical processes by frequency response analysis. Rapport technique 004/83, Solartron, (1998).
- [28] S. Hong et L. Tai-Chin , Electrochemical Impedance Spectroscopy for Battery Research and Development. Rapport technique 31, Solartron, (1996).
- [29] L. Beaunier, I. Epelboin, J. C. Lestrade et H. Takenouti , Etude électrochimique, et par microscopie electronique a balayage, du fer recouvert de peinture. Surface Technology, (1976) 237–254
- [30] Christophe Mendibide, Caractérisation de revêtements PVD nanostructurés à base de nitrures de métaux de transition pour application mécanique , aspect chimiques, mécaniques et tribologiques, Thèse de doctorat, INSA de Lyon, N°(03ISAL0039) (2003) 34-43.
- [31] G. J. Brug, A. L. G. Van Den Eeden, M. Sluyters-Rehbach et J. H. Sluyters .The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. J. Electrochem., 176(1984) 275–295
- [32] F. Zou, D. Thiery, Application of localised electrochemical impedance spectroscopy to the study of the degradation of organic coating. ACS Symposium series 689.washington (1998)23-30.
- [33] M. kning, J. Scully, Basic aspects of electrochemical impedance, application for the life production of organic coatings on metals. Corrosion vol. 46, N° 1(1990)22-29.
- [34] D. Loveday, P. Peterson, B. Rodgers, Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy Part2 application of EIS to coating,(2004)88-93
- [35] Melha. 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).
- [36] G.W.walter, Application of impedance measurements to study performance of painted metals in aggressive solution. Journal of electrochem., 118(1981)259-273.
- [37] M. E. Orazem, N. Pébère et B. Tribollet , Enhanced Graphical Representation of Electrochemical Impedance Data. J. Electrochem. Soc., (2006)153(4)

[38] Bounoughaz Moussa, Contribution à l'étude de l'influence de l'argent et du sélénium sur la passivation des anodes de cuivre durant l'électroraffinage, Ecole des gradues, Unive LAVAL(1993)23-25.

[39] P. Agarwal, M. E. Orazem et L. H. Garcia Rubio , Measurement Models for Electrochemical Impedance Spectroscopy. I. demonstration of applicability. J. Electrochem. Soc., 139(1992) 1917–1927

[40] T. Pajkossy, T. Wandlowski , D. M. Kolb , Impedance aspects of anion adsorption on gold single crystal electrodes. J. Electrochem., 414(1996) 209–220,

CHAPITRE III

RESULTATS

ET

DISCUSSION

Dans ce chapitre nous exposons les résultats sous forme de courbes, obtenus grâce aux méthodes de caractérisation électrochimiques, afin d'évaluer l'influence des conditions opératoires à savoir, la concentration, la densité de courant et le milieu.

III.1. Introduction :

Ce chapitre est constitué de deux parties, dont la première concernera la préparation des électrodes de travail nécessaires à l'élaboration du revêtement d'oxyde de cérium, quant à la seconde partie, elle portera sur l'étude et le comportement de la résistance à la corrosion de l'acier ainsi revêtu au cours de son immersion dans NaCl 0,5M et dans de l'eau industrielle.

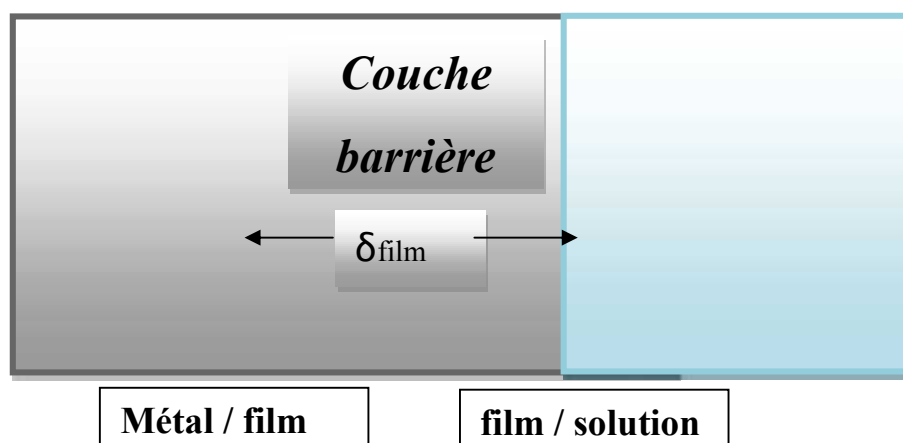


Figure III.1 : Modèle schématique d'une électrode revêtue [1].

L'ensemble des échantillons revêtus est contrôlé par la mesure de la résistance de polarisation et de la densité de courant de corrosion obtenue par extrapolation des droites de Tafel, la technique de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) permet de déterminer la résistance de polarisation à la corrosion et la capacité du revêtement, qui renseignent sur la performance du système (métal/revêtement).

III. 2. Elaboration des revêtements :

Le paramètre mesurable qui détermine la vitesse d'électrodéposition est la densité de courant cathodique. La relation qui lie la densité de courant au potentiel de l'électrode permet d'obtenir des informations sur les mécanismes réactionnels. Chacune des étapes du processus d'électrodéposition possède sa propre cinétique et suivant le système considéré peut devenir limitante. Le ralentissement de la cinétique d'une réaction électrochimique se traduit par la présence d'une surtension, qui est d'autant plus grande que la cinétique est ralentie. La surtension totale peut être considérée comme la somme des surtensions associées à chaque étape de la réaction d'électrodéposition, en d'autre terme la surtension de réaction (lorsque les réactions chimiques sont impliquées dans le processus global), la surtension de transfert de charge (transfert des porteurs de charge à travers la double couche), la surtension de

cristallisation (processus lié à l'incorporation de l'adotome à réseau cristallin) et la surtension de diffusion (traduit le transport de l'ion métallique du centre de la solution à l'électrode).

Mais ces différentes contributions ne sont pas mesurables, et seule la surtension totale est accessible expérimentalement [2].

L'étude expérimentale consiste à l'élaboration d'oxyde de cérium sur acier pour ensuite étudier son comportement électrochimique lorsqu'il est en contact avec une solution à 0,5 M NaCl d'une part et de l'eau industrielle d'autre part et dont le résultat attendu sera de déterminer la qualité de la protection de l'acier. Toutes les couches minces ont été réalisées sur acier à bas carbone en mode potentiodynamique (galvanostatique) à partir d'un électrolyte aqueux. La solution a été obtenue par la dissolution du nitrate de cérium dans l'eau distillée. Le dépôt a été effectué à une concentration de 0,01M et 0,1 M, à température ambiante sous agitation magnétique. Pendant une durée de 20 minutes durée qui a été préalablement déjà sélectionnée lors de travaux antérieurs et à cause des avantages qu'elle présente pour les besoins de notre étude [3].

Les densités de courant cathodiques imposées sont : 0,25 -0,5- 1-1,5 et 3 mA/cm². Dans le cadre de la mise en application des étapes sus décrites, une cellule électrochimique est placée et celle-ci est constituée d'une : électrode de référence Ag/AgCl saturée de KCl, une contre électrode en platine et l'électrode de travail sous forme d'un disque de surface 1,4cm². Les échantillons revêtus sont ensuite rincés dans l'éthanol, puis séchés à l'air pendant 24h.

Les courbes chronopotentiométriques enregistrées au cours de la formation d'un dépôt à partir d'une solution Ce(NO₃)₃.6H₂O à différentes densités de courant sont représentées sur la (figure III-2).

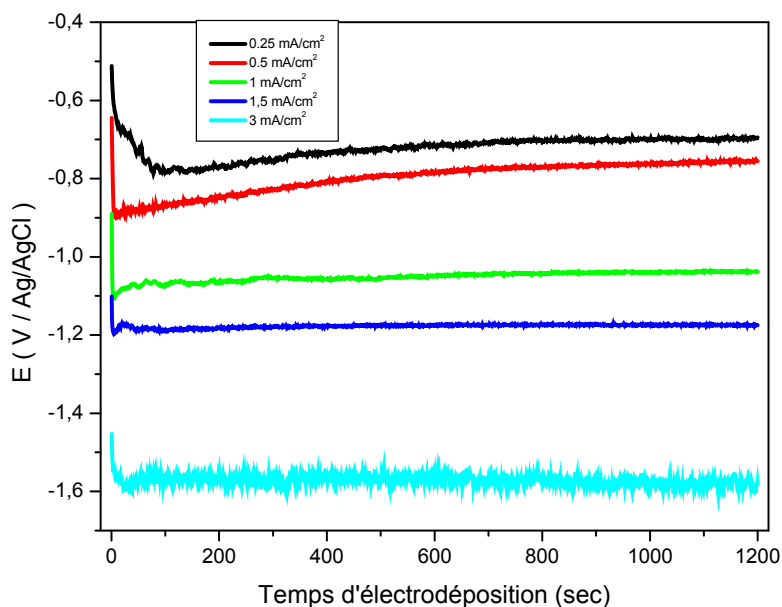
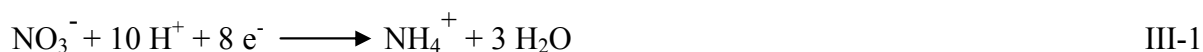


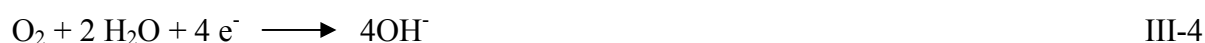
Figure III.2 : Courbes chronopotentiométriques enregistrées au cours de la formation d'un dépôt sur acier à partir d'une solution $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,01M.

L'allure des courbes temporelles nous ont permis de constater qu'à différentes densités de courant celles-ci se caractérisent par une décroissance monotone et rapide du potentiel vers des valeurs très cathodiques suivies d'un pseudo stabilité qui se définit par une faible variation du potentiel.

Avec le temps, la variation monotone du potentiel se traduit par les réactions de réduction se déroulant à l'interface où l'anion participe dans les réactions cathodiques selon les équations suivantes :



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



Ainsi, la production des ions (OH^-) favorise la formation d'un précipité d'hydroxyde de cérium sous forme de $\text{Ce}(\text{OH})_3$ et/ou $\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$.

Finalement la formation de l'oxyde de cérium CeO_2 se fait par l'intermédiaire de l'oxydation de $\text{Ce}(\text{OH})_3$ et/ou l'hydrolyse de $\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$



III. 3. Comportement électrochimique des substrats dans NaCl

La caractérisation des revêtements à base d'oxydes de cérium a été réalisée dans deux milieux à savoir NaCl 0,5M et l'eau industrielle.

Le comportement électrochimique des échantillons nus et revêtus a été établi par plusieurs techniques électrochimiques en mode stationnaire et fréquentiel nous nous sommes intéressés en particuliers :

- Au suivi du potentiel en fonction du temps d'immersion.
- Au tracé des courbes de polarisation.
- la méthode de la voltamétrie cyclique.
- Au tracé des diagrammes de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

III. 3 .1. Evolution du potentiel à circuit ouvert du substrat nu dans NaCl

Introduction :

Le milieu corrosif dans lequel baigne le métal agit d'abord par sa nature même (acide, basique, salin) et aussi par la pression, la concentration, la pureté, la température, la viscosité et l'état de repos ou d'agitation.

Lorsque l'on mesure OCP d'un métal, on observe qu'il n'atteint pas en général immédiatement une valeur stationnaire. En effet, au moment où le métal est plongé dans la solution, celle-ci ne contient pas d'ions de métal, si bien qu'un potentiel stationnaire est long à atteindre, d'autre part l'interface métal-solution peut être modifiée par formation d'un produit de corrosion insoluble ou d'un gaz comme l'hydrogène. Les courbes potentiels-temps peuvent présenter différents aspects, la figure III.3 présente la variation libre à circuit ouvert en fonction du temps, où chaque courbe caractérise un comportement cinétique propre.

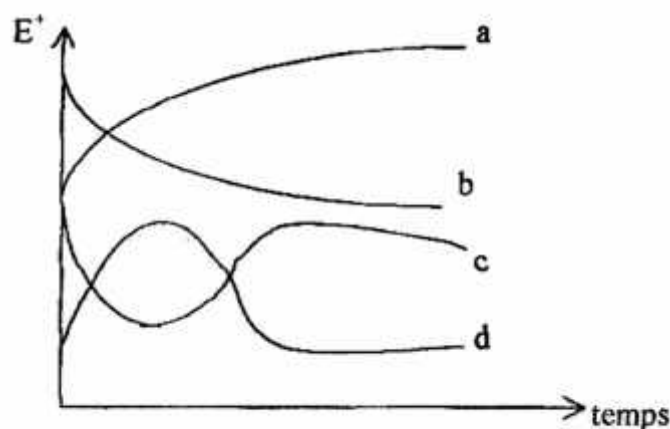


Figure III.3: Variation du potentiel libre à circuit ouvert en fonction du temps [1].

Courbe a : le potentiel devient de plus en plus noble, il y a passivation du métal par formation à la surface d'un produit de corrosion insoluble protecteur. C'est le cas du fer plongé dans l'acide nitrique concentré.

Courbe b : le potentiel devient de moins en moins noble, ou plus négatif, il y a attaque du métal c'est le cas de l'aluminium plongé dans la soude.

Courbe c : le potentiel devient d'abord plus négatif, puis tend vers des valeurs plus positives, il y a attaque suivie de passivation. C'est le cas de l'aluminium plongé dans une solution d'acide nitrique à 15 ou 20 %.

Courbe d : le potentiel devient plus noble puis se déplace vers des valeurs plus négatives, c'est le cas lorsqu'au moment de son immersion, le métal est recouvert d'une couche protectrice.

Le mécanisme de la corrosion peut être décomposé en plusieurs étapes et notamment lors de l'adsorption des ions Cl^- à la surface du film passif, suivie de la migration des ions Cl^- à travers le film passif et en fin terminé par la propagation de la piqûre dans le métal.

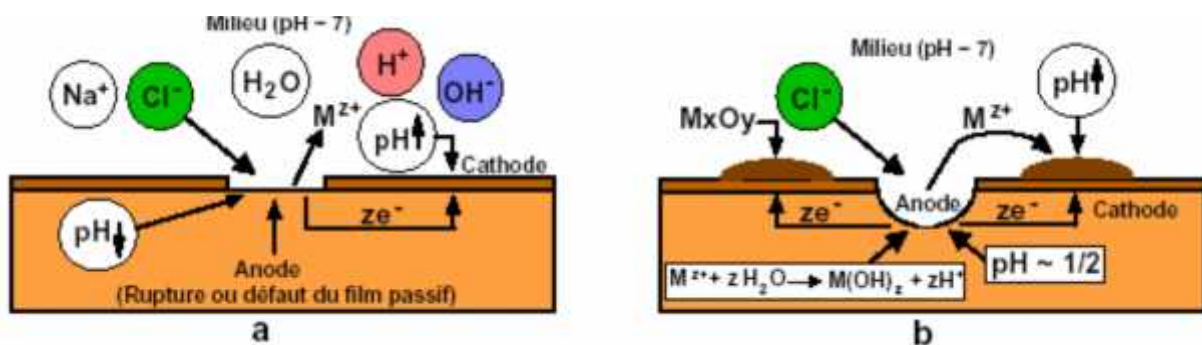


Figure III.4 : Amorçage (a) et propagation (b) d'une piqûre [8].

En effet leur concentration locale induit une acidification du milieu et d'autre part le film ainsi formé en surface du métal devient moins efficace car plus instable et donc plus susceptible de se rompre localement. Un autre effet de la salinité sur la corrosion résulte de son influence sur la conductivité du milieu aqueux. La résistivité du milieu aqueux corrosif limite la distance sur laquelle le couplage est effectif. Cependant, la forte conductivité des milieux salins tels que l'eau de mer (NaCl 0,5 M) implique que la résistivité de l'électrolyte va jouer un rôle mineur dans la cinétique des réactions de corrosion [4].

L'évolution du potentiel libre (potentiel d'abandon) au cours d'un test de corrosion, est un premier indice pour estimer l'évolution de sévérité de la dégradation pendant l'immersion. L'échantillon est immergé dans une solution NaCl à 0,5M. Son évolution donne des

informations sur les phénomènes qui se déroulent à l'interface métal/solution, ce qui permet d'évaluer la stationnarité du système.

La figure III-5 Présente le chronopentiogramme de l'acier nu immergé pendant 05 heures dans une solution NaCl à 0,5M.

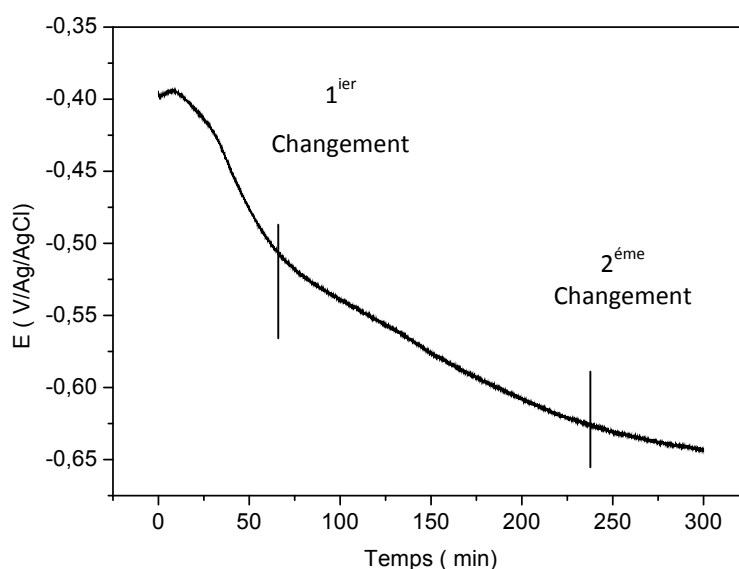


Figure III.5 : Suivi du potentiel à circuit ouvert de l'acier nu dans une solution NaCl 0,5M

L'allure de la courbe de la figure III-5 nous a permis de constater que le potentiel de corrosion n'atteint pas immédiatement une valeur stationnaire, la stabilisation du potentiel à une valeur de -0,65 V/Ag/AgCl est atteinte après 05 heures d'immersion.

Avant la stabilisation du potentiel de corrosion, nous avons constaté, en premier lieu, une augmentation relativement remarquable du potentiel pendant les premières minutes d'immersion, ensuite le potentiel diminue en deux temps différents, le premier changement qui est après 01 heures d'immersion, la courbe est caractérisée par une décroissance rapide du potentiel de corrosion vers des valeurs très cathodiques, le potentiel devient de moins en moins noble, ou plus négatifs, il ya une attaque provoquant une dissolution du métal. En revanche, le deuxième changement c'est un pseudo stabilité caractérisé par une faible variation de potentiel de corrosion.

Le changement de l'allure de la courbe avec le temps d'immersion est lié aux réactions de réductions se déroulant à l'interface, généralement l'évolution du potentiel vers des valeurs plus électro-négatives caractérise un phénomène de dissolution spontané avant de se stabiliser

au bout d'un certain temps d'immersion dans la solution corrosive. C'est une situation de corrosion continue d'un métal.

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, pas toujours homogènes dans leur épaisseur, et leur nature change dès lors qu'elles sont extraites du milieu dans lequel elles se sont formées [5,6].

Tout métal recouvert d'un film passif est sensible à la corrosion par piqûres. Celle-ci se produit quand le matériau est mis en contact avec un milieu aqueux contenant les halogénures : F^- , Cl^- , Br^- , I^- , les solutions contenant des ions Cl^- demeurent les plus agressives et l'apparition de piqûres s'initie sur les points faibles de la couche d'oxyde par défauts mécaniques et/ou en présence de composés intermétalliques cathodiques et dans un milieu jouant le rôle d'électrolyte [7].

III. 3. 2. Evolution du potentiel à circuit ouvert des substrats revêtus dans NaCl

L'évolution du potentiel à circuit ouvert pour les substrats revêtus à différentes densités de courants élaborés dans un bain du nitrate de cérium à 0,01 M et 0,1 M est représentée sur la figure III.6a et III.6b. Le potentiel du circuit ouvert a été suivi pendant trois heures d'immersion en milieu NaCl à 0,5M.

Pour la figure III.6a, l'allure des courbes nous a permis de les classer en trois types de courbes. Pour les substrats revêtus à 0,25 et 1,5 mA/cm² les potentiels enregistrés au début d'immersion indiquent clairement la formation d'un film protecteur à la surface de l'acier. En effet le potentiel enregistré était -0,55V/Ag/AgCl alors que le potentiel de l'acier nu était de l'ordre -0,4 V/Ag/AgCl. De plus, la chute du potentiel au début de l'immersion est liée à une première interaction du revêtement 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 revanche, l'allure des courbes relatives aux revêtements obtenus à 0,5 et 1 mA/cm² indique une passivation instantanée c'est-à-dire un comportement idéal du revêtement.

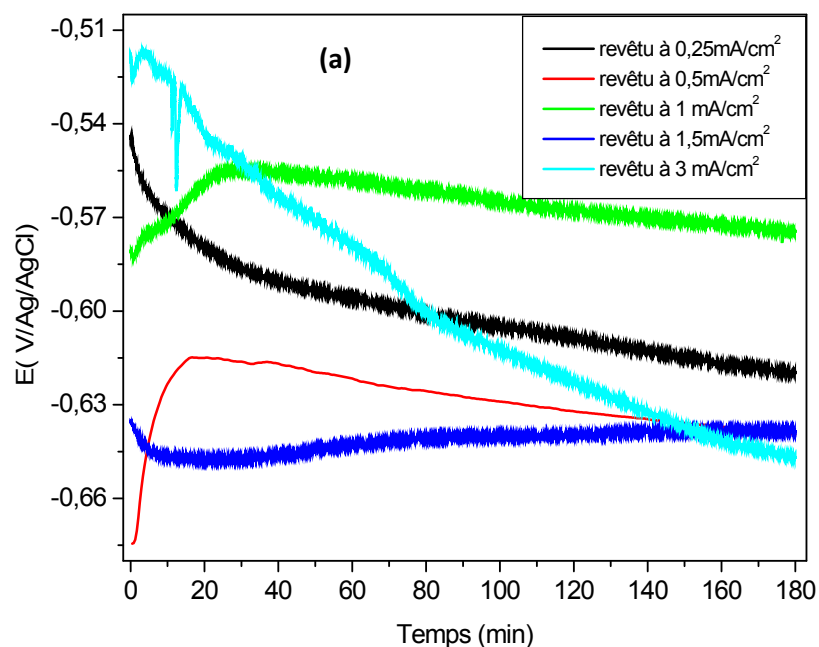


Figure III.6a : Suivi du potentiel à circuit ouvert de l'acier revêtu à partir de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,01M dans NaCl 0,5M

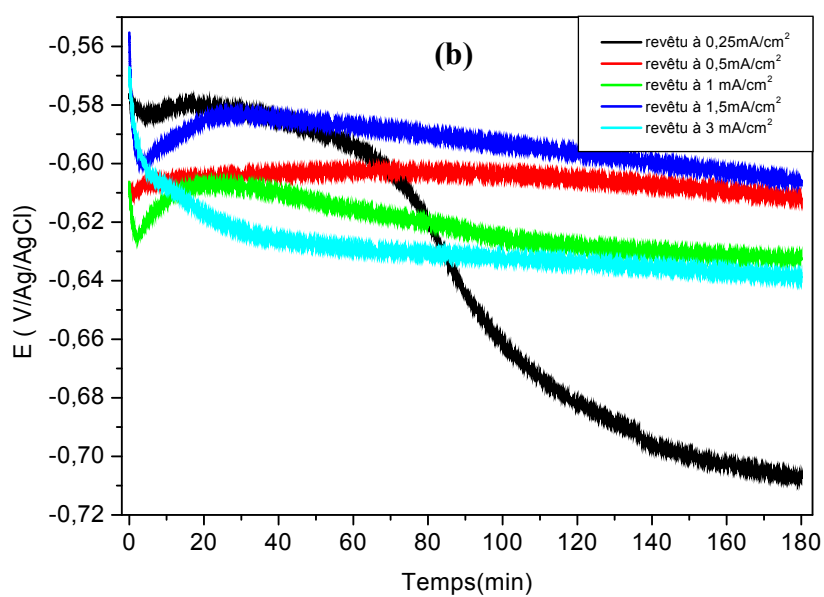


Figure III.6b : Suivi du potentiel à circuit ouvert de l'acier revêtu à partir de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,1M dans NaCl 0,5M

Le suivi du potentiel à circuit ouvert de l'acier revêtu dans un bain du $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à 0,1M à différentes densités de courants présenté dans la figure III.6b, permet de conclure que l'allure des courbes dans la gamme de densité de courant allant de 0,5 – 1 et 1,5 mA/cm^2 présente une évolution de potentiel dans les premières minutes vers des valeurs négatives il apparaît être identifier une destruction d'une couche externe préexistante à la surface du substrat, ensuite le potentiel évolue vers des valeurs positives avant de se stabiliser, cette différence est peut être liée à la nature, la qualité et les propriétés du revêtement. A noter que le revêtement est constitué d'une couche externe riche en oxyde et d'une couche interne riche en hydroxyde de cérium on pense donc que la couche interne est de nature à protéger l'acier. La courbe relative au dépôt obtenu à 0,25 mA/cm^2 , est caractérisée par une chute de potentiel après 01heure d'immersion vers des valeurs négatives Le film formé dans ces conditions serait peut être de nature à protéger l'acier.

Pour le revêtement obtenu à 3 mA/cm^2 la chute monotone et continue du potentiel en fonction du temps nous laisse croire que l'attaque du revêtement continue de l'être. Ceci est dû soit à la discontinuité du revêtement ou à la faible épaisseur.

III. 3. 3. Courbes de polarisation des substrats dans NaCl

Le comportement électrochimique des électrodes élaborées lorsqu'elles sont en contact d'une solution de NaCl 0,5M et dans de l'eau industrielle à été observé par différentes techniques électrochimiques, elles mettent toutes en jeu des mesures de potentiel et/ou de courant.

Le matériau à été polarisé dans un bain de sel NaCl 0,5M. Le balayage à été effectué à une vitesse de 60 mV/mn entre $\pm 250 \text{ mV}/E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ pour les tracés de Tafel et près de E_{corr} jusqu'à $+ 100 \text{ mV}/E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ en revenant en E_{initiale} pour les balayages aller- retour. Notons que pour tous les essais une période d'attente de 10 mn après immersion correspondant au temps de formation et stabilité de la double couche électrique.

Les figures III-7 et III-9 présentent l'évolution de la caractéristique courant – tension (tracé de Tafel) de l'acier nu et celles des électrodes revêtues à différentes densité de courant lorsqu'elles sont en contact d'une solution de NaCl 0,5M.

Les paramètres cinétiques déduits sont regroupés dans les tableaux III-1 et III-2

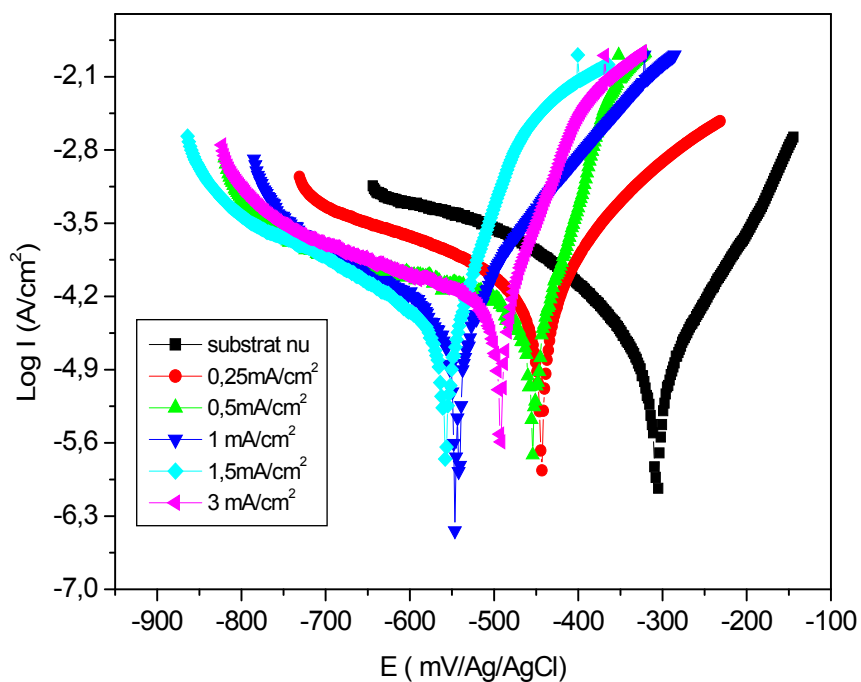


Figure III.7 : Courbes de polarisation enregistrées sur acier nu et acier revêtu à partir de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,01M dans NaCl 0,5 M

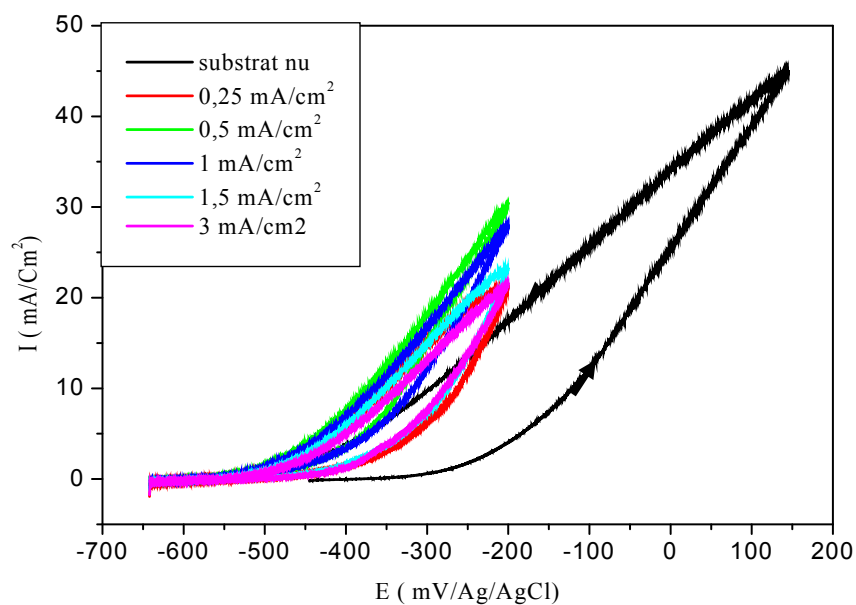


Figure III.8 : Voltammogrammes enregistrés sur acier nu et acier revêtu à partir de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,01 M dans NaCl 0,5 M

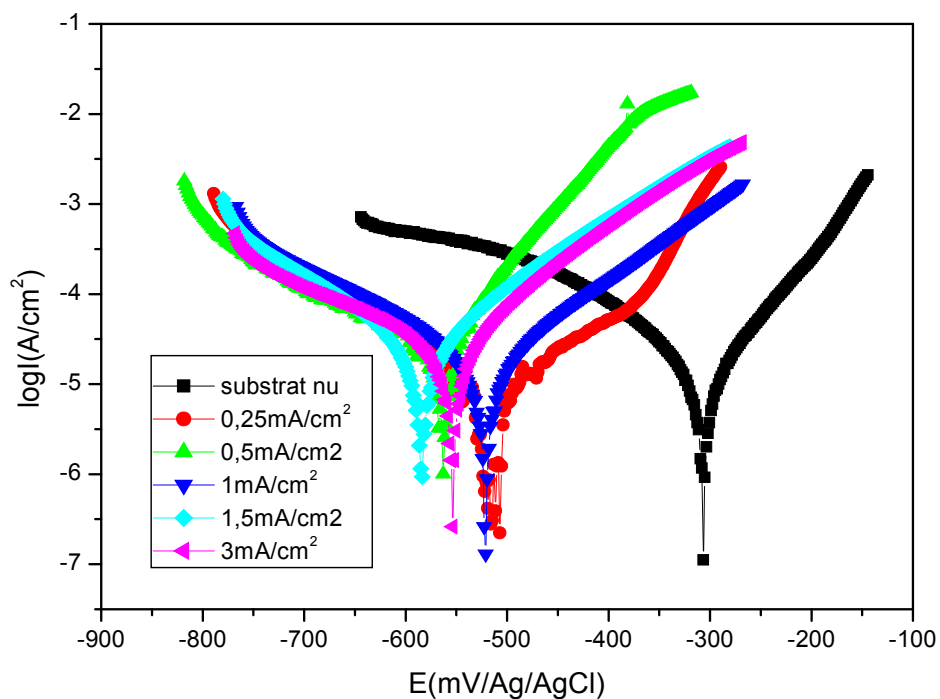


Figure III.9 : Courbes de polarisation enregistrées sur acier nu et acier revêtu à partir de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,1M dans NaCl 0,5 M

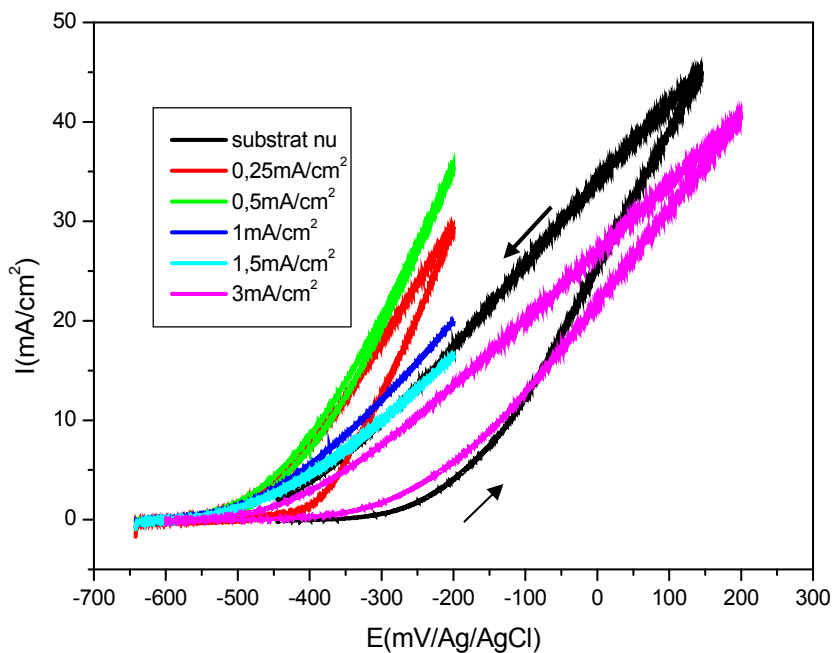


Figure III.10 : Voltammogrammes enregistrés sur acier nu et acier revêtu à partir de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,1 M dans NaCl 0,5 M

Tableau III-1: Paramètres physico-chimiques déduits des courbes de polarisations obtenues sur acier nu et revêtu à partir de nitrate de cérium 0,01M dans NaCl 0,5M.

| Echantillon | Paramètres physico-chimique | | | | | |
|--|-----------------------------|----------------------------|----------|----------|------------------------|-----------|
| | E_{corr} mV | I_{corr} $\mu A/cm^2$ | ba mV | bc mV | R_p $\Omega.cm^2$ | C mA.V |
| Acier nu | -307 | 86 | 76,1 | 93,5 | 212 | 29,38 |
| Acier revêtu à 0,25mA/cm ² | -443 | 120 | 93,8 | 216,4 | 237 | 6,82 |
| Acier revêtu à 0,5mA/cm ² | -454 | 68 | 39,6 | 88,4 | 174 | 10,37 |
| Acier revêtu à 1mA/cm ² | -547 | 97 | 87,8 | 208,5 | 277 | 9,32 |
| Acier revêtu à 1,5mA/cm ² | -557 | 124 | 44,4 | 151,5 | 120 | 7,21 |
| Acier revêtu à 3mA/cm ² | -492 | 171 | 50,3 | 292,6 | 109 | 7,76 |

Tableau III-2 : Paramètres physico-chimiques déduits des courbes de polarisations obtenues sur acier revêtu à partir de nitrate de cérium 0,1M dans NaCl 0,5M.

| Echantillon | Paramètres physico-chimique | | | | | |
|--|-----------------------------|----------------------------|----------|----------|------------------------|-----------|
| | E_{corr} mV | I_{corr} $\mu A/cm^2$ | ba mV | bc mV | R_p $\Omega.cm^2$ | C mA.V |
| Acier revêtu à 0,25mA/cm ² | -513 | 84 | 100,6 | 79 | 227 | 9,42 |
| Acier revêtu à 0,5mA/cm ² | -563 | 136 | 66,5 | 186,8 | 157 | 12,63 |
| Acier revêtu à 1mA/cm ² | -521 | 133 | 108,6 | 124,5 | 190 | 7,85 |
| Acier revêtu à 1,5mA/cm ² | -584 | 225 | 122,1 | 138 | 125 | 6,53 |
| Acier revêtu à 3mA/cm ² | -553 | 218 | 93,2 | 166,3 | 119 | 39,19 |

Les tableaux III-1 et III-2 résument les paramètres cinétiques extraits des courbes de polarisation, il est à noter que la densité de courant a été extraite à l'aide de l'équation de Stern

$$\text{and Geary [10]} \quad I_{corr} = \frac{1}{2,3 R_p (B\alpha + Bc)} \quad \text{III-07}$$

faisant intervenir la résistance de polarisation et les deux pentes de Tafel. La résistance de polarisation a été mesurée indépendamment des courbes de polarisation en mode Tafel.

Divers travaux réalisés pour étudier le mécanisme de corrosion de l'acier en milieux neutres aérés [11, 12] ont montré que le processus de corrosion est contrôlé par la réduction de l'oxygène. Cette réaction est sous contrôle diffusionnel ou mixte selon le temps d'immersion. Ainsi, le transport de l'oxygène a lieu dans la phase liquide et/ou à travers une couche poreuse de produits de corrosion [13, 14].

L'analyse de la branche cathodique de la courbe de polarisation, montre un domaine relatif à un palier (pseudo palier), provenant de la réduction de l'oxygène dissous suivant la réaction :



La portion anodique, qui se caractérise par une augmentation monotone de la densité de courant, correspond au passage des cations ferreux en solution. Dans ces conditions, les produits de corrosion libérés lors de la dissolution anodique ne forment pas un film protecteur sur la surface du métal, cette dissolution est due à la corrosion qui en résulte à cause de l'agressivité du milieu qui contient une grande proportion en chlorure.

En ce qui concerne les échantillons revêtus, plusieurs auteurs [3] ont montré que les dépôts à base d'oxydes de cérium constituent une protection cathodique de la surface des substrats. Cependant, cette protection dépend essentiellement de plusieurs facteurs liés à la qualité du revêtement. En effet un revêtement non recouvrant l'intégralité de la surface peut inverser la situation en mettant à nu une faible surface (zone anodique) alors que le reste de la surface constituant la zone cathodique reste couvert. Il est connu que le rapport de la densité de courant et surface dans le domaine anodique et cathodique est toujours vérifié. Ce qui induira une augmentation importante des densités de courant cathodiques.

Ainsi dans le but d'éviter la formation d'un revêtement non recouvrant toute la surface ; les revêtements ont été élaborés à des densités de courant cathodique croissantes, l'influence de ce paramètres a été vérifié par plusieurs auteurs [22].

En revanche l'augmentation de la densité de courant appliqué peut non seulement induire une augmentation de l'épaisseur des revêtements mais aussi rendre l'état de fissuration des dépôts plus important. Ceci rend certainement les dépôts plus exposés à l'infiltration du milieu agressif à travers les fissures et les craquelures. Hamlaoui et al ont montré que l'état de fissuration est non seulement dû à l'augmentation de l'épaisseur mais aussi aux tensions internes évacuées lors du séchage des dépôts est qui sont une conséquence directe de la réaction de réduction de l'eau (dégagement H_2)[3].

En analysant les résultats figurants dans les tableaux III-1 et III-2 on s'aperçoit que quelle que soit la concentration, on observe que par rapport à l'acier nu, les potentiels d'abandon des substrats revêtus tendent vers des potentiels cathodiques ceci confirme bien l'existence du film protecteur et son pouvoir de protection cathodique, les valeurs de la pente des droites de Tafel confirme bien cette conclusion. De plus, on constate que les potentiels relatifs aux revêtements obtenus entre 0,5 et 1,5 mA/cm² sont presque stables (dans les alentours de 500mV/Ag/AgCl). Dépassant cette valeur (à 3mA/cm²), le potentiel déplace dans le sens inverse (dans le sens anodique). Ceci nous laisse croire que les revêtements élaborés à 0,5 et 1 mA/cm² à partir de Ce(NO₃)₃.6H₂O 0,01M et les revêtements élaborés à 0,25 et 1 mA/cm² à partir de Ce(NO₃)₃.6H₂O 0,1M sont les plus efficaces.

De plus, on remarque une importante affectation des branches cathodiques avec une légère modification des branches anodique figures III.7et III.9 corrélant parfaitement les travaux précédemment énoncés. Ceci est en parfait accord avec des travaux précédents [2].

En effet les revêtements à base d'oxydes de cérium constituent une barrière physique affectant directement le processus cathodique.

Les figures III.8 et III.10 montrent les voltammogrammes obtenus sur le substrat nu et les substrats revêtus à différentes densités de courant, On constate que pour l'ensemble des substrats revêtus à partir de Ce(NO₃)₃.6H₂O 0,01M y compris le substrat nu l'existence d'une hystérésis dont sa largeur est très importante pour le substrat nu. En revanche, les plus faibles hystérésis, ou inversement pour les couches de compactage sont relatives aux revêtements obtenus entre 1 et 1,5 mA/cm². Pour les revêtements obtenus à partir de Ce(NO₃)₃.6H₂O 0,1M on constate presque la même chose avec une légère différence. En effet pour le substrat nu et le substrat revêtu à 3 mA/cm², l'hystérésis est très importante. De plus pour le substrat revêtu à 1 mA/cm² le tracé aller se superpose au tracé retour traduisant une parfaite stabilité de la surface.

Les surfaces de l'hystérésis mentionnés dans les tableaux indique que la couche de compactage formé sur les substrats revêtus entre 0,5 et 1 mA/cm² et entre 0,25 et 0,5 mA/cm² à partir de 0,01 M et 0,1M respectivement sont les plus représentatives d'un revêtement stable. Cet écart peut être justifié par le faite de passer de faible à forte concentration, on dépose plus d'hydroxyde de cérium. De plus sur les voltammogrammes aucun pic de réduction ou d'oxydation n'a été observé durant le balayage aller ou de retour respectivement, ceci nous permis de conclure que le revêtement est composé d'oxyhydroxydes stable.

Le compactage de la couche de corrosion représente la quantité du produit adhérent ou de la surface couverte d'oxydes ou produit de corrosion par unité de courant de corrosion [15].

$$C = \frac{Q}{I_{corr}} \quad \text{III-09}$$

L'analyse des deux concentrations précédemment évoquées conclue que les électrodes revêtues entre 0,5 et 1 mA/cm² et les électrodes revêtus à 0,25 et 1 mA/cm² à partir de 0,01 M et 0,1M respectivement présentent les valeurs de la vitesse de corrosion les plus faibles et conséquemment elles affichent les revêtements les plus appropriés.

III.3.4 Diagrammes SIE enregistrés sur des substrats dans NaCl

Introduction :

Plusieurs études électrochimiques [16-18] ont montré l'intérêt d'utiliser la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Elle permet de séparer les phénomènes élémentaires susceptibles de se développer à l'interface métal/solution en fonction de leur cinétique respective.

Dans le cas des métaux revêtus, 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 revêtus.

Dans ce travail l'étude des métaux revêtus immergés dans un milieu agressif montrent que la détermination de l'impédance électrochimique dans un large domaine étendu de fréquence permet de dissocier les composants liés au revêtement lui-même (pénétration de la solution dans le revêtement) de celles liées au processus faradique (phénomène de corrosion du métal, intervenant à l'interface métal/revêtement).

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 [19].

Les diagrammes SIE ont été obtenus sur des revêtements élaborés à partir du nitrate de cérium 0,01 et 0,1 M, afin de préciser et de séparer les différents phénomènes mettant en jeu la surface métallique, le revêtement et l'électrolyte. La simulation des diagrammes SIE à été réalisées à l'aide du logiciel de simulation le Zview et EC-lab.

Ensuite, l'extraction des différents paramètres électrochimiques à 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 Cdl.

Les figures III.11 et III.12 présentent les diagrammes SIE en représentation Nyquist du substrat nu et les revêtements élaborés à une concentration de 0,01M et 0,1 M de nitrate de cérium à différentes densités de courant.

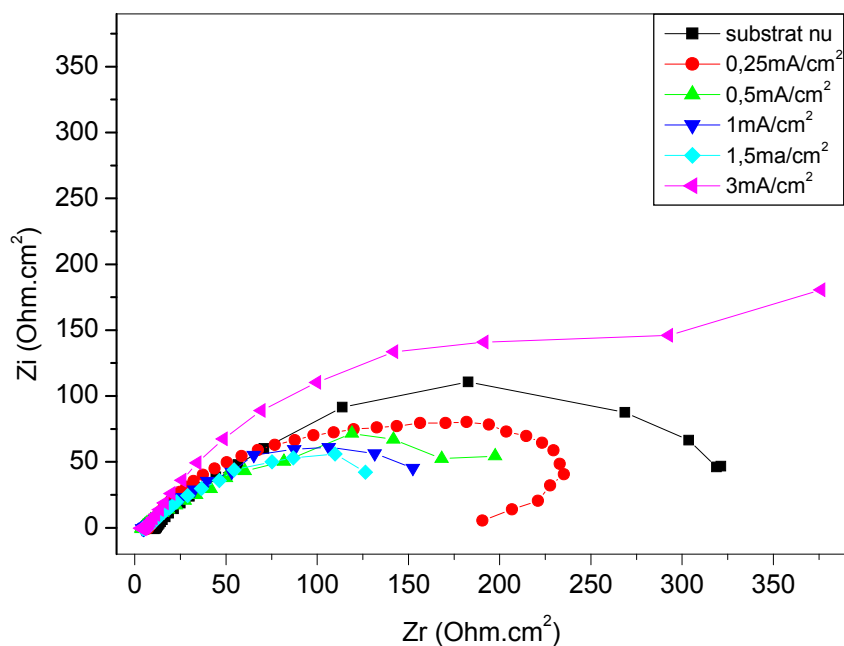


Figure III.11 : Diagrammes d'impédances enregistrés sur acier nu et acier revêtu à partir de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,01M dans NaCl 0,5 M

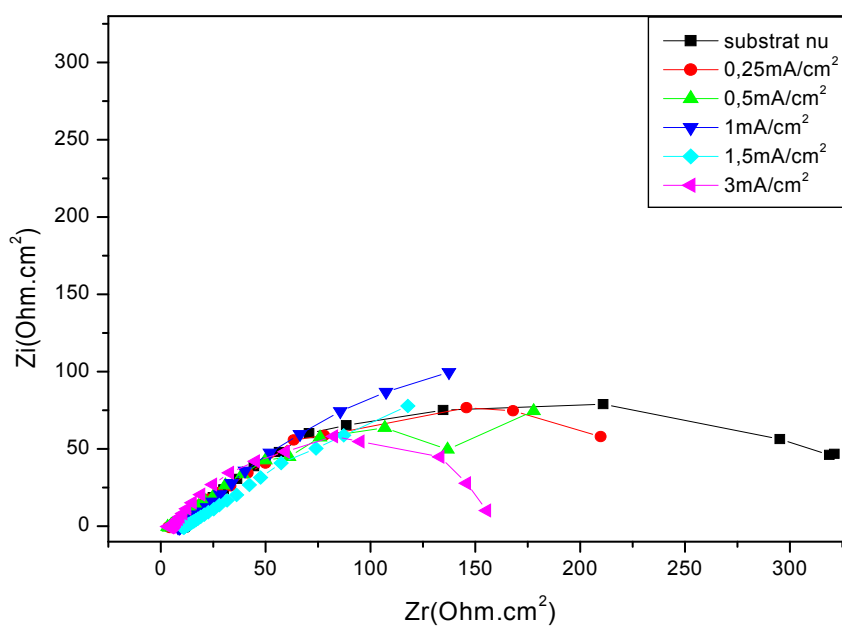


Figure III.12 : Diagrammes d'impédances enregistrés sur acier nu et acier revêtu à partir de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,1 M dans NaCl 0,5 M

L'aspect des diagrammes montre l'existence d'une boucle capacitive, une exception à été observée pour l'électrode revêtue à $0,25\text{mA}/\text{cm}^2$ à une concentration $0,01\text{M}$ du $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, où le diagramme est constitué d'une boucle capacitive à HF et l'initiation d'une boucle inductive à BF qui peut être liée à une variation du taux de recouvrement de la surface induite par des réactions d'adsorption ou désorption. En revanche, pour les revêtements obtenus à partir de solutions plus concentrées $0,1\text{M}$, l'arc inductif disparaît.

En ce qui concerne les revêtements élaborés à partir de $0,01\text{M}$ à une densité de courant entre 1 et $1,5\text{mA}/\text{cm}^2$, les diagrammes SIE sont presque similaires en aspect et en valeur de la résistance de polarisation. Par ailleurs, le diagramme relatif au revêtement obtenu à $3\text{mA}/\text{cm}^2$ est composé d'une boucle capacitive et l'initiation d'un autre temps de relaxation lié soit à une diffusion ou un nouveau phénomène capacitif caractérisé soit par une droite linéaire ou d'une nouvelle boucle capacitive respectivement. Ceci concorde assez bien avec les résultats des techniques stationnaires. En effet, nous avons déjà montré que le meilleur comportement à été observé pour les revêtements obtenus entre $0,5$ et $1\text{mA}/\text{cm}^2$. Ceci est aussi montré par les résultats des techniques fréquentielles. De plus la boucle inductive BF observée sur le diagramme relative au revêtement obtenu à $0,25\text{mA}/\text{cm}^2$ est signe d'un revêtement non recouvrant. Cependant l'initiation de nouveau temps de relaxation à BF sur le diagramme relatif au dépôt obtenu à $3\text{mA}/\text{cm}^2$ est à priori due à la diffusion de l'oxygène vers l'interface à travers les fissures du revêtement.

les travaux effectués antérieurement [3] ont conclus que les fortes densités de courant forment des dépôts en deux périodes dont la première est attribuée à la formation des grains de tailles fines, recouvrant toute la surface, la deuxième est liée à la superposition de nouvelles couches engendrant ainsi l'augmentation de l'épaisseur qui rend les dépôts denses et fissurés, l'augmentation des fissures est liée au processus de dégagement d' H_2 , entraînant un accès plus rapide des ions chlorures à la surface de l'électrode. Par ailleurs, à de faibles densités de courant, la formation de gros cristaux retardent le recouvrement total de la surface, il est à noter qu'à des faibles densités de courant et notamment à $0,25\text{mA}/\text{cm}^2$, la surface de l'électrode contient de nombreux produits de corrosion, l'épaisseur du dépôt obtenu à forte densité de courant les rend invisibles alors qu'ils peuvent exister.

Dans le mécanisme électrochimique les réactions se déroulant dans un bain de nitrate de cérium où la production des ions (OH^-) favorise la formation d'un précipité d'hydroxyde de cérium sous forme $\text{Ce}(\text{OH})_3$, ainsi la formation de l'oxyde de cérium se fait par l'intermédiaire de l'oxydation de $\text{Ce}(\text{OH})_3$ de ce fait les revêtements élaborés à différentes densités de courant sont composés d'une structure du type bicouches, couche externe d'oxyde

de cérium et une couche interne d'hydroxyde de cérium, cette apparente différence peut être une conséquence de la dissolution progressive et l'inhomogénéité des couches lors de l'immersion dans les milieux agressifs.

En augmentant la concentration en précurseur 0,1M, les diagrammes SIE relatifs aux revêtements obtenus à une densité de courant comprise entre 0,25 et 1 mA/cm² sont presque identiques avec un comportement plus meilleur pour ceux obtenus à 1mA/cm². Notons que le comportement du revêtement élaboré à 1,5mA/cm² est similaire à celui obtenu à 3mA/cm² dans 0,01M de Ce(NO₃)₃.H₂O.

Finalement, pour le revêtement obtenu à 3mA/cm², les très faibles valeurs des résistances de polarisation indique certainement un revêtement très fissurés ou peut être dû au détachement au cours de son immersion dans NaCl 0,5M.

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 des inductances. On peut donc essayer de trouver un circuit équivalent au système électrochimique étudié.

Le circuit généralement admis pour les revêtements électrochimiquement actifs est de type :

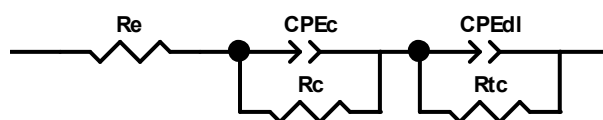


Figure III. 13 : Circuit modèle d'un substrat revêtu par un revêtement actif

- CPEc : capacité de la double couche relative au revêtement.
- Rc : résistance du revêtement.
- Ré_{él} : résistance de l'électrolyte.
- CPEdl : capacité de la double couche .
- Rtc : résistance de transfert de charge.

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 peut aussi être envisagé.

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, les éléments à phase constante sont généralement introduits dans les circuits équivalents lorsque les diagrammes de Nyquist sont excentrés. D'un point de vu physique, ces distorsions sont en relation avec diverses inhomogénéités de la surface.

Dans notre travail et à la base de l'allure des spectres obtenus on a :

Le circuit équivalent lié au substrat nu et aux électrodes revêtues est de type :

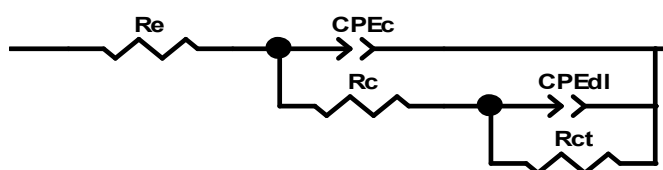


Figure III.15 : Circuit équivalent d'une électrode nue et revêtue

Concernant le revêtement élaboré à $0,25\text{mA/cm}^2$ à partir de solution 0.01M , le circuit équivalent donnant la même réponse peut être représenté comme suit :

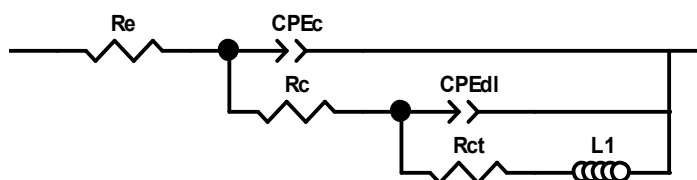


Figure III-16 : Circuit équivalent de l'électrode revêtue à $0,25\text{mA/cm}^2$ à partir de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,01\text{M}$.

L'ajustement avec les circuits à donné les paramètres des tableaux ci-dessous

Tableau III- 3 : Valeurs des paramètres déduits des diagrammes SIE obtenus sur substrat nu et revêtus à partir de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,01M.

| Echantillon | Paramètres physico-chimiques | | | | | | | |
|------------------------------------|------------------------------|---------------------------------|-------|---------------------|--------------------------------|-------|--------------------|----------|
| | Re (Ω) | CPEdl ($\text{F.s}^{1/n}$) | n_1 | Rct (Ω) | CPEc ($\text{F.s}^{1/n}$) | n_2 | Rc (Ω) | L (H) |
| Acier Nu | 11,38 | $2,1 \cdot 10^{-3}$ | 0,645 | 100,1 | $2,5 \cdot 10^{-4}$ | 0,604 | 214 | / |
| Revêtu à 0,25mA/cm ² | 7,46 | $1,8 \cdot 10^{-2}$ | 0,73 | 45 | $3,02 \cdot 10^{-2}$ | 0,44 | 200 | 295 |
| Revêtu à 0,5 | 4,17 | $21,75 \cdot 10^{-3}$ | 0,77 | 10 | $8,65 \cdot 10^{-3}$ | 0,5 | 268 | / |
| Revêtu à 1 mA/cm ² | 5,49 | $6,24 \cdot 10^{-3}$ | 0,647 | 4,15 | $1,09 \cdot 10^{-2}$ | 0,641 | 214,7 | / |
| Revêtu à 1,5 mA/cm ² | 5,51 | $1,6 \cdot 10^{-2}$ | 0,483 | 6,33 | $5,03 \cdot 10^{-3}$ | 0,867 | 264,4 | / |
| Revêtu à 3 mA/cm ² | 5,63 | $2,41 \cdot 10^{-3}$ | 0,668 | 7,95 | $1,06 \cdot 10^{-2}$ | 0,61 | 303,7 | / |

Tableau III- 4 : Valeurs des paramètres déduits des diagrammes SIE obtenus sur substrat revêtus à partir de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,1M.

| Echantillon | Paramètres physico-chimiques | | | | | | |
|--|------------------------------|---------------------------------|-------|---------------------|--------------------------------|-------|--------------------|
| | Re (Ω) | CPEdl ($\text{F.s}^{1/n}$) | n_1 | Rct (Ω) | CPEc ($\text{F.s}^{1/n}$) | n_2 | Rc (Ω) |
| Acier revêtu à 0,25mA/cm ² | 3,70 | $1,1 \cdot 10^{-2}$ | 0,58 | 41,18 | $5,97 \cdot 10^{-3}$ | 0,70 | 167,5 |
| Acier revêtu à 0,5 mA/cm ² | 3,26 | $5,5 \cdot 10^{-3}$ | 0,63 | 3,69 | $1,5 \cdot 10^{-2}$ | 0,58 | 185,7 |
| Acier revêtu à 1mA/cm ² | 6,73 | $1,3 \cdot 10^{-2}$ | 0,57 | 5,31 | $2,4 \cdot 10^{-2}$ | 0,65 | 335,5 |
| Acier revêtu à 1,5mA/cm ² | 8,13 | $5,1 \cdot 10^{-3}$ | 0,61 | 2,55 | $3,83 \cdot 10^{-2}$ | 0,52 | 354,8 |
| Acier revêtu à 3mA/cm ² | 3,63 | $3,7 \cdot 10^{-3}$ | 0,67 | 2,22 | $3,66 \cdot 10^{-3}$ | 0,75 | 118,5 |

D'où, Re présente la résistance d'électrolyte, Rct correspond à la résistance de transfert de charge, CPdl à la capacité de la double couche, n le coefficient de linéarités, L : l'inductance.

III.4. Comportement électrochimique des substrats dans l'eau industrielle.

III. 4. 1. Milieu d'essai

L'eau industrielle utilisée dans cette étude a été fournie par l'entreprise FERTIAL. La dite eau est d'origine maritime (eau de mer) et parmi les diverses méthodes de traitement elle a subi un traitement par déminéralisation préalablement à son utilisation, ainsi avant la déminéralisation de l'eau de mer, celle-ci doit être d'abord distillée à l'effet de réduire sa teneur en salinité, ensuite elle est canalisée dans l'installation de déminéralisation qui fournit une eau d'appoint aux condensats de retours avant leur passage dans un dégazeur thermique et le retour aux chaudières après conditionnement.

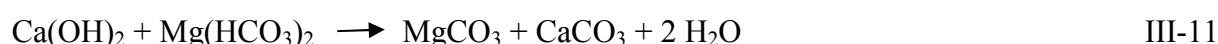
Le poste de déminéralisation est muni d'un filtre à charbon actif ayant pour but la filtration et l'élimination du chlore en excès dans l'eau et les autres composés à l'effet de ne pas empoisonner les résines échangeuses d'ions.

Le choix de traitement dépend de la nature des impuretés et des autres composés présents dans l'eau, dans le cas de l'entreprise Fertial, le procédé fait appel :

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 CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

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^- , SO_4^{-2} , NO_3^- .

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

L'eau traitée à la sortie des chaînes de déminéralisation, présente les caractéristiques repris dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.5 : composition de l'eau industrielle :

| prélèvement | 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 |
| 09/01/2012 | 10,4 | 0 | 2,6 | 6 | 0,80 | 7,15 | 22,91 | 1,24 | 1,20 | 1,44 | 0,31 |
| 16/01/2012 | 10,3 | 0 | 2,7 | 5,7 | 0,70 | 8,10 | 27,27 | 1,92 | 1,19 | 1,42 | 0,30 |
| 22/01/2012 | 10,2 | 0 | 2,25 | 5,2 | 0,90 | 8,00 | 26,72 | 1,65 | 1,22 | 1,43 | 0,29 |
| 30/01/2012 | 10,3 | 0 | 2,7 | 5,5 | 0,80 | 6,50 | 23,92 | 1,10 | 1,17 | 1,42 | 0,30 |

Les résultats d'analyse affichés dans le tableau ci-dessus démontrent une stabilité du pH à caractère basique, tandis que le titre hydrométrique montre que la qualité de l'eau est de caractère doux dont la plage de valeurs du titre hydrotimétrique pour une eau considéré douce varie entre 0 à 5 °F .

Pour définir la tendance agressive ou entartrante de l'eau, on utilise la relation de l'indice de RYZNAR dont le calcul indique un indice variant entre $6.4 < I_R < 6.65$ cette valeur rend le caractère de l'eau moyennement corrosif. Ce résultat est manifestement consécutif à l'imperfection de la procédure de traitement de l'eau lors de l'élimination des carbonates au cours de sa déminéralisation.

III. 4. 2. Evolution du potentiel à circuit ouvert du substrat nu

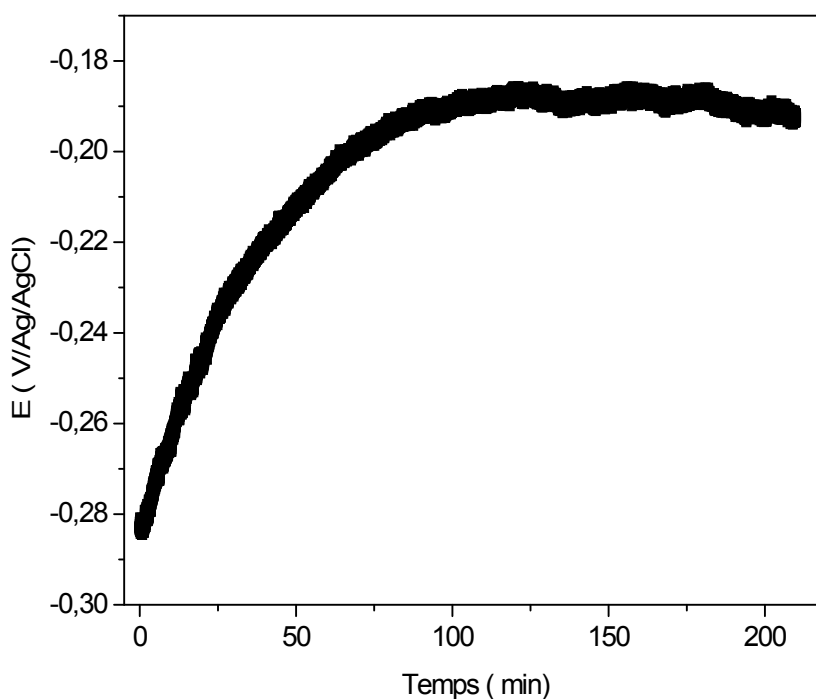
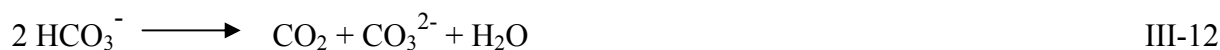


Figure III.17 : Suivi du potentiel à circuit ouvert de l'acier nu dans l'eau industrielle.

L'évolution du potentiel de corrosion libre en fonction du temps de l'acier nu dans l'eau industrielle est représentée sur la figure III-17. On constate que l'évolution du potentiel à circuit ouvert se fait vers des valeurs positives et par conséquent l'acier est de moins en moins actif.

Les études réalisées sur la corrosion de l'acier en milieu neutre montrent des comportements différents selon le temps d'immersion du métal dans la solution agressive [20,21]. Au début de l'immersion, 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 de la corrosion des aciers. En revanche, après quelques heures d'immersion une partie de la surface est bloquée par les produits de corrosion 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 le milieu eau industrielle, et en particulier la présence des sels carbonatés constituent la source de la présence du dioxyde de carbone (CO_2), ce dernier intervient selon le mécanisme de réaction suivant :



Ainsi plusieurs auteurs proposent le mécanisme de réaction du fer en présence de carbonates, dont celui de Castro *et al.* [23] proposent la formation du complexe FeHCO_3^+ selon :



Alors que Davies et Burstein [24] 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 :



III. 4. 3. Evolution du potentiel à circuit ouvert du substrat revêtu

La figure III-18 présente l'évolution du potentiel en fonction du temps pour les échantillons revêtus à différentes densités de courant. Le potentiel à circuit ouvert a été suivi pendant 03 heures d'immersion. L'allure des courbes nous a permis de constater l'existence de trois formes différentes. En effet, pour le revêtement élaboré à $0,25\text{mA/cm}^2$, on observe une chute continue du potentiel vers des valeurs cathodiques puis une stabilité du potentiel.

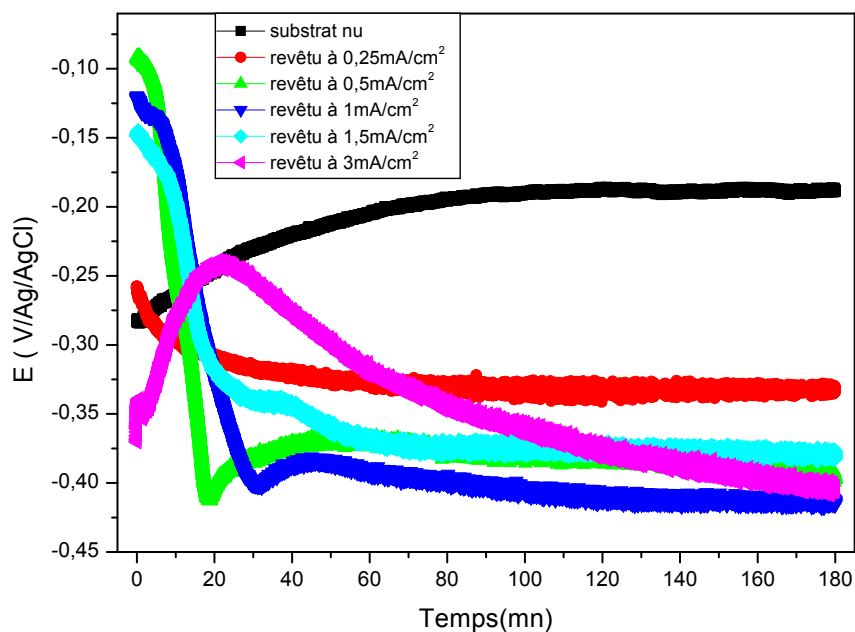


Figure III.18 : Suivi du potentiel à circuit ouvert de l'acier revêtu à partir de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,1M dans une eau industrielle

Alors que pour les revêtements élaborés à $0,5-1-1,5 \text{ mA/cm}^2$ les allures des courbes suivent la même tendance dans le temps, une chute importante du potentiel vers des valeurs cathodiques puis une léger augmentation du potentiel vers des valeurs anodiques suivi d'une stabilité du potentiel. L'évolution du potentiel dans ce cas traduit que les revêtements formés à ces densités de courant présentent les meilleurs comportements à la corrosion.

Tandis que la courbe relative au dépôt obtenu à 3 mA/cm^2 est caractérisée par une augmentation du potentiel vers des valeurs anodiques puis d'une diminution jusqu'à une stabilisation. Ceci confirme que les revêtements obtenus à 3 mA/cm^2 sont fissurés et qu'après immersion (dissolution) la formation des produits de corrosion remplit le vide.

L'étude en milieu eau industrielle sera faite suivant les mêmes conditions expérimentales que celles qui ont été utilisées dans le milieu $\text{NaCl } 0,5\text{M}$, ceci nous permettra d'étudier l'influence du milieu sur le comportement électrochimique des revêtements.

III.4. 4. Courbes de polarisation des substrats dans l'eau industrielle

Les courbes de polarisation pour les deux concentrations $0,01$ et $0,1 \text{ M}$ de l'acier nu et revêtu, sont reportées sur les figures III.19 et III.21, de plus, les paramètres électrochimiques tels que le potentiel de corrosion (E_{corr}) et la densité de courant de corrosion (I_{corr}), extraits à partir de ces courbes sont présentés dans les tableaux III-6 et III-7.

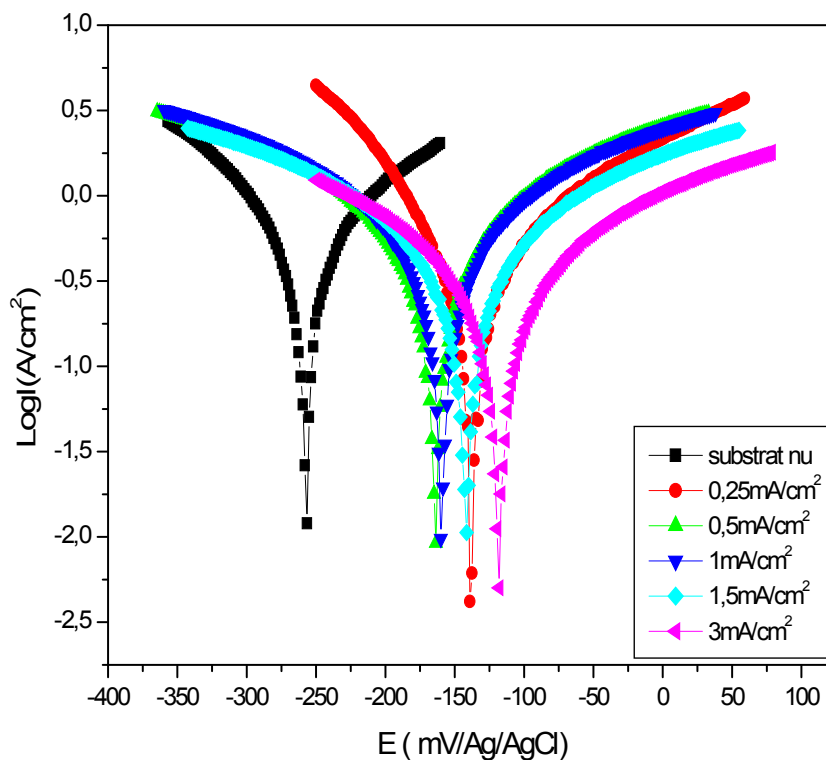


Figure III.19 : Courbes de polarisation enregistrées sur acier nu et acier revêtu à partir de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O } 0,01\text{M}$ dans l'eau industrielle

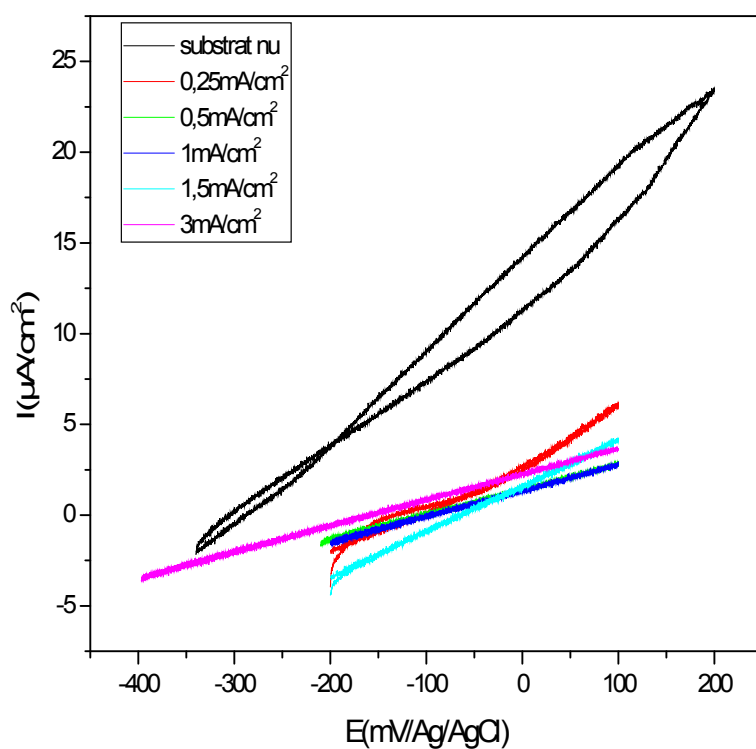


Figure III.20 : Voltammogrammes enregistrés sur acier nu et acier revêtu à partir de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,1 M dans l'eau industrielle

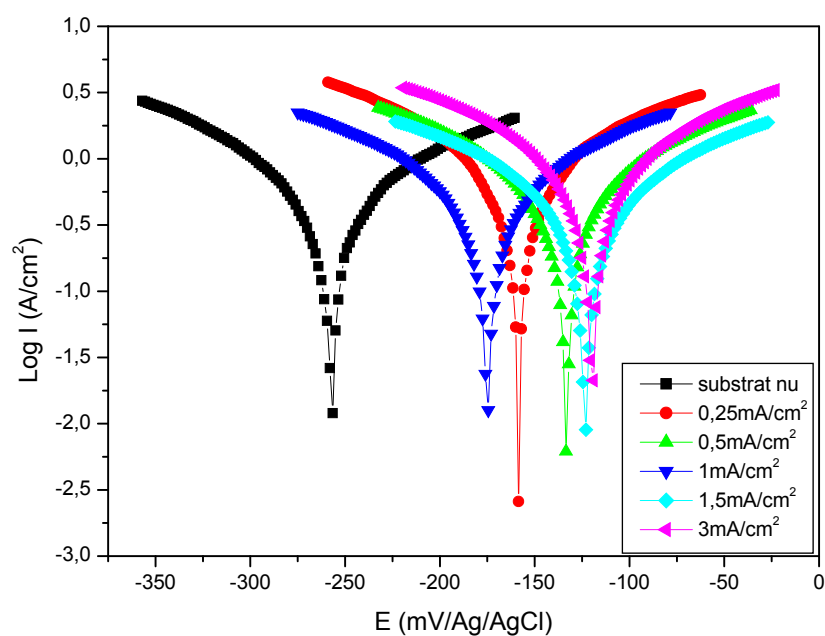


Figure III.21: Courbes de polarisation enregistrées sur acier nu et acier revêtu à partir de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,1M dans l'eau industrielle

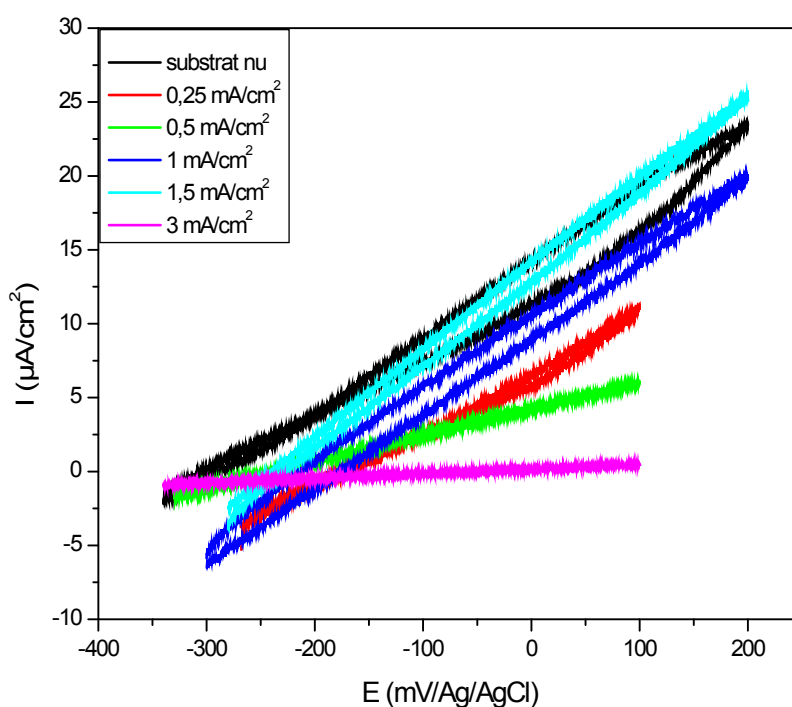


Figure III.22 : Voltammogrammes enregistrés sur acier nu et acier revêtu à partir de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,1 M dans l'eau industrielle

Tableau III -6 : Paramètres cinétiques déduits des courbes de polarisation enregistrées dans l'eau industrielle sur acier nu et acier revêtu d'oxyde de cérium à partir de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,01 M.

| Echantillon | Paramètres physico-chimiques | | | | | |
|--|------------------------------|--|-------------|-------------|-------------------------------------|----------------------|
| | E_{corr} mV | I_{corr} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ | b_a mV | b_c mV | R_p $\Omega \cdot \text{cm}^2$ | C mA.V |
| Acier nu | -253 | 1,52 | 153,5 | 131,9 | 20195 | 0,014 |
| Acier revêtu à $0,25\text{mA}/\text{cm}^2$ | -139 | 0,57 | 157,5 | 91,2 | 43652 | $1,33 \cdot 10^{-3}$ |
| Acier revêtu à $0,5\text{mA}/\text{cm}^2$ | -164 | 0,48 | 185,4 | 184,5 | 83372 | $0,56 \cdot 10^{-3}$ |
| Acier revêtu à $1\text{mA}/\text{cm}^2$ | 160 | 0,38 | 148,7 | 147,9 | 84908 | $0,53 \cdot 10^{-3}$ |
| Acier revêtu à $1,5\text{mA}/\text{cm}^2$ | -141 | 0,25 | 137,6 | 136,4 | 120754 | $0,27 \cdot 10^{-3}$ |
| Acier revêtu à $3\text{mA}/\text{cm}^2$ | -118 | 0,22 | 148,4 | 145,4 | 146857 | $0,19 \cdot 10^{-3}$ |

Tableau III -7 : Paramètres cinétiques déduits des courbes de polarisation enregistrées dans l'eau industrielle sur acier revêtu d'oxyde de cérium à partir de $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 0,1 M.

| Echantillon | Paramètres physico-chimiques | | | | | |
|------------------------------|------------------------------|----------------------------|-------------|-------------|------------------------------|----------------------|
| | E_{corr} mV | I_{corr} $\mu A/cm^2$ | b_a mV | b_c mV | R_p $\Omega \cdot cm^2$ | C mA.V |
| Acier revêtu à $0,25mA/cm^2$ | -157 | 1,87 | 155,9 | 139,8 | 17055 | $3,36 \cdot 10^{-3}$ |
| Acier revêtu à $0,5mA/cm^2$ | -131 | 0,85 | 152,3 | 149,7 | 38470 | $2,83 \cdot 10^{-3}$ |
| Acier revêtu à $1mA/cm^2$ | -173 | 0,82 | 140,2 | 147,9 | 38078 | 0,010 |
| Acier revêtu à $1,5mA/cm^2$ | -121 | 0,58 | 147,1 | 148,4 | 55371 | 0,015 |
| Acier revêtu à $3mA/cm^2$ | -118 | 0,99 | 137,6 | 137,8 | 30140 | $2,45 \cdot 10^{-3}$ |

D'après les résultats expérimentaux obtenus on note que la composition du milieu influe sur le potentiel et la densité de courant de corrosion. En effet, on remarque d'une part, le déplacement des potentiels vers des valeurs anodiques par rapport au potentiel de l'acier nu, d'autre part les valeurs du courant de corrosion sont plus faibles comparées à celles obtenues dans le milieu NaCl 0,5M, aussi on observe un changement où on note que pour les revêtements obtenus à 1,5 - 3mA/cm² et 1 - 1,5mA/cm² à partir de $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 0,01M et 0,1M respectivement sont les plus représentative d'un revêtement stable. Il apparait que le rôle des dépôts, en présence de CO₂ fait diminuer les vitesses de corrosion, cela est peut être expliquée par la croissance d'un dépôt protecteur à la surface et aux caractéristiques variables du revêtement (morphologie, structure, homogénéité, épaisseur).

Diverses études [25] rapportent que la consolidation d'une barrière constituée d'une couche d'oxyde et d'hydroxyde de cérium, génère l'extension de l'oxyde sur la surface et la précipitation de sels aux endroits présentant des points de faiblesse de l'oxyde ; ces sels, étant des produits de corrosion, renforcent le revêtement engendrant une adhérence améliorée et conséquemment engager le processus de ralentissement de la corrosion. Les films ainsi constitués semblent présenter de bonnes barrières de protection anticorrosion.

Par ailleurs, des essais de polarisation cyclique ont été réalisés dont les figures III-20 et III-22 montrent les voltammogrammes obtenus sur le substrat nu et les substrats revêtus à différentes densités de courant. En générale on constate que l'allure des voltammogrammes présente des hystérésis relativement étroites par rapport à celles observées dans le milieu NaCl 0,5M. 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 les revêtements sont

constitués d'oxy-hydroxydes stables ne montrant aucune activité chimique dans l'eau industrielle.

Quelque soit la concentration du bain, l'intensité de courant de corrosion des électrodes revêtues par rapport à l'électrode nue est relativement faible, à l'exception au revêtement élaboré à $0,25\text{mA/cm}^2$ à partir de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,1\text{M}$ où on note une élévation de I_{corr} .

La mesure du coefficient du compactage permet, entre autre, d'estimer le compactage du film protecteur. Les valeurs des coefficients de compactage mesurés sont plus faible comparés aux coefficients mesurés au milieu NaCl $0,5\text{M}$. Rappelent que la couche de compactage indique la quantité des produits de corrosion durant le balayage.

L'examen des résultats expérimentaux démontrent que, dans l'eau industrielle, l'électrode qu'elle soit nue ou revêtue 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. 5. Diagrammes SIE enregistrés sur des substrats dans l'eau industrielle

Les figures III.23 et III.24 présentent les diagrammes d'impédance électrochimique (SIE) en représentation Nyquist de l'électrode nue et les électrodes revêtues à une concentration de $0,01\text{M}$ et $0,1\text{M}$ de nitrate de cérium et à différentes densités de courant.

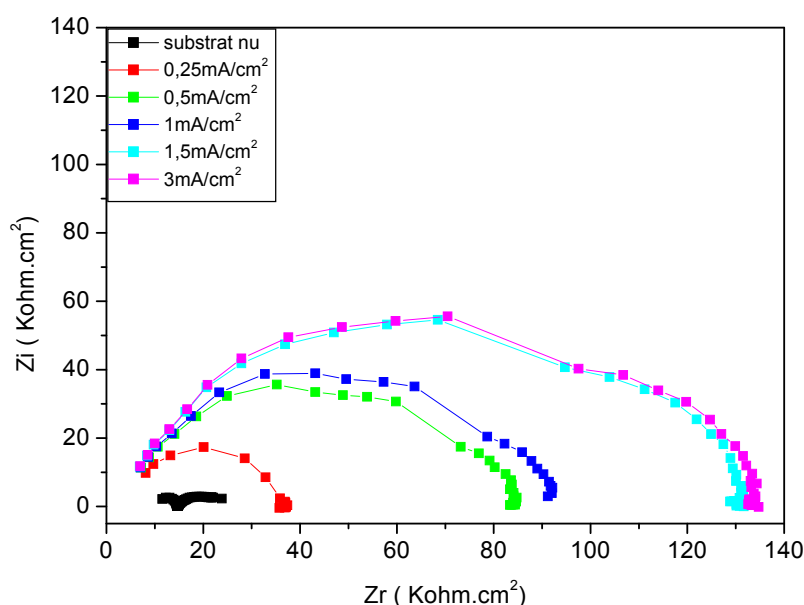


Figure III.23 : Diagrammes d'impédances enregistrés sur acier nu et acier revêtu d'oxyde de cérium à partir de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,01\text{M}$ dans l'eau industrielle

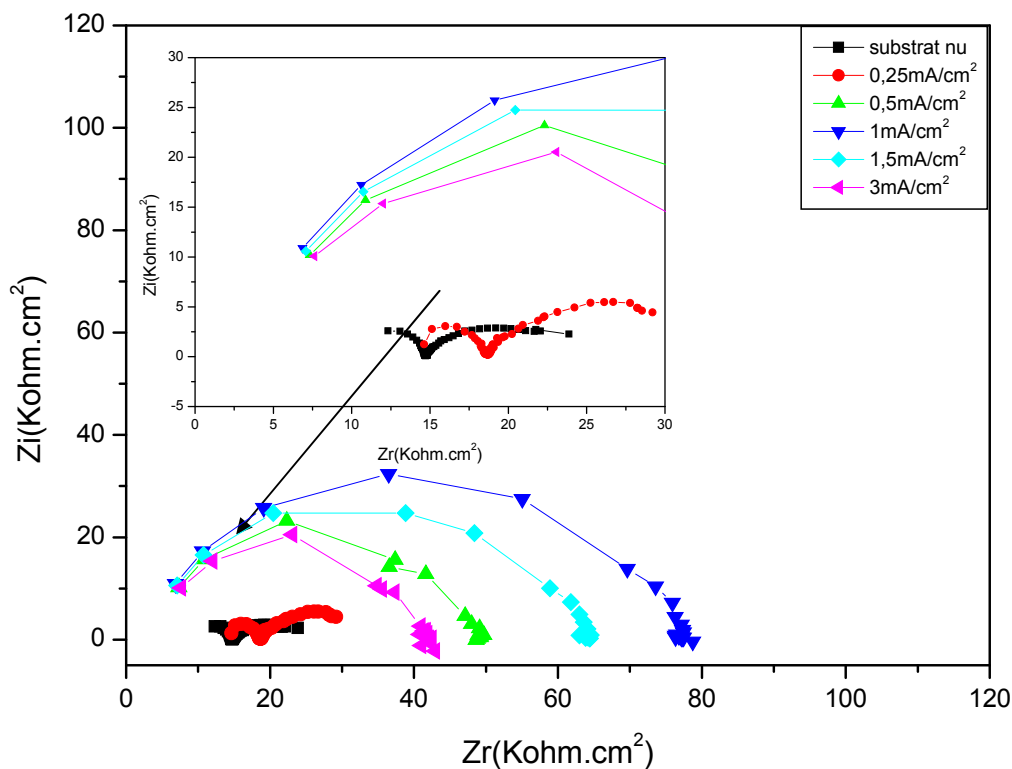


Figure III.24 : Diagrammes d'impédances enregistrés sur acier nu et acier revêtu d'oxyde de cérium à partir de $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 0,1 M dans l'eau industrielle

Le circuit équivalent adéquat donnant la même réponse en impédance pour les différents revêtements est schématisé dans la figure III.25. Notant que pour l'électrode nue et revêtu d'un dépôt élaboré à partir de $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 0,1M à une densité de $0,25mA/cm^2$ semble que le circuit le plus approprié est donné dans la figure III.26.

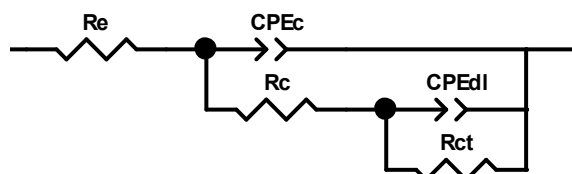


Figure III.25 : Circuit équivalent d'une électrode revêtu

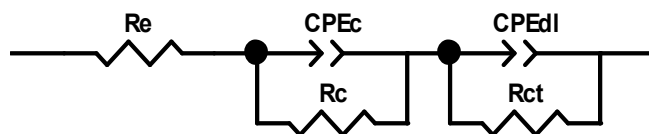


Figure III.26 : Circuit équivalent d'une électrode nue et une électrode revêtu à $0,25mA/cm^2$ à partir de $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 0,1 M

L'ajustement avec les circuits proposés à donné les paramètres dans les tableaux ci-dessous:

Tableau III- 8 : Valeurs des paramètres déduits des diagrammes SIE obtenus sur substrat nu et revêtus à partir de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,01M.

| Echantillon | Paramètres physico-chimiques | | | | | | |
|---|------------------------------|---------------------------------|-------|---------------------|--------------------------------|-------|--------------------|
| | Re (Ω) | CPEdl ($\text{F.s}^{1/n}$) | n_1 | Rct (Ω) | CPEc ($\text{F.s}^{1/n}$) | n_2 | Rc (Ω) |
| Acier Nu | 4070 | $0,163 \cdot 10^{-3}$ | 0,70 | 6794 | $3,601 \cdot 10^{-9}$ | 0,79 | 6469 |
| Acier revêtu à 0,25 mA/cm ² | 3106 | $0,169 \cdot 10^{-9}$ | 1 | 8020 | $0,264 \cdot 10^{-3}$ | 1 | 22446 |
| Acier revêtu à 0,5 mA/cm ² | 3775 | $0,181 \cdot 10^{-9}$ | 1 | 8472 | $1,81 \cdot 10^{-6}$ | 0,32 | 46631 |
| Acier revêtu à 1 mA/cm ² | 3607 | $0,178 \cdot 10^{-9}$ | 1 | 12000 | $1,145 \cdot 10^{-6}$ | 0,26 | 47971 |
| Acier revêtu à 1,5 mA/cm ² | 5083 | $0,177 \cdot 10^{-9}$ | 1 | 19398 | $0,377 \cdot 10^{-6}$ | 1 | 82642 |
| Acier revêtu à 3 mA/cm ² | 5014 | $0,172 \cdot 10^{-9}$ | 1 | 21000 | $0,265 \cdot 10^{-6}$ | 1 | 84958 |

Tableau III-9 : Valeurs des paramètres déduits des diagrammes SIE obtenus sur substrat revêtus à partir de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,1M.

| Echantillon | Paramètres physico-chimiques | | | | | | |
|--|------------------------------|---------------------------------|-------|---------------------|--------------------------------|-------|--------------------|
| | Re (Ω) | CPEdl ($\text{F.s}^{1/n}$) | n_1 | Rct (Ω) | CPEc ($\text{F.s}^{1/n}$) | n_2 | Rc (Ω) |
| Acier revêtu à 0,25 mA/cm ² | 9064 | $2,798 \cdot 10^{-9}$ | 0,94 | 4194 | $0,234 \cdot 10^{-3}$ | 0,8 | 9621 |
| Acier revêtu à 0,5 mA/cm ² | 3561 | $0,188 \cdot 10^{-9}$ | 0,99 | 4054 | $0,404 \cdot 10^{-6}$ | 1 | 29921 |
| Acier revêtu à 1 mA/cm ² | 4192 | $0,184 \cdot 10^{-9}$ | 1 | 2665 | $0,174 \cdot 10^{-9}$ | 0,17 | 45742 |
| Acier revêtu à 1,5 mA/cm ² | 3840 | $0,179 \cdot 10^{-9}$ | 1 | 2707 | $0,338 \cdot 10^{-9}$ | 0,26 | 37399 |
| Acier revêtu à 3 mA/cm ² | 3042 | $0,169 \cdot 10^{-9}$ | 0,99 | 4583 | $0,718 \cdot 10^{-6}$ | 1 | 25680 |

Dans la figure III.23 le spectre d'impédance de l'électrode nue décrit deux boucles capacitives plus au moins découplée, ce qui nous laisse croire que la première boucle est peut être attribuée aux transferts de charges à l'interface et la deuxième boucle est liée au phénomène d'adsorption des produits de corrosion accumulés à la surface de l'électrode. En revanche les spectres d'impédances relatifs aux électrodes revêtues à partir de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,01 sont composés essentiellement que d'une boucle capacitive et les tailles

de ces dernières augmentent avec l'augmentation de la densité de courant. Cela est peut être attribuée à une augmentation de l'efficacité du film liée à une augmentation de son épaisseur. En effet, la résistance du revêtement (R_c) à la pénétration de l'électrolyte dans les pores augmente avec l'augmentation de la densité de courant appliquée et par conséquent à l'épaisseur du revêtement. Ceci est aussi confirmé par la diminution de la capacité de la double couche du revêtement ($CPEc$) elle-même liée directement à l'augmentation de l'épaisseur.

La diminution de la valeur de la capacité de la double couche ($CPEdl$) avec l'augmentation de la résistance de transfert de charge (R_{tc}) est peut être expliquée d'une part par 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 du revêtement et l'accumulation des produits de corrosion à la surface de l'électrode.

Dans la figure III.24 relative aux revêtements obtenus à partir de $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 0,1 M, on observe un changement dans l'allure de la boucle de l'électrode revêtue à $0,25 mA/cm^2$, cette allure est comparable à celle obtenue pour l'électrode nue. Pour les électrodes revêtues à 1,5 et 3 mA/cm^2 la taille de la boucle capacitive se trouve diminuer, Notons que la taille de la boucle est synonyme de la croissance de la résistance de polarisation.

Les fluctuations observées sur les courbes obtenues, pourrait être attribuées à un état métastable de la surface. En effet pour des densités de courant allant de 0,25 -0,5- 1 mA/cm^2 on note une augmentation de la R_c conjointement à une diminution de $CPEc$. Cette évolution est peut être due à une pénétration de l'électrolyte dans les pores du dépôt, en effet l'état de fissuration devient important, on pense que les produits de corrosion colmatent certains pores de dépôt. A ces mêmes densités de courant on note une diminution de R_{tc} et une diminution de $CPEdl$ cette évolution est peut être attribuée 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 du revêtement et l'accumulation des produits de corrosion à la surface de l'électrode. Inversement, à une densité de courant de 1,5 et 3 mA/cm^2 on observe une diminution de R_{tc} et le dépôt formé qui semble afficher une résistance à l'agressivité du milieu est donc de médiocre nature morphologique (structure, homogénéité) apte à assurer son rôle de protection de l'acier.

III.5. Comparaison entre les deux milieux : NaCl 0,5M et Eau industrielle.

Quel que soit le milieu (NaCl 0,5M ou eau industrielle), l'allure des courbes chronopotentiométriques enregistrées au cours de la formation du dépôt sur acier à partir de la solution $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à 0,01M et 0,1M, se caractérisent par une décroissance monotone du potentiel vers des valeurs cathodiques puis d'un pseudo stabilité qui est la conséquence d'un blocage de surface, ceci indique la formation d'un processus d'électrodéposition de l'oxydes de cérium (CeO_2).

La stabilisation du potentiel de corrosion, dans le milieu NaCl 0,5M, est atteinte après 05 heures d'immersion au terme de laquelle, la courbe affiche une décroissance du potentiel de corrosion vers des valeurs cathodiques et le potentiel devient de moins en moins noble. Alors que dans le milieu eau industrielle, la stabilisation du potentiel est atteinte après 03 heures d'immersion, l'évolution du potentiel tend vers des valeurs anodiques et l'acier est de moins en moins actif. Cette différence est attribuée à la nature des produits de corrosion formés et à l'agressivité du milieu.

Pour les substrats revêtus à partir d'une solution $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,01 M et 0,1M, des différences sont à noter entre les deux milieux. En effet, dans le milieu NaCl 0,5M les revêtements élaborés entre 0,25 et 1 mA/cm^2 sont de nature à assurer leur rôle de protection de l'acier. Dans l'eau industrielle, les revêtements formés entre 1 et 3 mA/cm^2 présentent les meilleurs comportements à la corrosion.

Les résultats obtenus à partir des courbes de polarisation, nous permettent de conclure que dans le milieu NaCl 0,5M et quelle que soit la concentration, on observe que, par rapport à l'acier nu, les potentiels d'abandon des substrats revêtus tendent vers des potentiels cathodiques alors que dans l'eau industrielle le déplacement du potentiel se fait vers des valeurs anodiques. D'autre part, les valeurs du courant de corrosion sont plus faibles comparées à celles obtenues dans le milieu NaCl 0,5M.

Il apparaît que la composition du milieu eau industrielle influe simultanément sur le potentiel et sur la densité de courant de corrosion ; le rôle des dépôts, en présence de CO_2 , fait diminuer les vitesses de corrosion. Concernant l'étude voltamétrique, l'allure des voltammogrammes présentent des hystérésis relativement étroites par rapport à celles observées dans le milieu NaCl 0,5M. Le tracé aller se superpose presque au tracé retour, les valeurs des coefficients de compactage mesurés sont plus faibles comparés aux coefficients mesurés en milieu NaCl 0,5M.

Dans les mesures impédancemétriques, il à été constaté des changements dans les allures des spectres d'impédances. Les spectres et les valeurs expérimentaux obtenus dans l'eau industrielle montrent un comportement amélioré par rapport au milieu NaCl 0,5M. En effet, dans l'eau industrielle, la composition et les ions présents dans la solution peuvent influencer sur la qualité du dépôt cathodique. Ces films semblent être de bonnes barrières à la corrosion. On peut donc conclure que l'efficacité du revêtement, objet de cette étude, assure efficacement sa fonction de protection améliorée contre la corrosion en milieu eau industrielle.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J. B. Bessone, D. R. Salinas, C. E. Mayer, M. Ebert.
- [2] W. J. Lorenz. *Electrochem. Acta.*, 37(1992) 2283.
- [3] Y. HAMLAOUI, Thèse de doctorat, Elaboration et caractérisation de revêtements d'oxyde de cérium sur acier et acier électro zingué. Univ Badji mokhtar-ANNABA(2008)
- [4] C. Vargel, *corrosion de l'aluminium*, Ed., Dunod,(1999).
- [5] M. J. Capitan, A. Paul, J. L. Pastol, J. A. Odriozola, *Oxid. Met.*, 52(1999) 447-450
- [6] M. Hirano, E. Kato, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 (1996) 777- 780.
- [7] B. Normand, N. Pébère, C. Richard, M. Wery. *Prévention et lute contre la corrosion* (2004) Presses Polytechniques et université Romandes, CH- 1015 Lausanne.
- [8] N. Ozer, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, 68 (2001) 391
- [9] C. Rochaix, *Electrochem, Thermodynamique et cinétique*, Ed. Nathan Paris 1996.
- [10] M. Mekki daouadji. *Les techniques de mesures de la vitesse de corrosion*. Séminaire de l'institut algérien du pétrole, Boumerdes, 20 au 24 mars (2004).
- [11]] Cefracor. *Matériaux métalliques. phénomènes de corrosion, quatrième partie les différentes formes de corrosion aqueuse*. CEFACOR 2003, 75-86.
- [12] C. agrafiotis. A. Tsetsekou, C. J. Stournaras, A. Julbe, L. Dalmazio, C. Guizard, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22 (2002) 15-25.
- [13] P. Stefanov, G. Atanasova. D. Stoychev, T. S. Marinova, *Surf. Coat. Technol.*, 446(2004) 180-181.
- [14] I. Zhitomirsky, A. Petric, *Ceram. Int.*, 27 (2007) 149-155.
- [15] I. Suzuki, *Corr. Sci.*, 25 (1985) 1029.
- [16] V. S. Agarwala, *Proc. Int. Cong. Metallic Corros.*, 380 (1984).
- [17] S. Payan, *Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut module*, Thèse de doctorat ,Unive de Bordeaux I, (2002). N° (242) 34-48.
- [18] H. Mayet, *Etude de la corrosion par piqure des alliages d'aluminium par l'analyse des fluctuations de courant et de potentiel à l'abandon*. Thèse Science et Genie des Matériaux. Grenoble Institut National Polytechnique de Grenoble(1992). 172.
- [19] Stephane 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), N°(02ISAL009).
- [20] D. You, N. Pébère et F. Dabosi ,*An investigation of the corrosion of pure iron by electrochemical techniques and in situ observations*. *Corros. Sci.*, 34(1), 5–15,(1993).

- [21] G. J. Brug, A. L. G. Van Den Eeden, M. Sluyters-Rehbach et J. H. Sluyters , The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. *J. Electroanal. Chem.*, 176(1-2), (1984). 275–295
- [22] L. Bonou. Thèse, Alliages cuivre-nickel électro déposés Cinétique d'électro cristallisation Comportement à la corrosion. Unive de Ouagadougou(1993).
- [23] E.B. Castro, C.R. Valentini, C.A. moína, J.R. Vilche, A.J. Arvia, “The influence of ionic composition on the electrodisolution and passivation of iron electrodes in potassium carbonate-bicarbonate solutions in the 8,4-10,5 pH range at 25°C”, *Corrosion Science*, (1986)781-793.
- [24] D.H. Davies, G.T. Burstein, “The effects of bicarbonate ions on the corrosion and passivation of iron, *Corrosion*, (1980) 416-422.
- [25] C. A. Palacios, J. R. Shadley, *Corrosion* 47, 122, (1991).

Conclusion Générale

Ce travail mené dans le cadre de la préparation du mémoire de magistère est consacré à l'étude des couches minces à base de terres rares destinées à l'élaboration de revêtements protecteurs contre les milieux corrosifs.

L'étude expérimentale est divisée en deux parties dont la première est dédiée à l'élaboration des revêtements électrolytiques à base d'oxydes de cérium sur acier à bas carbone « A366 » à partir de solutions de nitrate de cérium de concentrations **0,01M et 0,1M**, les densités de courant appliquées sont de **0,25 - 0,5 - 1 - 1,5 et 3 mA/cm²**.

La seconde partie est consacrée à l'étude comportementale électrochimique des échantillons nus et revêtus et dans ce but, plusieurs techniques électrochimiques en modes stationnaire et transitoire ont été utilisées et parmi celles-ci, nous nous sommes intéressés en particuliers :

- au suivi du potentiel en fonction du temps d'immersion.
- au tracé des courbes de polarisation linéaire et cyclique.
- et au tracé des diagrammes de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

La caractérisation des revêtements a été réalisée dans deux milieux en l'occurrence, NaCl 0,5M et l'eau industrielle.

Sur la base des résultats obtenus par les différentes techniques électrochimiques, au cours de l'élaboration des revêtements, l'allure des courbes temporelles chronopotentiométriques enregistrées permet de constater qu'à différentes densités de courant celles-ci se caractérisent par une décroissance monotone et rapide du potentiel vers des valeurs très cathodiques suivies d'un pseudo stabilité qui se définit par une faible variation du potentiel, indiquant la formation d'un film à la surface.

Le suivi du potentiel de corrosion avec le temps d'immersion de l'acier nu montre que le changement de l'allure de la courbe avec le temps d'immersion est lié aux réactions d'oxydo-réductions se déroulant à l'interface, l'évolution du potentiel vers des valeurs électronégatives caractérise un phénomène de dissolution spontanée, les dépôts de produits de corrosion formés peuvent jouer un rôle actif de barrière plus ou moins efficace. L'évolution du potentiel à circuit ouvert pour les électrodes revêtus à différentes densités de courants élaborés dans un bain du $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à 0,01 M et

0,1 M immergés dans la solution NaCl 0,5M nous permet de conclure que pour les électrodes revêtus à 0,25 et 1,5 mA/cm², les potentiels enregistrés au début d'immersion indiquent clairement la formation d'un film protecteur à la surface de l'acier, la chute du potentiel est liée à une première interaction du revêtement avec le milieu agressif indiqué par les faibles valeurs des potentiels enregistrées. En effet, un palier caractérisé par une stabilité des potentiels est observé indiquant une parfaite protection de la surface, d'un autre côté les courbes relatives aux revêtements obtenus à 0,5 et 1 mA/cm² indiquent une passivation instantanée c'est-à-dire un comportement plus meilleur que celui observé précédemment.

Il est à noter que pour les dépôts obtenus à partir de Ce(NO₃)₃.6H₂O 0,1M, des modifications ont été observées. En effet, l'allure des courbes dans la gamme de densité de courant de 0,5 à 1,5 mA/cm², le potentiel évolue vers des valeurs négatives lié à la destruction de la couche externe préexistante à la surface du substrat, ensuite le potentiel évolue vers des valeurs positives avant de se stabiliser. Cette différence est vraisemblablement liée à la nature, la qualité et les propriétés du revêtement. Tandis que la courbe relative au dépôt obtenue à 0,25 mA/cm², est caractérisée par une chute de potentiel après une heure d'immersion vers des valeurs négatives. Le film formé dans ces conditions serait peut être de nature à protéger l'acier.

Pour le revêtement obtenu à 3mA/cm² la chute monotone et continue du potentiel en fonction du temps laisse croire que l'attaque du revêtement continue de l'être. Ceci est dû soit à la discontinuité du revêtement ou à sa faible épaisseur.

En analysant les mesures de la résistance de polarisation on s'aperçoit que quelle que soit la concentration, on observe que, par rapport à l'acier nu, les potentiels d'abandon des substrats revêtus tendent vers des potentiels cathodiques et ceci confirme bien l'existence du film protecteur et son pouvoir de protection cathodique. En outre, on constate de plus en plus, que les potentiels relatifs aux revêtements obtenus entre 0,5 et 1,5 mA/cm² sont quasiment stables et en dépassant cette valeur (à 3mA/cm²) le potentiel se déplace dans le sens inverse et tend à démontrer que les revêtements élaborés dans ce domaine de densité de courant sont les plus efficaces.

En plus les voltammogrammes obtenus confirment bien les résultats déjà obtenus, ils ne montrent aucun pic de réduction ou d'oxydation ce qui permet de conclure que les revêtements sont essentiellement composés d'oxydes stable.

Par ailleurs les mesures d'impédance électrochimique, ont montré que pour les revêtements élaborés à $0,25\text{mA/cm}^2$ à partir du $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,01\text{M}$, la boucle inductive BF obtenu indique un revêtement non recouvrant.

Le diagramme relatif au revêtement obtenu à 3mA/cm^2 est composé d'une boucle capacitive et l'initiation d'un autre temps de relaxation est le résultat soit d'une diffusion ou d'un nouveau phénomène capacitif.

En augmentant la concentration à $0,1\text{M}$, les diagrammes relatifs aux revêtements obtenus entre $0,25$ et 1mA/cm^2 sont presque identiques, avec un meilleur comportement que ceux obtenus à 1mA/cm^2 . Pour le revêtement obtenu à 3mA/cm^2 , les très faibles valeurs des résistances de polarisation indique certainement un revêtement très fissurés et est potentiellement dû au détachement au cours de son immersion dans NaCl $0,5\text{M}$.

Le suivi du potentiel de corrosion avec le temps d'immersion de l'acier nu dans le milieu eau industrielle démontre que l'évolution du potentiel se fait vers des valeurs positives et par conséquent l'acier est de moins en moins actif.

En effet l'analyse expérimentale démontre que les ions présents dans le milieu eau industrielle, et en particulier la présence des sels carbonatés, constituent la source de la présence du dioxyde de carbone (CO_2), qui attribue à la formation des produits de corrosion.

L'évolution du potentiel à circuit ouvert des électrodes revêtues à différentes densités de courants élaborés dans un bain de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,1\text{M}$ immergés dans l'eau industrielle permet d'aboutir à la conclusion suivante. A des densités de courant allant de $0,25$ à $1,5\text{mA/cm}^2$ l'évolution du potentiel vers des valeurs cathodiques révèle que les revêtements formés à ces densités de courant présentent les meilleurs comportements à la corrosion. Tandis que la courbe relative au dépôt obtenu à 3mA/cm^2 et qu'après immersion la formation des produits de corrosion remplit le vide.

L'examen des résultats expérimentaux des courbes de polarisation obtenues par l'électrode nue et par les électrodes revêtues à différentes densités de courants, pour les deux concentrations $0,01$ et $0,1\text{M}$ du $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ montrent le déplacement du potentiel vers des valeurs anodiques, une diminution dans les valeurs du courant de

corrosion comparées à celles obtenues dans le milieu NaCl 0,5M. L'influence des dépôts, en présence de CO₂ fait diminuer les vitesses de corrosion, et conséquemment, il engendre la croissance d'un dépôt protecteur à la surface.

Par ailleurs ; les voltammogrammes ainsi obtenus présentent des hystérésis relativement étroites, le tracé aller se superpose presque au tracé retour, aucune observation d'apparition des phénomènes électrochimiques (pic d'oxydation et/ou pic de réduction).

Pour les mesures d'impédance, le spectre de l'électrode nue décrit deux boucles capacitives laissant penser que la première boucle est peut être attribuée aux transferts de charges à l'interface et la deuxième boucle est liée au phénomène d'adsorption des produits de corrosion accumulés à la surface de l'électrode. Quand aux électrodes revêtues à partir d'une concentration de 0,01 M du Ce(NO₃)₃.6H₂O, le spectre affiche une boucle capacitive, les tailles des boucles augmentant avec l'augmentation de la densité de courant celle-ci est manifestement attribuée à l'augmentation de l'efficacité du film et à son épaissement.

A partir de 0,1 M du Ce(NO₃)₃.6H₂O, on observe un changement dans l'allure de l'électrode revêtue à 0,25mA/cm² elle est comparable à celle obtenue pour l'électrode nue.

Pour des densités de courant variant de 0,25 -0,5- 1mA/cm² on note une augmentation de la R_c conjointement à une diminution de CPE_c (capacité de la double couche du revêtement). Cette évolution est peut être due à la pénétration de l'électrolyte dans les pores du dépôt. En effet, l'état de fissuration devenant important, on peut donc penser que les produits de corrosion colmatent certains pores de dépôt. Dans les mêmes densités de courant, on note une diminution de R_{tc} et une diminution de CPE_{dl} cette évolution est peut être attribuée 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 causée par l'adsorption du revêtement et à l'accumulation des produits de corrosion à la surface de l'électrode. Inversement, à une densité de courant de 1,5 et 3 mA/cm² on observe une diminution de R_{tc} et le dépôt formé qui semble afficher une résistance à l'agressivité du milieu est donc de médiocre nature morphologique (structure, homogénéité) apte à assurer son rôle de protection de l'acier.

Pour l'ensemble des revêtements caractérisés dans les deux milieux en l'occurrence, NaCl 0,5M et l'eau industrielle, la résistance semble être se comporter de manière identique avec cependant, une légère différence dans les valeurs des résistances de polarisation et une meilleure efficacité des revêtements dans l'eau industrielle. On peut donc conclure que les deux revêtements présentent de bons facteurs de résistance vis-à-vis de la solution corrosive.