

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la  
Recherche Scientifique  
Université Abderrahmane MIRA - Bejaia  
Faculté de Technologie  
Département de Génies des Procédés



## MÉMOIRE DE FIN D'ÉTUDES

En Vue de l'Obtention du Diplôme de Master en Génie des Procédés  
Option : Génie Chimique

Présenté par

M<sup>r</sup> Bouamama Nassim

M<sup>lle</sup> Madene Sabrina

*Thème*

**Elaboration d'un revêtement à base d'oxyde de  
cérium destiné à la protection de la corrosion de  
l'acier en milieu marin**

Soutenu le 30/06/2015

Devant le jury composé de :

M <sup>me</sup> H. MAKHLOUFI	Professeur (UAMB)	Président
M <sup>r</sup> B. SAIDANI	Professeur (UAMB)	Examineur
M <sup>me</sup> N. CHERCHOUR	Maître de Conférences (UAMB)	Examinatrice
M <sup>me</sup> H. TEGHIDET	Maître de Conférences (UAMB)	Encadreur
M <sup>me</sup> L. CHAAL	Professeur (UAMB)	Co- Encadreur

Promotion 2014 - 2015

## REMERCIEMENTS

*Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.*

*Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire Electrochimie, Corrosion et de Valorisation Energétique « L'ECVE » du département de Génie des Procédés, université A. Mira de Bejaia.*

*Tout d'abord, on tient à remercier très chaleureusement M<sup>me</sup> H. TEGHIDET Maitre de conférences à l'université de Bejaia, pour l'intérêt qu'elle a accordé à notre travail, pour ses compétences, sa patience et surtout ses bonnes qualités humaines.*

*Nos vifs remerciements vont à M<sup>me</sup> L. CHAAL, professeur à l'université de Bejaia, pour nous avoir fait l'honneur de nous aider tout au long de ce mémoire, mais aussi pour l'intérêt manifesté à notre travail.*

*Nous souhaitons aussi remercier chaleureusement le Professeur B. SAIDANI pour nous avoir permis d'aborder cette nouvelle thématique et à qui nous espérons avoir apporté une modeste contribution. Un grand merci pour avoir accepté de présider notre jury de soutenance.*

*Nous exprimons toute notre gratitude au Pr. H. MAKHLOUFI et au Dr. N. CHERCHOUR d'avoir accepté d'évaluer le contenu de ce projet.*

*Nos remerciements vont également à :*

- ✓ *Mr A. BENIDIRI, pour les analyses de diffraction aux rayons X.*
- ✓ *M<sup>me</sup> F. BRADAI et M<sup>me</sup> A. BENAMOR pour les analyses MEB et EDX.*
- ✓ *M<sup>lle</sup> N. CHERCHOUR, qui, à chaque passage au laboratoire nous fait profiter de son savoir et répond à nos multiples interrogations.*
- ✓ *Toute l'équipe du laboratoire L'ECVE pour ses encouragements et sa gentillesse.*

## Remerciements

*Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à tous nos proches et amis, qui nous ont toujours soutenus et encouragés au cours de la réalisation de ce travail.*

*Espérons bien que ce modeste effort concrétisé dans le contenu de ce mémoire sera utile pour toutes personnes et pour toutes recherches.*

*Merci à tous et à toutes.*

# Dédicaces

*« Ce n'est pas grave de tomber. Ce qui est important, c'est la vitesse à laquelle tu te relèves »*

*Avec l'aide de Dieu le tout puissant.*

*Je dédie ce modeste travail à mes très chers et précieux parents biens aimés,  
Qui ont eu la patience de nous élever et nous enseigner, et pour tout leur sacrifice pour  
nous conférer une meilleure vie*

*Que Dieu les garde pour nous. « Que dieu les protège »*

*Je tiens à remercier ma mère qui a toujours été derrière moi*

*A mes très chères frères : Omar et Mohammed*

*A ma très chère sœur : Farah*

*A mon grand-père : Bouamama Rachid*

*A ma grand-mère : Bouamama Djamila*

*A toutes ma famille Bouamama*

*A mes très chères amis : Soufiane, Adel, Bilal, Ouahibe, Khaled, et tous les autres.*

*A mes très chères amies : Ouahiba, Soraya, Ilhem, Nedjewa, Narimane, Sara, Meriem et à  
toutes l'équipe du labo LECVE*

*A ma collègue Sabrina ainsi qu'à sa famille.*

*A toute la promotion de MASTER II Génie des Procédés Promotion 2015.*

*Nassim Bouamama*

# Dédicaces

*«Le passé est l'endroit où tu apprends des leçons; Le futur est  
l'endroit où tu appliques ces leçons; N'abandonne surtout pas en cours  
de route»*

*Avec l'aide de Dieu le tout puissant.*

*Je dédie ce modeste travail à mes très chers et précieux parents bien aimés,  
Qui ont eu la patience de nous élever et nous enseigner, et pour tout leur sacrifice pour  
nous conférer une meilleure vie*

*Que Dieu les garde pour nous*

*« Que dieu les protège »*

*Je tiens à remercier ma mère qui a toujours été derrière moi*

*A mes très chères frères : Azzedine, Adel et Mounir*

*A toutes ma famille Madene*

*A mes très chères amis : Saide, et tous les autres*

*A mes très chères amies : Narimane, Mounia, Sissa, Chaherazede, Ouahiba, Soraya,  
Ilhem, Nedjewa, Sara, Meriem, Nawel, et a toutes l'équipe du labo LECVE*

*A mon collègue Nassim ainsi qu'à sa famille*

*A toute la promotion de MASTER II Génie des Procédés Promotion 2015*

*Madene Sabrina*

## Symboles et abréviations

## Symboles latins

Symbole	Signification	Unité
S	Surface de l'électrode de travail	m <sup>2</sup>
C <sub>dc</sub>	Capacité de la double couche	μF.cm <sup>-2</sup>
d	Diamètre de l'électrode de travail	m
E	Potentiel relatif d'électrode	V
E <sub>eq</sub>	Potentiel d'équilibre	V
E <sup>0</sup>	Potentiel standard	V
f	Fréquence	Hz
F	Constante de Faraday	C.mol <sup>-1</sup>
n	nombre d'électrons échangés	-
R	Constante des gaz parfaits	J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup>
R <sub>tc</sub>	Résistance de transfert de charge	Ω ou Ω.cm <sup>-2</sup>
R <sub>e</sub>	Résistance de l'électrolyte	Ω ou Ω.cm <sup>-2</sup>
R <sub>d</sub>	Résistance de diffusion	Ω ou Ω.cm <sup>-2</sup>
R <sub>p</sub>	Résistance de polarisation	Ω ou Ω.cm <sup>-2</sup>
i	Densité de courant global	mA/cm <sup>2</sup>
α	Coefficient de transfert de charge anodique	
β	Coefficient de transfert de charge cathodique	
T	Température	°C ou °K
t	Temps	s
Z	Impédance	Ω
Z <sub>Im</sub>	Partie imaginaire de Z	Ω
Z <sub>Re</sub>	Partie réelle de Z	Ω

**Caractères grecs**

<b>Symbole</b>	<b>Signification</b>	<b>Unité</b>
$\eta$	Surtension	V
$\Phi$	Champ électrique	A
$\omega$	Pulsation	rad.s <sup>-1</sup>
$\varphi$	Déphasage entre I(t) et E(t)	rad
$\tau$	Constante de temps	s
$\delta$	Épaisseur de la couche de diffusion	m
$\rho$	Masse volumique	kg.m <sup>-3</sup>
$E_{corr}$	Potentiel de corrosion ou potentiel d'abandon	V
$I_{corr}$	Courant de corrosion	A
$i_{corr}$	Densité de courant de corrosion	A/cm <sup>2</sup>

**Liste des abréviations**

CE : Contre électrode

CPE : Constant Phase Element (Element de phase constant)

CVD : Chemical vapor deposition

DRX : Diffractions des Rayons X

ECS : Electrode de référence au calomel saturé en KCl

ELD : Dépôt électrolytique

ENH : Electrode de référence normale à hydrogène

EPD : D »position électrophorétique

ET : Electrode de travail

HF : Haute fréquence

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

MET : Microscope à transmission électronique

Pt : Platine

RE : Electrode de référence

SIE : Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

***LISTE DES FIGURES***

<b>Titre des figures</b>	<b>Page</b>
Figure I.1. Corrosion générale (rouille) d'une pièce en acier	6
Figure I.2: Représentation schématique d'une pile de corrosion	7
Figure I.3: Corrosion galvanique de Fer par couplage avec l'Etain dans le milieu marin.	7
Figure I.4: Corrosion par piqûres d'un acier qui se distingue par deux étapes : l'amorçage qui se produit lors de la rupture locale de la passivité et la croissance ou propagation (a) Amorçage et (b) propagation d'une piqûre	8
Figure I.5: Corrosion inter granulaire d'un inox par HCl	8
Figure I.6: Corrosion-érosion dans une zone turbulente	9
Figure I.7: Etapes de développement du phénomène de corrosion-érosion	9
Figure I.8: Exemple d'une réaction anodique : dissolution de fer	12
Figure I.9 : Exemple d'une réaction cathodique, réduction des ions H <sup>+</sup>	12
Figure I.10: Double couche à l'interface électrode/solution	14
Figure I.11. Diagramme potentiel - pH simplifié du fer	15
Figure I.12: Courbe de polarisation I=f(E)	17
Figure I.13 : Courbe log   I   = f(E) et droites de Tafel	19
Figure I.14: Corrosion en présence de revêtements métalliques(a) plus nobles et (b) moins nobles que le substrat	23
Figure I.15: Les différentes étapes caractérisant un transfert de charge	26
Figure I.16 : Représentation d'une structure fluorite: les cercles pleins représentent les cations et les cercles vides représentent l'oxygène	34
Figure. II.1: Montage de la cellule électrochimique	36
Figure. II.2 : Dispositif expérimental de mesure électrochimique	38
Figure II.3 : Schéma de principe d'impédance électrochimique	40
Figure II.4 : Représentation temporelle de la perturbation en potentiel et des réponses en courant	40



Figure II.5 : Diagramme de Nyquist	41
Figure II.6 : Diagramme de Bode	42
Figure II.7: Impédance électrochimique dans le plan complexe de Nyquist dans le cas d'une cinétique d'activation	44
Figure II.8 : Diagramme d'impédance électrochimique dans le cas d'une cinétique de diffusion à couche infinie	44
Figure II.9 : Diagramme d'impédance électrochimique dans le cas d'une cinétique de diffusion dans une couche à épaisseur finie	45
Figure II.10 : Circuit équivalent RC en parallèle	46
Figure II.11: Appareil de Diffraction des rayons X	49
Figure II.12 : Appareil de Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	49
Figure III.1: Courbe de polarisation cathodique de l'acier dans la solution de $Ce(NO_3)_3,6H_2O$ à différentes concentrations pour une vitesse de balayage de 20 mV/s	51
Figure III.2: Photographies de l'acier revêtu avec des dépôts formés à différentes concentrations en $Ce(NO_3)_3,6H_2O$ . (a): 0,01 M, (b): 0,1 M, (c): 0,25 M	52
Figure III.3: Courbe de polarisation cathodique de l'acier dans la solution de $Ce(NO_3)_3,6H_2O$ 0,01M à différentes vitesses de balayage	53
Figure III.4: Courbes de polarisation cathodique de l'acier effectuées par ajout de différentes concentrations en $KNO_3$ au milieu $Ce(NO_3)_2,6H_2O$ 0,01 M (20 mV/s)	54
Figure III.5: Courbes de polarisation cathodique de l'acier effectuées à différentes concentration en $Ce(NO_3)_3,6H_2O$ en présence de 0,6M en $KNO_3$ (20 mV/s)	55
Figure III.6: Courbes de polarisation cathodique de l'acier effectuées dans $Ce(NO_3)_3,6H_2O$ à 0,05M sans et avec l'ajout du sel $KNO_3$ à 0,6M	56

Figure III.7: Courbes chronopotentiométriques de l'acier enregistrées à différentes densités de courants dans $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3,6\text{H}_2\text{O} 0,02\text{M} + \text{KNO}_3 0,6\text{M}]$	58
Figure III.8: Courbes chronopotentiométriques de l'acier enregistrées à différentes densités de courants dans $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3,6\text{H}_2\text{O} 0,05\text{M} + \text{KNO}_3 0,6\text{M}]$	59
Figure III.9: Courbes chronopotentiométriques enregistrées au cours de la formation d'un dépôt sur acier, à partir du bain mixte de 0,05 M en $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2,6\text{H}_2\text{O}$ et 0,6 M en $\text{KNO}_3$ , réalisées à différents temps d'électrodéposition pour $i = -1,5 \text{ mA/cm}^2$	61
Figure III.10: Courbes chronopotentiométriques enregistrées au cours de la formation d'un dépôt sur acier, à partir du bain mixte de 0,05M en $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2,6\text{H}_2\text{O}$ et 0,6 M en $\text{KNO}_3$ , réalisées à différents temps d'électrodéposition pour $i = -1 \text{ mA/cm}^2$	61
Figure III.11: Photographies de l'acier revêtu avec des dépôts formés à différents temps d'électrodéposition pour $i = -1,5 \text{ mA/cm}^2$ , (a): 20 min, (b): 30 min, (c): 60 min, (d) : 120 min, (e): 180 min	62
Figure III.12: Diffractogrammes des rayons X des électrodes d'acier nue et revêtues à différentes densités de courant réalisés pour un temps d'électrodéposition de 1h	63
Figure III.1: Courbes de polarisation cathodiques de l'acier dans la solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3,6\text{H}_2\text{O}$ à différentes concentrations pour une vitesse de balayage de 20 mV/s	51
Figure III.2: Photographies de l'acier revêtu avec des dépôts formés à différentes concentrations en $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3,6\text{H}_2\text{O}$ . (a) : 0,01 M, (b) : 0,1 M, (c) : 0,25 M	52
Figure III.3: Courbes de polarisation cathodique de l'acier dans la solution $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2,6\text{H}_2\text{O} 0,01 \text{ M}$ à différentes vitesses de balayage	53
Figure III.4: Courbes de polarisation cathodique de l'acier effectuées par ajout de différentes concentrations en $\text{KNO}_3$ en milieu $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2,6\text{H}_2\text{O} 0,01 \text{ M}$ (20	54

mV/s)	
Figure III.5: Courbes de polarisation cathodique de l'acier effectuées à différentes concentration en $Ce(NO_3)_3,6H_2O$ en présence de 0,6M en $KNO_3$ (20 mV/s)	55
Figure III.6: Courbes de polarisation cathodique de l'acier effectuées dans $Ce(NO_3)_3,6H_2O$ à 0,05M sans et avec l'ajout du sel $KNO_3$ à 0,6M	56
Figure III.7: Courbes de polarisation cathodique de l'acier effectuées dans différentes concentrations en $KNO_3$ (20 mV/s)	57
Figure III.8: Courbes chronopotentiométriques de l'acier enregistrées à différentes densités de courants dans [ $Ce(NO_3)_3,6H_2O$ 0,02M+ $KNO_3$ 0,6M]	59
Figure III.9: Courbes chronopotentiométriques de l'acier enregistrées à différentes densités de courants dans [ $Ce(NO_3)_3,6H_2O$ 0,05M+ $KNO_3$ 0,6M].	60
Figure III.10: Courbes chronopotentiométriques enregistrées au cours de la formation d'un dépôt sur acier, à partir du bain mixte de 0,05 M en $Ce(NO_3)_2,6H_2O$ et 0,6 M en $KNO_3$ , réalisées à différents temps d'électrodéposition pour $i = - 1,5 \text{ mA/cm}^2$	62
Figure III.11: Courbes chronopotentiométriques enregistrées au cours de la formation d'un dépôt sur acier, à partir du bain mixte de 0,05 M en $Ce(NO_3)_2,6H_2O$ et 0,6 M en $KNO_3$ , réalisées à différents temps d'électrodéposition pour $i = - 1 \text{ mA/cm}^2$	62
Figure III.12: Photographies de l'acier revêtu avec des dépôts formés à différents temps d'électrodéposition pour $i = - 1,5 \text{ mA/cm}^2$ , (a) : 20 min, (b): 30 min, (c): 60 min, (d) : 120 min, (e) : 180 min	63
Figure III.13: Images MEB de l'acier revêtu avec des dépôts formés à différents temps d'électrodéposition pour $i = - 1,5 \text{ mA/cm}^2$ , (a) : 20 min, (b): 30 min, (c): 60 min, (d) : 120 min	64
Figure III.14: Spectre EDX d'un échantillon revêtu avec le dépôt formé à partir du bain mixte de 0,05 M en $Ce(NO_3)_3,6H_2O$ et 0,6 M en $KNO_3$ ,	65

après 1 heure de temps d'électrodéposition à $i = - 1 \text{ mA/cm}^2$	
Figure III.15: Diffractogrammes des rayons X des électrodes d'acier nue et revêtues à différentes densités de courant réalisés pour un temps d'électrodéposition de 1h	66
Figure III.16: Evolution en fonction du temps du potentiel de corrosion des électrodes d'acier en absence et en présence de revêtements à base d'oxyde de cérium formés à différentes densités de courant en milieu corrosif	67
Figure III.17: Evolution en fonction du temps du potentiel de corrosion des électrodes d'acier en absence et en présence d'un revêtement à base d'oxyde de cérium formé à différents temps d'électrodéposition pour $i = - 1,5 \text{ mA/cm}^2$ en milieu corrosif	68
Figure III.18: Courbes de polarisation relatives à l'acier nu et revêtu de dépôts formés pendant 1h pour $i = - 1,5 \text{ mA/cm}^2$ plongés dans le milieu corrosif à différents temps d'immersion	69
Figure III.19: Courbes de polarisation relatives à l'acier nu et revêtu de dépôts formés à différentes densités de courant pendant 1 heure en milieu corrosif	71
Figure III.20: Diagrammes d'impédance tracés au potentiel de corrosion de l'acier nu et revêtu en milieu corrosif. Revêtements élaborés à différentes densités de courant	72
Figure III.21: Diagrammes d'impédance tracés au potentiel de corrosion de l'acier nu et revêtu en milieu corrosif à différents temps d'immersion. Revêtements élaborés à une densité de courant fixe - $1,5 \text{ mA/cm}^2$ pendant 1h	73

---

*LISTE DES TABLEAUX*

<b>Titre de tableaux</b>	<b>Page</b>
Tableau I.1 : Principales caractéristiques du cérium	33
Tableau I.2: Principales caractéristiques de l'oxyde de cérium	34
Tableau II.1 : Composition de l'acier A60.	36
Tableau III.1: Valeurs de $E_{\text{corr}}$ et $i_{\text{corr}}$ obtenus à partir des courbes de polarisation de l'acier nu et revêtu de dépôts formés pendant 1h pour $i = - 1,5 \text{ mA/cm}^2$ plongés dans le milieu corrosif à différents temps d'immersion	71
Tableau III.2: valeurs de $E_{\text{corr}}$ et $i_{\text{corr}}$ obtenus à partir des courbes de polarisation de l'acier nu et revêtu de dépôts formés à différentes densités de courant pendant une heure en milieu corrosif	73
Tableau III.3 : Valeurs de la capacité hautes fréquences et de l'épaisseur des films formés obtenus à partir de l'exploitation de la figure III.20	75
Tableau III.4 : valeurs de la capacité hautes fréquences et de l'épaisseur des films formés obtenus à partir de l'exploitation de la figure III.21	76





*Sommaire*

<b>Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Rappels et synthèse bibliographique</b>	
I. Généralités sur la corrosion .....	3
I.1. Origine de la corrosion .....	3
I.2. Impact économique de la corrosion des métaux.....	3
I.3. Types de corrosion.....	4
I.3.1. Corrosion chimique (sèche) .....	4
I.3.2. Corrosion électrochimique (humide).....	4
I.3.3. Corrosion biochimique (bactérienne) .....	5
I.4. Processus de Corrosion.....	5
a) Réaction anodique.....	5
b) Réaction cathodique.....	5
I.5. Les formes de la corrosion.....	6
I.5.1. Corrosion uniforme (généralisée) .....	6
I.5.2. Corrosion localisée .....	6
I.5.2.1. Corrosion galvanique (corrosion bimétallique) .....	6
I.5.2.2. Corrosion par piqûre.....	7
I.5.2.3. Corrosion sélective .....	8
I.5.2.4. Corrosion intergranulaire .....	8
I.5.2.5. Corrosion-érosion.....	9
I.5.2.6. Corrosion sous contrainte.....	9
I.5.2.7. Corrosion caverneuse .....	9
I.5.2.8. Corrosion-fatigue.....	9
I.6. Facteurs influençant la corrosion.....	10

I.6.1. Influence de l'oxygène .....	10
I.6.2. Influence du pH .....	10
I.6.3. Salinité .....	10
I.6.4. Température .....	11
I.6.5. Facteurs métallurgiques .....	11
I.7. Corrosion du fer.....	11
I.8. Thermodynamique électrochimique .....	13
I.8.1 Interface métal/solution .....	13
I.8.2 Modèles de la double couche électronique .....	13
1. Modèle de Helmholtz (1879).....	13
2. Modèle de Gouy-Chapman (1913) .....	14
3. Modèle de Stern (1924) .....	14
I.9. Diagramme d'équilibre de Pourbaix pour le fer $E = f(\text{pH})$ .....	14
I.10. Approche cinétique du comportement d'un métal .....	15
I.10.1. Equation de Butler-Volmer : loi fondamentale de la cinétique électrochimique.....	16
I.10.2. Courbes de polarisation .....	17
I.10.3. Droites de Tafel .....	17
II. Inhibition de la corrosion .....	19
II.1. Protection électrochimique.....	19
II.1.1. Protection cathodique .....	19
a. Protection par anode sacrificielle .....	20
b. Protection par courant imposé .....	20
II.1.2. Protection anodique .....	20
II.2. Protection par ajout d'inhibiteurs.....	21
II.3. Revêtements métalliques .....	21

II.3.1. Revêtements anodiques .....	21
II.3.2. Revêtements cathodiques .....	22
III. Revêtements métalliques et d'oxydes métalliques .....	22
III.1. Généralités sur l'utilisation des revêtements métalliques .....	22
III.2. Mécanisme de formation d'un dépôt métallique .....	23
III.3. Les techniques de revêtements métalliques .....	24
a) Transfert de matière .....	25
b) Transfert de charge .....	26
c) Cristallisation (formation de dépôt).....	26
III.4. Cas de l'électrodéposition d'oxydes métalliques .....	27
A. Electrodéposition cathodique des oxydes métalliques .....	29
B. Application .....	30
C. Facteurs influençant le processus d'électrodéposition .....	30
IV. Généralités sur les terres rares et l'oxyde de cérium .....	31
IV.1. Définition des terres rares .....	31
IV.2. Propriétés et utilisation des terres rares .....	32
IV.3 L'oxyde de Cérium .....	32
IV.4. Structure cristallographique .....	34
<b>Chapitre II : Techniques et conditions expérimentales</b>	
II.1. Dispositif expérimental .....	35
II.1.1. Cellule électrochimique .....	35
II.1.2. Electrodes .....	35
II.1.2.1. Electrode de référence (ER) .....	35
II.1.2.2. Contre électrode (CE).....	35
II.1.2.3. Electrode de travail .....	36



II.1.3 Solutions électrolytiques .....	37
II.1.4.Montage électrochimique .....	37
II.2.Méthodes électrochimiques .....	38
II.2.1.Voltamétrie cyclique .....	38
II.2.2. Chronopotentiometrie .....	38
 A circuit ouvert .....	38
 A courant imposé .....	39
II.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) .....	39
II.2.3.1.Principe .....	39
II.2.3.2.Caractéristiques générales de l'impédance à l'interface Métal/électrolyte	42
a) Transfert de charge .....	43
b) Diffusion dans une couche à épaisseur semi-infinie .....	44
c) Diffusion dans une couche d'épaisseur finie .....	45
 Capacit2 hautes fréquences.....	45
 Détermination de la capacité équivalente.....	46
II.2.4.Diffraction des rayons X (DRX) .....	47
II.2.5. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	49
<b>Chapitre III : Résultats et discussion</b>	
III.1. Introduction .....	50
III.2. Comportement électrochimique de l'acier dans $Ce(NO_3)_3,6H_2O$ .....	50
III.2.1. Effet de la concentration en $Ce(NO_3)_3,6H_2O$ .....	50
III.2.2. Effet de la vitesse de balayage .....	52
III.2.3. Effet de l'ajout d'un sel support .....	53
III.3. Elaboration des revêtements électrolytiques .....	57
III.3.1. Influence du temps d'électrodéposition .....	61
III.3.2. Caractérisation des dépôts formés par visualisation au MEB et analyse EDX....	63

III.3.3. Caractérisation des dépôts formés par l'analyse de diffraction des rayons X .....	65
III.4. Comportement électrochimique des revêtements à base d'oxyde de cérium en milieu corrosif .....	66
III.4.1. Suivi du potentiel d'abandon .....	66
III.4.2. Courbes courant-tension .....	68
III.4.3. Diagrammes d'impédance électrochimique .....	72
Conclusion .....	76
Reference bibliographique.....	79

## *Introduction*

L'acier constitue, sans doute, le matériau structurel le plus utilisé dans le domaine de la construction. Malgré ces nombreux avantages, il présente l'inconvénient majeur d'être très sensible à la corrosion. Afin de lutter contre cette dégradation, diverses générations de systèmes de protections ont été mises au point et parmi les plus utilisées, le renforcement par formation de revêtements a pris un essor considérable. Ce traitement permet de conférer une double protection, à la fois barrière et sacrificielle.

Historiquement, la protection contre la corrosion était renforcée par des traitements par conversion chimique à base de chromates. Cependant, ces substances sont hautement toxiques et sont classées CMR (Cancérigène Mutagène Reprotoxique) par les autorités sanitaires européennes. Le remplacement de ce procédé par des solutions plus écologiques est, à l'heure actuelle, une des préoccupations principales de nombreux industriels. La communauté scientifique travaillant sur les techniques d'élaboration de revêtements s'est intéressée à cette problématique et des résultats prometteurs émergent pour certaines applications. Un intérêt particulier a été porté aux revêtements à base de terres rares ( $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  et  $\text{Nd}^{3+}$ ) et cet intérêt est dicté par le fait que ces éléments forment des hydroxydes insolubles qui possèdent une faible toxicité. De plus, leur inhalation ne nuit pas à la santé humaine et sont, donc, considérés éco-environnemental [1]. Du point de vue économique, les terres rares sont compétitives grâce à leur abondance dans la nature et en particulier le cérium [2].

Généralement, ces revêtements sont élaborés par des méthodes chimiques, hydrodynamiques, sol-gel ou physiques. Malgré que ces méthodes sont reconnues fructueuses et élégantes, toutefois elles demeurent souvent contraignantes et onéreuses. L'élaboration de revêtements à base de terres rares par déposition électrochimique est très peu étudiée malgré les multiples avantages qu'elle présente. Cette méthode est peu coûteuse, offre la possibilité de former des dépôts sur des surfaces de géométries complexes et permet de balayer une large gamme de températures.

Notre étude s'inscrit dans cette optique et possède pour objectif d'élaborer un revêtement d'oxyde de cérium par voie électrochimique et d'étudier son comportement vis-à-vis de la corrosion de l'acier plongé dans une eau de mer artificielle préparée suivant les normes ASTM. Plusieurs méthodes électrochimiques stationnaires et non stationnaires

sont utilisées (Voltamétrie Cyclique, Chronopotentiométrie à circuit ouvert, Chronopotentiométrie à courant imposé et Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)). Les dépôts formés sont caractérisés par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) couplée à l'Analyse Élémentaire (EDX) et par Diffraction des Rayons X (DRX).

Ainsi, ce mémoire s'articule sur trois chapitres :

■ Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique, qui aborde deux grands points. Le premier recense les principes de base de la corrosion électrochimique, mettant en évidence l'aspect thermodynamique et l'approche cinétique de la corrosion aqueuse. Le second décrit les principales méthodes de protection contre la corrosion soulignant ainsi l'utilisation de revêtements électrolytiques et plus particulièrement ceux à base d'oxyde de terres rares.

■ Le second chapitre décrit les différentes méthodes et conditions expérimentales mises en œuvre au cours de ce travail tant pour l'élaboration du revêtement que pour les différentes caractérisations des dépôts protecteurs de l'acier utilisées.

■ Les résultats expérimentaux sont regroupés dans le chapitre trois. Ce chapitre est scindé en trois parties. Dans la première partie, le comportement électrochimique de l'acier dans le bain d'électrodéposition ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) est abordé. Pour se faire, plusieurs paramètres sont étudiés à savoir : la concentration en nitrate de cérium, l'ajout de sel support et la vitesse de balayage. Une fois les conditions optimales réunies, l'élaboration du revêtement électrolytique est établie en faisant varier les densités de courant cathodiques et le temps d'électrodéposition. La dernière partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de l'efficacité du revêtement d'oxyde de cérium vis-à-vis de la corrosion de l'acier dans le milieu corrosif ASTM.

Une conclusion générale permettra de faire une synthèse de tous les résultats importants obtenus au cours de ce travail avant de dresser quelques perspectives.

Le but de ce chapitre consiste à rappeler les données bibliographiques nécessaires pour positionner le contexte de cette étude. On y définira les processus de corrosion et les moyens de protection existants. On introduira ensuite les notions du revêtement métallique et des terres rares qui constituent l'objectif principal de notre travail.

### I. Généralités sur la corrosion

La corrosion est un grand problème mondial qui touche beaucoup de secteurs, plus particulièrement l'industrie. Réduire l'impact économique de ce fléau exige de réduire les pertes matérielles dues à la corrosion des équipements métalliques (réservoirs, machines,...), des structures marines (les bateaux, les ponts, les conduites), ...etc. Elle peut aussi compromettre la sécurité de fonctionnement d'un équipement en causant des pannes dans les conduites de pression, les bouilleurs, les lames et les rotors des turbines, les composants d'avion,...etc. Par ailleurs, la perte de métal par corrosion constitue non seulement un gaspillage de métal mais aussi de l'énergie, de l'eau et de l'effort humain qui ont été utilisés [3,4].

#### I.1. Origine de la corrosion

Les causes de la corrosion sont multiples et complexes et résultent d'interactions chimiques et /ou physiques entre le matériau et son environnement.

Les différents paramètres qui provoquent la corrosion d'un matériau sont :

- Composition chimique et microstructure du métal,
- Composition chimique de l'environnement,
- Paramètres physiques (température, convection, irradiation, ...etc.)
- Sollicitations mécaniques (contraintes, chocs, frottements, ...etc.) [5].

Donc on peut dire que les phénomènes de corrosion dépendent du matériau et du milieu environnant [6].

#### I.2. Impact économique de la corrosion des métaux

La corrosion est un domaine bien vaste qui touche toutes sortes de matériaux (métaux, céramiques, polymères) dans des environnements variables (milieu aqueux,

atmosphère, hautes températures...etc). Ce phénomène cause de grands dégâts dans tous les secteurs : bâtiment, génie civil, transport, industries chimique et pétrolière [7].

### I.3. Types de corrosion

Selon la nature de l'environnement et le comportement du métal, on peut définir le type de corrosion. En général, on peut résumer les différents processus de la corrosion comme suit:

#### I.3.1. Corrosion chimique (sèche)

La corrosion chimique est l'attaque directe du métal par son environnement. Ce type de corrosion se développe dans une solution non électrolyte ou sur action de gaz ( $O_2$ ,  $H_2S$  et  $CO_2$ ). Lorsque le réactif est gazeux ou que cette corrosion se produit à haute température, elle est alors appelée : corrosion sèche ou corrosion à haute température [6,8].

L'attaque d'un métal par un autre métal liquide (Hg), par un sel fondu ou par une solution non aqueuse (Al dans  $CCl_4$ ) peut être considérée comme une corrosion chimique. Elle est généralement rencontrée dans les industries produisant ou utilisant les acides [7].

#### I.3.2. Corrosion électrochimique (humide)

Si le réactif est liquide, il est en général accompagné d'une corrosion électrochimique qui est produite essentiellement par l'oxydation d'un métal sous forme d'ions ou d'oxydes et la réduction des agents corrosifs existants dans la solution électrolyte. Par ailleurs, elle se produit par des transferts électroniques entre un métal et une solution électrolytique à son contact (circulation d'un courant électrique). L'existence de ces hétérogénéités, soit dans le métal ou dans le réactif, détermine la formation d'une pile et de ce fait, un courant électrique circule entre anodes et cathodes dans le réactif et les zones qui constituent les anodes sont attaquées (corrodées). Elle nécessite la présence d'un réducteur;  $H_2O$ ,  $H_2$  .... Sans celui-ci, la corrosion du métal (réaction anodique) ne peut se produire [6,9].

**I.3.3. Corrosion biochimique (bactérienne)**

La corrosion bactérienne est due à la présence de colonies importantes de bactéries, dites anaérobiques, qui se développent dans les eaux contenant des sulfates. La lutte contre cette forme de corrosion est à l'heure actuelle essentiellement d'ordre biologique et est réalisée par injection de produits bactéricides dans les milieux corrosifs [7].

**I.4. Processus de Corrosion**

La corrosion est un processus électrochimique qui se produit habituellement par le couplage de deux demi-réactions électrochimiques.

Une demi-réaction électrochimique est une réaction dans laquelle les électrons apparaissent sur un côté ou l'autre de cette réaction. Si les électrons sont des produits, alors la réaction est une réaction d'oxydation et si les électrons sont des réactifs, alors la réaction est une réaction de réduction [10].

**a) Réaction anodique**

C'est une réaction d'oxydation qui décrit la perte de matière, voir les exemples suivants :



On remarque une augmentation de nombre d'oxydation de métal et libération d'électrons.

**b) Réaction cathodique**

La réaction d'oxydation est couplée à une réaction de réduction, illustrée par la réduction des ions hydrogènes pour former de l'hydrogène gazeux:



On remarque une augmentation du nombre d'oxydation et un gain d'électron dans le site cathodique.

### I.5. Les formes de la corrosion

Le processus de corrosion des métaux prend de nombreuses formes, qui sont classées principalement selon la forme qui se manifeste à la surface corrodée.

#### I.5.1. Corrosion uniforme (généralisée)

On parle de corrosion uniforme lorsque toute la surface du métal en contact avec la solution est attaquée de la même façon (Figure I.1). Elle se traduit par une dissolution uniforme de la surface métallique en contact avec l'agent agressif [11]. Cette forme de corrosion du matériau se développe dans les milieux acides ou alcalins.



*Figure I.1. Corrosion générale (rouille) d'une pièce en acier [12].*

#### I.5.2. Corrosion localisée

Ce phénomène survient au contraire lorsque le matériau est mis en présence d'un environnement présentant, vis à vis de lui, un comportement sélectif. Cette sélectivité peut avoir des origines multiples tant au niveau du matériau (alliage hétéro-phase, présence d'inclusions, protection de surface localement défectueuse, matériau bimétallique...) qu'au niveau de l'environnement (variation locale de composition, de pH ou de température) [12].

Cette forme de corrosion s'effectue dans quelques points de surface d'un matériau et les chercheurs ont subdivisé ce type de corrosion en huit catégories [5]:

##### I.5.2.1. Corrosion galvanique (corrosion bimétallique)

C'est une des formes les plus courantes de corrosion en milieu aqueux. Elle est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux matériaux dans laquelle une des électrodes (l'anode) se consomme au bénéfice de l'autre (la cathode) qui reste intacte (Figure I.2). Cette sélectivité des réactions est due à une hétérogénéité provenant soit du matériau, soit du milieu ou des conditions physicochimiques à l'interface [5,12,13]. La



Figure I.3 montre un exemple de la corrosion galvanique de Fer par couplage avec l'étain dans le milieu marin.

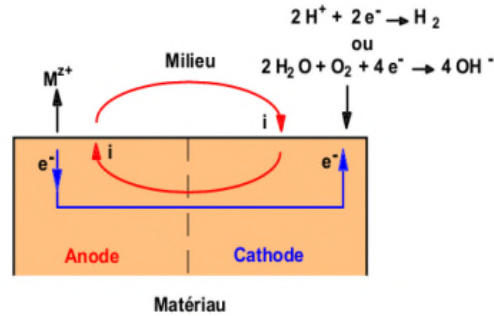


Figure I.2 : Représentation schématique d'une pile de corrosion [10].

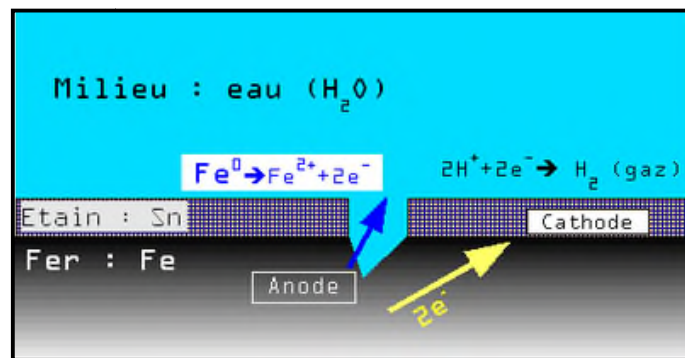
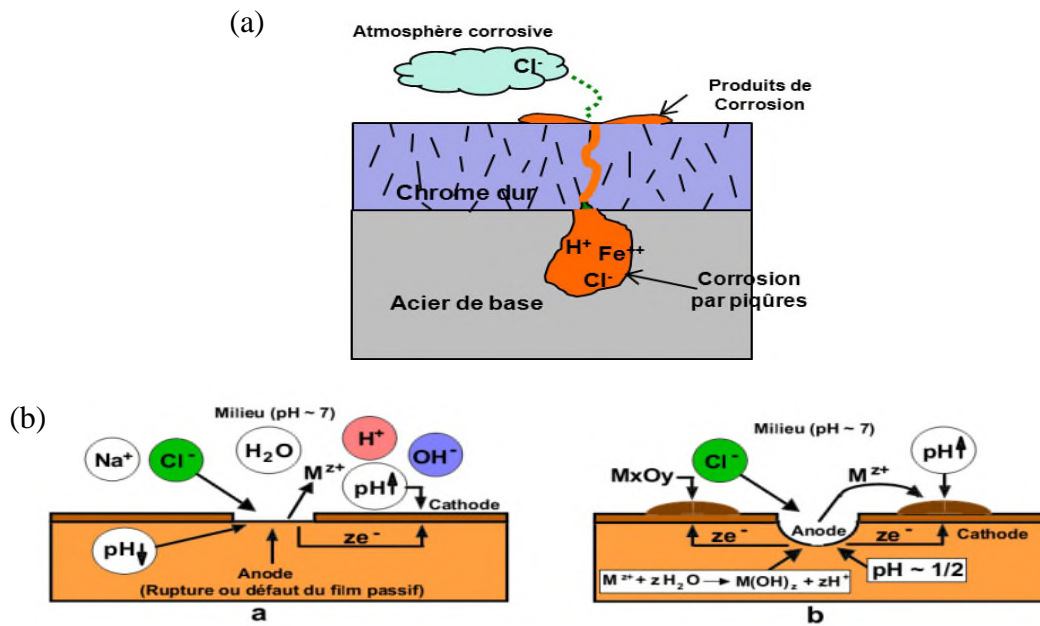


Figure I.3: Corrosion galvanique de Fer par couplage avec l'Etain dans le milieu marin.

### I.5.2.2. Corrosion par piqûre

Elle se produit quand les métaux protégés par un film d'oxyde mince, comme l'aluminium et ses alliages et les aciers inoxydables, sont mis en contact avec un milieu aqueux (pour un pH voisin de la neutralité) contenant les halogénures, notamment le chlorure  $Cl^-$ . La quantité de métal corrodée est très faible mais reste critique du fait du caractère localisé de ce type de corrosion. Des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre à l'intérieur du matériau à partir d'une ouverture de faible surface sont créées engendrant ainsi des dommages importants (Figure I.4) [12].



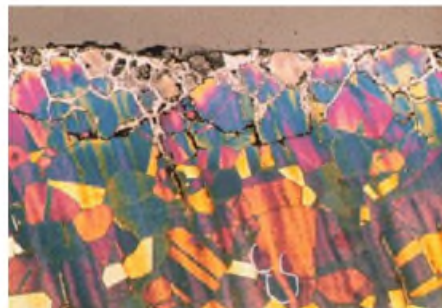
**Figure I.4:** Corrosion par piqûres d'un acier qui se distingue par deux étapes : l'amorçage qui se produit lors de la rupture locale de la passivité et la croissance ou propagation [3, 10,14] (a) Amorçage et (b) propagation d'une piqûre [14].

### I.5.2.3. Corrosion sélective

Cette forme de corrosion est due à l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse.

### I.5.2.4. Corrosion intergranulaire

Cette forme de corrosion se manifeste par une attaque localisée aux joints de grains du matériau (Figure I.5). L'hétérogénéité au niveau du joint de grain et l'existence d'un milieu corrosif jouant le rôle d'électrolyte représentent deux conditions pour développer cette forme de corrosion [12,13].



**Figure I.5 :** Corrosion intergranulaire d'un inox par HCl [12].

### I.5.2.5. Corrosion-érosion

La corrosion-érosion affecte de nombreux matériaux (aluminium, acier...) et est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de la matière (Figure I.6).



Figure I.6: Corrosion-érosion dans une zone turbulente [11].

Elle est souvent favorisée par l'écoulement fort d'un fluide [5,12] et se développe progressivement selon trois étapes telles que cela est représenté sur la Figure I.7.

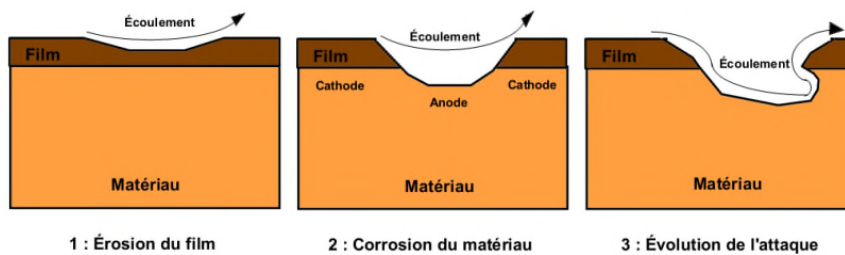


Figure I.7: Etapes de développement du phénomène de corrosion-érosion [12].

### I.5.2.6. Corrosion sous contrainte

Cette forme de corrosion est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique.

### I.5.2.7. Corrosion caverneuse

La corrosion caverneuse est observée lorsqu'il y a infiltration d'une solution entre deux parties d'un assemblage.

### I.5.2.8. Corrosion-fatigue

La corrosion-fatigue est observée lorsque l'effet est alterné, par conséquent l'attaque est en général transgranulaire [5].

## **I.6. Facteurs influençant la corrosion**

La corrosion étant un problème d'interface métal/milieu, il est possible de classer les facteurs qui influencent les processus en deux grandes rubriques: les facteurs liés au milieu et ceux liés au métal.

### **I.6.1. Influence de l'oxygène**

L'oxygène joue un rôle important dans les mécanismes de corrosion des métaux et de leurs alliages en milieu aéré. Dans l'eau de mer aérée, la concentration en oxygène dissous est très variable puisqu'elle dépend des facteurs physiques, chimiques et biologiques suivants: échanges à l'interface air/océan, diffusions et mélanges au sein de la masse d'eau, phénomènes de photo-oxydation, réactions d'oxydation chimique, etc. La dissolution de l'oxygène est gouvernée par des lois physiques et dépend de la pression atmosphérique, de la température et de la salinité de l'eau. La solubilité de l'oxygène décroît lorsque la température et la salinité augmentent, mais elle s'accroît avec la pression. La solubilité de l'oxygène est de  $2,8 \cdot 10^{-4}$  mol/l à 20°C en eau pure alors qu'elle est réduite à  $2,3 \cdot 10^{-4}$  mol/l à 20 °C pour une salinité de 0.35 %. En général, la concentration en oxygène dissous est comprise entre 0 et  $5 \cdot 10^{-3}$  mol/l [15].

### **I.6.2. Influence du pH**

Le pH de la solution est un facteur susceptible d'affecter la stabilité du film passif. L'augmentation de l'acidité et donc la quantité de protons a tendance à déstabiliser ce film. Un milieu très acide freine la déprotonisation à laquelle la formation du film passif conduit et peut même provoquer la dissolution d'un film déjà formé [15].

### **I.6.3. Salinité**

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées. Leur présence en solution aqueuse s'accompagne de deux effets complémentaires: d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu, et d'autre part, le film passif 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 corrosif limite la distance sur laquelle le couplage est effectif. Cependant, la forte conductivité des milieux

salins telle que l'eau de mer (0,5 M NaCl) implique que la résistivité de l'électrolyte va jouer un rôle mineur dans la cinétique des réactions de corrosion [16].

#### **I.6.4. Température**

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif [16].

#### **I.6.5. Facteurs métallurgiques**

Les facteurs métallurgiques sont nombreux et ont de grandes influences sur les processus réactionnels de la corrosion.

Nous ne citerons sommairement que les plus importants, à savoir:

- composition de l'alliage ;
- procédé d'élaboration ;
- impuretés ;
- traitements thermiques et mécaniques ;
- additions protectrices ;
- caractéristiques cristallographiques (il s'agit essentiellement du type de structure à l'échelle du réseau et de la dimension des grains) [17].

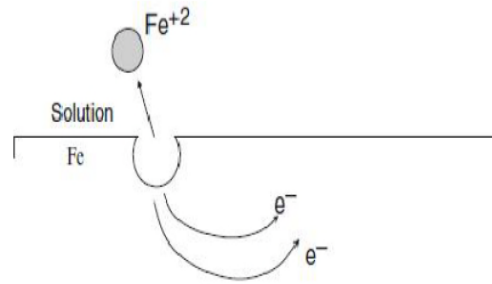
#### **I.7. Corrosion du fer**

La théorie électrochimique de la corrosion associe cette dernière à un réseau de cellules galvaniques court-circuitées sur la surface de métal. Les ions métalliques entrent dans la solution à travers la surface anodique avec une quantité chimiquement équivalente à la réaction de la surface cathodique.

Dans la surface anodique se déroule la réaction suivante :



Ce phénomène est décrit par le schéma suivant :

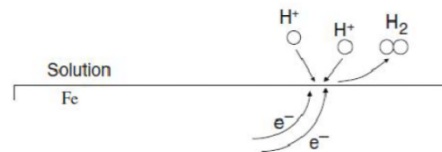


**Figure I.8 :** Exemple d'une réaction anodique : dissolution de fer.

Cette réaction est rapide dans tous les milieux et décrit la corrosion du fer dont le taux est contrôlé par la réaction cathodique, qui est en générale une réaction lente. Dans les solutions désaérées, la réaction cathodique est la suivante :



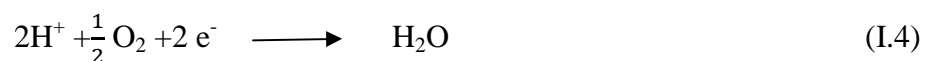
Ce phénomène est décrit par le schéma ci-après :



**Figure I.9 :** Exemple d'une réaction cathodique, réduction des ions  $\text{H}^+$ .

Cette réaction est rapide dans les milieux acides et lente dans les milieux alcalins ou neutres. Le taux de corrosion du fer dans l'eau désaérée à température ambiante est de l'ordre de 0.005 mm/an. Pour le fer pur, la surface métallique elle-même fournit des sites pour l'évolution d'hydrogène ; d'où le fer à haute pureté continue de se corroder dans les milieux acides, mais à un taux inférieure à celui du fer commercial.

En milieu neutre, ou alcalin la réaction cathodique correspond à la réduction de l'oxygène dissous selon la réaction :

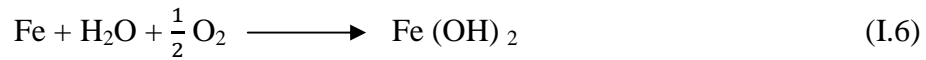


La réaction d'oxydation se déroule plus rapidement quand l'oxygène réagit avec la surface métallique.

En additionnant les réactions (I.1) et (I.4) et en utilisant la réaction de décomposition de l'eau :



On obtient:



L'hydroxyde ferreux  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  constitue la couche barrière de diffusion sur la surface de fer dans laquelle doit diffuser l'oxygène [18].

## **I.8. Thermodynamique électrochimique**

### **I.8.1 Interface métal/solution**

En milieu aqueux, les réactions électrochimiques ont lieu à l'interface métal/solution et forment une structure complexe constituée de ce que l'on appelle double couche électrique, ou simplement double couche.

Cette double couche est caractérisée du point de vue électrique par une capacité et par une différence de potentiel, entre le métal et la solution telle que selon le potentiel appliqué, la charge du métal peut être positive ou négative par rapport à l'électrolyte [19,20].

### **I.8.2 Modèles de la double couche électronique**

L'étude de la répartition des charges opposées au sein de la solution a donné lieu à la mise en place de différents modèles.

#### **1. Modèle de Helmholtz (1879)**

Dans ce modèle, les charges se répartissent de façon uniforme et compacte vis-à-vis des charges en excès dans le métal à une distance  $x$  de l'électrode, créant ainsi une sorte de condensateur plan, qui donne lieu à un profil de variation linéaire pour le potentiel au sein de la solution (figure I.10 a).

## 2. Modèle de Gouy-Chapman (1913)

Dans ce modèle, les charges en excès dans la solution se répartissent de façon diffuse dans une zone de l'espace d'épaisseur caractéristique appelée longueur de Debye. Le potentiel suit alors une décroissance exponentielle entre le potentiel  $\Phi_M$  du métal et le potentiel  $\Phi_s$  de la solution (figure I.10 b).

## 3. Modèle de Stern (1924)

Ce modèle peut être considéré comme une juxtaposition des deux modèles précédents. Il postule en effet la présence d'une couche d'ions compacts d'épaisseur  $x$ . Dans cette couche, les ions sont très peu solvatés. Au-delà de cette couche compacte, les ions solvatés se répartissent de façon diffuse. L'évolution du potentiel au voisinage de l'électrode contient donc deux phases correspondant aux deux modèles précédents: une décroissance linéaire dans la couche compacte, puis une décroissance exponentielle (figure I.10 c) [7].

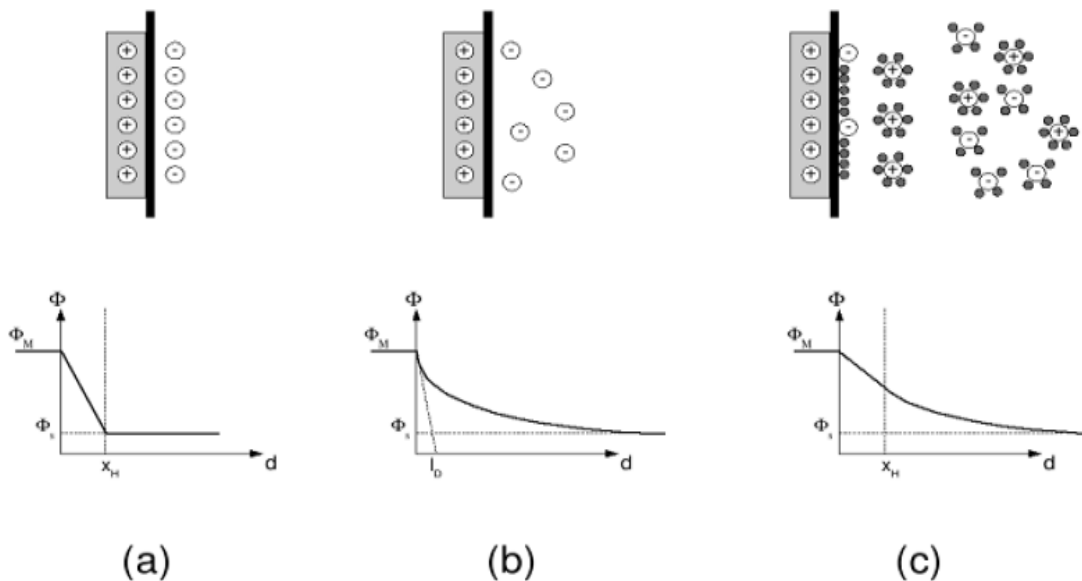


Figure I.10: Double couche à l'interface électrode/solution.

## I.9. Diagramme d'équilibre de Pourbaix pour le fer $E = f(\text{pH})$

Pourbaix a défini, sous forme de diagrammes potentiel-pH [21], les régions où le fer est soluble sous forme d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  et les régions où le métal est stable sous forme de phase solide tel que le métal pur ou protégé par ses oxydes. Ces diagrammes



représentent, en fonction du pH, le potentiel réversible des réactions d'électrodes calculé par l'équation de Nernst.

$$E_M = E_M^0 + \frac{RT}{nF} \log [M^{n+}] \quad (I.7)$$

Ainsi ils permettent de distinguer les domaines où il ya :

- Immunité du métal ;
- Corrosion du métal ;
- Passivation du métal ;
- Stabilité thermodynamique de l'eau à la pression atmosphérique.

La figure suivante montre un exemple de diagramme potentiel-pH pour le fer. La concentration en ions ferreux et ferriques dissous est de  $10^{-6}$  mole par litre.

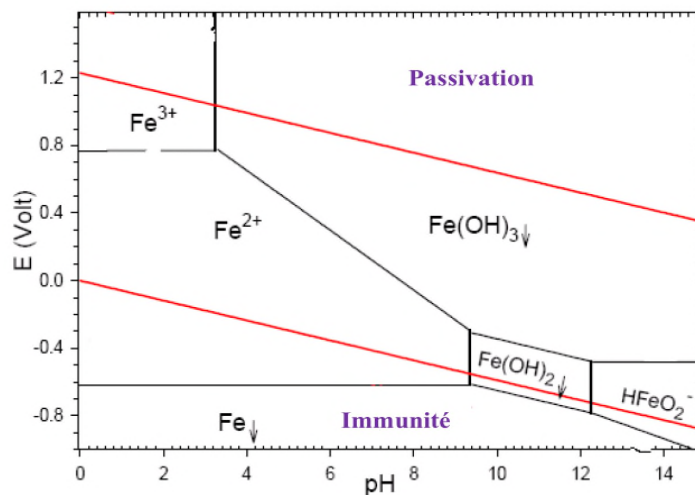


Figure I.11: Diagramme potentiel-pH pour le fer à 25 °C [21].

### I.10. Approche cinétique du comportement d'un métal

La thermodynamique ne peut expliquer seule le processus de corrosion électrochimique, qui est une réaction d'oxydo-réduction avec deux processus cinétiques complémentaires à savoir le transfert de charge et le transfert de matière. Une réaction électrochimique est presque toujours constituée d'une succession d'étapes élémentaires qui sont associées pour former une réaction en chaîne. Chaque étape élémentaire a sa propre vitesse. La régulation de la réaction en chaîne est assurée par l'étape élémentaire qui a la vitesse la plus faible (étape lente limitante).

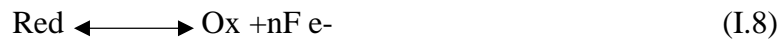
### I.10.1. Equation de Buttlar-Volmer : loi fondamentale de la cinétique électrochimique

La loi de Nernst nous a permis de relier l'évolution du système à la différence de potentiel entre les deux couples et de définir le potentiel d'équilibre de l'électrode. Lorsqu'un courant circule dans la cellule galvanique, le système est nécessairement hors équilibre.

La vitesse des réactions électrochimiques est reliée au courant  $i$  et une réaction ne peut se produire que dans un domaine de potentiel. On peut donc relier le courant (paramètre cinétique) et le potentiel (paramètre thermodynamique).

D'un point de vue cinétique, la vitesse d'une réaction électrochimique correspond au transfert d'un certain nombre d'électrons à l'interface matériau métallique/solution. On peut donc l'évaluer à partir de la densité de courant et des cinétiques de chacune des réactions anodiques et cathodiques. La vitesse globale dépend de la cinétique de l'étape la plus lente qui contrôle l'ensemble du processus.

Soit la réaction



Le courant électrique  $i$  traversant l'interface électrochimique dépend de la vitesse du processus et s'exprime :

$$i = i_0 \left[ \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{\beta n F}{RT} \eta\right) \right] \quad (\text{I.9})$$

Cette équation est appelée équation générale de Buttlar-Volmer. Elle démontre le lien existant entre le courant de la cellule et le potentiel du système.

D'où :

$i$ : Densité de courant global.

$i_0$ : Densité de courant de corrosion,

$\alpha$ : Coefficient de transfert de charge anodique,

$\beta$  : Coefficient de transfert de charge cathodique,

$R$  : Constante des gaz, (8.314 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>),

$T$  : Température (K),

$n$  : Nombre d'électrons échangés,

$F$  : Constante de Faraday (96485 C.mol<sup>-1</sup>) [22].

### I.10.2. Courbes de polarisation

Les courbes intensités-potentiel (I-E) représentent l'évolution de l'intensité de courant de l'électrode de travail soumise à une différence de potentiel, représentée par une courbe  $I = f(E)$ , qui est la somme des courants des réactions électrochimiques se produisant à la surface de l'électrode (Figure I.13).

Nous imposons, grâce au potentiostat, une différence de potentiel entre l'électrode de travail (WE) et l'électrode de référence (RE) et on mesure la densité de courant traversant l'électrode de travail et la contre électrode (CE) (ou électrode auxiliaire) [21,23].

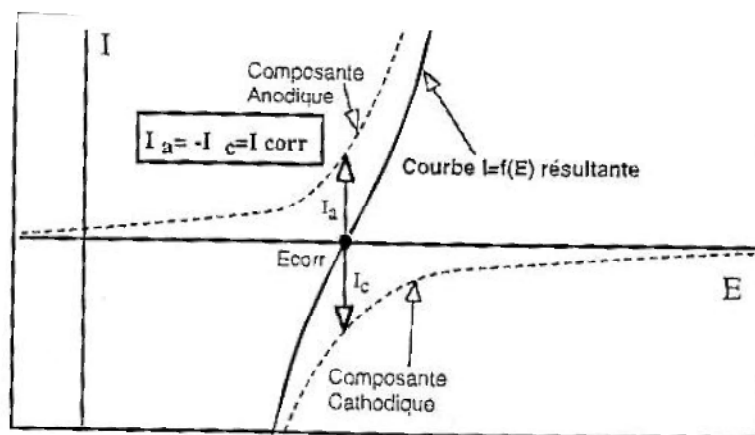


Figure I.12 : Courbe de polarisation  $I=f(E)$ .

### I.10.3. Droites de Tafel

Lorsque la surtension ( $\eta$ ) appliquée est suffisamment élevée, la réaction anodique ou la réaction cathodique devient négligeable l'une devant l'autre.

Pour une surtension anodique  $\eta_a$ , on a :

$$i = i_a = i_0 \exp\left(\frac{anF\eta_a}{RT}\right) \quad (\text{I.10})$$

Pour une surtension cathodique  $\eta_c$  on a :

$$i = i_c = i_0 \exp\left(\frac{-\beta nF\eta_c}{RT}\right) \quad (\text{I.11})$$

Dans ces relations, on peut définir les coefficients de Tafel anodique et cathodique par :

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha nF} \quad (I.12)$$

$$\beta_c = \frac{RT}{\beta nF} \quad (I.13)$$

On a dans ce cas :

$$\eta_a = \beta_a \text{Ln} \frac{i_a}{i_0} \quad (I.14)$$

Et :

$$\eta_c = \beta_c \text{Ln} \frac{i_c}{i_0}. \quad (I.15)$$

Ainsi, le traitement de l'équation de Butler-Volmer aux surtensions élevées nous donne :

Pour la branche anodique :

$$\ln(i_a) = \ln(i_0) + \frac{1}{\beta_a} \eta_a \quad (I.16)$$

Et pour la branche cathodique :

$$\ln(i_c) = \ln(i_0) + \frac{1}{\beta_c} \eta_c \quad (I.17)$$

Ces relations sont les droites de Tafel anodique et cathodique qui décrivent les limites anodique et cathodique de l'équation générale de Butler-Volmer (I.9).

Les équations de Tafel (I.16, I.17) permettent de tracer les droites de Tafel  $\log(i)=f(E)$  (figure I.10) et d'en déduire les paramètres cinétiques de notre réaction. L'intersection des droites anodique et cathodique, extrapolées au potentiel de corrosion, donne le courant de corrosion  $i_{\text{corr}}$  ( $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ).

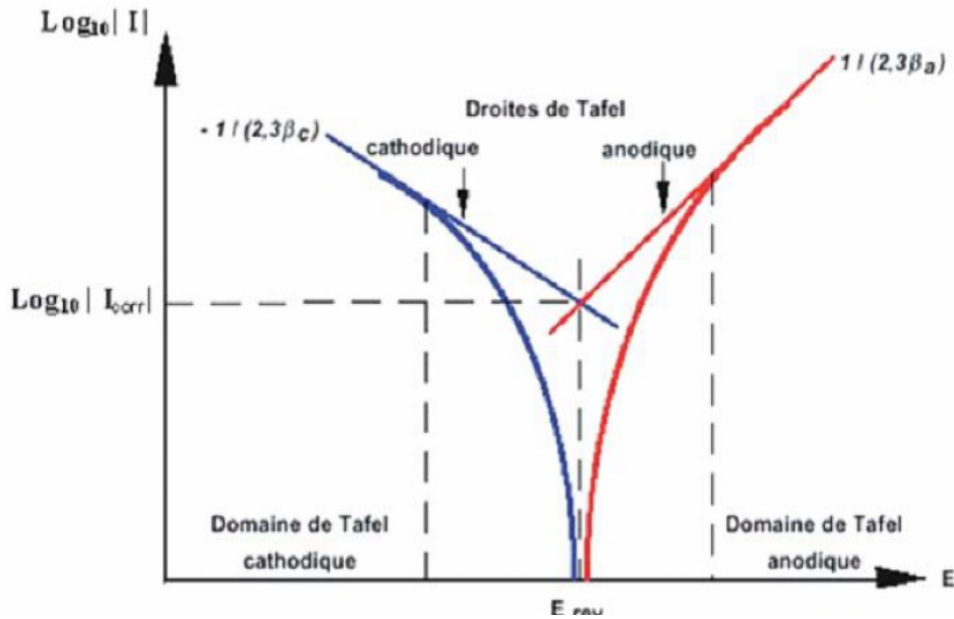


Figure I.13 : Courbe  $\log |I| = f(E)$  et droites de Tafel.

## II. Inhibition de la corrosion

### II.1. Protection électrochimique

En plus des protections dites "mécaniques", c'est à dire formant un obstacle entre le milieu et les métaux (revêtements métalliques ou organiques tels les peintures), ont été développé de nouveaux modes de protection, en partant d'un autre principe de réflexion sur le problème de la corrosion : en effet, pourquoi chercher à protéger l'acier (ou tout autre métal), si on peut rendre la réaction coupable de la destruction du métal impossible ? Pour cela, on va déplacer artificiellement le potentiel de corrosion naturel, soit en faisant réagir le métal comme une cathode (protection cathodique), soit comme une anode (protection anodique) [24-25].

#### II.1.1. Protection cathodique

Protéger un matériau de telle sorte que la réaction anodique devienne thermodynamiquement impossible revient à se placer dans des conditions de polarisation où le potentiel sera inférieur au potentiel d'équilibre de la réaction anodique ; ce potentiel étant défini à l'aide de la relation de Nernst (Eq. I.7).

Il apparaît ainsi deux méthodes différentes :

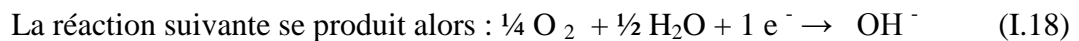
**a. Protection par anode sacrificielle**

Il s'agit d'imposer, par couplage galvanique, au potentiel du métal à protéger, une valeur suffisamment négative. On utilise alors des anodes solubles (à base de plomb, zinc ou magnésium) en court-circuit avec le métal à protéger [24-25].

**b. Protection par courant imposé**

Dans ce cas, on impose, à l'aide d'une source extérieure, un courant ou un potentiel cathodique par rapport à une anode constituée par un matériau inaltérable (titane platiné, graphite...).

On impose un courant entre le métal à protéger (cathode) et une électrode ; à partir d'un certain potentiel, il n'y aura plus possibilité d'oxydation du fer.



C'est à dire la réduction de l'eau en H<sub>2</sub> et l'ion OH<sup>-</sup> réagissant aussitôt.

Cette méthode est très délicate à mettre en œuvre car une surveillance continue du courant imposé est nécessaire. En effet, un courant trop élevé entraîne une augmentation de pH à la cathode par libération d'ions OH<sup>-</sup>, ce qui peut induire des réactions parasites sur certains métaux. Cet excès d'intensité crée aussi un dégagement d'ions H<sup>+</sup> (baisse du pH) à l'anode, d'où d'autres réactions parasites. Au contraire, une valeur de courant trop faible ne permet pas à la protection de fonctionner.

De plus, les ions Mg<sup>+2</sup> et Ca<sup>+2</sup> présents en milieu marin vont former en surface des dépôts de Mg(OH)<sub>2</sub> ; ces dépôts, en protégeant la surface de l'acier de l'eau de mer, limitent fortement les valeurs de courant nécessaires pour que la protection cathodique fonctionne : il faut donc obligatoirement faire évoluer au cours du temps les conditions de protection [24-25].

**II.1.2. Protection anodique**

On utilise ce type de protection dans le cas de matériaux passifs ou passivables. Elle consiste à réduire la vitesse de dissolution du métal en diminuant la valeur du potentiel de corrosion mixte du spécimen jusqu'à ce qu'il atteigne le potentiel réversible de la réaction anodique. Même dans cette condition, il y aura corrosion mais à faible vitesse, ce que l'on accepte étant donné qu'il s'agit alors d'une corrosion uniforme. La transition de

l'état passif à l'état actif implique la baisse de la densité de courant jusqu'à une très petite valeur. Cette caractéristique est très utilisée industriellement : protéger un métal en le maintenant dans son domaine de passivité s'appelle la protection anodique [24-25].

### II.2. Protection par ajout d'inhibiteurs

Les protections cathodique et anodique essaient toutes les deux d'utiliser les mesures électrochimiques pour réduire la vitesse de corrosion des métaux par polarisation externe. Il existe une autre approche qui gêne les réactions de corrosion, soit en réduisant la probabilité qu'elles ont de se produire, soit en réduisant la vitesse d'attaque, soit en faisant les deux. C'est ce qu'on appelle l'inhibition. On agit sur le réactif en ajoutant un composé qui aura pour effet d'établir une barrière entre le métal et la solution. Les inhibiteurs doivent :

- être actifs à faibles concentrations ;
- ne pas modifier les propriétés physiques de la solution ;
- être faciles à mettre en œuvre et peu onéreux [23,25].

### II.3. Revêtements métalliques

Une autre approche générale est de séparer le métal de son environnement corrosif en utilisant un revêtement. Tout métal immergé dans une solution électrolytique quelconque, prend un potentiel de dissolution (corrosion naturelle) que l'on peut mesurer expérimentalement. Pour une solution donnée, il est possible d'établir la série galvanique correspondante, c'est à dire un classement des différents métaux et alliages en fonction de ce potentiel. Selon la place relative occupée par le métal protecteur par rapport au métal à protéger, nous distinguons deux types de revêtements :

#### II.3.1. Revêtements anodiques

Le zinc, le cadmium et l'aluminium forment des revêtements moins nobles que l'acier (voir la classification électrochimique). Dans le cas d'un revêtement, l'acier constitue la cathode de la pile et c'est donc le zinc qui sera attaqué. L'acier est protégé cathodiquement par le zinc qui est moins noble que lui et on parle alors de protection cathodique [9].

### II.3.2. Revêtements cathodiques

Le métal protecteur est plus noble que le métal à protéger: exemple: Ni ou Cr sur l'acier. Par ailleurs, le rapport Aire anodique/Aire cathodique qui est petit risque d'entraîner une attaque rapide de l'acier (densité de courant élevée). La qualité essentielle que devra posséder un revêtement cathodique est donc l'absence de défauts tels que porosité, fissure, Le contrôle impératif de la continuité et de l'homogénéité de la couche s'impose [24,26].

Nous présentons dans ce qui suit plus de détails sur la méthode des revêtements métalliques par des oxydes qui constitue l'objectif de notre travail.

### III. Revêtements métalliques et d'oxydes métalliques

#### III.1. Généralités sur l'utilisation des revêtements métalliques

L'utilisation d'une couche mince de métal, déposée sur un substrat métallique ordinaire, doit offrir tous les avantages liés aux propriétés superficielles du métal déposé (bonne résistance à la corrosion, dureté élevée, etc.), en évitant les inconvénients représentés par le prix du métal sous sa forme massive compte tenu de la faible épaisseur du revêtement déposé le plus souvent de l'ordre de dizaine de micromètres. Cela permet une certaine diversité quant au choix du substrat qui peut être un métal usuel présentant de nombreux avantages économiques et techniques (coût peu élevé, faible masse volumique, usinage aisé, etc.). A titre d'exemple de métaux usuels pouvant servir du substrat, il est possible de citer : les aciers, l'aluminium, le zinc, le cuivre, le nickel, etc [27].

D'une manière générale, la formation du dépôt final s'opère en trois étapes :(I) production de(s) espèce(s) à déposer, (II) transport de(s) espèce(s) de la source vers le substrat et enfin (III) dépôt sur le substrat et croissance cristalline du revêtement. Selon leur comportement à la corrosion par rapport au substrat, on distingue deux types de revêtements métalliques :

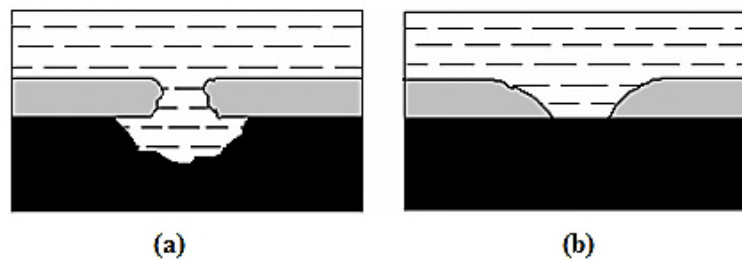
- Ceux plus nobles que le substrat,
- Ceux moins nobles que le substrat.

Le chrome, le nickel ou le cuivre forment des revêtements plus nobles qu'un substrat en acier, contrairement au zinc, au cadmium ou l'aluminium. Dans les deux cas, la couche forme une barrière entre le métal de base et le milieu corrosif.



Par contre, la différence entre les deux types de revêtements se remarque en présence des pores ou des défauts dans la couche de corrosion. Un revêtement plus noble corrode localement le substrat qui joue le rôle d'anode (figure I.15 a). Les revêtements plus nobles que le substrat ne doivent donc contenir aucun défaut.

En revanche, lorsque le dépôt est moins noble que le substrat (figure I.15 b), le phénomène s'inverse. Le dépôt joue le rôle de l'anode et se détériore, alors que le substrat, cathode, reste protégé. En plus, il faut noter que la durée de vie du revêtement est proportionnelle à son épaisseur (s'il n'y a pas de passivation) [28].



*Figure I.14 : Corrosion en présence de revêtements métalliques(a) plus nobles et (b) moins nobles que le substrat.*

### **III.2. Mécanisme de formation d'un dépôt métallique**

La formation d'un dépôt métallique s'effectue par une combinaison de processus de nucléation et de croissance, décrit comme suit [29]:

Les espèces, au moment de l'impact sur le substrat, perdent leur composante de vitesse de déplacement et sont adsorbées physiquement sur la surface du substrat. Initialement, les espèces adsorbées ne sont pas en équilibre thermique avec le substrat, et se déplacent donc sur sa surface. Pendant ces déplacements, elles vont interagir entre elles; créant des amas (clusters) qui se développent. Ces amas, que l'on appelle îlots ou noyaux, sont thermodynamiquement instables et tendent naturellement à résorber. Toutefois, si les paramètres de dépôt sont tels que les îlots entrent en collision les uns avec les autres, ils se développent dimensionnellement. Lorsqu'ils atteignent une certaine taille, les îlots deviennent thermodynamiquement stables. On dit que le seuil de nucléation a été franchi. Cette étape, qui voit la formation d'îlots stables, chimisorbés, et d'une dimension suffisante, s'appelle la nucléation.

Les îlots continuent à croître en nombre et en dimension jusqu'à ce que l'on atteigne une densité de nucléation dite de saturation. La densité de nucléation et la dimension moyenne des îlots dépendent de plusieurs paramètres tels que l'énergie des espèces incidentes, leur quantité par unité de temps et de surface, les énergies d'activation, l'adsorption, la désorption, la diffusion thermique, la température, la topologie et la nature chimique du substrat. Un îlot peut croître parallèlement à la surface du substrat par diffusion superficielle des espèces adsorbées ou perpendiculaire par impact direct des espèces incidentes sur l'îlot. En général, la vitesse de croissance latérale est bien plus grande que la vitesse de croissance perpendiculaire.

L'étape suivante du processus de formation de dépôt s'appelle la coalescence. Les îlots commencent à s'agglomérer les uns aux autres en réduisant la surface du substrat non recouverte. La coalescence peut être accélérée en augmentant la mobilité de surface des espèces adsorbées, par exemple en augmentant la température du substrat. On peut, pendant cette étape, observer la formation de nouveaux îlots sur des surfaces libérées par le rapprochement d'îlot plus ancien. Les îlots deviennent des îles qui continuent à croître, ne laissant que des trous ou des canaux de faibles dimensions entre elles. La structure de la couche passe du type discontinu au type poreux. Peu à peu, une couche continue à se former lorsque les trous et les canaux se remplissent. On peut donc résumer le processus de croissance d'un dépôt en disant que c'est une suite statistique de nucléation, puis une croissance par diffusion de surface et formation d'îlots, puis une formation d'îles de plus grandes dimensions, et enfin la formation d'une couche continue par remplissage des espèces entre ces îles.

### III.3. Les techniques de revêtements métalliques

Pour déposer des couches minces métalliques, nous disposons de quatre types de techniques [30] : mécaniques, physiques, chimiques et électrochimiques.

Ce paragraphe sera consacré à une brève analyse des techniques électrochimiques utilisables pour réaliser les revêtements métalliques.

Les techniques de dépôt d'un revêtement métallique par électrolyse ou galvanoplastie (électrodéposition) utilisent la réduction électrochimique du cation de ce métal mis sous forme d'ion en solution suite au passage d'un courant électrique à l'interface électrode/solution [31]. Elle dispose d'un nombre important de paramètre qu'on

peut aisément contrôler, notamment, la composition chimique du bain, le potentiel, la densité de courant, le pH, la présence d'additifs, ...etc.. Elle permet aussi de mieux comprendre les mécanismes de croissance et améliorer l'optimisation des dimensions des dépôts d'une façon contrôlée. Cette technique requière cependant un substrat conducteur, comparativement à d'autres techniques où la nature du substrat n'est pas limitée. Actuellement, elle demeure la voie la plus utilisée pour fabriquer une large variété de dépôts sous forme de nanofils ou de nanotubes [32-34].

L'électrodéposition peut être mise en œuvre par différentes techniques de polarisation d'une électrode : potentiostatique, galvanostatique et ce en mode pulsé ou continu. Plusieurs milieux sont envisageables (aqueux, organiques, sels fondus, etc.).

L'électrodéposition d'un métal sur un substrat est un phénomène complexe composé d'une succession d'étape élémentaire en série, dont la plus lente détermine la vitesse globale du processus. Les processus d'électrodéposition comprennent les étapes suivantes :

### a) Transfert de matière

Le transport des espèces électro-actives de l'électrolyte vers l'interface électrochimique est assuré par trois mécanismes distincts :

**La diffusion** : il s'agit du mouvement des espèces sous l'effet d'un gradient de potentiel chimique, créé essentiellement par un gradient de concentration établi entre l'électrolyte, l'interface électrochimique et le cœur du bain électrolytique. Ce gradient résulte de la consommation de l'espèce ionique métallique, dite espèce électroactive, à la cathode (dans le cas de la réduction par exemple).

**La migration** : elle correspond aux mouvements des espèces chargées sous l'influence d'un gradient de potentiel électrique créé entre les électrodes.

**La convection** : concerne le mouvement hydrodynamique du fluide sous l'influence d'une agitation mécanique ou thermique.

### b) Transfert de charge

Généralement le transfert de charge est un processus se produisant plus précisément dans une zone appelée couramment double couche électrochimique. Il est considéré

comme étant un phénomène complexe. Les ions subissent plusieurs interactions intermédiaires avant qu'ils réagissent. Plusieurs théories ont été mises à profit pour interpréter un tel processus. Selon la théorie de Lorenz [35], les ions contenus dans la double couche électrochimique se dirigent directement vers la surface de l'électrode où ils se désolvatent, s'adsorbent et se déchargent. L'autre théorie majoritairement retenue fut développée depuis les années 60 par Bockris [36,37]. Dans ce cas, l'ion solvaté vient s'adsorber à la surface et diffuse alors superficiellement sous la forme d'anion (ion solvaté et adsorbé) vers un site d'incorporation où il se décharge.

Par ailleurs, les transferts de charges s'effectuent le plus souvent en plusieurs réactions élémentaires faisant intervenir des espèces intermédiaires. La détermination de la vitesse globale de décharges est fortement dépendante de toutes les réactions élémentaires.

La figure I.16 montre les différentes étapes réactionnelles correspondantes au transfert de charge [19].

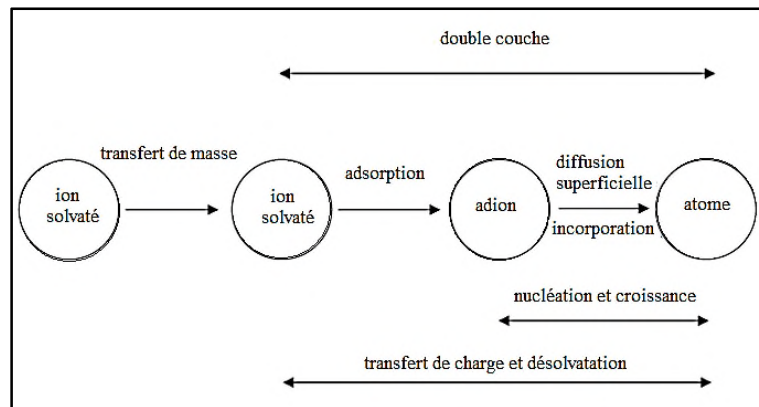


Figure I.15 : Les différentes étapes caractérisant un transfert de charge [19].

### c) Cristallisation (formation de dépôt)

Cette étape concerne l'incorporation des atomes dans l'édifice cristallin, c'est-à-dire la fixation dans les sites de croissance d'une couche cristalline. La formation du dépôt métallique fait intervenir deux phénomènes fondamentaux [38]. D'une part, les cristaux existant grossissent, par addition de nouveaux atomes du métal, en respectant la structure cristalline c'est-à-dire en prenant place dans des sites définis, ce qui permet de poursuivre la croissance cristalline du cristal initial (croissance). D'autre part, de nouveaux cristaux sont formés, à partir de germes produits spontanément sur la surface, indépendamment des autres cristaux préexistants (germination ou nucléation).

**III.4. Cas de l'électrodéposition d'oxydes métalliques**

Depuis plusieurs décennies les revêtements de conversion à base de chrome ont été largement utilisés comme des traitements anticorrosion du zinc, de l'acier, de l'aluminium et des alliages d'aluminium. Actuellement, il est bien connu que le chrome hexavalent possède une haute toxicité et des effets cancérigènes [39]. Les effets rapportés dans la littérature relativement à l'exposition au chrome dans l'industrie métallurgique, mécanique et de l'électrodéposition sont principalement des ulcérations et des perforations de la cloison nasale, une irritation cutanée, une diminution de la capacité respiratoire et des cas de cancers broncho-pulmonaires après une longue durée d'exposition [1,40]. Les exigences de l'environnement en matière de rejets et de pollution sont devenues sévères, obligeant par conséquent les industriels à éviter les solutions contenant de chrome (VI). Ainsi, dans le but de réduire la charge polluante et le coût de traitement des effluents, plusieurs études ont été menées. Un intérêt particulier a été porté sur les ions lanthanides  $Ce^{3+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$  et  $Nd^{3+}$  car ils forment des hydroxydes insolubles, et possèdent une faible toxicité. Leur inhalation ne nuit pas à la santé humaine et sont considérés éco-environnemental [2]. De plus, ils sont économiquement compétitifs grâce à leur abondance dans la nature et en particulier le cérium [41]. Récemment, cette famille de composés a été largement étudiée dans le but de développer des revêtements protecteurs anticorrosion d'Al, de Zn, d'acier inoxydable et des alliages d'aluminium [42-43]. Actuellement, les bonnes propriétés physiques des oxydes de cérium et en particulier le  $CeO_2$  ont permis son utilisation dans le domaine des piles à combustible (solide oxide fuel cell : SOFC) [44,45] et dans le domaine des catalyseurs [46-47]. 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 [48,49], la précipitation chimique et hydrodynamique [50,51], la méthode Sol-gel [52,53] et l'électrodéposition (ELD et EPD) [54,55].

Les premiers travaux consistaient en l'immersion du substrat dans des solutions de nitrate ou de chlorure de cérium durant plusieurs jours [49,43]. Deux approches ont été avancées pour expliquer la précipitation d'un mélange de Ce(III)/Ce(IV). La première considère que l'augmentation du pH local dû à la réaction de réduction d'oxygène favorise la précipitation de l'hydroxyde de cérium qui se transforme à son tour en oxyde amorphe [50,51]. Cependant, Aldykiewicz et al. [51] postulent que la première étape de la déposition du film fait intervenir l'oxydation des Ce(III) en Ce(IV) dans la solution et

ensuite l'augmentation du pH local provoque la précipitation du  $\text{CeO}_2$ . 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  $\text{Na}_2\text{MoPO}_4$  [53,54]. 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. Une autre amélioration consistant à immerger le substrat dans un bain de sel de cérium (agent précurseur) en présence de peroxyde d'hydrogène a été brevetée par Wilson et Hinton [54]. La réduction de  $\text{H}_2\text{O}_2$  contribue à l'augmentation du pH interfacial et en même temps à la précipitation des hydroxydes de cérium et leur oxydation en oxydes cristallin et amorphes [56]. De plus, cette méthode a permis de résoudre le problème d'électro-synthèse des oxydes de titane où une précipitation chimique instantanée est observée [57]. Indépendamment de la méthode de déposition, la formation des dépôts constitués d'hydroxyde de cérium  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  est un processus électrochimique qui fait intervenir les ions hydroxyde  $\text{OH}^-$  provenant de la réaction de réduction de l'eau et de l'oxygène dissout. Le mécanisme proposé par Aldykiewicz et al. pour ce processus fait intervenir la réduction du peroxyde d'hydrogène comme intermédiaire réactionnel [58]. D'autre part, plusieurs auteurs ont constaté que la présence des intermétalliques cathodiques dans la composition du substrat augmentent la vitesse de formation du film sur les sites cathodiques, cependant leur présence influencent peu la quantité du dépôt [57-58]. Dans ce cas, Campestrini et al. [59] suggèrent que la formation du film prend lieu par la déposition et la coalescence des particules sphériques riches en oxydes de cérium. D'abord, une couche mince se dépose devenant plus épaisse sous forme de «boue» fissurée avec l'augmentation du temps d'immersion. De plus, l'auteur a montré que la nature cathodique des intermétalliques n'influence la vitesse de déposition que lorsqu'ils sont présents en quantité suffisante et/ou par un prétraitement adéquat de la surface. L'électrodéposition des oxydes de cérium souvent appelée déposition électrolytique (ELD), imprégnation électrochimique (ECI) ou méthode de génération électrochimique de base (EGBM) est plus intéressante pour son faible coût et la possibilité de contrôle des caractéristiques des particules des dépôts [60]. En effet, l'électrodéposition offre l'avantage et la particularité dans le développement des matériaux nano-structurés. Durant les dix dernières années, un intérêt particulier a été manifesté pour l'électrodéposition des films minces de céramique. La faisabilité de

l'électro-synthèse du CeO<sub>2</sub> [61], AgO [62], ZrO<sub>2</sub> [63], TiO<sub>2</sub> [64], CuO [65], complexe d'oxydes de titane [66,67] et autres oxydes monométalliques et composites [68-69] 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 [70-71]. Ceci peut être réalisé par la variation de la température du bain, des paramètres de déposition et les conditions de transport de masse des espèces organiques et inorganiques.

### **A. Electrodeposition 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 que l'électrodeposition cathodique et la CVD (chemical-vapor-deposition). 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'électrodeposition cathodique. En effet, l'électrodeposition cathodique offre un contrôle rigide de l'épaisseur des films, une bonne uniformité des films et une vitesse de déposition considérable. Par ailleurs, elle est intéressante pour le faible coût relatif des équipements.

Cette technique est intéressante pour obtenir des dépôts sur des surfaces de substrats de formes 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 l'une des méthodes les plus importantes dans les procédés d'élaboration des films en céramique. Pour la fabrication des films par l'électrodeposition cathodique, on utilise soit la déposition électro-phorétique durant laquelle des suspensions de particules sont utilisées, soit la déposition électrolytique durant laquelle on utilise des solutions de sels métalliques.

**B. Application**

Durant cette dernière décennie, l'intérêt porté à l'électrodéposition cathodique des films ne cesse de croître. En effet, l'électrodéposition est utilisée pour la préparation des films ferroélectriques [67,72], piézoélectriques [73], matériaux magnétiques [74,75] semi et supraconducteurs [76] d'une épaisseur mince par ELD [77] ou épaisse par EPD [78]. 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 [79], 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 [80], les applications microélectroniques [77], la préparation des composites à fibres renforcés et les batteries [78]. Des revêtements de protection contre la corrosion ont été aussi obtenus par ELD [58,60]. 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 [81]. 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 [82]. D'autres applications sont discutées dans [83].

**C. Facteurs influençant le processus d'électrodéposition**

Les travaux relatifs à la formation des films d'oxydes de cérium par électrodéposition cathodiques publiés sont peu nombreux [50-51, 55, 60-61, 84-90] et encore moins sur l'influence des paramètres d'électrodéposition (concentration, température du bain, temps d'électrolyse et densité de courant appliquée) sur la morphologie et la composition des dépôts. Tous les travaux publiés dans ce sens ont montré que les films obtenus par électrodéposition cathodique sont composés, en premier temps, d'un mélange d'hydroxydes-oxydes Ce(III) et Ce(IV). Ainsi sous l'influence de l'oxygène dissout dans la solution et/ou du peroxyde d'hydrogène additionné dans la solution ou formé suite à la réduction d'oxygène, le Ce(III) s'oxyde en Ce(IV).

L'analyse in-situ par microscopie à force atomique (AFM) des dépôts obtenus sur aluminium par ELD a montré que la première étape de déposition des revêtements consiste



à la formation d'un gel transitoire suivie d'un processus de nucléation permettant la création d'unités cristallines microscopiques [87,91]. Ainsi, il a été conclu que les nucleus formés agissent comme étant des centres actifs représentant la condition nécessaire pour la formation des dépôts. La formation d'un gel translucide a été aussi observée par Arurault et al. [92] sur des substrats en acier inoxydable dans 0,1 M  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  à température élevée ( $60^\circ\text{C}$ ). Le gel est essentiellement composé de  $\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$  [88]. Un autre phénomène observé par plusieurs auteurs concerne la dissolution partielle du substrat durant les premiers instants du déroulement du processus [88,90,93]. Vertanen [90] a rapporté que la couche d'oxyde s'enrichit de plus en plus en cérium, issu de la dissolution du substrat, avec la température du bain et l'acidité du milieu. La taille des cristallites des dépôts électrolytiques calculée par diffractométrie RX ou évaluée par microscope à transmission électronique (MET) est peut être contrôlée par le changement de la température du bain et/ou de la densité de courant appliquée. Zhou et al. [85] ont montré que la taille des grains augmente avec l'augmentation de la température du bain et diminue avec l'augmentation de la densité de courant. En effet, sur acier inox ou monocristal de silicone, la taille des cristallites des dépôts passe de 6 à 16 nm quand la température augmente de  $26$  à  $80^\circ\text{C}$  et diminue de 18 à 6 nm quand la densité de courant augmente de 0,5 à 3 mA/cm<sup>2</sup>. Contrairement aux dépôts obtenus à des températures ambiantes ou basses, il a été observé que l'augmentation de la température favorise la formation de dépôts caractérisés par une orientation cristalline préférentielle. En revanche, elle influence peu la masse déposée. Généralement pour des temps d'électrolyse assez longs, les dépôts obtenus sont caractérisés par des fissures et des craquelures assez larges dues aux tensions internes créées entre le revêtement et le substrat [94]. D'un autre côté, plusieurs travaux ont montré que la variation de la masse des dépôts en fonction du temps d'électrolyse est caractérisée par une augmentation linéaire au début suivie d'une stabilisation pour des temps élevés due au caractère isolant de la surface du revêtement.

#### **IV. Généralités sur les terres rares et l'oxyde de cérium**

##### **IV.1. Définition des terres rares**

Les terres rares sont une famille de 17 minéraux dont les propriétés chimiques et électromagnétiques sont exceptionnelles et désormais 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. Cependant, 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 [95].

#### **IV.2. Propriétés et utilisation des terres rares**

Les terres rares sont constituées du groupe des lanthanides (éléments de numéros atomiques compris entre 57 et 71, du lanthane au lutétium) auquel on ajoute, du fait de propriétés chimiques voisines (même colonne de la classification périodique), l'yttrium (Y) et le scandium (Sc). Ces propriétés sont le fait d'une configuration électronique particulière constituée d'une couche d'insaturée. Dans le cas des lanthanides, la configuration électronique est la suivante :  $[\text{Xe}] 6s^2 5d^1 4f^{0 \rightarrow 14}$ .

Les lanthanides sont fortement réducteurs. Le degré d'oxydation stable est +III. Quelques exceptions existent. Certains éléments peuvent stabiliser des degrés d'oxydation inférieurs ou supérieurs. C'est le cas du cérium en particulier qui présente un degré d'oxydation stable +IV [96].

#### **IV.3. 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 «Cérès» 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  $[\text{Ce}(\text{PO}_4)]$ . 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 agents inhibiteurs dans le revêtement anticorrosion pour divers métaux et alliages métalliques. Ses principales propriétés physiques sont résumées dans le tableau suivant [95]:

**Tableau I.1** : Principales caractéristiques du cérium [95,97].

Cérium – Ce	
Numéro atomique	58
Masse atomique	140.12 g/mole
Electronégativité de Pauling	1.1
Masse volumique	6.76 g/cm <sup>3</sup> 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 <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>
Energie de première ionisation	526.8 kJ/mole
Potentiel standard	- 2,48 V (Ce <sup>3+</sup> / Ce) 1.74 Ce <sup>4+</sup> /Ce <sup>3+</sup>
Conductivité électrique (S/m)	1,15*10 <sup>6</sup>
Structure cristalline	Cubique à face centrée

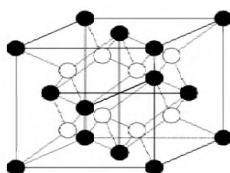
**Tableau I.2:** Principales caractéristiques de l'oxyde de cérium [97].

Oxyde de cérium	CeO <sub>2</sub>
Masse volumique (g/dm <sup>3</sup> )	8240 (25°C)
Volume molaire (cm <sup>3</sup> /mole)	17 (25°C)
Résistivité électrique (μΩ.cm)	75 (20°C)
Conductibilité thermique (W/m K)	11,4
Point de fusion (°C)	798
Point d'ébullition (°C)	3443
Enthalpie d'évaporation (KJ/mol)	398

#### IV.4. Structure cristallographique

L'oxyde de cérium possède, dans des conditions de température et de pression normale, une structure cristalline de symétrie cubique à face centrée (CFC) appartenant au groupe Fm3m et se cristallise dans la structure fluorite cubique. La structure fluorite consiste en une matrice à face centrée de cations avec des interstices remplis d'ions d'oxygène. Il existe quatre cations et huit oxygènes par unité de cellule primitive. La structure fluorite est très stable avec une possibilité de départ ou de déplacement d'oxygène. A cet effet, il est très facile d'observer un remplacement de 20 % des cations dans le système par des accepteurs triples-chargés et qui peuvent être compensés par la formation de lacunes d'oxygène double-chargés. De plus, il a été rapporté que CeO<sub>2</sub> maintient la structure fluorite même avec 10 % d'insuffisance dans la teneur en oxygène [96].

Dans le CeO<sub>2</sub> pur, les ions cérium peuvent être réduits en Ce<sup>3+</sup> par la diminution de la pression partielle d'oxygène. Ainsi, dans les conditions réductrices, la formation de plusieurs phases intermédiaire possédant autres structures cristallines est peut être suspectée [97].



**Figure I.16 :** Représentation d'une structure fluorite : les cercles pleins représentent les cations et les cercles vides représentent l'oxygène.

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales, électrochimiques et d'analyses, utilisées pour l'élaboration des dépôts d'oxyde de cérium ( $\text{CeO}_2$ ) et leur utilisation en tant que revêtements pour la protection de l'acier contre la corrosion dans le milieu marin.

Une description des électrolytes et du montage électrochimique utilisés seront donnés dans un premier temps, afin de définir la démarche suivie pour assurer une bonne reproductibilité des résultats. Les techniques électrochimiques sont à leur tour présentées, de manière à souligner leurs intérêts et leur pertinence dans notre étude. La méthode d'analyse de surface utilisée (DRX) permettra d'apporter des informations souvent complémentaires aux résultats issus des techniques électrochimiques.

### II.1. Dispositif expérimental

#### II.1.1. Cellule électrochimique

Les expériences ont été menées dans une cellule électrochimique classique en verre de capacité 100 ml. Les électrodes sont introduites et maintenues à température ambiante et en milieu aéré (Figure II.1).

#### II.1.2. Electrodes

##### II.1.2.1. Electrode de référence (ER)

L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturé (ECS) de type Radiometer Analytical. Elle possède un potentiel rigoureusement constant et reproductible se situant à 0,241 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) tel que :

$$V/\text{ECS} = V/\text{ENH} - 0,241 \quad (\text{II.1})$$

Le potentiel réversible de l'électrode au calomel dépend uniquement de l'activité des ions chlorures dans l'électrolyte (solution saturée de KCl). L'électrode de référence est placée le plus près possible de l'électrode de travail afin de limiter les erreurs de mesures dues à la chute ohmique.

##### II.1.2.2. Contre électrode (CE)

Aussi appelée électrode auxiliaire. C'est une grille de platine rectangulaire et son rôle est d'assurer le passage du courant électrique dans le montage à trois électrodes, de minimiser l'effet de polarisation et de localiser la chute ohmique au voisinage de l'électrode de travail.

### II.1.2.3. Electrode de travail

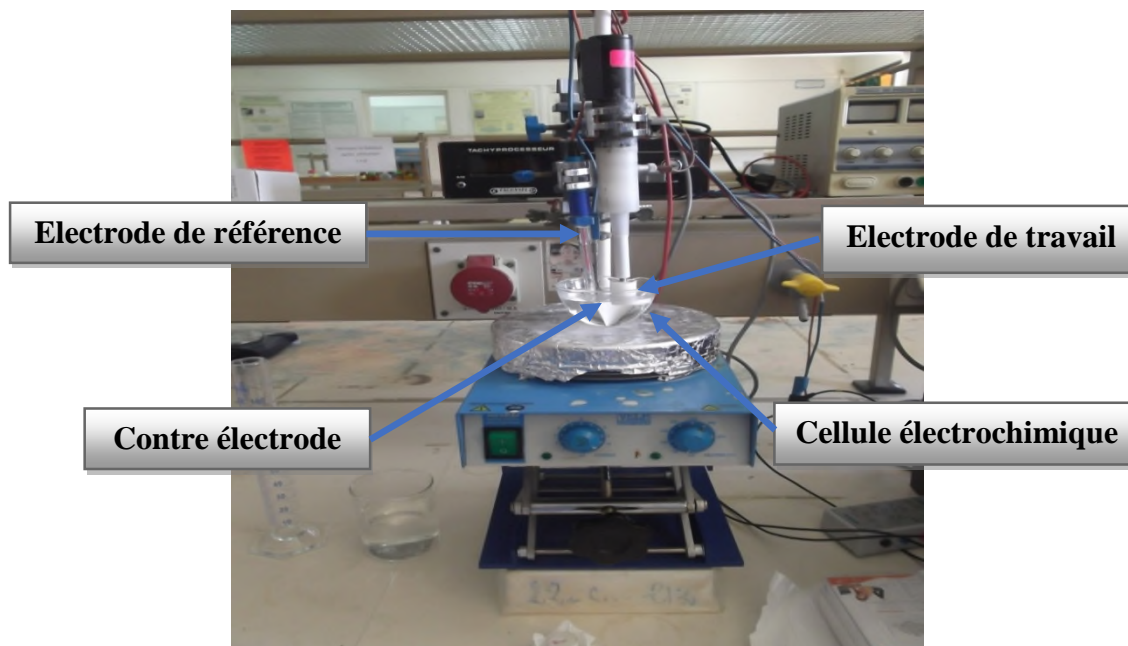
L'électrode de travail est un embout Tacussel, composée d'un cylindre en acier de surface active de 0,785 cm<sup>2</sup> inséré dans un support en téflon. Il y a lieu de préciser que toutes les expériences menées sont effectuées sans agitation, à température ambiante et en atmosphère aérée.

Avant toute utilisation, l'électrode de travail doit passer par un traitement de surface, à savoir un polissage mécanique effectué à l'aide d'une polisseuse de type Metaserv 2000 suivi d'un nettoyage dans un bain ultrason pendant 5 minutes. Le polissage du métal est une phase très importante dans le bon déroulement des expériences. Il peut être responsable de l'irreproductibilité entre plusieurs mesures. Le premier traitement de surface consiste en un polissage mécanique au papier émeri à grosseur décroissante allant jusqu'à 4000.

Le matériau étudié est l'acier A60. Sa composition chimique suivant la norme EN 10025-2, est donnée dans le tableau (II.1):

**Tableau II.1 :** Composition de l'acier A60.

Eléments	Phosphore	Soufre	Azote	Fer
% maxi	0,055	0,055	0,014	99,876



**Figure II.1:** Montage de la cellule électrochimique.

**II.1.3. Solutions électrolytiques**

Deux bains d'électrolytes ont été utilisés dans cette étude. Le premier concerne le bain d'électrodéposition de l'oxyde de cérium constitué d'un mélange mixte de solutions de nitrate de cérium  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (de marque Prolabo, de pureté 99,9%) et de nitrate de potassium  $\text{KNO}_3$  (de marque Prolabo, de pureté 99,9%) à différentes concentrations.

Le deuxième bain constitue la solution corrosive synthétisée (eau de mer artificielle à 3.5%). Elle est préparée en mélangeant 3 solutions de la manière suivante :

- Solution A: On pèse 24,55 g de  $\text{NaCl}$  et 4.09 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  qu'on verse dans un volume de 800 ml d'eau distillée.
- Solution B : On pèse 11,1 g de  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et 1,54 g de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  qu'on verse dans 50 ml d'eau distillée.
- Solution C : On pèse 0,69 g de  $\text{KCl}$  et 0.23 g de  $\text{NaHCO}_3$  qu'on verse dans 50 ml d'eau distillée.

La solution finale est obtenue par l'ajout de la solution B à la solution A par petites quantités en agitant le mélange à l'aide d'un agitateur à barreau magnétique, puis par ajout de la solution C dans le mélange (A+B) de la même manière.

**II.1.4. Montage électrochimique**

Toutes nos expériences sont réalisées à l'aide de différents appareils. Le premier est constitué d'un système d'asservissement Potentiostat/Galvanostat de type AUTOLAB, intégrant à la fois un logiciel GPES pour les mesures stationnaires et un analyseur de fonction de transfert commandé par le logiciel FRA pour les mesures d'impédance électrochimique. Cet appareil est relié à un micro-ordinateur pour permettre le pilotage du potentiostat, l'acquisition et le traitement des données.



Figure II.2: Dispositif expérimental de mesure électrochimique.

## II.2. Méthodes électrochimiques

Ce sont des techniques électrochimiques qui peuvent être mises en évidence en soumettant le système étudié à toutes sortes de contraintes en courant ou en potentiel. Nous allons présenter celles qui sont utilisées pour notre étude :

### II.2.1. Voltammétrie cyclique

Les mesures de voltammétrie 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, tel que la vitesse de balayage, permettent de rendre compte de la réversibilité de certaines réactions.

### II.2.2. Chronopotentiometrie

#### A circuit ouvert

La chronopotentiométrie consiste à mesurer le potentiel d'abandon de l'électrode en fonction du temps. Le potentiel d'abandon, appelé encore potentiel de repos, est le potentiel correspondant à la situation de circuit ouvert, où le courant traversant l'électrode est nul. Ce potentiel est noté par conséquent :  $E_{I=0}$  ou encore  $E_{abandon}$ . Dans le cas d'une électrode métallique susceptible de subir un phénomène de corrosion,  $E_{abandon}$  porte le nom de potentiel de corrosion, désignée par  $E_{corr}$ . Le métal est alors dans les conditions de corrosion spontanée. La mesure de  $E_{corr}$  en fonction du temps d'immersion de l'électrode



métallique dans l'électrolyte considéré peut nous renseigner d'une façon qualitative sur l'évolution de l'électrode suivant les conditions expérimentales auxquelles elle est soumise.

### **A courant imposé**

Elle consiste aussi à étudier l'évolution au cours du temps de la tension de l'électrode de travail pour laquelle on impose le passage d'une intensité de courant constante.

En se servant des diagrammes de Pourbaix  $E=f(\text{pH})$ , plusieurs renseignements peuvent être tirés sur les régions de corrosion et de passivation de métal.

### **II.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)**

Un processus électrochimique global peut être décomposé en plusieurs réactions chimiques et/ou électrochimiques élémentaires. Les techniques électrochimiques stationnaires (tracé de courbes courant-potentiel stationnaires) permettent de déterminer l'étape la plus lente qui limite la vitesse de la réaction globale du processus. L'emploi des techniques non stationnaires, telle que la spectroscopie d'impédance électrochimique, permet de séparer les différentes réactions élémentaires dans la mesure où elle possède des constantes de temps suffisamment distinctes.

#### **II.2.3.1. Principe**

L'impédance électrochimique est une technique non stationnaire reposant sur la mesure d'une fonction de transfert, suite à une perturbation de faible amplitude du système électrode/solution. Les systèmes électrochimiques ne sont généralement ni linéaires ni stationnaires. On ne peut donc mesurer leurs fonctions de transfert qu'en utilisant des signaux d'amplitude suffisamment faible d'un point de fonctionnement que l'on suppose quasi-stationnaire pendant la durée de la mesure. Dans ces conditions, on peut admettre que le comportement du système est celui d'un système linéaire invariant dans le temps.

L'impédance électrochimique consiste à imposer à un potentiel constant de polarisation  $E$ , un potentiel sinusoïdal  $\Delta E(t)$  de faible amplitude et de fréquence donnée et à enregistrer la réponse en courant du système. Inversement,  $\Delta I(t)$  peut être imposé au courant stationnaire  $I_0$  et, dans ce cas, le potentiel est enregistré figure II.3.

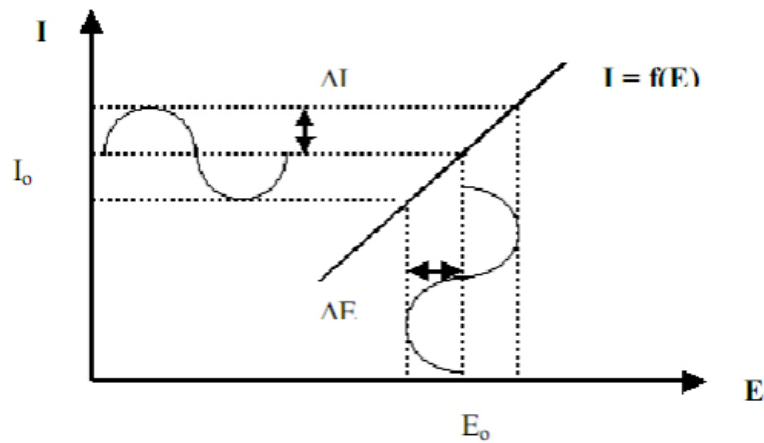


Figure II.3 : Schéma de principe d'impédance électrochimique.

Le choix du type de régulation (en potentiel ou en courant) dépend du système électrochimique et notamment de la forme de sa courbe courant-potentiel. Dans notre cas, nous avons opté pour une régulation en potentiel, en imposant une perturbation de la forme

$$E_t = E_0 + \Delta E(t), \text{ avec } E_t = E_0 + |\Delta E| \cdot \sin(\omega t) \quad (\text{II.2})$$

Avec  $\omega$  : pulsation en  $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $\omega = 2\pi f$  où  $f$  est la fréquence en Hz

Si l'amplitude  $|\Delta E|$  (indépendante de  $\omega$ ) reste suffisamment petite pour satisfaire les conditions de linéarité, alors la réponse en courant du système est :

$$I(t) = I_0 + \Delta I(t), \text{ avec } \Delta I(t) = |\Delta I| \cdot \sin(\omega t - \phi) \quad (\text{II.3})$$

Où  $\Phi$ : déphasage entre  $I(t)$  et  $E(t)$ .

Il est à noter que  $\Delta I$  dépend de  $\omega$  et que la réponse et la perturbation ont la même pulsation.

Les signaux  $E(t)$  et  $I(t)$  sont illustrés sur la figure II.4.

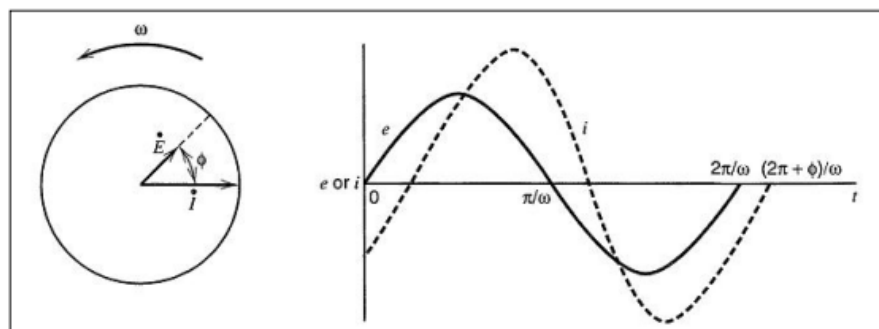


Figure II.4 : Représentation temporelle de la perturbation en potentiel et de la réponse en courant.

Pour une fréquence donnée, l'impédance électrochimique est définie par le rapport :

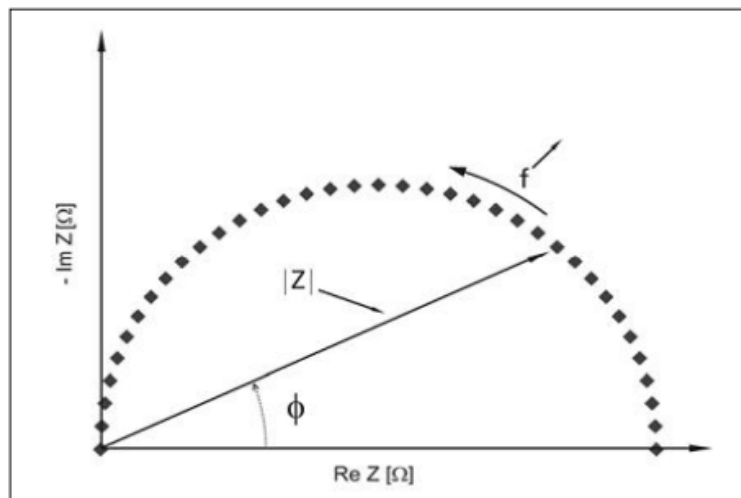
$$z(\omega) = \frac{E_t}{I_t} \text{ qui après réarrangement mathématique devient :}$$

$$z(\omega) = \frac{|\Delta E|}{|\Delta I|} (\cos\phi + j\sin\phi) = |Z| \exp j\phi \quad (\text{II.4})$$

Dans le plan complexe l'impédance représente un vecteur, caractérisé par le module  $|Z|$  et l'angle de déphasage  $\phi$ . Elle peut aussi s'écrire comme une somme vectorielle d'une partie réelle et d'une partie imaginaire :

$$Z = Z_{Re} + jZ_{Im} \quad (\text{II.5})$$

La représentation graphique d'une impédance  $Z = Z_{Re} + jZ_{Im}$  dans le plan complexe pour différentes fréquences est appelée diagramme de Nyquist. Chaque point de diagramme correspond à une fréquence donnée du signal d'entrée. En électrochimie, on préfère représenter  $(-Z_{Im} = -\text{Im}Z)$  en fonction de  $(Z_{Re} = \text{Re}Z)$ . La plupart des diagrammes s'inscrivent alors dans le quadrant supérieur droit du système de coordonnées (figure II.5).



**Figure II.5** : Diagramme de Nyquist.

Le diagramme de Bode par contre, consiste à porter le logarithme du module et le l'angle de déphasage de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence (Figure II.6)

L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou

constante de temps). Les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine de hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (diffusion, adsorption) se manifestent à basses fréquences.

$|z|$  étant le module de l'impédance,  $\varphi$  le déphasage,  $Z_{Re}$  la partie réelle et  $Z_{Im}$  la partie imaginaire. Pour passer d'une forme à l'autre, il suffit d'utiliser les relations suivantes :

$$|z|^2 = z_{Re}^2 + z_{Im}^2 \text{ et } \varphi = \tan^{-1} \frac{Z_{Im}}{Z_{Re}} \quad (\text{II.6})$$

Où  $z_{Re} = |z| \cos \varphi$  et  $z_{Im} = |z| \sin \varphi$

$Z_{Re}$  ou  $Z_{Im}$  ont pour unité l'Ohm( $\Omega$ ).

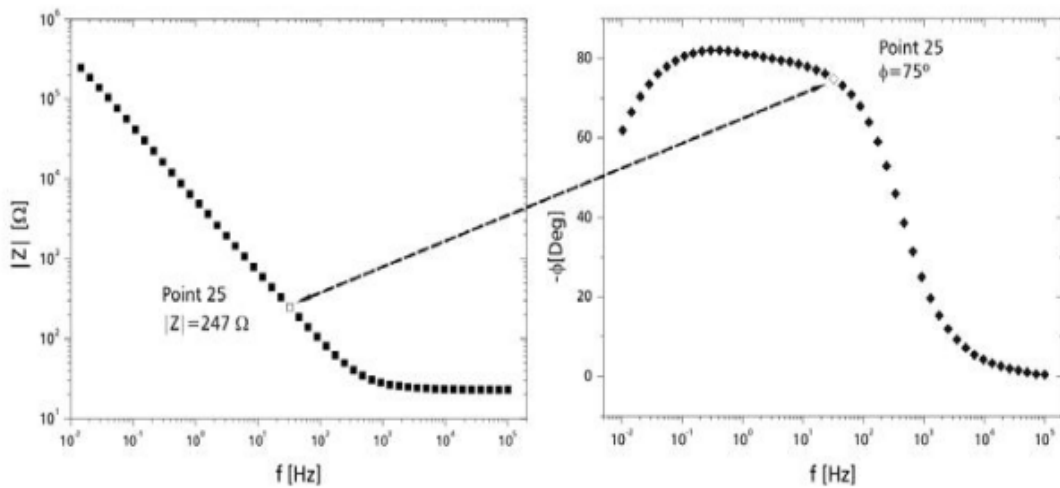


Figure II.6 : Diagramme de Bode.

### II.2.3.2. Caractéristiques générales de l'impédance à l'interface Métal/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 celui présent au sein de la solution.

L'intérêt de l'impédance est qu'elle fournit un moyen de décomposer un processus électrochimique en ses différentes étapes élémentaires. De plus, l'utilisation de signaux d'excitation de faible amplitude ne modifie pas le système étudié et permet des mesures répétées et prolongées.

La limite haute fréquence du diagramme fournit la valeur de la résistance d'électrolyte  $R_e$  et ne dépend pas de la fréquence du signal.  $R_e$  illustre le caractère conducteur de la solution. Quant à la limite basse fréquence, elle équivaut à  $(R_e + R_p)$ ,  $R_p$  étant la résistance de polarisation.

Entre ces limites, la dépendance en fréquence de l'impédance, c'est-à-dire son comportement non résistif provient de :

❏ La contribution capacitive de la double couche électrochimique, illustrant une modification de la répartition des charges électriques à l'interface (déficit ou excès d'électrons du côté de l'électrode et excès ou défaut de charges ioniques du côté de l'électrolyte).

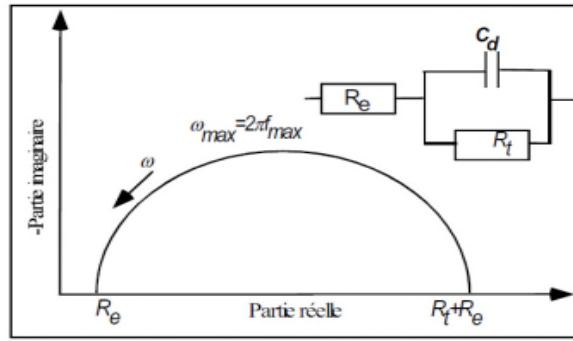
❏ La contribution faradique liée au courant électrique de la réaction électrochimique (transfert d'électrons à travers l'interface).

En termes d'impédance, la charge de la double couche est représentée par une capacité  $C_{dc}$  (quelques dizaines de  $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

Il est possible de modéliser l'interface électrode de travail/solution par un ou plusieurs schéma(s) électrique(s) équivalent(s) d'éléments tels que des résistances, des capacités, des inductances ou encore des impédances de transport de matière. Chacun de ces composants électriques traduit un phénomène physique de la surface.

### a) Transfert de charge

Seul le transfert de charge détermine la cinétique électrochimique. Dans ce cas, l'impédance représente un arc de cercle comme illustre la figure II.7. Toutefois, il convient d'ajouter les deux composantes dans ce cas de figure, la résistance d'électrolyte  $R_e$ , qui se trouve entre l'électrode de travail et la sonde de potentiel (électrode de référence) et qui apparaît du fait de la conductivité finie de l'électrolyte. Le deuxième élément est la capacité de double couche, la charge d'espace à l'interface électrolyte (conduction ionique) et l'électrode (conduction électronique).



**Figure II.7:** Impédance électrochimique dans le plan complexe de Nyquist dans le cas d'une cinétique d'activation.

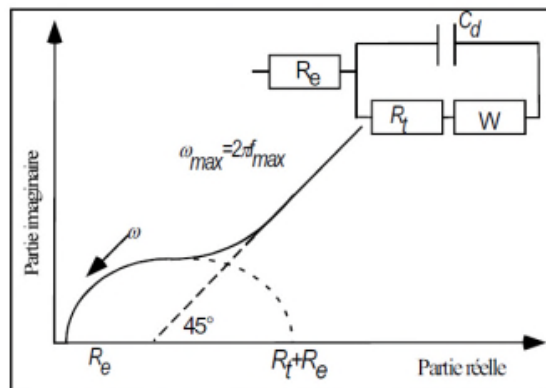
En absence de toute autre réaction, la résistance de transfert s'identifie à la résistance de polarisation.

**b) Diffusion dans une couche à épaisseur semi-infinie**

Sur le palier de diffusion, par exemple, la limite à basses fréquences, la résistance de polarisation ( $R_p$ ) est infinie. Dans le diagramme de Nyquist (Figure II.8), apparaît ce qu'on appelle l'impédance de Warburg  $Z_w$ . Elle est représentée par un processus de transfert de charge à l'interface comme précédemment, mais suivie d'une droite de la pente 1. Ce diagramme correspond à la diffusion dans une couche d'épaisseur semi-infinie.

$$Z_w = \sigma \cdot (j \cdot \omega)^{-0,5} \text{ avsc } \sigma = \frac{R.T}{\sqrt{2} \cdot n^2 \cdot F^2 \cdot A^2} \left[ \frac{1}{D_{ox}^{0,5} \cdot C} + \frac{1}{D_{red}^{0,5} \cdot C_{red,\infty}} \right] \text{ (II.7)}$$

D: est le coefficient de diffusion ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). Les indices ox et red indiquent respectivement une espèce oxydée et réduites.  $C_\infty$  est la concentration au sein de la solution ( $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ ).



**Figure II.8 :** Diagramme d'impédance électrochimique dans le cas d'une cinétique de diffusion à couche infinie.

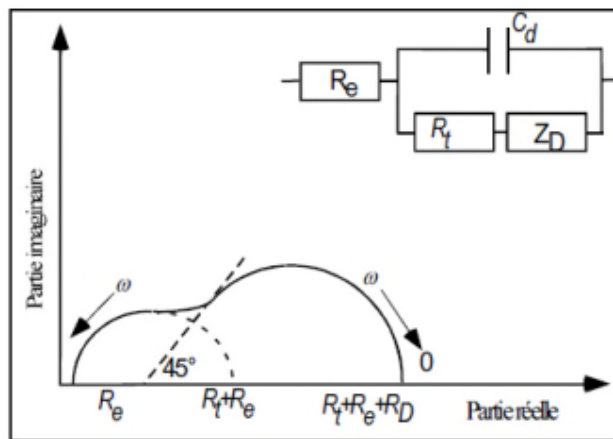
**c) Diffusion dans une couche d'épaisseur finie**

Aux fréquences élevées, le processus est régi par le transfert de charge, ce qui conduit au diagramme similaire à la figure II.7. La limite à hautes fréquences, de ce demi-cercle permet de déterminer la résistance d'électrolyte  $R_e$ . Aux moyennes et basses fréquences, apparaît l'impédance de Warburg. En effet, le profil de concentration dans un régime dynamique est amorti rapidement et l'impédance se comporte comme l'épaisseur de couche de diffusion semi infinie. A basses fréquences, le diagramme s'incurve et s'approche de l'axe des réelles. Cette intersection donne accès à la résistance de polarisation  $R_p$ . Dans ce cas, l'interface métal/électrolyte peut être représentée par le circuit électrique équivalent représenté sur la figure II.9. La mesure d'impédance nous permet donc de déterminer la résistance d'électrolyte  $R_e$ , la résistance de transfert de charge  $R_t$ , la résistance de polarisation  $R_p$  et la capacité de double couche  $C_d$

L'impédance de diffusion s'écrit alors de la façon suivante :

$$Z_D = 0,731 \frac{R_D}{1+j.\omega.\tau_D} \tag{II.8}$$

$\tau_D$  est la constante de temps de diffusion



**Figure II.9 :** Diagramme d'impédance électrochimique dans le cas d'une cinétique de diffusion dans une couche à épaisseur finie.

**Capacité hautes fréquences**

Les mesures effectuées en hautes fréquences permettent de déterminer la capacité hautes fréquences, notée  $C_{HF}$ , caractéristique de la surface active de l'électrode. Cette capacité est égale à la capacité de double couche,  $C_{dc}$ , dans le cas d'une électrode

entièrement active. Dans le cas d'une électrode recouverte par un film, elle correspond à la somme de la capacité de double couche,  $C_{dc}$ , et de celle du film,  $C_f$ . Dans le cas du dépôt du carbonate de calcium, la capacité du film est considérée comme négligeable devant celle de la double couche.

Dans le domaine de hautes fréquences, la contribution du processus de diffusion est donc négligeable devant le transfert de charge. L'interface métal/solution peut alors être schématisée par le circuit équivalent suivant :

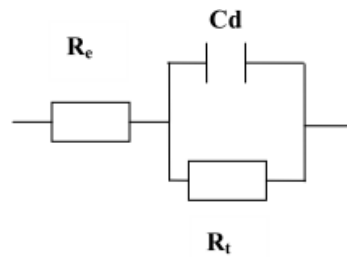


Figure II.10 : Circuit équivalent RC en parallèle.

L'impédance d'un tel circuit est donnée par la formule :

$$Z = R_e + \frac{1}{j\omega C_d + 1/R_t} \quad (\text{II.9})$$

Cette expression peut s'écrire en séparant la partie imaginaire  $Z_{Im}(\omega)$  de la partie réelle  $Z_{Re}(\omega)$  :

$$Z = Z_{Re}(\omega) + jZ_{Im}(\omega) = R_e + \frac{R_t}{1+(\omega.C_d.R_t)^2} - j \frac{\omega.C_d.R_t^2}{1+(\omega.C_d.R_t)^2} \quad (\text{II.10})$$

A très hautes fréquences ( $>100$  Hz), la partie imaginaire se simplifie, car si  $\omega$  est très grand, 1 devient négligeable devant  $(R_t . C_d . \omega)^2$ , et s'écrit :

$$|Z_{Im}(\omega)| = \frac{1}{C_{HF} \omega} \quad (\text{II.11})$$

Pour déterminer la valeur de  $C_d$  à haute fréquence, il faut alors tracer

$(-1/\omega) * Z_{Im}(\omega) = f(1/\omega)$  et la pente à l'origine donne  $1/C_{HF}$ . Les valeurs de capacité ainsi calculées donnent une indication sur le taux de recouvrement de l'électrode par le dépôt.

### ■ Détermination de la capacité équivalente

Les diagrammes d'impédance électrochimique montrent souvent une dispersion en fréquence (non idéalité) qui ne peut être ajustée à l'aide d'éléments simples comme les



résistances (R), les capacités (C), les inductances (L) ou les impédances de diffusion (élément de Warburg ou W). Cette dispersion en fréquence est souvent décrite comme étant une variation de capacité et elle est exprimée en termes de CPE. Pour mettre en équation ce phénomène, la littérature propose différentes définitions de l'impédance d'un CPE dont celle de Brug et coll. [98] :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad (\text{II.12})$$

Où Q est exprimé en  $\Omega \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^\alpha$  et  $\alpha$  un nombre relié à l'angle de rotation de la droite purement capacitive dans le plan complexe de Nyquist.

Parfois, l'utilisation d'un CPE, s'avère nécessaire dans un circuit électrique équivalent. Ce CPE est caractérisé par deux paramètres : Q le coefficient, et  $\alpha$  qui traduit l'intensité de la déviation par rapport à un système idéal. En traçant le logarithme de la partie imaginaire en fonction du logarithme de la fréquence, la valeur du paramètre  $\alpha$  est extraite en mesurant la pente du diagramme dans le domaine de fréquence associée au comportement CPE. Si  $\alpha$  est égal à 1, l'utilisation du CPE n'est pas nécessaire et il peut être remplacé par une capacité.

Une autre façon de présenter les diagrammes d'impédance peut s'avérer intéressante : le tracé du logarithme de  $Q_{eff}$  en fonction du logarithme de la fréquence s'obtient de la manière suivante :

$$Q_{eff} = \sin\left(\sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \frac{-1}{Z_{Im}(2\pi f)^\alpha}\right) \quad (\text{II.13})$$

$\alpha$  représente l'intensité du comportement CPE, f la fréquence et  $Z_{Im}$  la partie imaginaire du spectre. Bien entendu, la technique décrite plus haut peut être appliquée afin d'obtenir la valeur de  $\alpha$ . L'asymptote à la courbe dans le domaine haute fréquence donne la valeur du coefficient CPE.

Quand  $0 < \alpha < 1$ , on parle de capacité équivalente qui peut être calculée selon Brug et coll. [98] par la relation suivante :

$$C_{eq} = Q * (Q * R)^{(1-\alpha)/\alpha} \quad (\text{II.14})$$

#### II.2.4. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X utilisée le plus souvent sur des poudres est une technique servant pour identifier les espèces minérales présentes dans un échantillon de

sol naturel. Elle permet également de déterminer la structure cristallographique d'un composé dans le cas d'échantillons purs. Cette méthode de caractérisation structurale est basée sur l'observation d'interférences constructives des rayons X réfléchis par les différents plans (hkl) des structures cristallines. La production d'interférences constructives dépend de l'angle de diffraction des rayons X et de la distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$  caractéristique de ces plans exprimée par la loi de Bragg:

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (I.15)$$

Où  $d_{hkl}$  est la distance inter-réticulaire caractéristique de ces plans,  $\theta$  l'angle d'incidence du faisceau de rayons X et l'angle d'émission du rayonnement diffracté,  $\lambda$  la longueur d'onde de la source de rayons X utilisée.

L'enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle d'incidence, appelé diffractogrammes X, se présente sous la forme d'une série de maxima pour les positions angulaires  $2\theta$ . Ces positions sont reliées à des distances caractéristiques  $d_{hkl}$  dans le cristal. Les informations contenues dans ces diffractogrammes sont la position des réflexions et leur intensité.

Les analyses de diffraction des rayons X ont été réalisés sur un diffractomètre de marque PanalyticalTheta/Theta MPD, en utilisant le système Cu-K  $\alpha$  fournissant un rayonnement de longueur d'onde égale à 0,154 nm dans la géométrie de Bragg-Brentano.

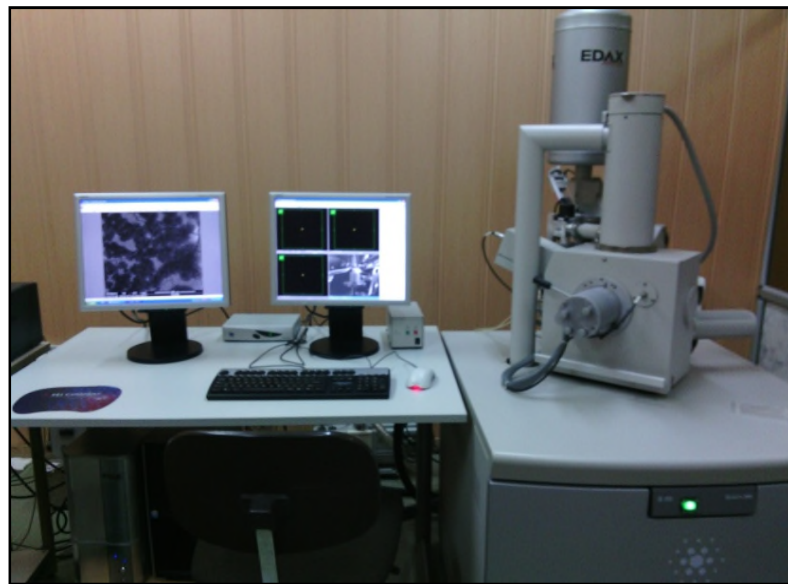


*Figure II.11: Appareil de Diffraction des rayons X.*

### II.2.5. Microscope électronique à balayage (MEB)

La morphologie de quelques échantillons de dépôts de l'oxyde de cérium a été analysée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Le MEB est une technique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface de l'échantillon.

Le microscope utilisé est de marque FEI Company et de type Quanta 200 piloté par le logiciel Genesis. Il est couplé à une microanalyse (EDAX) qui permet l'analyse par rayons X des divers éléments chimiques de l'échantillon.



*Figure II.12 : Appareil de Microscopie Electronique à Balayage (MEB).*

### III.1. Introduction

Le présent chapitre est consacré à l'étude du processus de corrosion de l'acier dans une eau ASTM en absence et en présence d'un revêtement d'oxyde de cérium.

Trois parties structurent ce chapitre. La première est dédiée à l'étude du comportement électrochimique du substrat dans le milieu  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et plusieurs paramètres ont été étudiés afin de réunir les conditions optimales conduisant à la formation d'un revêtement efficace de  $\text{CeO}_2$  (choix du bain d'électrolyte, concentration en nitrate de cérium, ajout de sel support et vitesse de balayage).

La seconde partie du travail porte sur l'élaboration d'un revêtement d'oxyde de cérium dans un milieu mixte [ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{KNO}_3$ ] en variant la densité de courant et le temps d'électrodéposition de telle manière à obtenir des dépôts uniformément homogènes et résistants à la corrosion.

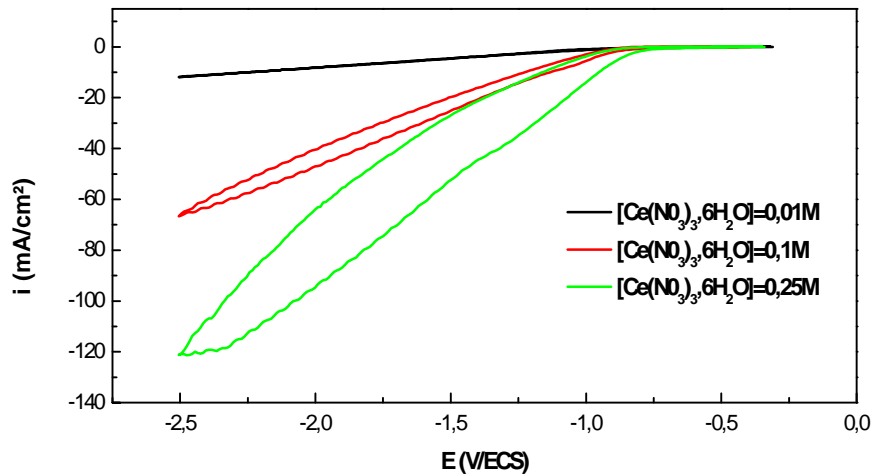
La troisième partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de l'efficacité du revêtement d'oxyde de cérium vis-à-vis de l'inhibition de la corrosion de l'acier dans l'eau ASTM.

### III.2. Comportement électrochimique de l'acier dans $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

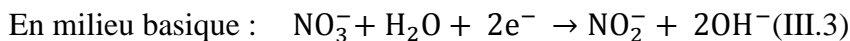
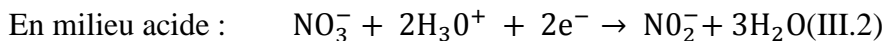
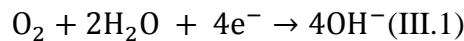
#### III.2.1. Effet de la concentration en $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

La figure III.1 présente les courbes de polarisation cyclique de l'acier dans le bain d'électrolyte  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  à différentes concentrations (0,01 M de pH=5,73 ; 0,1 M de pH=4,62 et 0,25 M de pH=4,65). Le tracé  $i=f(E)$  a été établi en faisant un balayage cathodique du potentiel d'abandon jusqu'à -2,5V/ECS avec une vitesse de balayage fixée à 20 mV/s. Le but de cette expérience est de prévoir la possibilité de l'électrodéposition du cérium sur le substrat dans ce milieu d'étude.

L'analyse des voltammogrammes obtenus montre que l'augmentation de la concentration en sel de cérium provoque une élévation des densités de courant, ce qui est en rapport avec un dégagement d'hydrogène plus important. Lors de ce balayage cathodique, nous observons un faible palier suivi d'une chute de courant assez importante qui correspond à la réduction de l'eau. Les pseudo-paliers (plus visibles pour 0,1 M et 0,25 M) sont attribués soit à la réaction de réduction de l'oxygène (équation III.1), soit à la réduction des nitrates (équation III.2 et 3) :



**Figure III.1:** Courbes de polarisation cathodiques de l'acier dans la solution de  $Ce(NO_3)_3,6H_2O$  à différentes concentrations pour une vitesse de balayage de 20 mV/s.

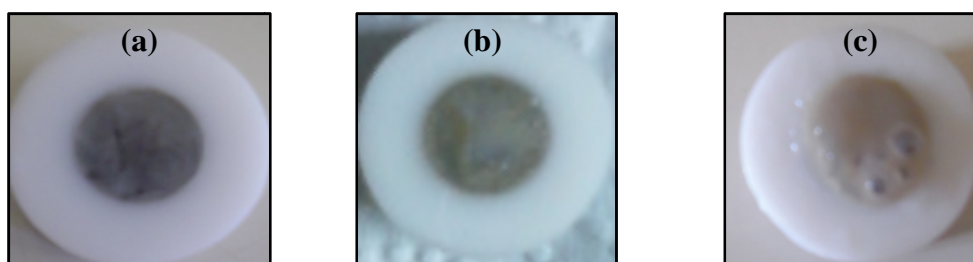


Le voltammogramme obtenu pour une concentration de 0.25 M en sel de cérium présente une hystérésis assez large, ce qui révèle une importante possibilité de déposition cathodique des ions cérium. Au balayage « aller », la réduction de l'hydrogène et très importante compte tenu des valeurs des densités de courant enregistrées. Par contre, au balayage « retour », les valeurs des densités de courant sont plus faibles du fait que les bulles de gaz s'absorbent sur la surface de l'électrode diminuant ainsi la surface active et donc le courant enregistré.

Les avis divergent concernant l'attribution du palier enregistré. A première vue, nous dirons que la production des ions  $OH^-$  due à la réduction de l'oxygène favorise la réduction des nitrates en milieu basique près de la surface de l'électrode. Cependant, nous n'observons qu'un seul palier qui est, alors, soit relatif à la réduction de l'oxygène (transfert à  $4e^-$ ), soit à la réduction des nitrates. En se référant aux travaux de la littérature, nous avons noté dans notre cas l'absence de pics contrairement à ce qui a été enregistré par certains auteurs. Ainsi Hamlaoui [96] ont obtenu aux potentiels de -0,86 et -0,89V/ECS, des pics cathodiques lors du balayage aller en milieu  $Ce(NO_3)_3$  pour des concentrations de 0,1 et 0,25 M respectivement et qu'ils ont attribué à une interaction entre le substrat (l'acier) et les ions  $Ce^{4+}$  libres dans la solution. Sylla [99] attribue le pic à -1 V/ECS

enregistré sur l'acier E24 dans  $K_2P_2O_4$  en présence d'hydroxylamine ( $NH_2OH$ ) à une réaction de réduction de l'hydroxylamine ou à un phénomène plus complexe. Ruiz et al. [100] ont attribué le signal électrochimique observé sur les voltammogrammes obtenus dans  $SmCl_3$  aux ions  $Sm^{+3}$  libres dans la solution. D'autre part, Morales et al. [101] ont relié sa présence à une réaction cathodique du solvant accélérée par l'ion  $Sm^{+3}$ .

Pour mieux illustrer l'effet de la concentration en nitrate de cérium, des photos des électrodes d'acier ont été prises après polarisation à différentes concentrations en  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , et les résultats sont présentés sur la figure II.2.



**Figure III.2:** Photographies de l'acier revêtu avec des dépôts formés à différentes concentrations en  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ . (a) : 0,01 M, (b) : 0,1 M, (c) : 0,25 M.

Nous remarquons un recouvrement total de la surface de l'électrode à des concentrations plus élevées en sel de cérium (0,25 M) alors qu'à des plus faibles concentrations, 0,01M et 0,1M, les dépôts sont répartis sur certaines zones de l'électrode d'une manière non homogène. Il y a lieu de signaler que les bulles présentes sur la surface de l'électrode (figure III.2.c) sont dues au fort dégagement d'hydrogène.

Les photos enregistrées sont en accord avec les résultats des courbes de polarisation.

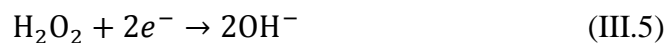
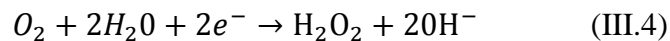
Pour mieux interpréter et comprendre le comportement électrochimique de l'acier dans le milieu nitrate de cérium, nous avons étudié l'effet de la vitesse de balayage.

### **III.2.2. Effet de la vitesse de balayage**

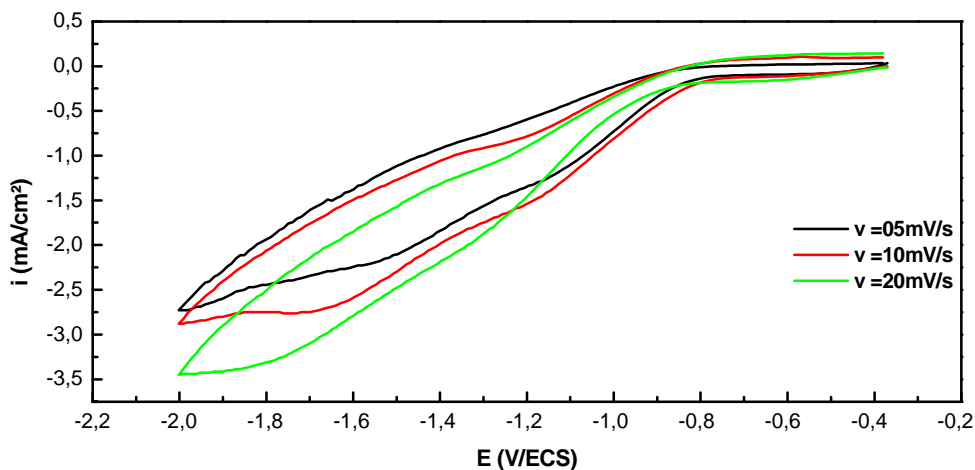
La figure III.3 présente les voltammogrammes enregistrés sur l'acier dans une solution de  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  0,01M à différentes vitesses de balayage. Deux aspects sont décelés. Le premier est relatif aux densités de courant qui augmentent avec l'augmentation de la vitesse de balayage, ce qui est expliqué par un blocage moindre de la surface et par conséquent une réduction de  $H_2O$  favorisée. Le second aspect concerne la présence nette

de deux paliers de réduction qui se déplacent vers des valeurs plus cathodiques pour des vitesses de balayage élevées.

Les deux paliers observés sont soit attribués aux deux vagues de réduction de l'oxygène faites en deux étapes impliquant un transfert de deux électrons chacune (Eq. III.4 et 5), soit à un premier palier de réduction de l'oxygène (transfert à 4 électrons Eq. III.1) suivi d'une réduction des nitrates en milieu basique (Eq. III.3).



L'analyse bibliographique montre aussi une autre possibilité quand à l'origine du palier qui est liée au rôle que les espèces de cérium peuvent jouer. L'oxygène a tendance à oxyder Ce(III) en Ce(IV) des espèces comme  $Ce(OH)_4$ ,  $Ce(OH)_2^{2+}$  et  $CeO_2 \cdot xH_2O$  [6,7].



**Figure III.3:** Courbes de polarisation cathodique de l'acier dans la solution  $Ce(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  0,01 M à différentes vitesses de balayage.

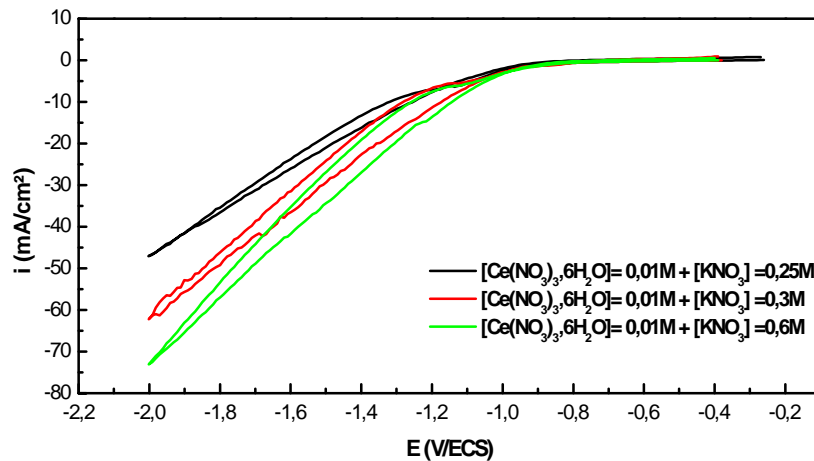
### III.2.3. Effet de l'ajout d'un sel support

Dans le but d'augmenter la conductivité du milieu et l'apport en nitrate, nous avons ajouté au milieu électrolytique  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  à 0.01 M différentes concentration en  $KNO_3$  (0,25 ; 0,3 et 0,6 M).

Du point de vue de la conductivité du milieu électrolytique, celle-ci est passée de 3,43 mS/cm (pH=5) pour le milieu exempt en nitrate de potassium à 34,1 mS/cm (pH=5.9),

35,9 mS/cm (pH=5,9) et 61,7 mS/cm (pH=6,4) pour l'ajout des concentrations 0,25 ; 0,3 et 0,6M en  $\text{KNO}_3$  respectivement. Une conductivité plus importante du bain électrolytique signifie une diminution conséquente de la résistivité et donc de la résistance de l'électrolyte, ce qui entrainera un meilleur apport et diffusion des espèces électroactives.

En terme de réactivité de l'électrode d'acier dans le milieu nitrate de cérium en présence du sel  $\text{KNO}_3$ , un tracé des courbes de polarisation a été effectué à différentes concentrations en nitrate de potassium et les voltammogrammes de la figure III.4 montrent que les densités de courant sont de plus en plus importants au fur et à mesure que la concentration en sel support augmente, ce qui dénote une réactivité plus prononcée de l'électrode de travail.

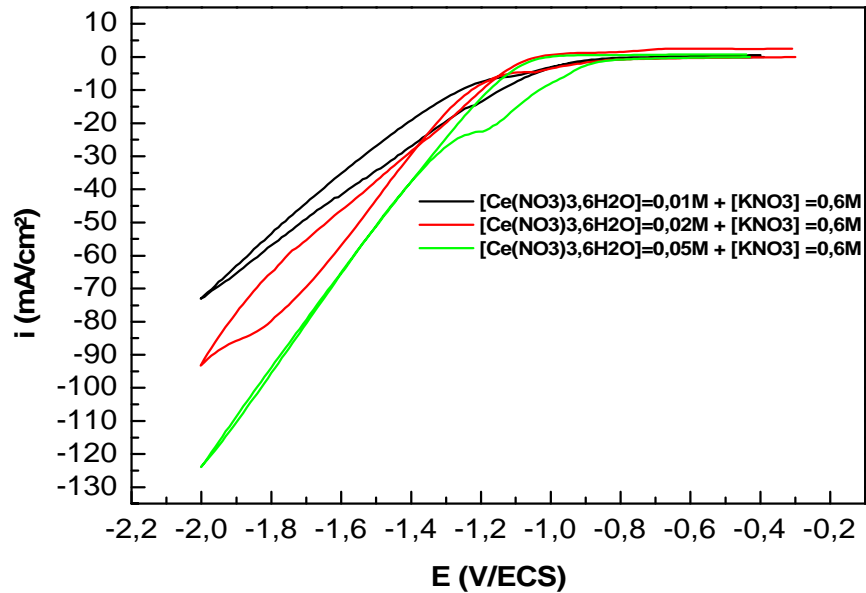


**Figure III.4:** Courbes de polarisation cathodique de l'acier effectuées par ajout de différentes concentrations en  $\text{KNO}_3$  en milieu  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0,01 M (20mV/s).

Dans le but de déterminer le comportement électrochimique de l'acier dans le milieu  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en absence et en présence de  $\text{KNO}_3$  et pour dégager les conditions optimales permettant l'élaboration d'un revêtement homogène et adhérent d'oxyde de cérium, nous avons tenté d'augmenter la concentration du sel de cérium afin d'augmenter l'apport en Ce en fixant la vitesse de balayage et la concentration en nitrate de potassium à 20 mV/s et 0.6 M respectivement.

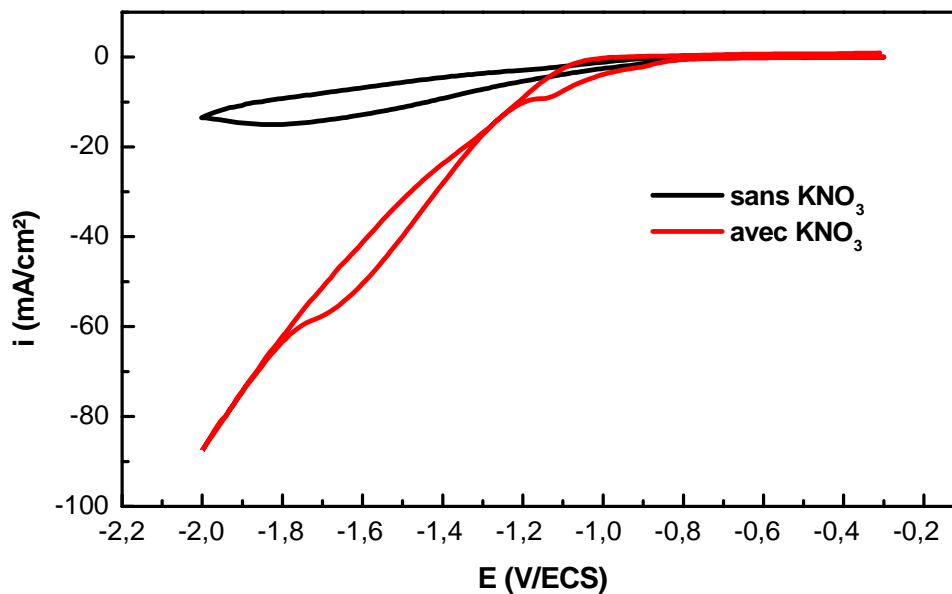


Le tracé des courbes de polarisation enregistrées sur l'acier plongé dans les milieux mixtes (0.6M en  $\text{KNO}_3$  et différentes concentration en  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3,6\text{H}_2\text{O}$ ) est représenté sur la figure III.5.



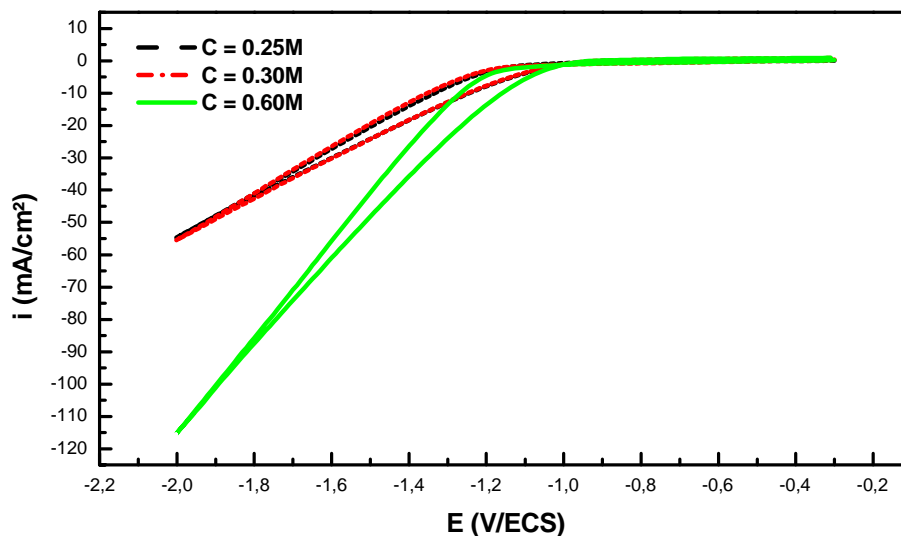
**Figure III.5:** Courbes de polarisation cathodique de l'acier effectuées à différentes concentration en  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3,6\text{H}_2\text{O}$  en présence de 0.6M en  $\text{KNO}_3$  (20mV/s).

Une réactivité plus importante est observée pour les concentrations élevées en  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3,6\text{H}_2\text{O}$ . Ainsi, les densités de courant passent de -70  $\text{mA}/\text{cm}^2$  pour 0,01 M à -90 et 120  $\text{mA}/\text{cm}^2$  pour 0,02 et 0,05 M en nitrate de cérium respectivement, ce qui donne naissance à des dépôts plus importants comme cela a pu être observé en analysant l'état de la surface des électrodes. Une simple superposition de courbes de polarisation de l'acier plongé dans 0,05 M en  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3,6\text{H}_2\text{O}$  en absence et en présence de 0,6 M en  $\text{KNO}_3$  (figure III.6) permet de constater l'effet significatif qu'apporte l'augmentation de la concentration des deux sels.



**Figure III.6:** Courbes de polarisation cathodique de l'acier effectuées dans  $Ce(NO_3)_3,6H_2O$  à 0.05 M sans et avec l'ajout du sel  $KNO_3$  à 0.6 M.

Il est également à noter qu'en présence de  $KNO_3$ , on observe pour une concentration de 0.05 M en  $Ce(NO_3)_3,6H_2O$  l'apparition d'un pic visible à un potentiel de -1,2 V/ECS. Nous nous sommes assuré que cela n'était pas dû à l'effet des nitrates provenant du sel de potassium jouant le rôle de l'électrolyte support. Les courbes obtenues en présence de différentes concentrations en  $KNO_3$  seul ne montrent aucune présence du pic (Figure III.7). Ce pic pourrait être attribué à une interaction entre le substrat et les ions  $Ce^{4+}$  libres dans la solution.



**Figure III.7:** Courbes de polarisation cathodique de l'acier effectuées dans différentes concentrations en  $KNO_3$  (20mV/s).

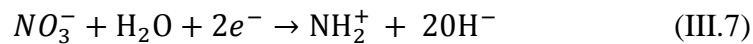
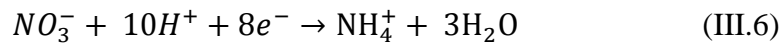
A la lumière de ces résultats, nous avons opté pour une composition du bain électrolytique de 0,02 M ou 0,05 M en  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  et 0,6 M en  $KNO_3$  pour l'élaboration des revêtements d'oxyde de cérium, dans la suite de cette étude.

### III.3. Elaboration des revêtements électrolytiques

Les dépôts électrolytiques ont été obtenus en imposant des densités de courant cathodiques. Ce paramètre permet de déterminer la vitesse d'électrodéposition et d'obtenir des informations sur les mécanismes réactionnels. Chaque étape du processus d'électrodéposition possède sa propre cinétique et peut devenir limitante suivant le système considéré. La surtension est le paramètre qui renseigne sur le ralentissement de la cinétique d'une réaction électrochimique et elle 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'autres termes : 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 et la surtension de diffusion (traduit le transport de l'ion métallique du centre de la solution à l'électrode). Ces différentes contributions ne sont pas mesurable et seule la surtension totale est accessible expérimentalement [96].

En générale, l'électrodéposition cathodique de l'hydroxyde de cérium fait intervenir deux étapes à savoir le transport de matière et le transfert de charge. D'après Dini et al. [102], les systèmes  $M^{z+}/M$  sont cinétiquement lents et exigent l'application d'une densité de courant notable et par conséquent un dépôt avec de faibles tailles de grains (fins) plutôt que des dépôts cristallisés (cas des systèmes rapides). La croissance du film se fait soit couche par couche ou croissance bidimensionnelle, soit croissance par îlots ou croissance tridimensionnelle ou bien en croissance de couche puis îlots [103].

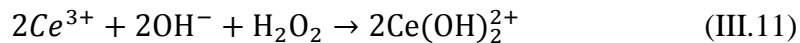
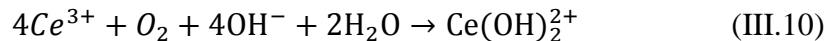
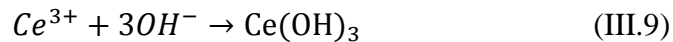
Plusieurs auteurs [104] ont montré que le mécanisme électrochimique faisant intervenir l'électrogénération d'une base induit la formation de particules colloïdales près de la surface de l'électrode. Dans notre cas, le revêtement d'oxyde de cérium sera préparé à partir d'un bain électrolytique de nitrate de cérium dont l'anion ( $NO_3^-$ ) participe aux réactions cathodiques selon les équations III.6 et III.7:



Les ions hydroxydes peuvent être produits par les trois réactions de réduction à savoir l'oxygène dissout (transfert à 4 électrons selon l'équation III.1 ou transfert à deux électrons selon les équations III .4 et III.5), l'eau (équation III.8) et les nitrates (équation III.7):

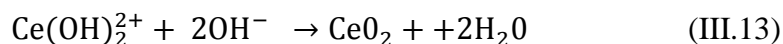
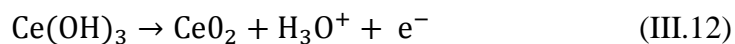


La production des ions  $OH^-$  favorisé la formation d'un précipité d'hydroxyde de cérium sous forme de  $Ce(OH)_3$  et /ou  $Ce(OH)_2^{2+}$ .



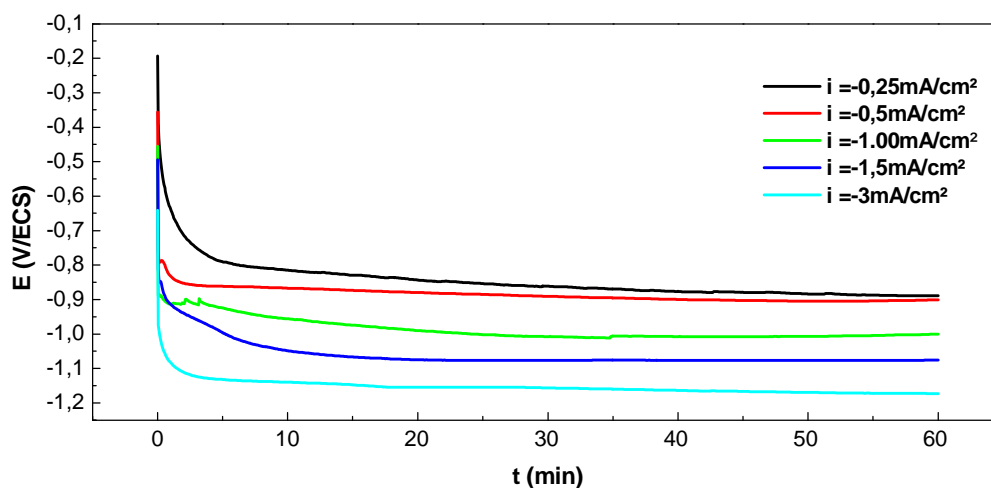
Les deux dernières réactions sont peu probables à cause du nombre d'espèces réactives mises en jeu.

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

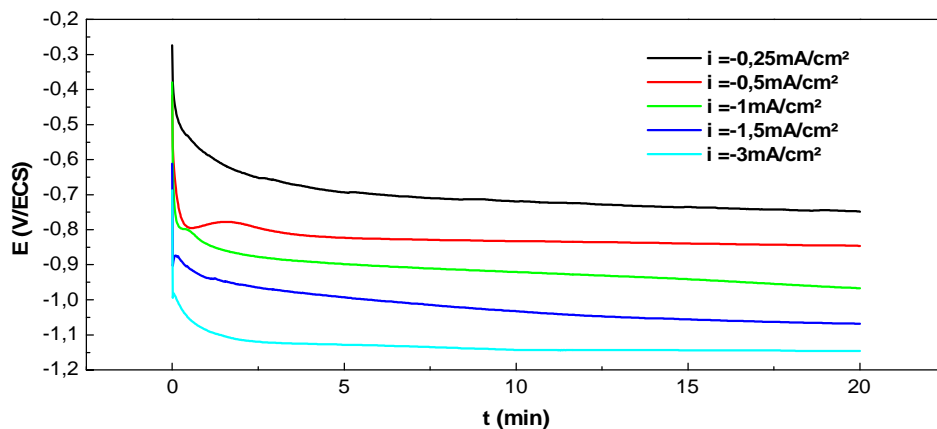


L'objectif de notre étude consiste à élaborer un revêtement d'oxyde de cérium sur l'acier pour ensuite étudier son comportement électrochimique vis-à-vis de la corrosion dans l'eau ASTM. Les dépôts ont été réalisés en mode potentiodynamique à partir d'un électrolyte aqueux mixte  $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O} \text{ } 0,05 \text{ M} + \text{KNO}_3 \text{ } 0,6 \text{ M}]$  et  $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O} \text{ } 0,02 \text{ M} + \text{KNO}_3 \text{ } 0,6 \text{ M}]$ . Les dépôts ont été élaborés à température ambiante, sans agitation magnétique pendant 60 minutes d'électrodéposition en imposant différentes densités de courant cathodiques:  $-0,25$ ,  $-0,5$ ,  $-1$ ,  $-1,5$  et  $-3 \text{ mA/cm}^2$ . Les courbes enregistrées sont représentées sur les figures III.8 et 9 respectivement.

La même allure est observée pour toutes les courbes quelles que soient la densité de courant appliquée et la concentration en sel de cérium choisie: une décroissance monotone et rapide du potentiel vers des valeurs très cathodiques dès les premiers instants d'électrodéposition, suivie d'une pseudo-stabilité qui se définit par une faible variation du potentiel. Cette diminution de potentiel peut être liée à l'augmentation de la résistance de l'interface due à la formation d'un film épais et moins conducteur à base de cérium sur la surface de l'électrode [105]. Les différences entre les potentiels atteints à la fin de l'électrodéposition pour les différentes densités de courant appliquées correspondent à l'épaisseur du dépôt. Plus le potentiel est négatif, plus épais est le dépôt en raison de la difficulté pour l'oxygène à diffuser à travers la couche d'oxyde formée.



*Figure III.8: Courbes chronopotentiométriques de l'acier enregistrées à différentes densités de courants dans  $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O} \text{ } 0,02 \text{ M} + \text{KNO}_3 \text{ } 0,6 \text{ M}]$ .*



*Figure III.9: Courbes chronopotentiométriques de l'acier enregistrées à différentes densités de courants dans  $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O} 0,05 \text{ M} + \text{KNO}_3 0,6 \text{ M}]$ .*

En effet, imposant ces densités de courant, un processus de nucléation-croissance est amorcé. Pour des faibles densités de courant, la vitesse de génération est faible, ce qui fait que la vitesse de croissance des germes est plus grande que celle de leur nucléation. Cela donne naissance à des gros cristaux qui retardent le recouvrement total de la surface. Dans le cas d'application de fortes densités de courant, la vitesse de génération est élevée, ce qui induit une vitesse de nucléation plus importante que la croissance et une formation de grains de tailles fines qui recouvrent rapidement la surface provoquant ainsi une stabilisation plus rapide du potentiel [106]. Cette stabilisation est due à la superposition de nouvelles couches de dépôt.

Juste après l'électrodéposition, les différents échantillons sont rincés à l'éthanol puis séchés au dessiccateur pendant 24h. Le choix de l'éthanol comme milieu de rinçage est dicté par le fait que cet électrolyte permet d'absorber la quantité d'eau maximale piégée et de chasser les nitrates libres dans le revêtement formé.

Les observations visuelles nous ont permis de constater que concernant les dépôts réalisés pour une concentration 0,02 M en nitrate de cérium, les revêtements formés à des densités de courant inférieures à  $-0,5 \text{ mA/cm}^2$  ne recouvrent pas totalement la surface de l'électrode. Au delà de cette valeur, les dépôts sont plus ou moins homogènes. Par contre, pour le bain ayant pour composition 0,05 M en  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O}$ , les dépôts préparés à des densités de courant inférieures à  $-0,5 \text{ mA/cm}^2$  présentent des films très fins qui recouvrent

toute la surface de l'électrode. Des dépôts épais et homogènes, de couleur blanchâtre, sont formés en appliquant des densités de courant supérieures à  $-0,5\text{mA/cm}^2$ . Il est également à noter que plus le revêtement est dense, plus des fissurations apparaissent après séchage des échantillons, ce qui est due au départ des molécules d'eau et à la forte force de capillarité durant le période de séchage [107].

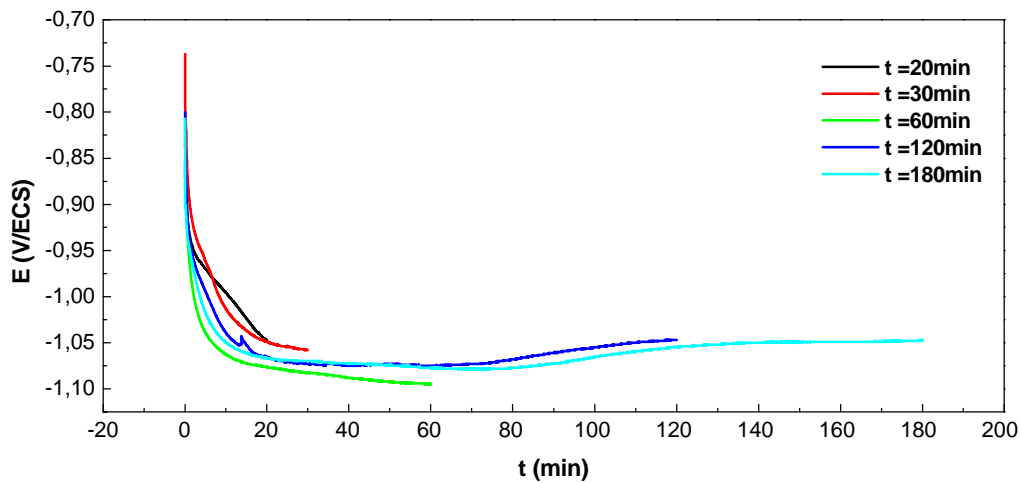
A ce stade de notre étude et à la lumière des résultats chronopotentiométriques, nous avons opté pour les conditions opératoires suivantes pour l'élaboration des revêtements d'oxyde de cérium :

- Concentration  $0,05\text{ M}$  en nitrate de cérium mélangé à  $0,6\text{ M}$  en nitrate de potassium (à  $0,02\text{ M}$  en  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , les dépôts ne sont pas homogènes).
- Densité de courant d'électrodéposition de  $-1\text{ mA/cm}^2$  et  $-1,5\text{ mA/cm}^2$ , qui permettent de former des dépôts homogènes sans fissuration

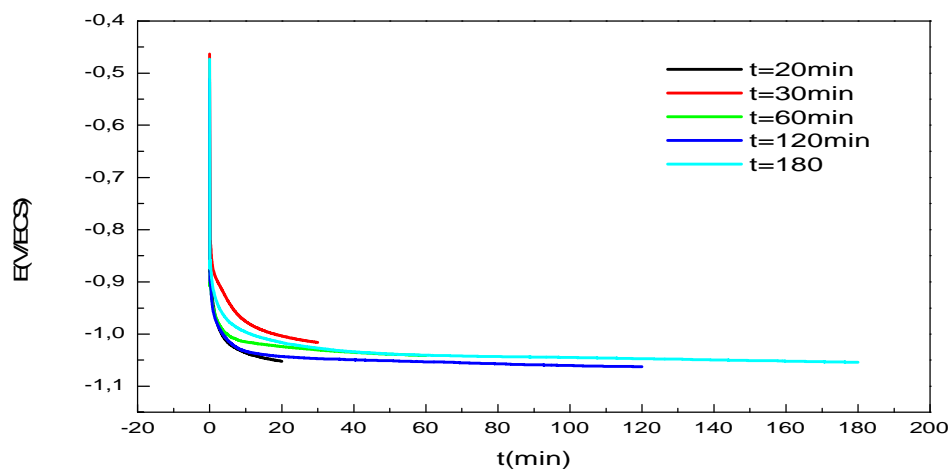
### III.3.1. Influence du temps d'électrodéposition

Afin de déterminer le temps adéquat à la formation d'un revêtement homogène qui formera une bonne barrière pour la protection de l'acier vis-à-vis de la corrosion en milieu ASTM, le suivi de potentiel de l'électrode en fonction de temps a été enregistré dans le milieu mixte [ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   $0,05\text{ M}$  +  $\text{KNO}_3$   $0,6\text{ M}$ ] en imposant les deux densités de courant retenues précédemment ( $-1$  et  $-1,5\text{ mA/cm}^2$ ) et à différents temps d'électrodéposition (20, 30, 60, 120 et 180 minutes) (figures III.10 et 11).

En comparaison des deux figures, une évolution rapide du potentiel vers des valeurs plus cathodique est enregistrée dès les premiers instants d'électrodéposition, suivie d'une stabilisation jusqu'à des temps lents et ce, quelle que soit la densité de courant appliquée. Toutefois, certaines différences sont à noter. Le potentiel a tendance à se stabiliser plus rapidement pour les dépôts formés à  $-1\text{ mA/cm}^2$  par rapport à ceux préparés à  $-1,5\text{ mA/cm}^2$ , ce qui signifie une formation plus rapide du revêtement et donc un recouvrement plus rapide de la surface.



**Figure III.10:** Courbes chronopotentiométriques enregistrées au cours de la formation d'un dépôt sur acier, à partir du bain mixte de 0,05 M en  $Ce(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  et 0,6 M en  $KNO_3$ , réalisées à différents temps d'électrodéposition pour  $i = -1,5 \text{ mA/cm}^2$ .

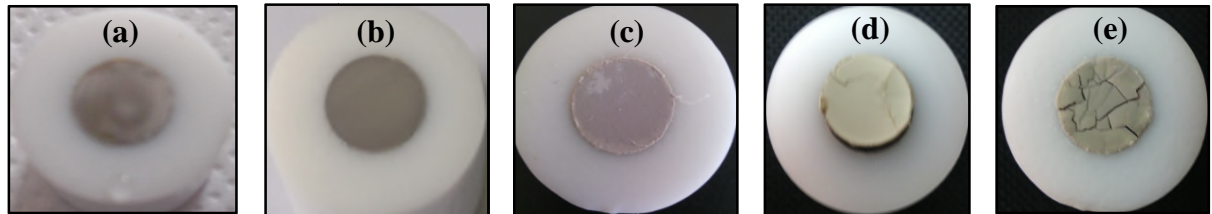


**Figure III.11:** Courbes chronopotentiométriques enregistrées au cours de la formation d'un dépôt sur acier, à partir du bain mixte de 0,05M en  $Ce(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  et 0,6M en  $KNO_3$ , réalisées à différents temps d'électrodéposition pour  $i = -1 \text{ mA/cm}^2$ .

De plus une augmentation légère du potentiel est observée dans le cas des dépôts formés après 80minutes d'électrodéposition avec une densité de courant imposé de  $-1,5 \text{ mA/cm}^2$ , signe d'une évolution du système. Par contre avec  $-1 \text{ mA/cm}^2$ , le potentiel est stable sur toute la gamme de temps étudiée.



Du point de vue texture des dépôts formés, les revêtements préparés à différents temps d'électrodéposition sont similaires pour les deux densités de courant testés (-1 et -1,5 mA/cm<sup>2</sup>). La figure III.12 présente les photographies prises des électrodes d'acier revêtues à différents temps d'électrodéposition pour la valeur de -1,5 mA/cm<sup>2</sup> en densité de courant imposé.

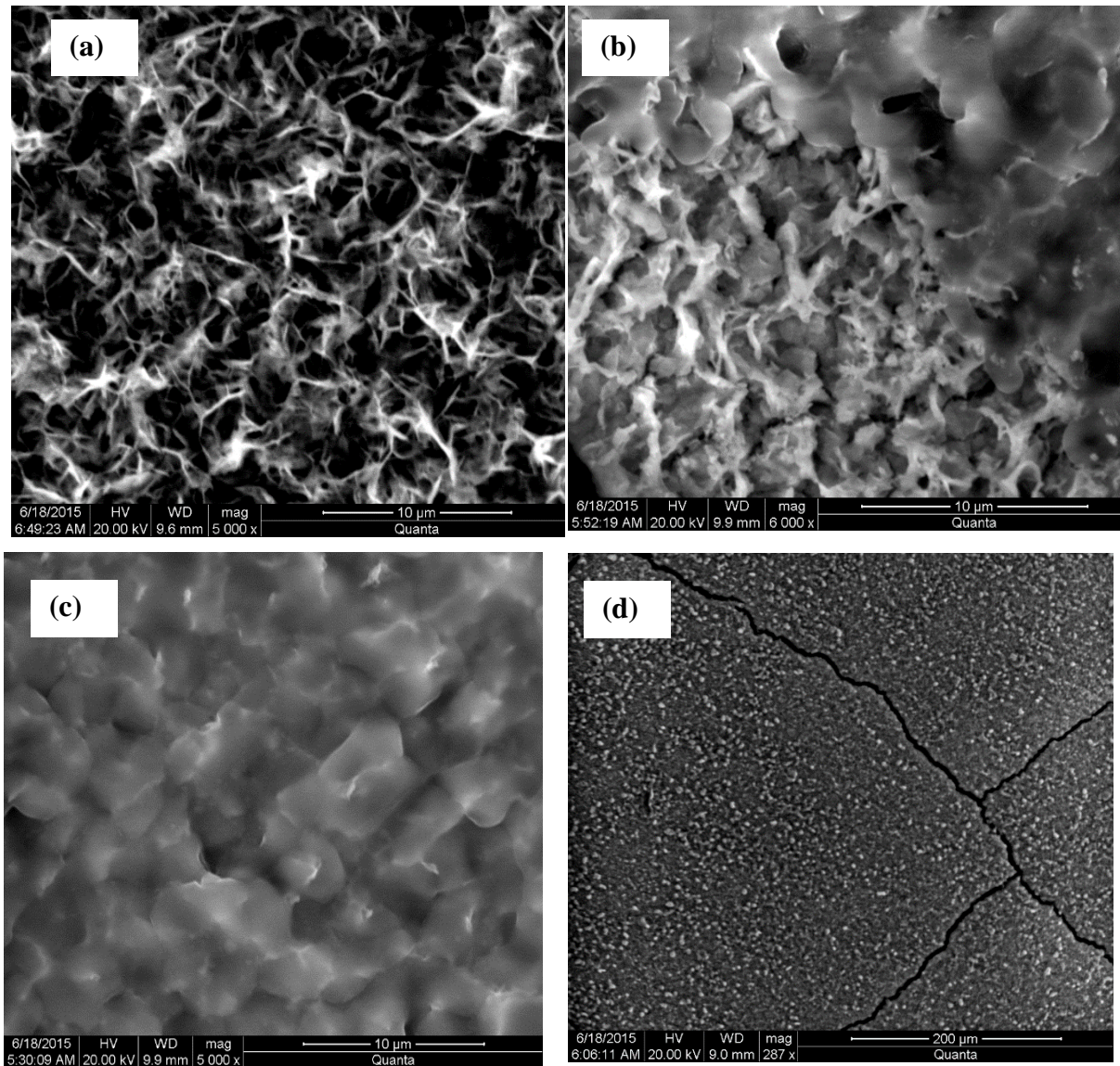


**Figure III.12:** Photographies de l'acier revêtu avec des dépôts formés à différents temps d'électrodéposition pour  $i = -1.5 \text{ mA/cm}^2$ , (a) : 20 min, (b) : 30 min, (c) : 60 min, (d) : 120 min, (e) : 180 min.

Les revêtements formés à 20 et 30 minutes sont très fins alors que celui de 1 heure semble présenter une texture homogène et uniforme couvrant toute la surface de l'électrode. Les dépôts formés pendant 120 et 180 minutes présentent des fissurations importantes rendant leur application en tant que revêtement pour la protection contre la corrosion impossible du fait qu'ils favorisent, avec ces défauts de surface, la corrosion par piqûres.

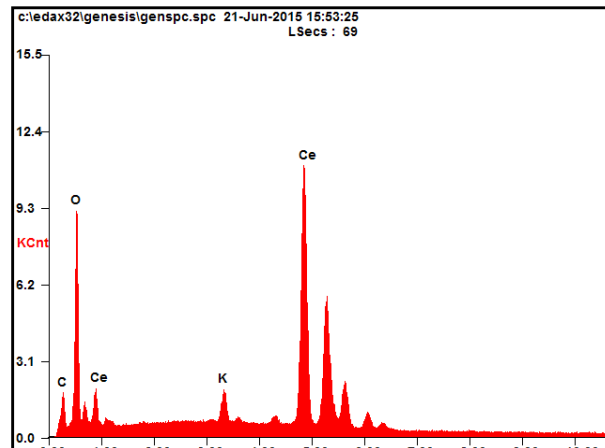
### III.3.2. Caractérisation des dépôts formés par visualisation au MEB et analyse EDX

Des analyses par MEB ont pu être réalisées sur certains de ces échantillons. La figure III.13 représente l'aspect du substrat revêtu avec des dépôts formés à différents temps d'électrodéposition et à une densité de courant imposée de l'ordre de -1.5 mA/cm<sup>2</sup>. Ces images viennent conforter les observations citées ci-dessus. Nous faisons remarquer que la morphologie des dépôts est sous forme d'aiguilles «needle-like» avec la présence de nodules sphériques adhérant à la surface. La forme needle-like a déjà été observée dans d'autres travaux et a été essentiellement attribuée à la forte présence des liaisons hydrogène [96,107-108]. L'augmentation du temps d'électrodéposition appliqué augmente l'épaisseur du dépôt. Un recouvrement uniforme est obtenu après 1 heure. Au-delà, le dépôt devient dense et fissuré. La dense agglomération des particules du revêtement est due à la présence des liaisons hydrogène et la forte force de capillarité durant la période de séchage.



**Figure III.13:** Images MEB de l'acier revêtu avec des dépôts formés à différents temps d'électrodéposition pour  $i = -1.5 \text{ mA/cm}^2$ , (a) : 20 min, (b) : 30 min, (c) : 60 min, (d) : 120 min.

L'analyse EDX effectuée à la surface a révélé la présence du cérium, de l'oxygène, du chlore et du potassium comme le montre la figure III.14.

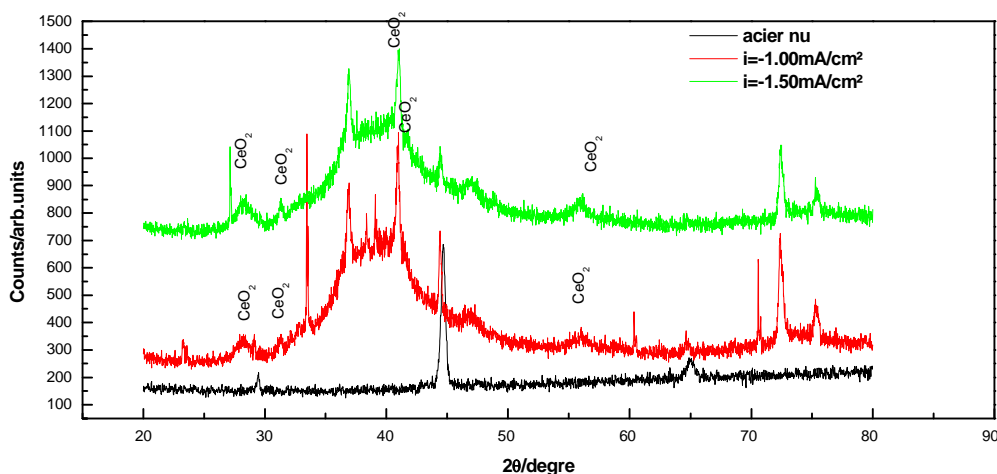


**Figure III.14:** Spectre EDX d'un échantillon revêtu avec le dépôt formé à partir du bain mixte de 0,05 M en  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  et 0,6 M en  $KNO_3$ , après 1 heure de temps d'électrodéposition à  $i = -1 \text{ mA/cm}^2$ .

### III.3.3. Caractérisation des dépôts formés par l'analyse de diffraction des rayons X

Dans le but d'identifier les dépôts blanchâtres formés après électrodéposition dans le bain mixte [ $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  0,05M +  $KNO_3$  0,6M], nous avons procédé à l'analyse des échantillons obtenus pendant 1h pour deux valeurs de densité de courant imposées : -1 mA/cm<sup>2</sup> et -1,5 mA/cm<sup>2</sup>. Les résultats obtenus ont été rapportés sur la figure III.15 où l'on présente également le spectre DRX obtenu sur l'acier nu.

L'identification des raies à l'aide des fiches ASTM a montré la présence de pics relatifs à la présence de l'oxyde de cérium localisés à des valeurs de  $2\theta = 28, 33, 47, \text{ et } 56^\circ$  respectivement. On peut ainsi confirmer que les revêtements obtenus pour les deux densités de courant testées sont formés de l'oxyde de cérium,  $CeO_2$ .



*Figure III.15: Diffractogrammes des rayons X des électrodes d'acier nue et revêtues à différentes densités de courant réalisés pour un temps d'électrodéposition de 1h.*

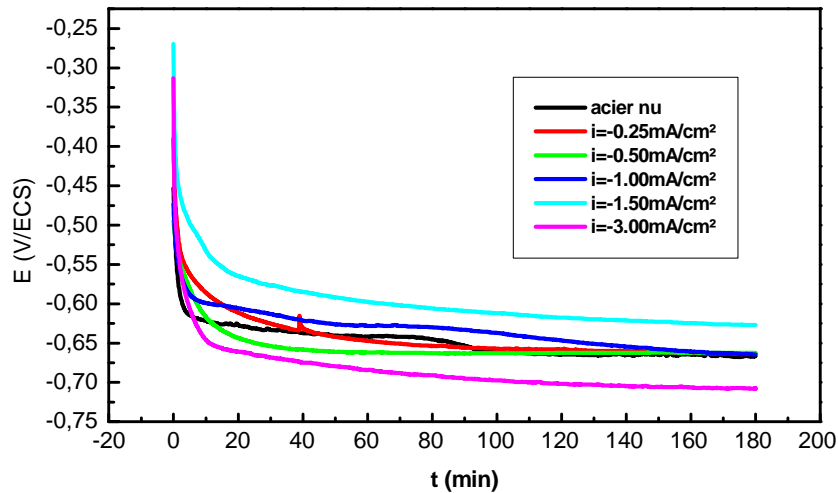
#### III.4. Comportement électrochimique des revêtements à base d'oxyde de cerium en milieu corrosif

Le comportement électrochimique et en particulier la résistance à la corrosion des revêtements élaborés en milieu  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$  0,05 M +  $\text{KNO}_3$  0,6 M ont été étudiés et comparés à de l'acier nu dans un milieu corrosif de référence (eau ASTM), par des techniques électrochimiques stationnaires et spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

##### III.4.1. Suivi du potentiel d'abandon

Une fois les dépôts formés dans les conditions décrites ci-dessus, nous avons effectué des tests de corrosion par le suivi de l'évolution du potentiel de circuit ouvert (potentiel de corrosion) en fonction du temps pour des échantillons maintenus à température ambiante. L'évolution de ce potentiel, bien que simple à mesurer, est par contre assez difficile à interpréter car l'interface n'est généralement pas le siège d'un processus électrochimique unique : il existe un couplage entre au moins deux mécanismes élémentaires anodique et cathodique et toute variation du potentiel de corrosion implique une modification de chacun d'eux aussi bien que de leur compensation.

La Figure III.16 montre l'allure des courbes obtenues selon le protocole décrit en Figure III.9, c'est-à-dire que les films ont été élaborés à différentes valeurs de densité de courant pendant un temps d'électrodéposition de 20 minutes.

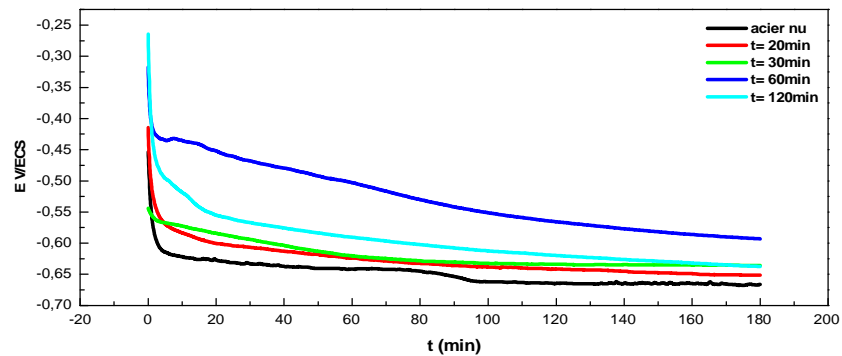


**Figure III.16:** Evolution en fonction du temps du potentiel de corrosion des électrodes d'acier en absence et en présence de revêtements à base d'oxyde de cérium formés à différentes densités de courant en milieu corrosif.

Il ressort de ces mesures une évolution permanente du potentiel de corrosion vers des valeurs plus cathodiques en fonction du temps d'immersion. Elle est plus marquée pendant les premiers instants et tend à se stabiliser au bout de 20 minutes. En se référant aux données du diagramme de Pourbaix relatif au fer, on notera que le potentiel de corrosion de l'acier nu atteint après stabilisation (au alentour de -0,65 V/ECS) indique que l'état de l'électrode se situe dans le domaine de corrosion avec dissolution des produits interfaciaux formés. Il est également montré ici que la meilleure protection est apportée par le revêtement élaboré à une densité de courant égale à  $-1,5 \text{ mA/cm}^2$ . Au delà de cette densité, le dépôt formé n'apporte aucune protection. La pénétration de la solution à travers les fissures observées sur la surface de l'électrode est ainsi privilégiée et provoque probablement une corrosion localisée par piqûres.

Nous avons par la suite vérifié la tenue de ces films dans le temps en suivant l'évolution du potentiel d'abandon des électrodes revêtues de films d'oxydes de cérium, élaborés à une

densité de courant fixe  $-1,5 \text{ mA/cm}^2$  pendant une heure, en fonction du temps d'immersion dans l'eau de mer. Les résultats obtenus sont regroupés sur la figure III.17.



**Figure III.17:** Evolution en fonction du temps du potentiel de corrosion des électrodes d'acier en absence et en présence d'un revêtement à base d'oxyde de cérium formé à différents temps d'électrodéposition pour  $i = -1,5 \text{ mA/cm}^2$  en milieu corrosif.

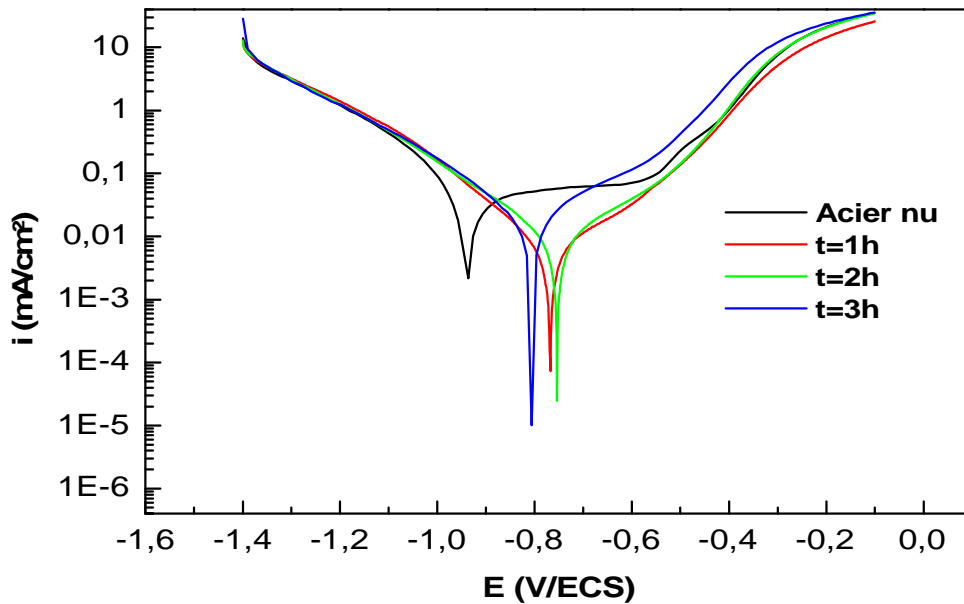
La même allure que celle obtenu précédemment pour différentes valeurs de densité de courant appliquées est enregistrée. On y constate que l'acier revêtu déplace de façon significative le potentiel de corrosion vers des valeurs positives. Il semblerait que ces films présentent une bonne tenue vis-à-vis de la protection contre la corrosion jusqu'à une heure seulement dans ce milieu agressif. Au-delà, les potentiels enregistrés sont moins nobles, ce qui pourrait être expliqué par le fait que la couche formée soit poreuse et de ce fait peut permettre un contact direct de l'électrolyte avec le substrat et provoquer un détachement du revêtement de la surface de l'électrode. D'autres techniques électrochimiques ont été utilisées afin de vérifier ce résultat.

#### III.4.2. Courbes courant-tension

Avant toute mesure, les électrodes de travail ont été systématiquement maintenues dans la solution d'eau de mer artificielle au potentiel de corrosion. La figure III.18 présente les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'électrode d'acier obtenues à une vitesse de balayage en tension de  $20 \text{ mV/s}$ , en l'absence et en présence des revêtements d'oxyde de cérium élaborés à une densité de courant de  $-1,5 \text{ mA/cm}^2$  et à différents temps d'immersion. Elles sont représentées dans une échelle semi- logarithmique (représentation



de Tafel) et tracées en partant d'un potentiel très cathodique -1,4 V/ECS et en se déplaçant vers le potentiel de corrosion plus vers des potentiels de plus en plus anodiques.



*Figure III.18: Courbes de polarisation relatives à l'acier nu et revêtu de dépôts formés pendant 1h pour  $i = -1,5 \text{ mA/cm}^2$  plongés dans le milieu corrosif à différents temps d'immersion.*

En l'absence du dépôt, la figure III.18 montre le long de la gamme des potentiels explorés une augmentation progressive du courant en fonction de la polarisation appliquée aussi bien anodique que cathodique. Cette allure peut être expliquée par une dissolution active de l'acier en polarisations anodiques et un dégagement d'hydrogène en polarisations cathodiques.

Par ailleurs, l'examen comparé de ces différentes courbes conduit aux observations suivantes :

- Le potentiel de corrosion est déplacé vers des valeurs plus anodiques lorsque l'électrode est revêtue de la couche d'oxyde.
- L'influence de ces revêtements sur les courbes courant-tension est plus significative sur la branche anodique.

Nous faisons également remarquer ici que le potentiel de corrosion obtenu par ces mesures ne correspond pas à celui enregistré précédemment à partir des figures III.16 ou 17, ce qui est intrigant. Ceci pourrait être expliqué par le fait que le tracé des courbes se fait du domaine cathodique vers le domaine anodique. Cependant, nous soupçonnons également la qualité de l'eau distillée préparée qui était différente pour cette série de mesures et qui ne présentait pas le même pH que précédemment. Malheureusement, compte tenu des contraintes d'équipements et de temps, nous n'avons pu nous assurer de la reproductibilité de ces essais.

Ainsi, pour éviter de présenter des calculs erronés concernant l'exploitation des courbes de Tafel, nous nous sommes contentés de présenter sur le tableau III.1 les valeurs du potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) et des courants de corrosion ( $i_{corr}$ ) déterminés à partir de l'extrapolation des parties linéaires des droites obtenues.

**Tableau III.1:** Valeurs de  $E_{corr}$  et  $i_{corr}$  obtenus à partir des courbes de polarisation de l'acier nu et revêtu de dépôts formés pendant 1h pour  $i = -1,5 \text{ mA/cm}^2$  plongés dans le milieu corrosif à différents temps d'immersion.

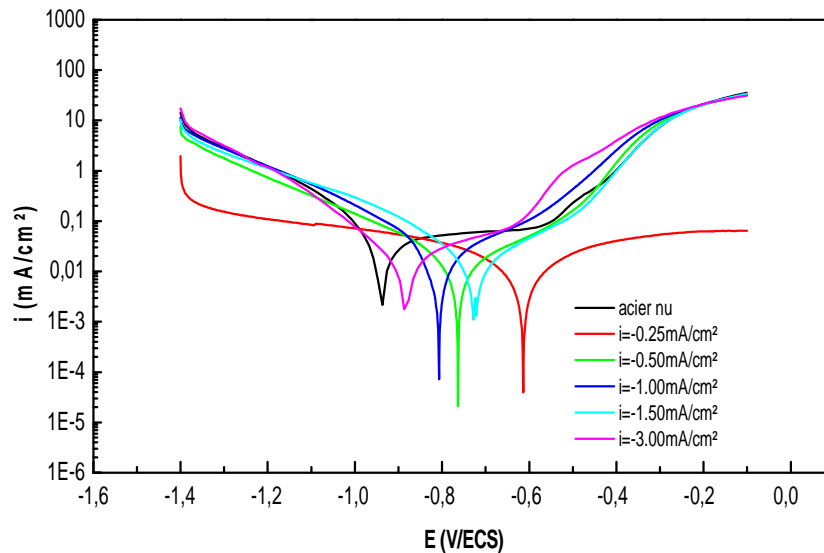
Temps d'immersion (h)	$E_{corr}$ (V/ECS)	$i_{corr}$ ( $\mu\text{A/cm}^2$ )
Acier nu	-0.939	40,95
1	-0.762	5,81
2	-0.759	8,08
3	-0.806	21,48

On enregistre des valeurs de densités de courant plus faibles en présence des revêtements que sur l'acier nu, montrant ainsi que la couche d'oxyde de cérium joue un rôle protecteur et retarde le processus de corrosion. Néanmoins, cette protection est assez limitée dans le temps puisque les valeurs de densités de courant augmentent lorsque le temps de séjour dans le milieu corrosif est plus long. Il semblerait qu'au début de l'immersion, le revêtement protège le substrat en l'isolant de l'électrolyte puis la pénétration de ce dernier à travers les fissures et les craquelures induit une réactivité électrochimique de la surface indiquée par l'augmentation du potentiel d'abandon ainsi que du courant de corrosion.

Les courbes de Tafel ont également été tracées dans le cas des films formés au bout d'une heure à différentes valeurs de densité de courant imposées. Nous avons représenté sur la Figure III.19, les courbes de polarisation obtenues après 30 minutes d'immersion



dans le milieu corrosif. Les valeurs obtenues à partir de l'exploitation des droites de Tafel, à savoir le potentiel et la densité de courant de corrosion, ont été rapportées sur le tableau III.2.



**Figure III.19:** Courbes de polarisation relatives à l'acier nu et revêtu de dépôts formés à différentes densités de courant pendant 1 heure en milieu corrosif.

**Tableau III.2:** valeurs de  $E_{corr}$  et  $i_{corr}$  obtenus à partir des courbes de polarisation de l'acier nu et revêtu de dépôts formés à différentes densités de courant pendant une heure en milieu corrosif.

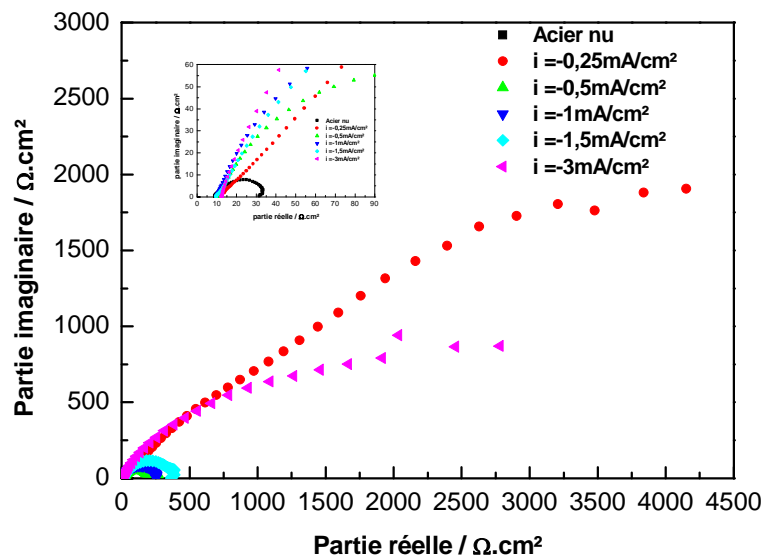
Densité de courant (mA/cm <sup>2</sup> )	$E_{corr}$ (V/ECS)	$i_{corr}$ (μA/cm <sup>2</sup> )
Acier nu	-0.939	40,95
-0.25	-0.612	10,98
-0.50	-0.767	12,01
-1	-0.806	16,96
-1.5	-0.723	13,77
-3	-0.882	18,59

On montre clairement que la couche d'oxyde de cérium apporte une certaine protection contre la corrosion de l'acier en milieu eau de mer. Cependant, l'efficacité des revêtements élaborés est altérée dans le cas des dépôts non homogènes ou épais. De ce fait, la dégradation progressive du substrat donne lieu à la précipitation des produits de corrosion

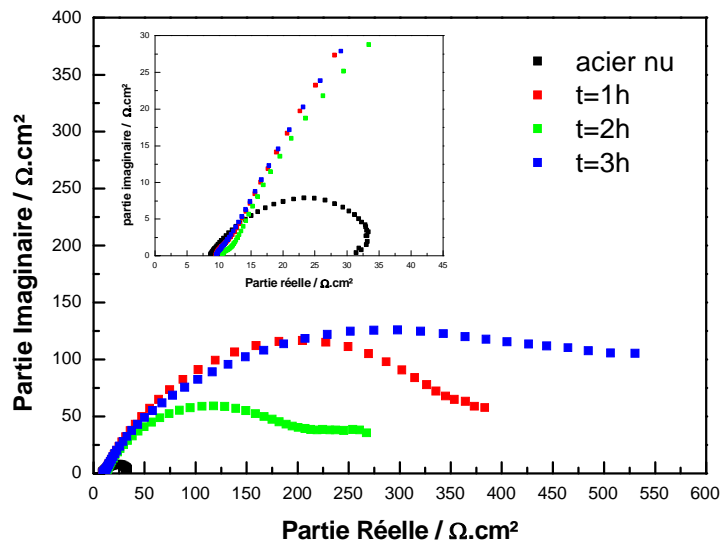
dans les fissures du revêtement ce qui va diminuer la surface active de l'échantillon et ainsi freiner l'accès de l'oxygène dissout.

### III.4.3. Diagrammes d'impédance électrochimique

En complément des mesures stationnaires qui viennent d'être décrits, des mesures d'impédance électrochimique ont été effectués pour des échantillons ayant été préparés dans les mêmes conditions que celles décrites plus haut. Les Figures III.20 et 21 regroupent les spectres obtenus sur les échantillons revêtus de films d'oxyde de cérium formés pendant une heure à différentes valeurs de densité de courant après un maintien de 30 minutes au potentiel de corrosion et à une densité de courant fixe (-1,5 mA/cm<sup>2</sup>) pour différents temps d'immersion respectivement. A titre de comparaison, nous avons rapporté sur chacune de ces figures le diagramme enregistré sur l'acier nu. Ces mesures d'impédance ont été réalisées au potentiel d'abandon avec une amplitude de signal égale à 10 mV dans un domaine de fréquence allant de 100 KHz à 10 mHz, à raison de 10 points/décade.



**Figure III.20:** Diagrammes d'impédance tracés au potentiel de corrosion de l'acier nu et revêtu en milieu corrosif. Revêtements élaborés à différentes densités de courant.



*Figure III.21: Diagrammes d'impédance tracés au potentiel de corrosion de l'acier nu et revêtu en milieu corrosif à différents temps d'immersion. Revêtements élaborés à une densité de courant fixe - 1,5 mA/cm<sup>2</sup> pendant 1h.*

De manière générale, nous constatons que ces diagrammes sont caractérisés, dans le plan de Nyquist, par deux boucles capacitives qui se distinguent de façon claire sur les échantillons d'acier revêtus de films d'oxyde de cérium. On remarque d'une part l'augmentation de la taille des deux boucles des diagrammes et d'autre part, le déplacement de l'impédance vers des fréquences de plus en plus basses. Ceci nous amène à déduire une augmentation de la résistance de polarisation suivie d'un ralentissement relatif de la vitesse de corrosion dans ces conditions.

Pour l'interprétation et l'exploitation de ces diagrammes, nous avons tenté de représenter le comportement de l'interface métal/solution par un schéma électrique équivalent relatif à la présence d'une couche d'oxyde recouvrant le substrat. Cependant, la qualité des ajustements réalisée n'étant pas satisfaisants, nous avons préféré ne pas les présenter ici.

Nous nous sommes donc contentés de déterminer, par exploitation des diagrammes d'impédance mesurés dans la gamme de fréquences allant de 100 KHz à 100 Hz, les valeurs de la capacité haute, fréquence, notée  $C_{HF}$ , en utilisant la limite haute fréquence de l'impédance d'un circuit RC en parallèle, tel que décrit dans le chapitre II (voir paragraphe

II.2.3.2). L'estimation de cette capacité nous a ensuite permis de calculer l'épaisseur des couches formées en utilisant l'équation suivante :

$$\delta = \epsilon \epsilon_0 \left( \frac{S}{C_{HF}} \right)$$

où  $\delta$  est l'épaisseur du film d'oxyde formé,  $S$  est la surface d'électrode ( $S=0.785\text{cm}^2$ ),  $\epsilon_0$  est la constante diélectrique du vide ( $8.85.10^{-14}\text{F/cm}$ ) et  $\epsilon$  celle correspondant à l'oxyde de cérium  $\text{CeO}_2$ , à savoir 23 d'après les données de la littérature [109,110].

Les résultats obtenus sont regroupés sur les tableaux III.3 et III.4.

**Tableau III.3 :** Valeurs de la capacité hautes fréquences et de l'épaisseur des films formés obtenus à partir de l'exploitation de la figure III.20.

<b>i (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>C<sub>HF</sub> (μF/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>δ (Å°)</b>
Acier nu	65,58	/
-0.25	3,31	48,27
-0.50	28,58	5,59
-1.00	74,31	2,15
-1.50	30,69	5,21
-3.00	269,37	0,59

**Tableau III.4 :** valeurs de la capacité hautes fréquences et de l'épaisseur des films formés obtenus à partir de l'exploitation de la figure III.21.

<b>Temps d'immersion (h)</b>	<b>C<sub>HF</sub> (μF/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>δ (Å°)</b>
1	30,54	5,23
2	60,31	2,65
3	40,43	3,95

L'analyse de ces résultats montre qu'en absence du revêtement, la valeur de la capacité de l'acier nu estimée à  $65,58 \mu\text{F/cm}^2$  correspond à celle de la double couche électrochimique  $C_{dl}$ , généralement comprise entre  $50$  et  $80 \mu\text{F/cm}^2$ . Ces valeurs de capacité tendent à diminuer dans le cas de la présence du film d'oxyde, ce qui témoigne du pouvoir protecteur de ces films. On remarquera cependant dans certains cas une augmentation de cette capacité qui est probablement dû à la rugosité de la surface de l'électrode soumise au phénomène de corrosion et à l'existence des fissures sur certains échantillons.

Cette dernière partie de ce travail constitue une approche préliminaire et nécessite d'être complétée pour une meilleure exploitation des données obtenus à partir des revêtements élaborés et leurs applications vis-à-vis de la protection du métal contre le phénomène de corrosion.

## Conclusion

Les aciers sont les alliages à base de fer les plus utilisés pour des structures métalliques en raison de leur faible coût, leur force mécanique élevée et leur disponibilité sur le marché. Cependant, ils sont souvent exposés au phénomène de corrosion qu'ils soient au contact d'atmosphères humides, immergés en eau douce ou saline, implantés dans les sols ou en présence de solutions plus ou moins agressives. Particulièrement, lorsqu'ils sont immergés dans des milieux marins, ils deviennent sensibles à la corrosion localisée compte tenu de la forte teneur en chlorure et en d'autres ions agressifs dans ce type de milieu, ce qui engendre une dégradation rapide du matériau.

L'adoption de mesures préventives contre la corrosion est donc nécessaire et la recherche de méthodes adaptées pour protéger ces métaux est indispensable. La méthode la plus fréquente pour protéger les constructions marines est d'appliquer une protection cathodique en utilisant des revêtements sacrificiels. Le zinc, l'aluminium, le magnésium..., et leurs alliages ont été largement utilisés dans ce cadre et présentent une bonne tenue à la corrosion. Indépendamment de la nature du revêtement sacrificiel choisi, il est aussi nécessaire de réaliser des traitements de surface pour assurer l'aspect esthétique des produits revêtus et apporter une amélioration supplémentaire de la résistance à la corrosion. Ces procédés de conversion au chrome hexavalent s'avèrent être toxiques et cancérigènes. Pour cette raison, les recherches ne cessent de s'intensifier pour développer des revêtements de substitution capables de garder les mêmes propriétés physico-chimiques que celles des produits de finition chromiques. Il semblerait qu'une couche de conversion à base d'oxydes de terres rares, tel que l'oxyde de cérium, pourrait être une alternative intéressante.

L'objectif principal de cette étude était d'élaborer un revêtement à base d'oxyde de cérium et d'évaluer son efficacité vis-à-vis de la protection de l'acier contre la corrosion en milieu marin. Différentes méthodes électrochimiques stationnaires et transitoires, à savoir, la polarisation potentiodynamique, l'évolution du potentiel libre en fonction du temps et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ont été utilisées. Une meilleure compréhension de l'aspect anti-corrosif de notre revêtement nous a amené à associer, à ces techniques électrochimiques, d'autres méthodes de caractérisation de surface telles que la

diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse élémentaire EDX.

Dans la première partie de ce travail, nous nous sommes fixés comme objectif de mieux comprendre le comportement électrochimique de l'acier dans le milieu  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3,6\text{H}_2\text{O}$ . Pour ce faire, plusieurs paramètres ont été étudiés (choix du bain d'électrolyte, concentration en nitrate de cérium, vitesse de balayage, influence de sel support). Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de la concentration en nitrate de cérium et en sel support ( $\text{KNO}_3$ ) ainsi que celle de la vitesse de balayage font accentuer les densités de courant cathodiques, ce qui est en rapport avec une réactivité plus importante de la surface de l'électrode. Au final, des paramètres expérimentaux ont été fixés pour l'élaboration de nos dépôts, à savoir une vitesse de balayage de 20 mV/s, une concentration en  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3,6\text{H}_2\text{O}$  de 0,05M et en  $\text{KNO}_3$  de 0,6 M.

Par la suite, nous sommes attelés à l'élaboration de revêtements adhérents et homogènes sur toute la surface de l'électrode. Ces dépôts ont été formés par électrodéposition cathodique et ce choix est dicté par une bonne reproductibilité des revêtements notamment en matière d'épaisseurs et de propriétés physico-chimiques. Les dépôts ont été élaborés en imposant à l'électrode d'acier différentes densités de courant (-0.25, -0.5, -1, -1.5, -3 mA/cm<sup>2</sup>) pendant 60 minutes d'électrodéposition dans le bain mixte ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3,6\text{H}_2\text{O} + \text{KNO}_3$ ). Il s'est avéré que les revêtements formés à -1 et -1.5 mA/cm<sup>2</sup> présentent une meilleure adhérence et un recouvrement total de la surface comparés à ceux obtenus à des densités de courant inférieures. Au delà de ces valeurs, les dépôts deviennent épais et présentent des fissures et craquelures. Ces dépôts ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse élémentaire (EDX) et par diffraction des rayons X. La formation de l'oxyde de cérium,  $\text{CeO}_2$ , a été ainsi confirmée.

L'application pratique de ce type de revêtement réside dans son utilisation en tant que barrière physique permettant la protection du substrat vis-à-vis de la corrosion en milieu marin. L'évolution du potentiel libre de corrosion et l'étude électrochimique des différents revêtements par les techniques de polarisation et de spectroscopie d'impédance électrochimique ont permis de caractériser d'une façon préliminaire la résistance à la corrosion des dépôts. Cette étude entreprise dans une solution eau de mer ASTM a montré

la bonne efficacité des dépôts obtenus sur l'acier durant seulement la première heure d'immersion. Il semblerait que la couche d'oxyde formée soit poreuse et de ce fait peut permettre un contact direct de l'électrolyte avec le substrat et provoquer un détachement du revêtement de la surface de l'électrode. Par ailleurs, l'état de fissuration des revêtements provoque une réduction de leur efficacité en mettant également à nu le substrat.

Le travail présenté dans ce mémoire sur l'utilisation de revêtements à base de terres rares dans le domaine de lutte contre la corrosion de l'acier en milieu marin constitue une première approche, entreprise par notre laboratoire, sur cette thématique. Des résultats encourageants ont été obtenus et de nombreuses perspectives pour une recherche plus approfondie sur cet axe sont à envisager, compte tenu de l'importance pratique du sujet en question. Il serait souhaitable de compléter l'étude entamée en exploitant davantage la technique d'impédance électrochimique qui permettrait d'aboutir à une proposition d'un modèle approprié permettant une meilleure compréhension des phénomènes se déroulant à l'interface métal/solution. Il conviendrait également d'améliorer l'efficacité de ces revêtements et de combler les porosités de ces revêtements et donc bloquer les sites cathodiques qui représentent le siège de la réaction de réduction de l'oxygène dissous. L'idée serait d'utiliser un dépôt calcaire ou calcomagnésien, isolant électrique, afin de ralentir fortement la dissolution du métal. Le dépôt calcomagnésien présente lui aussi des porosités, mais faible au regard de celles de l'oxyde de cérium. Ainsi, la dissolution de l'acier devrait en être grandement retardée ainsi que la formation de produit de corrosion conduisant au décollement du revêtement.



### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] T. Erdey-Gruz, M. Volmer, Z. Physik.Chem. 157A (1931) 165.
- [2] F.C. Frank, Disc. Faraday Soc. 5 (1949) 48.
- [3] P. A. Schweitzer; «Fundamentals of corrosion mechanisms, causes, and preventative methods » by Taylor and Francis Group, LLC. (2010).
- [4] H. Herbert, R. Uhlig, R. W. Revie;«Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering » 4th Ed. Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken New Jersey (2008).
- [5] H. Elbakouri. Mémoire de DES ; « Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique», Université Mohammed 1 Oujda (Maroc) (2000)
- [6] R. Mehibil. Mémoire de Magister ; « Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium », Université de Skikda (2008).
- [7] A. Habchi. Master académique ; « Etude de l'effet de la température sur la corrosion de l'acier xc52 en présence du sulfarlem et leur sel correspondent dans un milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20%» Université Kasdi Merbah Ouargla (2013).
- [8] D. Nadir, R. Rabah ; « Introduction à la corrosion et aux inhibiteurs de corrosion » ; Livre Edition: 1.03.4278 (2004) Pages (6-7).
- [9] S. Bensaada. Cours de corrosion ; Livre en ligne.
- [10] W. Whitman, R. Russell, V. Altieri; Ind. Eng. Chem. 16 (1924) 665.
- [11] S.Kherraf, Mémoire de magister ; « Comportement électrochimique de l'acier A105 dans différents milieux. Influence de quelques inhibiteurs », Université de Skikda (2008).
- [12] A. Col, M. Colombié, Matériaux Métalliques,« Phénomènes de Corrosion, 4<sup>ième</sup> partie. Les différentes formes de corrosion aqueuse ». Dunod, 2010.
- [13] C. Defontaine, « Mécanismes de corrosion, systèmes de protection et vieillissement accéléré », Journée thématique (2011).
- [14] S. Khireche, Mémoire de Magister ; «Elaboration et étude de la corrosion des alliages Al-Zn et Al-Sn dans une solution à 3% en poids NaCl». Université de Tizi Ouzou.
- [15] N. Lebozec, Thèse Doctorat « Réaction de réduction de l'oxygène sur les aciers inoxydables en eau de mer naturelle. Influence du biofilm sur les processus de corrosion », Université de Bretagne Occidentale (2000).

## Références bibliographiques

- [16] S. Payan, Thèse Doctorat, «Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut module », Université de Bordeaux (2001).
- [17] J. Benard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot ; « Métallurgie générale », Masson, 329 (1969) 436.
- [18] H. Herbert. R. Uhlig, R. Winston Revie; «Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering », 4th ed. Published by John Wiley& Sons, Inc., Hoboken New Jersey (2008).
- [19] N. Madora, Mémoire de magister ;« Etude de l'effet d'inhibition des composants dithiolethiones et son sel dérivé dans le milieu  $H_2SO_4$ », Université de Ouargla (2011).
- [20] N .Maddache, Mémoire de Magister ; « Etude du comportement électrochimique de l'alliage AA6061 dans un milieu aqueux en présence d'inhibiteurs de corrosion », Université M'Hamed Bougara-Boumerdes (2012).
- [21] F. Khoukhi, Mémoire de magister ; « Etude de l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux multiphasiques (Eau, huile et gaz) », Université M'Hamed Bougara-Boumerdes(2008).
- [22] A. Col, M. Colombié, «Matériaux Métalliques Phénomènes de Corrosion, 3ième partie. Aspects électrochimiques de la corrosion ».Dunod, 2010.
- [23] O. Dob, Mémoire de magister ;« Formation d'une solution aqueuse anti-corrosive pour le refroidissement des moteurs à combustion interne »,Université de Skikda (2008).
- [24] J. C. Scully, Corrosion Protection, principes fondamentaux, Masson, 125 (1995) 121-123.
- [25] L. L. Shreir, C. Chem, R. A. Jarman, G. T. Burstein, Corrosion Volume 2, Corrosion Control, Planta Tree (1995).
- [26] H. H. Uhlig, Corrosion et protection, Dunod Paris, 204(1970).
- [27] A. Zaabar, Thèse de Doctorat. «Electrodéposition, par voltampérométrie et cémentation, des métaux cuivre et zinc en présence d'extrait de la plante d'ortie (*Urticadioica* L.). Application de l'extrait à la corrosion», Université de Bejaia (2014).
- [28] B. Stanislas, Mémoire de fin d'études ; « Etude du dimensionnement optimal d'un système de protection cathodique, alimenté par énergie solaire », Université de Boumerdès (2010).
- [29] D. Landolt, « Corrosion et chimie des surfaces des métaux » Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (2003).

## Références bibliographiques

- [30] K. Wasa, M. Kitabatake, H. Adachi, «Thin film materials technology – Sputtering of Compound Materials»; William Andrew publishing (2004).
- [31] R. C. Krutenat, Metallic Coating (Survey), Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley and Sons, New York 15 (1983) 241-274.
- [32] F. A. Lowenheim, « Electroplating » McGraw Hill, New York (1978).
- [33] B. Benfedda, Thèse de Doctorat ; « Préparation de films poreux d'aluminium anodisé et élaboration de nanofils de Bi et de Mn-Bi par voie électrochimique », Université de TiziOuzou (2011).
- [34] T. Brouri, Thèse de Doctorat ; « Élaboration et étude des propriétés électriques de couches minces et de nanofils de ZnO », Université Paris-Est, France (2011).
- [35] M. Rommelfangen, Thèse de Doctorat ; « Elaboration électrochimique et caractérisation ellipsométrique de matrices d'alumine. Application à l'électroformage de nanofils de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  », Université de Metz, France (2000).
- [36] W. Lorenz, Z. Naturforsch, 9A (1954) 716.
- [37] J. Bockris, B. E. Conway, Electrochim. Acta 3 (1961) 340.
- [38] J. Bockris, G. A. Razumney, « Fundamental aspects of electrocrystallization » Plenum press, New York (1967) 27.
- [39] B. Trémillon « Electrochimie analytique et réactions en solution » Ed. Masson, Tome 2, Paris, France (1993).
- [40] T. Erdey-Gruz, M. Volmer, Z. Physik.Chem. 150A (1930) 201.
- [41] A. Bewick, Fleischmann, H.R. Thirsk, Trans. Faraday Soc. 58 (1962) 2200.
- [42] B. Scharifker, G. Hills, Electrochim. Acta 28 (1983) 879.
- [43] V. Ghetta, J. Fouletier, « Sels fondus à haute température », Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (2009).
- [44] F. Mansfeld, S. Lin, S. Kim, H. Shih, Corr. Sci. 27 (1987) 997-1000.
- [45] S. Böhm, R. Greef, H. N. McMurray, S. M. Powell, D.A. Worsley, J. Electrochem. Soc, 147 (2000) 3286-3293.
- [46] A. J. Aldykiewicz Jr, A. J. Davenport, H.S. Isaacs, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 147-154.
- [47] M. Dabala, L. Armelao, A. Buchberger, I. Calliari, Appl. Surf. Sci. 172 (2001) 312-322.
- [48] G. K. Muecke, P. Moller, Sci. Am., 258 (1988) 72-77.
- [49] B. R. W. Hinton, D.R. Arnott, N. E. Ryan, Mater., Forum 9 (1986) 162.
- [50] A. J. Davenport, H.S. Isaacs, M. W. Kendig, Corr. Sci., 32 (1991) 653-663.

## Références bibliographiques

- [51] A. J. Aldykiewicz Jr, A. J. Davenport, H. S. Isaacs, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 147-154.
- [52] M. Dabala, L. Armelao, A. Buchberger, I. Calliari, *Appl. Surf. Sci.*, 172 (2001) 312-322.
- [53] F. Mansfeld, Y. Wang, *Mater. Sci. Eng.*, A198 (1995) 51-61.
- [54] L. Wilson, B. R. W. Hinton, A Method of Forming a Corrosion Resistant Coating, Patent WO 88/6639, 1988.
- [55] A. E. Hughes, R. J. Taylor, B. R. W. Hinton, L. Wilson, *Surf. Interface Anal.*, 23(1995) 540-550.
- [56] I. Zhitomirsky, *Materials Letters*, 35(1998)188–193.
- [57] D. R. Arnott, N.E. Ryan, B. R. W. Hinton, B. A. Sexton, A. E. Hughes, *Appl. Surf. Sci.*, 236 (1985) 22-23.
- [58] M. A. Arenas, M. Bathencourt, F. J. Botana, J. de Damborenea, M. Marcos, *Corr. Sci.* 43 (2001) 157-170.
- [59] P. Campestrini, H. Terryn, A. Hovestad, J.H.W. de Wit, *Surface and Coatings Technology* 176 (2004) 365–381.
- [60] L. Arurault, P. Monsang, J. Salley, R. S. Bes, *Thin Solid Films* 466 (2004) 75–80.
- [61] J. A. Switzer, *Bull. Am. Ceram. Soc.* 66 (1987) 1521.
- [62] B. E. Breyfogle, C. J. Hung, M. G. Shumsky, J. A. Switzer, *J. Electrochem. Soc.* 143(1996) 2741-2746.
- [63] L. Gal-Or, I. Silberman, R. Chaim, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 1939-1942.
- [64] I. Zhitomirsky, L. Gal-Or, A. Kohn, H.W. Henniscke, *J. Mater. Sci.* 30 (1995) 5307-5312.
- [65] A. E. Rakhshani, J. Varghese, *Thin Solid Films*, 157 (1988) 87-96.
- [66] I. Zhitomirsky, L. Gal-Or, S. Klein, *J. Mater. Sci. Lett.* 14 (1995) 60-62.
- [67] I. Zhitomirsky, A. Kohn, L. Gal-Or, *Mater. Lett.* 25 (1995) 223-227.
- [68] L. Indira, M. Dixit, P. V. Kamath, *J. Power Sources*, 52 (1994) 93-97.
- [69] R. Chaim, G. Stark, L. Gal-Or, H. Bestgen, *J. Mater. Sci.* 29 (1994) 6241-6248.
- [70] I. Zhitomirsky, A. Petric, *Bull. Am. Ceram. Soc.* 80 (2001) 41.
- [71] I. Zhitomirsky, A. Petric, M. Niewczas, «Synthesis and Magnetic Properties of Ni-Zirconia Composites», University Hamilton, Ontario, Canada.(2003)
- [72] M. Okutomi, *Surface Engineering* 13 (1997) 66-70.
- [73] S. Sugiyama, A. Takagi, K. Tsuzuki, *J. Appl. Phys.*, 30 (1991) 2170-2173.
- [74] G. Zotti, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 385-389.

## Références bibliographiques

- [75] N. Koura, J. Appl. Phys. 34 (1995) 1643-1647.
- [76] S. B. Abolmaali, J.B. Talbot, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 443-445.
- [77] M. S. J. Gani, Industrial Ceramics 14 (1994) 163-174.
- [78] I. Zhitomirsky, J. Europ. Ceram. Soc. 18 (1998) 849-856.
- [79] K. J. Stevenson, G.J. Hurtt, J. T. Hupp, Electrochemical and Solid-State Lett. 2 (1999) 175-177.
- [80] K. Kuwabara, K. Sugiyama, M. Ohno, Solid State Ionics 44 (1991) 313-318.
- [81] S. Peulon, D. Lincot, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 864-874.
- [82] I. Zhitomirsky, NanoStructured Materials 8 (1997) 521-528.
- [83] P. Sarkar, P.S. Nicholson, J. Am. Ceram. Soc. 79 (1996) 1987-2002.
- [84] P. Stefanov, G. Atanasova, D. Stoychev, T.S. Marinova, Surf. Coat. Technol. 446 (2004) 180-181.
- [85] Y. Zhou, J. A. Switzer, J. Alloys Compd. 237 (1996) 1-5.
- [86] M. Balasubramaniam, C.A. Melendres, A. N. Mansour, Thin Solid Films 347 (1999) 178-183.
- [87] F. B. Li, R. C. Newman, G. E. Thompson, Electrochim. Acta. 42(1997)2455-2464.
- [88] J. Crous, F. Brezault, C.Rebere, M.Gadouleau, Surf. Coat. Tech.200(2006)4636-4645.
- [89] I. Zhitomirsky, A. Petric, Ceram. Int. 27 (2001) 149-155.
- [90] S. Virtanen, M. B. Ives, G. I. Sproule, P. Schmuki, M. J. Graham, Corr. Sci., Vol. 39 (1997) 1897-1913.
- [91] F. B. Li, G. E. Thompson, J. Electrochem. Soc. 146 (1999) 1809-1815.
- [92] J. F. Jue, J. Jusko, A.V. Virkar, J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 2458-2465.
- [93] M.A. Arenas, J. de Damborenea, Corr. Sci. 48 (2006) 3196-3207.
- [94] I. Zhitomirsky, Advanced in colloid and interface science 97(2002)279-317.
- [95] S. Athmani, Mémoire de magister ; « Etude des couches minces à base de terre rare destinées à la protection des matériaux contre la corrosion », Université Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras 2012-2013
- [96] Y.Hamlaoui, Thèse de doctorat, « Elaboration et caractérisation de revêtements d'oxyde de cérium sur acier et acier électrozingué », Université de Annaba (2008).
- [97] K.Guessoum, Thèse de doctorat ; « Nouveaux alliages zinc-terre rares pour des applications anticorrosion : élaboration, propriétés et traitements de surfaces » Université de Béjaia(2012).
- [98] G. J. Brug, A. I. G. Van Den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters, J. Electroanal. Chem. 176 (1984) 275-295.

## Références bibliographiques

- [99] D. Sylla, Thèse de Doctorat ; « Electrodeposition d'alliages Zn-Mn on milieu alcalin », Université de la Rochelle (2004).
- [100] E .J. Ruiz, R. Ortega-Borge, L. A. Godinez, T. Chapman, Y.Meas-vong, *ElectrochimicaActa* 52(2006)914-920.
- [101] U. Morales, Y. Meas, A. Becerril, Memorias del IX congreso national de Electroquimica, Morelos, Mexico, 1994, P92.
- [102] J.W.Dini, *Electrodeposition The materials science of coatings and substrat*, Noyes Publications P.195 (1992).
- [103] S. Andrieu, *Les surfaces solides : concepts et méthodes, Savoirs actuels*, EDP Sciences/CNRS- Edition (2005) 421-426.
- [104] Feng Bin Li, R.C. Newman, and G.E.Thomason, *ElectrochimicaActa*, 42(1997)2455-2464.
- [105] G. H. A. Therese, P.V. Kamath, *J. Appl. Electrochem.*, 28 (1998) 539.
- [106] Y. Matsumoto, J. Hombo, *J. Electroanal. Chem.* 279 (1990) 331.
- [107] H. S. Kang, Y.C. Kang, H.Y. Koo, S.H. Ju, D.Y. Kim, S.K. Hong, J.R. Sohn, K.Y. Jung, S.B. Park, *Mat. Sci. Eng.*, 127B (2006) 99-104.
- [108] Hang-Yi. Chang, Huey-ing, Chen, *Journal of crystal growth*, 283(2005)457-468.
- [109] P.S.Anjana, M.T.Sebastian, A.K.Axelssonb , N.M. Alford ; *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007) 3445–3452.
- [110] S. Kamba , D. Noujni, A. Pashkin, J. Petzelt, R.C. Pullar,A.-K. Axelsson, N. McN Alford; *Journal of the European Ceramic Society* 26 (2006) 1845–1851

## Résumé

L'objectif principal de ce travail est d'élaborer un revêtement à base d'oxyde de cérium pour la lutte contre la corrosion de l'acier en milieu marin. Pour se faire, nous avons étudié le comportement électrochimique du substrat dans le milieu  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en variant plusieurs paramètres (choix du bain d'électrolyte, concentration en sel de cérium et en nitrate de potassium et vitesse de balayage) dans le but de définir les conditions optimales conduisant à la formation d'un revêtement homogène et adhérent. Une fois ces conditions réunies, nous avons formé ces dépôts par électrodéposition cathodique pour enfin testé leurs efficacités de protection contre la corrosion de l'acier dans le milieu corrosif. Des méthodes électrochimiques stationnaires et transitoires (Voltammétrie cyclique, chronopotentiométrie à courant nul et imposé, spectroscopie d'impédance électrochimique) ainsi que des méthodes d'analyse de surface (microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse élémentaire EDX, diffraction des rayons X) ont été utilisées.

Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de la concentration en nitrate de cérium et potassium et celle de la vitesse de balayage font accentuer les densités de courant cathodiques. Des paramètres expérimentaux ont été fixés pour l'élaboration de nos dépôts, à savoir une vitesse de balayage de 20 mV/s, une concentration en  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  de 0,05M et en  $\text{KNO}_3$  de 0,6 M. En terme de texture des revêtements formés, il s'est avéré que les revêtements formés à -1 et -1.5 mA.cm<sup>-2</sup> présentent une meilleure adhérence et un recouvrement total de la surface de l'électrode. Le suivi de la résistance des dépôts de  $\text{CeO}_2$  à la corrosion de l'acier dans le milieu marin montre la bonne efficacité des dépôts obtenus sur le substrat durant seulement la première heure d'immersion.

**Mots clés :** Corrosion, protection, oxyde de cérium, revêtement cathodique.

## Abstract

The main objective of this work is to develop a cerium oxide coating for application against the corrosion of steel in marine medium. To be made, we studied the electrochemical behavior of substrate in  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  by varying several parameters (choice of electrolyte bath, cerium salt concentration, potassium nitrate concentration and scanning rate) with the aim of defining the optimal conditions leading to homogeneous coating. Once these conditions collected, we formed the deposits by cathodicelectrodeposition for finally test their efficiencies against steel corrosion in corrosive medium. An electrochemical methods (cyclic voltammetry, chronopotentiometry and electrochemical impedance spectroscopy) and surface analysis methods (scanning electronic microscopy, elementary analysis EDX and x- rays diffraction) are used.

The obtained results show that the increase of  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{KNO}_3$  concentrations and scanning rate make an increase of the cathodic current densities. Experimental parameters were fixed for the elaboration of our deposits: 0,05 M of  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0,6 M of  $\text{KNO}_3$  and 20 mV.s<sup>-1</sup> as scan rate. In term of coatings texture, it has proved that the deposits formed at -1 and -1,5 mA.cm<sup>-2</sup> present a better adhesion and a total covering of the electrode surface. The follow of the coatings resistance against steel corrosion on marine medium shows the good efficiency of the deposits for only the first hour of immersion.

**Keys words:** Corrosion, protection, cerium oxide, cathodic coating.