



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

Département des Sciences de la Matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Spécialité : chimie des matériaux

Réf. :

Présenté et soutenu par :

CHARIF Khaoula

Le : Mercredi 26 Juin 2019

Effets des paramètres d'électrodéposition sur le dépôts de cérium sur le zinc

Jury :

FETTAH Asma MCB President

BOUCETTA Farida MAA Rapporteur

DJAIL Kamel MAA Examineur

Année universitaire : 2018/2019

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

DEDICACE

C'est avec un grand plaisir que je dédie ce modeste mémoire, à tous mes proches et particulièrement :

A mon seul et unique abri d'enfance, à celle qui n'a jamais cessé de me lancer l'appel d'amour et tendresse, de me soutenir dans les moments difficiles, la plus proche de mon cœur :

A ma très chère mère

Mon père aucun mot n'aurait témoigné de l'étendue des sentiments que nous éprouvons à leur égard, nous souhaitons que DIEU leur préserve une longue vie...

A mes sœurs : Soundus- Salwa - Sawsen.

A mon grand père

A mes grandes mères

A tous mes amies : Hafsa -Mouna -Amal -Amel-Samah- Zineb.....

A tous mes collègues

Pour que je ne vous oublier pas ; à vous mes chères ; La famille CHARIF et la famille BARI

A ceux que j'aime et que je respecte.

CHARIF Khaoula

Remerciement

Nous tenons à remercier en premier lieu Dieu puissant qui nous a donné la force et le courage pour continuer et avoir aidé et éclairer le chemin pour la réalisation de cet humble travail.

Nous exprimons toute gratitude à notre encadreur

Mme .BOUCETTA Farida pour ses conseils pendant notre travail de fin d'étude Enfin nous remercions, avec toute la suprême sincérité tout ceux qui nous ont aidé de loin à terminer et réaliser ce mini projet de fin d'étude ,

Je remercie les membres de jury le Président FETTAH Asma et Examinateur DJAIL Kamel d'accepter de juger notre travail .

Nous n'oublions pas beaucoup grâce a laboratoire Chimie solaire - Université USTHBet surtout au Dr .REKHILA GharibEt la fille de l'oncle Dr. CHARIF Iman .

Nous voudrions aussi que tous enseignants du département de chimie qu'ils trouvent ici notre reconnaissance et notre gratitude ici l'expression de notre profond respect et nos remerciements les plus sincères.

Merci à tous

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

Introduction générale

PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE I : LA CORROSION

I.1. Introduction	3
I.2. Généralités sur la corrosion	3
I.3. Les différents modes de corrosion	5
I.3.1. Corrosion chimique	5
I.3.2. Corrosion bactérienne	5
I.3.3. Corrosion électrochimique	5
I.4. Les facteurs de corrosion	6
I.5. formes de corrosion	7
I.5.1. la corrosion uniforme	7
I.5.2. La corrosion localisée	7
I.5.2.1. la corrosion galvanique	8
I.5.2.2. la corrosion caverneuse	8
I.5.2.3 la corrosion par piqûres	9
I.5.2.4. la corrosion inter granulaire	9
I.5.2.5. la corrosion sélective	10
I.5.2.6. la corrosion érosion	10
I.5.2.7. la corrosion sous contrainte (stress corrosion)	10

I.6. Mécanismes de corrosion électrochimique	12	
I.7. Méthode de protection	12	
I.7.1. Protection par revêtements	12	
<i>I.7.1.1. Protection par revêtements métalliques</i>	<i>12</i>	
<i>I.7.1.2. Revêtements inorganiques non métalliques</i>	<i>13</i>	
<i>I.7.1. 3. Protection par revêtements organiques</i>	<i>14</i>	
I.7.2. Protection par modification du milieu corrosif (inhibiteurs)	14	
<i>I.7.2.1. Définition</i>	<i>14</i>	
<i>I.7.2.2 .Les classes d'inhibiteur</i>	<i>15</i>	
<i>I.7.2.3.mécanismes réactionnel de l'inhibiteur</i>	<i>17</i>	
I.8. Conclusion	18	
REFERENCES		19

CHAPITRE II : ELECTRODEPOSITION

II.1. Introduction	21	
II.2. Traitement des surfaces	21	
II.2.1. Dégraissage	21	
II.2.2. Décapage	21	
II.2.3. Polissage	22	
<i>II.2.3.1. Polissage chimique</i>	<i>22</i>	
<i>II.2.3.2. Polissage électrolytique</i>	<i>22</i>	
<i>II.2.3.3. Polissage mécanique</i>	<i>22</i>	
<i>II.2.3.4. Polissage électrochimique</i>	<i>22</i>	
II.2.4. Lavage, rinçage, égouttage, séchage		23

II.3. Procédé d'électrodéposition	23
II.3.1. Généralités	23
II.3.2. Définition	24
II.3.3. Principe de l'électrodéposition	25
II.3.4. Mécanismes de l'électrodéposition	27
II.3.4.1. <i>Transport de masse</i>	27
II.3.4.2. <i>Transfert de charge</i>	28
II.3.4.3. <i>Cristallisation</i>	29
II.3.4.4. <i>Autres réactions intervenant lors du processus à l'électrode</i>	29
II. 3.5. Influence des différents facteurs sur l'électrodéposition	30
II. 3.5.1. <i>Densité de courant</i>	30
II. 3.5.2. <i>Potentiel d'hydrogène (pH)</i>	30
II. 3.5.3. <i>Température</i>	31
II. 3.5.4. <i>La concentration</i>	31
II.3.5.5. <i>Additifs organiques</i>	31
II. 4. Conclusion	32
REFERENCES	33

PARTIE EXPERIMENTAL**CHAPITRE III : Techniques et conditions expérimentales**

III.1.Introduction	35	
III.2. Conditions expérimentales	35	
III. 2.1 Montage d'électrodéposition	35	
III.2.2. Les électrodes	36	
III.2.3. Préparation des électrodes de travail	36	
III.2.4. Solutions électrolytiques	36	
III.3.Méthodes de caractérisation des dépôts	37	
III.3.1. Méthodes électrochimique (La voltampérométrie linéaire)		37
III.3.2. Méthode de la masse perdue	40	
III.4. Techniques d'analyses de surface	41	
III.4.1. Microscopie électronique à balayage MEB		41
REFERENCES		43

CHAPITRE IV: Résultats et discussions

IV.1.Introduction	44	
IV.2. Effets de concentration	44	
IV.2.1.Test de corrosion	45	
IV.2.1.1. Méthode de la masse perdue	45	
IV.2.1.2. Méthode de la polarisation	46	
IV.2.2.Caracterisation de surface	48	
IV.2.2.1.MEB	48	
IV.2.2.2.EDX	48	
IV. 3.Effets de densité de courant	49	

IV.3.1. Résultats d'électrodéposition	49
IV.3.2. Morphologie des couches électrodéposées	51
IV.3.3. Test de corrosion	52
IV.3.3.1. Méthode de la masse perdue	52
IV.3.3.2. Méthode de la polarisation	52
IV.4. Effets de pH	54
IV.4.1. Résultats d'électrodéposition	54
IV.4.2. Test de corrosion (Méthode de la polarisation)	55
IV.5. Effets de Température	56
IV.5.1. Résultats d'électrodéposition	56
IV.5.2. Caractérisation de surface	57
IV.5.3. Test de corrosion (Méthode de la polarisation)	58
Conclusion générale	60

LISTE DES FIGURES

- Figure .I.1 : présente un schéma explicatif des demi-réactions 4
- Figure .I. 2: Corrosion uniforme (1) et localisée (2) d'un métal 7
- Figure .I.3 : Corrosion uniforme 7
- Figure .I.4 : la corrosion galvanique 8
- Figure .I.5 : la corrosion caverneuse 8
- Figure. I.6 : la corrosion par piqures 9
- Figure .I.7: la corrosion intergranulaire 9
- Figure .I.8 : la corrosion sélective 10
- Figure .I.9 : la corrosion érosion 10
- Figure .I.10: la corrosion sous contrainte 11
- Figure .I.11 : huit catégories de la corrosion suivant FONTANA 11
- Figure .I.12 : Corrosion en présence de revêtements métalliques plus nobles (a), et moins nobles (b) que le substrat 13
- Figure .I.13 : Classement des inhibiteurs de corrosion 17
- Figure .II.1 : Présentation d'un Nettoyage de surfaces lors le polissage électrolytique 21
- Figure. II.2 : Différents types des revêtements 22
- Figure. II.3 : Bains d'électrodéposition de Cu sur un métal 23
- Figure .II. 4 : Etapes élémentaires lors de la croissance électrochimique 24
- Figure . II.5: Différentes étapes du transfert de charge 27
- Figure. III.1 : *le montage expérimental* 31
- Figure .III.2: Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse 32

- Figure.III.3. Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes : ET : électrode de travail ; ER : électrode de référence et CE : contre électrode 34
- Figure .III.4: Courbes élémentaires anodique et cathodique et courbe globale de polarisation (échelle linéaire) 34
- Figure .III.5: Courbes de polarisation et droites de Tafel d'un système rédox (échelle logarithmique) 35
- Figure. III.6. Photographie du montage expérimental (laboratoire de chimie solaire, université d'USTHB) 36
- Figure .III.7. Dispositif expérimentale de Méthode de la masse perdue 37
- Figure. III.8 : Photographie du microscope électronique à balayage (laboratoire de recherche LPCMA, université de Biskra) 38
- Figures. IV.1. Courbes de polarisation dans la solution de NaCl 3,5% à température ambiante de Zn sans et avec dépôt de cérium à différentes concentrations. 41
- Figure .IV.2. Observations (MEB) de la surface de dépôt de cérium (de concentration 0,05M) déposé sur le Zn à température ambiante 43
- Figure. IV. 3.Spectres et tableau des analyses EDS de dépôt de cérium (de concentration 0,05M) déposé sur le Zn à température ambiante44
- Figure .IV.4. Observations (MEB) de la surface de dépôt de cérium, effet de densité de courant (0,1A) déposé sur le Zn à température ambiante.46
- Figures. IV .5. Courbes de polarisation, obtenus dans une solution NaCl (3,5%), pour des dépôts préparés de différentes densités de courant48
- Figures. IV .6. Courbes de polarisation, obtenus dans une solution NaCl (3,5%),

pour des dépôts préparés dans différentes pH de solution.50

Figure .IV.7. Observations (MEB) de la surface de dépôt de cérium,

déposé sur le Zn à température 60 ° C.52

Figures. IV.8. Courbes de polarisation, obtenus dans une solution NaCl (3,5%),

des dépôts de cérium sur le zinc préparés à différentes Température. 53

LISTE DES TABLEAUX

Tableau.I.1:Les principaux facteurs de corrosion	6
Tableau. II.1 : Conditions influençant les caractéristiques des revêtements	28
Tableau.VI.1. Resultats de la Méthode de la masse perdue (effet de concentration)	40
Tableau. IV.2. Grandeurs électrochimiques de Zn, dans la solution de NaCl 3,5% à température ambiante sans et avec dépôt de cérium à différentes concentrations	42
Tableau.VI.3. Résultats d'électrodéposition de cérium sur le zinc (effet de la densité)	45
Tableau.VI.4.Resultats de la Méthode de la masse perdue (effet de la densité)	47
Tableau. IV.5. Grandeurs électrochimiques de dépôt de cérium, dans la solution de NaCl 3,5% à température ambiante à différentes densité de courant	48
Tableau.VI.6. Résultats d'électrodéposition de cérium sur le zinc (effet de pH)	49
Tableau.VI.7. Grandeurs électrochimiques de dépôt de cérium, dans la solution de NaCl 3,5% à température ambiante à différentes de pH	51
Tableau.VI.8. Résultats d'électrodéposition de cérium sur le zinc (Effet de Température)	51
Tableau. IV.9. Grandeurs électrochimiques de dépôt de cérium déposé sur le Zn, dans la solution de NaCl 3,5% à différentes Température	53

Introduction générale

La corrosion résulte d'une action chimique ou électrochimique d'un environnement sur les métaux et les alliages. Les conséquences sont importantes dans divers domaines et en particulier dans l'industrie : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents et risques de pollutions...; sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques[1]. Les moyens de lutte contre la corrosion sont multiples, la manière la plus commune d'empêcher un métal de se corroder ou retarder sa corrosion est d'appliquer un revêtement imperméable sur sa surface ; généralement par voie électrochimique.

L'électrodéposition est un processus dans lequel une différence de potentiel est appliquée à une électrode en contact avec un électrolyte aboutissant à un transfert électronique entre l'électrode et une espèce ionique dans l'électrolyte et la déposition ultérieure des atomes de cette espèce sur l'électrode [2].

Le zinc et les alliages de zinc représentent une importante catégorie de matériaux due à leur haute valeur technologique et leur large application spécialement dans le domaine marin, automobile et l'industrie ménagère. D'autre part, les sels de lanthanides (sel de cérium) sont largement utilisés dans le domaine du traitement de surface pour la protection contre la corrosion de zinc pour éviter l'utilisation de solutions à base de Cr(VI)[3,4].

Notre étude est consacrée à l'élaboration de couches minces d'oxyde de cérium par électrodéposition cathodique sur une plaque de zinc. La formation des dépôts est effectuée en faisant varier les paramètres : la densité de courant, la température du bain, le pH de la solution, la concentration de la solution en sel de cérium. La caractérisation des dépôts a été réalisée par des méthodes électrochimiques et des méthodes physico-chimiques (MEB, EDX).

Notre mémoire s'articule sur quatre (04) chapitres décrivant les bases théoriques et expérimentales de notre étude.

_ Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique sur la corrosion et les moyens de protection.

_La deuxième chapitre comprend une étude bibliographique sur le processus d'électrodéposition des métaux et alliages,

_Le chapitre III est consacré à la description des méthodes électrochimiques d'élaboration et de caractérisation des revêtements et des outils expérimentaux de caractérisations utilisés au cours de ce travail.

_Les résultats expérimentaux sont présentés dans le dernier chapitre.

- [1] : YOUNSSI Amina, *Etude électrochimique du comportement de l'alliage (Cu-38Zn) en milieu acide sulfurique*, mémoire de magister, Université de Skikda, (2014).
- [2] : ACHOURI Linda, *Etude cinétique de l'électrodéposition d'un alliage Zn-Co en milieu acide*, mémoire de magister, Université de Annaba, (2017)
- [3] : HAMLAOUI Youcef, *Elaboration et caractérisation de revêtements d'oxyde de cérium sur acier et acier électrozingué*, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba, (2008).
- [4] : GUESSOUM BERHAD Khadoudj, *Nouveaux alliages zinc-terres rares pour des applications anticorrosion : élaboration, propriétés et traitements de surfaces*, Thèse de doctorat, Université de Lorraine, (2012).
-

I.1. Introduction

Le phénomène de corrosion est connue depuis longtemps, mais son étude scientifique Aucune entrée de table des matières n'a été trouvée.(1791-1867) sur l'électricité et la pile de courant en 1830. Ces chercheurs ont découvert que la corrosion des métaux était un phénomène électrochimique. Cependant, cette explication ne s'applique pas à toutes les formes de corrosion, ni à la compréhension de la corrosion humide. Par exemple, la corrosion sèche fait intervenir la réaction chimique du milieu extérieur directement sur le matériau. Elle est typique de la corrosion par les gaz et se rencontre à haute température[1].

Sur le plan thermodynamique, la cause fondamentale de toutes les réactions mises en jeu en corrosion, est la diminution de l'énergie libre du système. En effet, les métaux ou leurs alliages ne sont généralement pas thermodynamiquement stables dans leurs environnements et tendent ainsi à retourner à leur état naturel de minerais sous formes d'oxydes, de sulfures, de carbonates, etc...[2].

Dans ce chapitre on peut présenter quelques notions principaux sur la corrosion (modes ; types ; formes ; mécanisme et méthodes de protection).

I.2. Généralités sur la corrosion

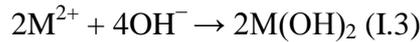
La corrosion des métaux est un phénomène physico-chimique naturel suivant lequel ceux-ci se dégradent vers un état de la matière plus stable, correspondant à leur état d'origine, leur forme oxydée. La corrosion résulte d'interactions entre les matériaux et leur environnement, entraînant des modifications de propriétés, souvent accompagnées d'une dégradation fonctionnelle : altération des propriétés mécaniques, électriques, optiques, esthétiques, etc...[3].

Les différents mécanismes, liés à la géométrie et aux propriétés physico-chimiques relatives des matériaux, sont fortement influencés par le milieu environnant.

La corrosion électrochimique comprend deux demi-réactions; une réaction d'oxydation à l'anode et une réaction de réduction à la cathode. Pour un métal M dans l'eau avec un pH proche de 7, ces demi-réactions de corrosion peuvent être représentées à l'anode et à la cathode par les réactions I.1 et I.2.



Ces demi-réactions se produisent au départ sur des anodes et cathodes microscopiques, celles-ci pouvant se développer dans le temps jusqu'à une échelle macroscopique. Les produits issus des demi-réactions (I.1) et (I.2) réagissent dans l'électrolyte pour former des produits de corrosion, qui peuvent précipiter sur la surface, e.g. réaction (I.3).



La figure I.1 présente un schéma explicatif des demi-réactions, de différents flux de matière et de charge mises en jeu lors de la corrosion. Quatre éléments sont nécessaires au mécanisme de corrosion Electrochimique : une anode, une cathode, un environnement permettant le mouvement des ions (électrolyte) et enfin, une connexion électrique entre l'anode et la cathode qui permet la circulation des électrons. Si l'un de ces composants est manquant ou désactivé, le processus de corrosion s'arrête. De toute évidence, la maîtrise de ces éléments est fondamentale pour contrôler la corrosion[4].

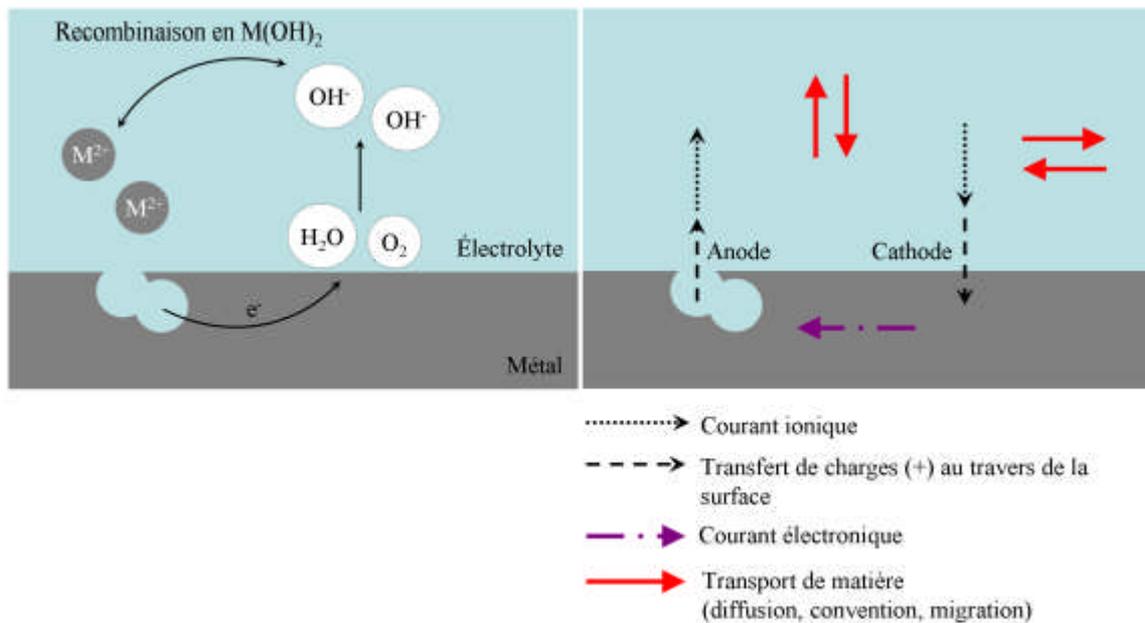


Figure I.1 : présente un schéma explicatif des demi-réactions[5].

I.3. Les différents modes de corrosion

Les modes d'agressivité des matériaux métalliques sont regroupés en :

I.3.1. Corrosion chimique

C'est une réaction hétérogène entre une phase solide (le métal), et une phase liquide ou gazeuse. $M+X \rightarrow MX$ (I.4)

Lorsque le réactif est gazeux, la corrosion est dite sèche. Si le réactif est liquide, il est en général, accompagné d'une corrosion électrochimique.

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.

Donc on peut dire que la corrosion chimique est l'attaque du métal par son environnement. Elle est généralement rencontrée dans les industries produisant ou utilisant les acides[6].

I.3.2. Corrosion 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. Elles consomment donc ces sulfates et les rejettent sous la forme réduite de sulfure, H_2S .

La pollution locale du milieu corrosif en H_2S et son effet connu sur la corrosion, suffisent à expliquer les dommages provoqués par les bactéries.

La lutte contre cette forme de corrosion est à l'heure actuelle essentiellement d'ordre biologique, elle est réalisée par injection de produits bactéricides dans les milieux corrosifs[7].

I.3.3. Corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique est essentiellement l'oxydation d'un métal sous forme d'ions ou d'oxydes. Elle se produit par des transferts électroniques entre un métal et une solution électrolytique à son contact (circulation d'un courant électrique).

Elle nécessite la présence d'un réducteur ; H_2O , H_2 Sans celui-ci, la corrosion du métal (réaction anodique) ne peut se produire.

Dans la corrosion électrochimique la réaction cathodique et la réaction anodique sont indissociables. Elles se produisent simultanément [1].

La corrosion électrochimique peut être :

- ✓ corrosion uniforme

- ✓ corrosion localisée
- ✓ corrosion par piqûres
- ✓ corrosion par cavernes
- ✓ corrosion intergranulaire
- ✓ corrosion sous contrainte
- ✓ corrosion par fatigue
- ✓ corrosion sélective
- ✓ corrosion atmosphérique.

I.4. Les facteurs de corrosion

Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux tels que les :

- ✓ facteurs définissant les modes d'attaque (milieu corrosif)
- ✓ facteurs métalliques
- ✓ facteurs définissant les conditions d'emploi
- ✓ facteurs dépendant de temps [8]

Tableau .I.1 : Les principaux facteurs de corrosion [8].

Facteurs du milieu corrosif	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant de temps
<ul style="list-style-type: none"> - Concentration du réactif - Teneur en oxygène - pH du milieu - Température - Pression 	<ul style="list-style-type: none"> - Composition de l'alliage - Procédés d'élaboration - Impuretés - Traitement thermique - Traitement mécanique 	<ul style="list-style-type: none"> - Etat de surface - Forme des pièces - Emploi d'inhibiteur - Procédés d'assemblage 	<ul style="list-style-type: none"> - Vieillessement - Tension mécanique - Modification des revêtements protecteurs

I.5.formes de corrosion :

Les principestypes de corrosion sont regroupés en deux grandes familles (la corrosion uniforme et la corrosion localisée).

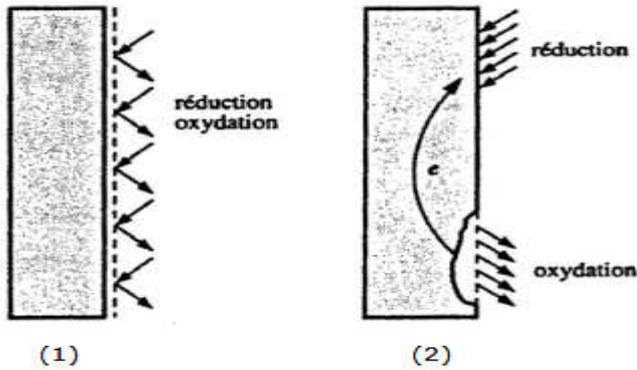


Figure.I. 2:Corrosion uniforme (1) et localisée (2) d'un métal[9]

I.5.1. la corrosion uniforme :

C'est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface. On trouve cette attaque notamment sur les métaux exposés aux milieux acides.

La corrosion peut être soit généralisée sur toute la surface du matériau qui joue le rôle à la fois d'anode et de cathode et on l'appelle corrosion uniforme, soit corrosion localisée dans le cas où la réaction de corrosion se déroule à un lieu spécifiquement anodique d'un matériau. En pratique, ce type de corrosion provient d'une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement[9].



Figure.I.3:Corrosion uniforme[10]

I.5.2.La corrosion localisée

La corrosion localisée est basée sur le même principe comme la corrosion uniforme, bien que le potentiel d'entraînement peut être assurée par des mécanismes différents. Elle est

caractérisée par la distinction claire des endroits anodiques et cathodiques. En outre, la cathode peut être plus grande de plusieurs ordres de grandeur que l'anode, ce qui augmente considérablement la vitesse de corrosion de l'anode. Donc, ce type de corrosion se manifeste par une attaque localisée pouvant entraîner des dommages très importants(perforation de conduite), sans que le métal présente dans son ensemble une perte de poids significative [11].

1.5.2.1. la corrosion galvanique :

Appelée aussi corrosion bimétallique, est due la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux. La dégradation du métal le moins résistant s'intensifie [8].

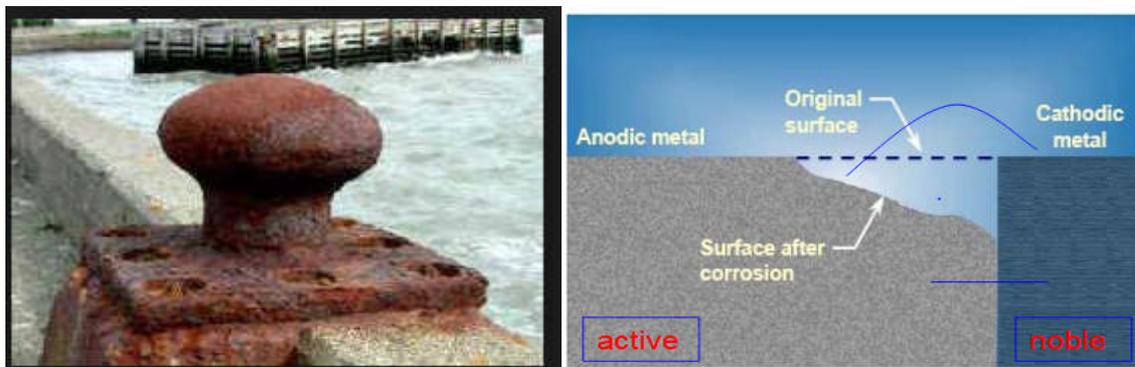


Figure.I.4 :la corrosion galvanique[10]

1.5.2.2. la corrosion caverneuse :

La corrosion caverneuse qui est observée lorsqu'il y a infiltration d'une solution entre deux parties d'un assemblage[12].



Figure.I.5:la corrosion caverneuse[10]

1.5.2.3 la corrosion par piqûres :

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 corrodé est très faible, elle introduit des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre à l'intérieur du matériau à partir d'une ouverture de faible surface. On distingue deux étapes dans le processus de corrosion par piqûre, l'amorçage qui se produit lors de la rupture locale de la passivité et la croissance ou propagation[13].



Figure. I.6 : la corrosion par piqûres[10]

1.5.2.4. la corrosion inter granulaire :

Est une attaque sélective aux joints de grains. Souvent, il s'agit de phases qui ont précipité lors d'un traitement thermique[14].



Figure .I.7: la corrosion intergranulaire[10]

1.5.2.5. la corrosion sélective :

Est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse[8].



Figure .1.8 : la corrosion sélective[10]

1.5.2.6. la corrosion érosion:

On rencontre le phénomène de l'érosion principalement dans les conduites de gaz. Ce phénomène est dû au déplacement des particules solides, sable et produits de corrosion à la vitesse du gaz, qui « rabotent » la surface interne de la conduite provoquant une réduction de l'épaisseur. Le phénomène de l'érosion est particulièrement intense au niveau des coudes à faible rayon de courbure[11].



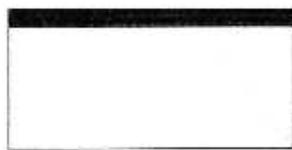
Figure .1.9 :la corrosion érosion[10]

1.5.2.7. la corrosion sous contrainte(stress corrosion):

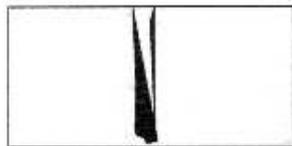
Cette forme est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique [12].



Figure .I.10: la corrosion sous contrainte[10]



Corrosion uniforme



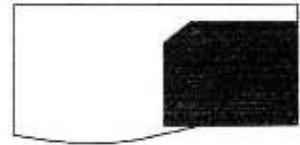
Corrosion caverneuse



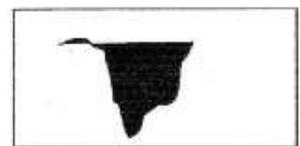
Corrosion sous contrainte



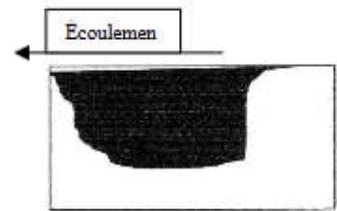
Corrosion sélective



Corrosion galvanique



Corrosion intergranulaire



Corrosion - érosion



Corrosion par piqûre

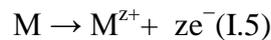
Figure.I.11: huit catégories de la corrosion suivant FONTANA[15]

I.6.Mécanismes de corrosion électrochimique :

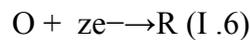
Bien que les formes de corrosion citées ci-dessus soient diverses, les mécanismes de base de la corrosion d'un matériau métallique en milieu aqueux ont la même origine qui est de nature électrochimique.

Ces mécanismes résultent d'un ensemble de réactions qui se produisent à l'interface métal - solution et qui mettent en jeu des électrons et des espèces chimiques. Ces réactions électrochimiques peuvent être décrites de la façon simplifiée suivante: [16]

- Réaction anodique de dissolution du métal (M)



- Réaction cathodique de réduction de l'agent corrosif (O)



I.7.Méthode de protection

Pour lutter contre la corrosion, il ne suffit pas de choisir un matériau qui résiste bien à un certain milieu, il faut également penser à toutes les interactions électrochimiques, mécaniques et physiques prévisibles qui pourraient influencer le comportement du système métal/milieu. Ainsi, en plus des mesures de prévention permettant d'éviter de nombreux problèmes de corrosion (choix judicieux des matériaux et de la forme des pièces qu'on veut obtenir, etc.), il existe des méthodes de protection (revêtements, inhibiteurs, etc.) qui demandent en général des connaissances plus spécifiques et amènent des frais supplémentaires[9].

I.7.1.Protection par revêtements

I.7.1.1. Protection par revêtements métalliques

Parmi les différentes méthodes utilisées pour lutter contre la corrosion, la protection par Revêtements métalliques. Selon leur comportement à la corrosion par rapport au substrat, on distingue deux types de revêtements métalliques : [17]

- Ceux plus nobles que le substrat (revêtements cathodique).
- Ceux moins nobles que le substrat (revêtements anodique).

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 se remarque à partir 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.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.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.

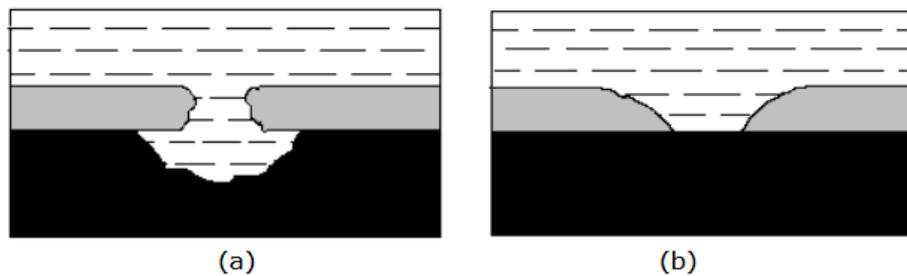


Figure .1.12 :Corrosion en présence de revêtements métalliques plus nobles (a),et moins nobles (b) que le substrat[9]

Différentes techniques servent à fabriquer des revêtements métalliques : [8 ,17]

- L'électrodéposition (galvanoplastie),
- Immersion dans un métal liquide (galvanisation),
- La déposition chimique,
- La déposition par projection au pistolet,
- La déposition par phase gazeuse (PVD, CVD).

1.7.1.2.Revêtements inorganiques non métalliques

Les revêtements inorganiques non métalliques sont de deux types : [9]

A_Les couches de conversion

Ces couches sont obtenues par une réaction du métal avec un milieu choisi ; elles contiennent donc toujours des ions provenant du substrat.

On différencie les couches de conversion selon leur procédé de fabrication, à savoir :

- L'anodisation,
- La phosphatation,

- La sulfuration,
- La chromisation.

B_ Les couches étrangères au substrat

Parmi les revêtements inorganiques non métalliques étrangers au substrat, il y a :

- Ceux plus nobles que le substrat,
- Les émaux,
- Les ciments,
- Les céramiques réfractaires.

1.7.1. 3. Protection par revêtements organiques

Les revêtements organiques forment une barrière plus ou moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu, et on les classe en trois familles : [17]

- Revêtements en bitume,
- Revêtements polymériques,
- Peintures et vernis.

1.7.2. Protection par modification du milieu corrosif (inhibiteurs)

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications, ...), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface, ...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteurs de corrosion) [18].

1.7.2.1. Définition

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux. L'originalité vient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif.

L'action particulière d'un inhibiteur de corrosion peut s'avérer complexe car elle dépend du couple milieu corrosif-métal et est fonction de la température et des concentrations utilisées.

* Un inhibiteur est efficace s'il satisfait un certain nombre de critères. Pour cela, il doit :

- ✓ réduire la vitesse de corrosion du métal sans affecter les propriétés physicochimiques du milieu ou du métal,

- ✓ être stable aux températures d'utilisation et en présence des autres constituants du milieu, en particulier avec les oxydants,
- ✓ être soluble et dispersible dans le milieu,
- ✓ être efficace à faible concentration,
- ✓ respecter les normes de non-toxicité,
- ✓ être peu onéreux[19]

1.7.2.2. Les classes d'inhibiteur

A_ Par domaine d'application

Dans la classification relative au domaine d'application, on peut distinguer les inhibiteurs de corrosion utilisés en milieu aqueux, organiques ou gazeux. Ceux utilisés en milieu aqueux sont choisis en fonction de pH du milieu : en milieu acide, ils sont utilisés afin d'éviter l'attaque chimique du zinc lors d'un décapage ou de détartrage et en milieu neutre/alcalin, ils sont souvent utilisés pour protéger les conduites des circuits de refroidissement. Les inhibiteurs utilisés en milieu organique sont incorporés dans les lubrifiants pour moteurs, dans l'essence ou dans les peintures. Les inhibiteurs en phase gazeuse sont employés pour protéger les objets métalliques pendant leur transport et stockage. Pour cela, des composés organiques ayant une pression de vapeur élevée sont souvent utilisés[20].

B_ Composition chimique

Dans la classification relative à la formulation des produits, on peut distinguer les inhibiteurs organiques et les inhibiteurs minéraux (inorganiques)[18].

❖ Les inhibiteurs organiques :

Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils comportent une partie non polaire, hydrophobe, constituée d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels :

- amine (-NH₂),
- hydroxyle (-OH),
- mercapto (-SH),
- phosphonate (-PO₃H₂),
- sulfonate (-SO₃H),

- carboxyle (-COOH)

et leurs dérivés (les groupes fonctionnels usuels, permettant de se fixer sur la surface du métal). Les inhibiteurs organiques sont généralement utilisés en milieu acide ; cependant, en raison de leur écotoxicité, ils sont de plus en plus utilisés en milieu neutre/alcalin[18].

❖ *Les inhibiteurs minéraux.*

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieu neutre/alcalin mais rarement en milieu acide. Ce sont souvent leurs produits de dissociation (anion ou cation) qui sont efficaces en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Parmi les anions inhibiteurs, on trouve les chromates, les phosphates, les molybdates, les nitrates, les nitrites, les silicates, etc... et parmi, les cations inhibiteurs on trouve essentiellement les ions Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH^- .

Les inhibiteurs minéraux sont de moins en moins utilisés en raison de leur toxicité. Leur emploi se limite à certains systèmes en circuit fermé[20].

C_ Influence sur les réactions électrochimiques partielles

D'après leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles, on différencie trois types d'inhibiteurs : anodiques, cathodiques et mixtes [21].

❖ *Un inhibiteur anodique :*

Diminue la densité de courant partiel anodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens positif. Même si les inhibiteurs anodiques sont très efficaces et souvent utilisés, ils ont généralement une propriété indésirable: si la teneur en inhibiteur est/ou devient progressivement abaissée, la surface métallique n'est plus entièrement couverte, et elle fonctionne comme anode, obtenant ainsi une combinaison dangereuse, une petite anode et une grande cathode, conduisant à la corrosion par piqûres. Dans ce cas, l'inhibiteur fait plus de mal que de bien. C'est pour ça que les inhibiteurs anodiques sont souvent désignés comme dangereux.

❖ *Un inhibiteur cathodique :*

Au contraire, diminue la densité de courant partiel cathodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Du fait de leur mode d'action, les inhibiteurs cathodiques sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques car ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée.

❖ *Un inhibiteur mixte :*

Diminue la vitesse des deux réactions partielles, mais il modifie peu le potentiel de corrosion.

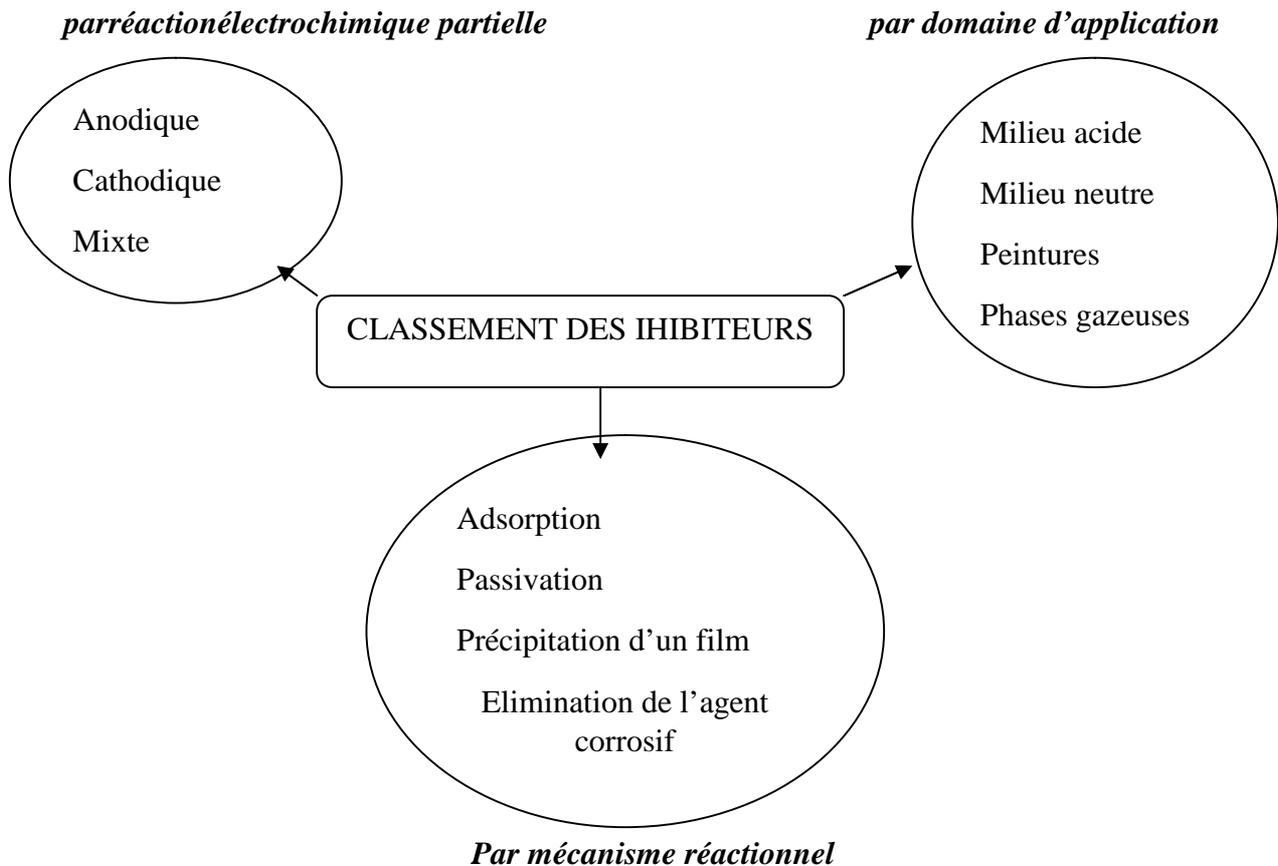


Figure .I.13 :Classement des inhibiteurs de corrosion[22]

1.7.2.3.mécanismes réactionnel de l'inhibiteur

Dans la classification liée au mécanisme réactionnel mis en jeu en fonction de leur mode d'action, on peut distinguer différents types d'inhibiteurs : ceux agissant par adsorption, par passivation ou par précipitation[22].

❖ Les inhibiteurs agissant par adsorption

Sont en général les inhibiteurs organiques. Ils empêchent l'action du milieu agressif en se fixant sur la surface du métal. Leur fixation se fait principalement par la fonction active de l'inhibiteur ; cependant, les parties polaires peuvent être également adsorbées. Ceux qui agissent par adsorption chimique s'avèrent souvent plus efficaces que ceux agissant par adsorption physique, car le partage des électrons renforce la liaison entre le métal et l'inhibiteur. Généralement, en présence d'une chimisorption, la molécule inhibitrice agit comme donneur d'électrons alors que le métal agit comme accepteur d'électrons[22].

❖ *Les inhibiteurs agissant par passivation*

Sont en général les inhibiteurs minéraux. Ils provoquent la passivation spontanée du métal en renforçant la couche d'oxyde formée naturellement sur la surface du métal. Ils se réduisent sur les pores de la couche d'oxydes/hydroxyde plus ou moins protectrice qui se forme naturellement sur la surface du métal. L'ion chromate est un des inhibiteurs passivant par excellence mais son caractère cancérigène et sa forte toxicité réduisent notablement son[22].

❖ *Les inhibiteurs agissant par précipitation*

Provoquent la formation d'un film superficiel constitué de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles formé lors de la précipitation des produits de réaction cathodique tout en bloquant la dissolution anodique. Il s'agit généralement de sels d'acide faible et de base forte comme les borates, les silicates, les phosphates, les polyphosphates et les sels de zinc[22].

I.8. Conclusion

La corrosion résulte d'une action chimique ou électrochimique d'un environnement sur les métaux et les alliages.

Dans ce chapitre nous avons étudié les modes, les facteurs, les formes, les mécanismes et les différentes méthodes de protections.

Les installations et équipements industriels susceptibles de se corroder peuvent être conçus et réalisés en tenant compte des traitements anticorrosion disponibles parmi lesquels: l'utilisation de métaux non ferreux ou électrodéposition...etc [23].

REFERENCES

- [1] :MEHIBELRatiba,*Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium*,Thèse de Magister ,Université de Skikda,(2008).
- [2]: E Triki,*Phénomènes de la corrosion* ,Thèse de doctorat,Université deMAROC,(1990).
- [3]: M.G,Fontana,*Corrosion performance of Al-Si-Cu hypereutectic alloys in automotive synthetic condensed solution*.Corrosion engineering.McGraw-Hill.3,454457. (1987)
- [4] :ERWANDiller ,*Etude de la corrosion atmosphérique du zinc et zinc _magnésium en milieu marin* ,Thèse de doctorat,Université de France ,(2012).
- [5] : <http://www.corrosion-club.com/>
- [6] :PINEAU S.,*Influence de la protection cathodique sur la colonisation de la flore sulfurogène en milieu marin*. Matériaux et techniques , (2002).
- [7]: ROUIBAHKarima, *Contribution à l'étude du comportement* ,Thèse de magistère, Université de ANNABA , (2003).
- [8] :BENSAADA S , *technologi* ,.2^{ème}Edition. Ben_aknoon ,160, (2009).
- [9] : EL BAKOURIHicham ,*Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par antibiotique organique*,Thèse de Doctorat ,Université de Oujda,(2000).
- [10]: <https://www.slideshare.net/LauraSofiaRamirez/corrosion-uniforme-y-galvanica>.
- [11] :SAHRAOUI Yacine,*optimisation des méthodes d'inspection des pipes*,Thèse de doctorat ,Université de Annaba,(2014).
- [12] :BOUMEGUET Fatima& IABBASSEN Djohra ,*Etude de l'inhibition de la corrosion de zinc dans l'acide chlorhydrique par l'extrait de plante d'oritie* ,mémoire de Master, Université de Bejia ,(2017).
- [13] :KHIRECHES., *Elaboration et étude de la corrosion des alliages Al-Zn et Al-Sndans une solution à 3% en poids NaCl*,These de magister , Université de Tizi ouzou, (2011).
-

REFERENCES

- [14]:BENAICHA Maamar et MESSAI Ahmed Yakoub,*Etude l'effet inhibitrice de (N-mésitylimidazole) contre la corrosion d'acier (XC70) dans un milieu acide (H₂SO₄ 0.5M) par la méthode de dosage volumétrique*, these de master ,Université de Ouargla,(2013).
- [15] : B ADEL, H HADDI et T ANTARA,*étude du pouvoir protecteur de l'anode de zinc dans différents milieux sur l'acier ordinaire*,These de magister ,Université de Annaba,(2002).
- [16]:BENSAADA S ,*Corrosion*, نجيب الكتاب من المكتبة و نكمل REF
- [17]:DIETER Landolt ,*corrosion et chimie de surfaces des métaux* .12^{eme} impressioncorrigeedition. Oxford,(2003).
- [18] : BOULKROUNE Mina,*Inhibition de la corssion de zinc en milieu acide* ,These de Doctorat,Universitéde Constantine,(2014).
- [19] :E. H. Norman, *NACE Glossary of Corrosion Terms*, Materials Protection, Vol. 4, No. 1, (1965).
- [20] : DIETER Landolt,*corrosion et chimie de surfaces des métaux*, Première édition, Oxford, (1993).
- [21]: DIETER Landolt ,*corrosion et chimie de surfaces des métaux* ,douzième édition, Oxford , (1997).
- [22] : S.ADD EL REHIM,*Corrosion inhibition study of pure Al and some of its alloys in 1.0 M HCl solution by impedance technique*,Corros. Sci,Vol. 46,(2004).
- [23] :YOUNSSI Amina,*Etude électrochimique du comportement de l'alliage (Cu-38Zn)en milieu acide sulfurique* ,memoire de magister,Université deSkikda,(2014).
-

II.1. Introduction

Parmi les moyens de protection anticorrosion des matériaux, la modification de l'interface métal-solution par élaboration d'un revêtement protecteur métallique (électrodéposition) ou organique, a souvent été et resté encore une solution retenue pour de nombreuses applications. Le choix d'un matériau protecteur dépend de ses propriétés physicochimiques et essentiellement de sa tenue à la corrosion. L'adhérence, l'uniformité, l'épaisseur et suivant le cas la porosité sont les caractéristiques les plus importantes d'un revêtement métallique[1].

II.2. Traitement des surfaces

II.2.1. Dégraissage

C'est une opération nécessaire pour éliminer les traces de saleté ou de graisse (molécules organiques, carbone essentiellement) de la surface de la pièce en zinc avant de la soumettre à quelque traitement thermique que ce soit (soudure par exemple) ou de finition Superficielle (satinage, polissage électrolytique, etc.).

L'opération de dégraissage peut s'effectuer par l'intermédiaire des méthodes suivantes :

- ✓ Lavage à l'aide de solvants organiques,
- ✓ Application de détergents à base d'acides dilués,
- ✓ Jets de vapeur, d'eau chaude sous pression,
- ✓ Application d'ultrasons.

Toutes ces méthodes pourront être appliquées ; Elles seront départagées par le temps de l'application et par les facilités qu'offrent chacune d'elles [2].

II.2.2. Décapage

C'est une opération destinée à éliminer les couches d'oxyde qui couvrent une surface métallique. Ces dernières ne confèrent pas au métal à déposer une bonne adhérence sur la surface à protéger, ce qui nécessite leur élimination totale par décapage chimique avant de passer aux opérations des électrodépositions. On utilise souvent l'acide chlorhydrique à température ambiante [3].

II.2.3. Polissage

II.2.3.1. Polissage chimique

On utilise principalement des mélanges d'acide nitrique, acétique et phosphorique Concentrés. La durée d'immersion varie de 15 secondes à 10 minutes, selon la pièce. On opère à température ambiante [4].

II.2.3.2. Polissage électrolytique

Le polissage électrolytique offre, par rapport au polissage purement chimique l'avantage d'une plus grande souplesse d'application par suite de possibilité d'agir sur deux paramètres supplémentaires : tension et intensité du courant d'électrolyse [4].

II.2.3.3. Polissage mécanique

Le polissage mécanique est utilisé soit comme « prétraitement », pour éliminer les imperfections géométriques de la surface (rugosité), soit en finition pour lui conférer un aspect ou un « brillant » particulier. Il se réalise en plusieurs étapes successives : tout d'abord avec un abrasif grossier (par exemple carbure de silicium) de granulométrie décroissante, puis avec un abrasif fin (alumine en suspension aqueuse, pâte diamantée...), il se pratique avec des meules, des brosses, des tampons ou sur bandes abrasives, sur feutres ou sur tissus [5].

II.2.3.4. Polissage électrochimique

Pour le polissage électrochimique, la pièce constitue l'anode et les paramètres opératoires (composition de l'électrolyte, température et agitation du bain, conditions et durée de polarisation,..) sont choisis pour conduire à une dissolution préférentielle des aspérités et donc à une surface plane, sans ondulation, il convient de signaler que les procédés de polissage, tout particulièrement le polissage mécanique. «Perturbent » la surface et peuvent induire des transformations structurales ou des modifications mécaniques locales.

Une restauration physico-chimique, par un traitement thermique, est parfois nécessaire pour diminuer par exemple le niveau de contraintes en surface [6].

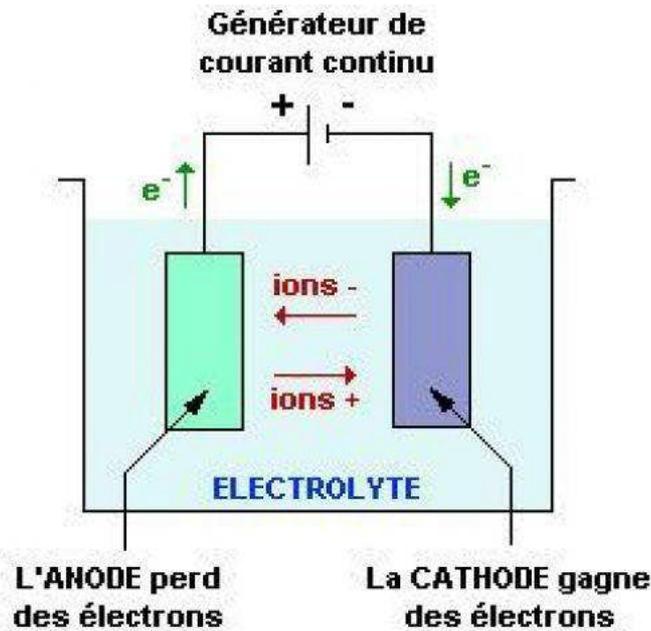


Figure .II.1 : Présentation d'un Nettoyage de surfaces lors le polissage électrolytique[7].

II.2.4. Lavage, rinçage, égouttage, séchage

Les lavages éliminent les éléments solubles ou les particules peu adhérentes de la surface. Après un traitement en phase liquide, les rinçages arrêtent la réaction et évitent le transfert de matière [8].

II.3. Procédé d'électrodeposition

II.3.1. Généralités

Les techniques qui consistent à obtenir par voie électrolytique, sur une surface conductrice, un ou plusieurs revêtements métalliques, composés d'un ou plusieurs métaux, relèvent de la galvanotechnique. Ces opérations ont pour but de conférer au métal certaines propriétés de surfaces telles que : la résistance à la corrosion, l'aspect (mat, semi-brillant, brillant, satiné...), les propriétés optiques, la soudabilité, la conductibilité, la résistance de contact, la dureté, la ductilité, la résistance à l'usure, à l'abrasion et au frottement, la rugosité, la tenue au vide et les non-toxicités,...Le dépôt électrolytique s'élabore lorsque la pièce, en contact avec un électrolyte approprié, est suffisamment polarisée négativement et dont l'anode polarisée positivement étant soluble ou insoluble.

Pour protéger un métal envers l'oxydation ou la corrosion, il existe plusieurs méthodes :

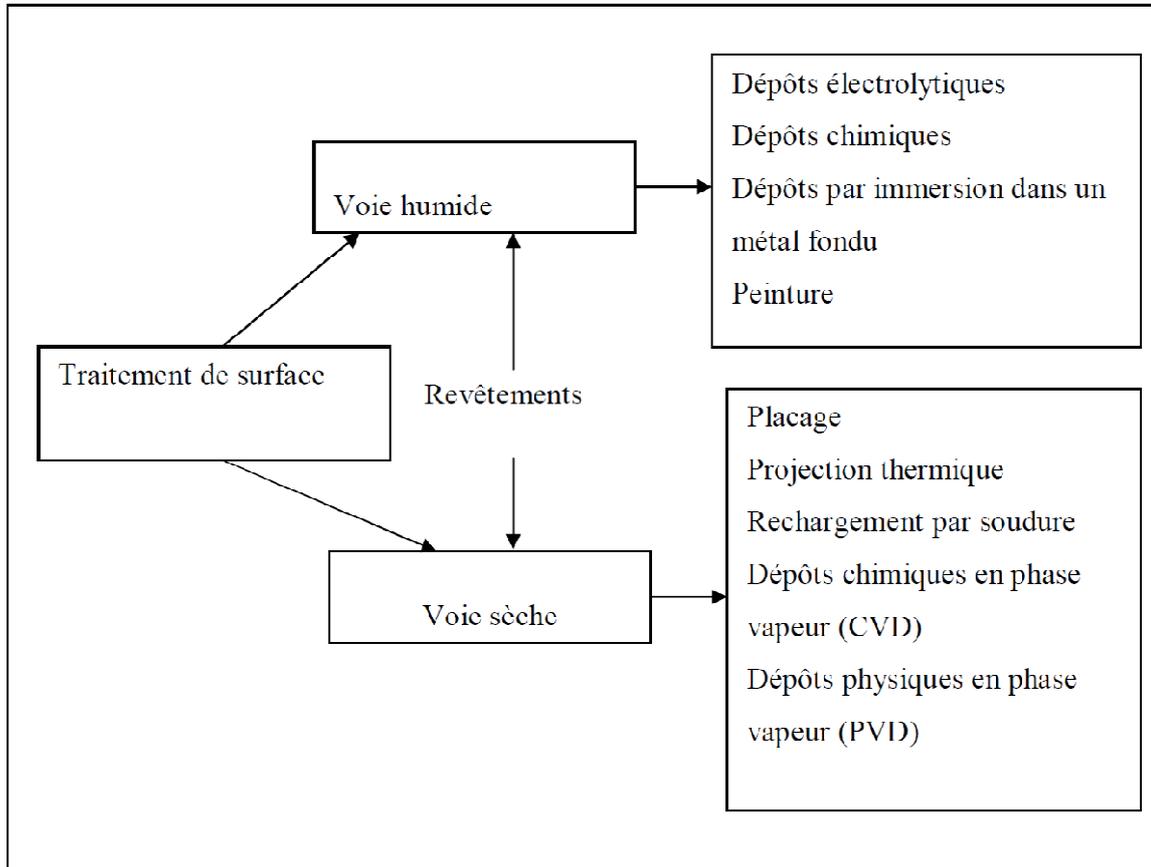


Figure.II.2 : Différents types des revêtements[9].

On utilise la technique d'électrodéposition puisqu'elle est moins coûteuse et peut être appliquée à la fabrication des substrats de géométrie complexe[10].

II.3.2.Définition

L'électrodéposition est une méthode qui consiste à imposer un courant électrique entre deux Electrodes ou trois électrodes plongées dans une solution contenant un sel métallique du métal à déposer. Suivant les conditions d'élaboration (bain d'électrolyse, pH, conductivité, température, additifs, densité de courant, régime continu, régime pulsé, ...), il est possible d'obtenir des tailles de grains nanométriques. Cette technique d'élaboration peut présenter l'inconvénient d'incorporer dans le revêtement des impuretés présentes dans la solution électrolytique. Ces impuretés sont alors susceptibles d'influencer fortement le comportement physico-chimique du dépôt [11].

Cette méthode de synthèse est souvent utilisée car elle présente plusieurs avantages : faible coût, facilité et rapidité de mise en œuvre. Les dépôts réalisés présentent un faible taux de porosité, des tailles de grains de 10 nm peuvent être obtenues en présence

d'additifs. Il est aussi possible d'obtenir des revêtements présentant une texture plus ou moins marquée[12].

II.3.3.Principe de l'électrodéposition

Le but de l'électrodéposition est d'appliquer une couche superficielle sur un métal pour conférer à cette surface les propriétés désirées : esthétique, magnétique et ou électrique. Le principe de l'électrodéposition est très simple:c'est une électrolyse. Il s'agit de réactions redox(oxydoréduction), qui sont déclenchées par une source de courant. Cette méthode électrochimique est opérée souvent à partir des bains de galvanoplastie traditionnels. Le bain d'électrolyse constitue la plupart du temps, l'élément critique de la cellule. Il contient le sel métallique approprié (des sulfates, des chlorures ou d'autres sels)[13].

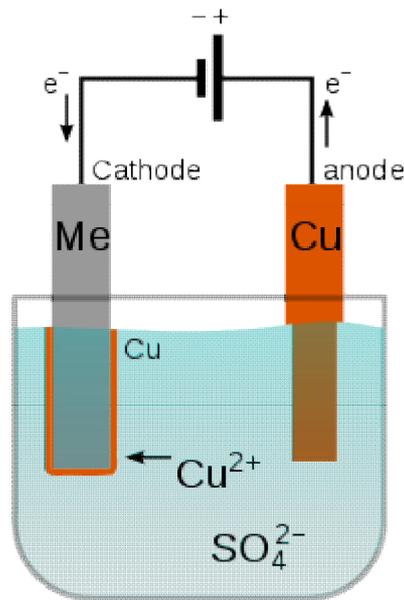
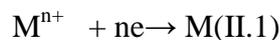


Figure .II.3. Bains d'électrodéposition de Cu sur un métal

Le substrat (électrode de travail) sur lequel doit s'effectuer le dépôt constitue la cathode d'un montage électrolytique. L'électrolyte dans lequel il baigne contenant des ions métalliques M^{n+} de charge positive. La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode, c'est-à-dire le substrat. L'ion métallique est neutralisé par les électrons fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal M suivant la réaction (II.1)[12]



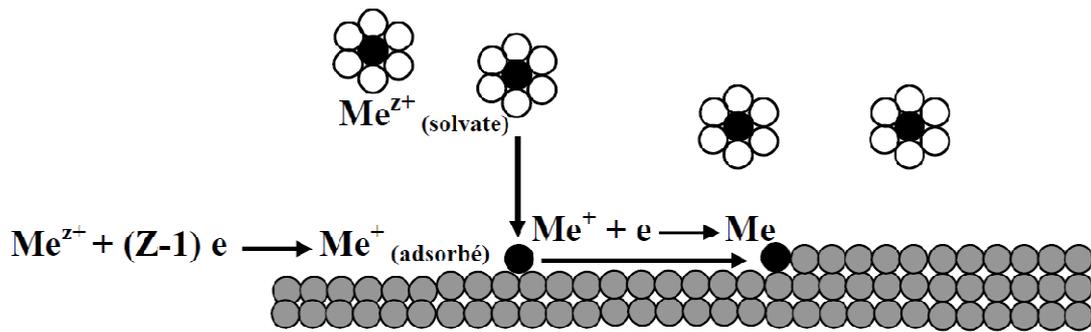


Figure. II. 4. Etapes élémentaires lors de la croissance électrochimique[8].

La réduction de l'ion M^{n+} et l'oxydation de l'atome métallique M se produisent simultanément. L'équation susmentionnée est associée un potentiel d'équilibre qui suit la loi de Nernst, à savoir : $E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right)$ (II.2) Où

E^0 : le potentiel standard du couple ox/red (V),

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

T : la température à laquelle s'effectue la réaction (K),

n : le nombre d'électrons mis en jeu,

F : la constante de Faraday ($96485,338 \text{ C / mole d'électrons}$),

a : l'activité du réactif ou du produit ($a = \gamma * \text{concentration} [\text{mol. l}^{-1}]$, où γ n'est que très rarement égal à un. On confond cependant très souvent activité et concentration).

Lorsque l'on soumet l'électrode métallique à un potentiel E_1 différent du potentiel E_{eq} , on favorise la réaction soit dans le sens 1 de la réduction, soit dans le sens 2 de l'oxydation. En particulier, lorsque le potentiel appliqué est inférieur à E_{eq} , il y a réduction de l'ion métallique en solution et dépôt du métal sur l'électrode.

La différence de potentiel entre le potentiel de l'électrode et le potentiel d'équilibre est appelée la surtension. Elle s'exprime de la manière suivante :

$$\eta = E_1 - E_{eq} \text{ (II.3)}$$

Où E_1 : le potentiel appliqué (V), i : le courant d'électrolyse, considéré négatif par convention dans le cas d'une réduction.

Expérimentalement, nous mesurons une surtension d'électrode (η_{exp}) qui diffère de η par le terme IR_S qui représente le terme de chute ohmique (La résistance de solution est propre à l'électrolyte et aux positions relatives des électrodes (travail- référence) selon l'équation :

$$\eta_{\text{exp}} = \eta + IR_S \text{ (II.4)}$$

Lorsqu'on dépose un élément d'une masse molaire M par électrolyse à partir de ses ions ou à partir des espèces dans lesquelles cet élément est au nombre d'oxydation n , la valeur de la masse m déposée pendant le temps t peut être calculée avec l'expression de Faraday :

$$m = M \cdot I \cdot \frac{t}{n \cdot F} \text{ (II.5)}$$

Où : I est l'intensité du courant de l'électrolyse utilisée pour déposer le métal ; F est le faraday.

La vitesse de déposition peut être déduite de l'expression précédente ; ainsi si on appelle ε l'épaisseur de métal déposée pendant un temps t , la vitesse aura la forme : $v = \varepsilon / t$

La masse m peut être en fonction de la masse volumique ρ du métal et de la surface S du dépôt : $m = \rho \cdot S \cdot \varepsilon$ (II.6)

$$\text{Où } m = M \cdot I \cdot \frac{t}{n \cdot F} \text{ et } m = M \cdot i \cdot S \cdot \frac{t}{n \cdot F} \text{ (II.7)}$$

De (II.6) et (II.7), on déduit $v = \varepsilon / t = M \cdot i / n \cdot F \cdot \rho$ (II.8)

Où : i est la densité du courant [14].

II.3.4.Mécanismes de l'électrodéposition

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 :

II.3.4.1.Transport de masse

Dans ce processus, les substances consommées ou produites durant la réaction à l'électrode sont transportées de l'électrolyte vers la surface de l'électrode ou de la surface vers l'électrolyte. Le transport des ions en solution peut résulter de :

- ✓ **La diffusion** qui est un déplacement d'espèces chargés ou non sous l'effet d'un gradient de concentration.
- ✓ **La migration** qui est un transport d'espèces chargées, créé par un gradient de potentiel électrique.
- ✓ **La convection** est un déplacement forcé ou naturel de fluide [15].

II.3.4.2. Transfert de charge

Le transfert de charge est un mécanisme relativement complexe. Les ions se situant dans la double couche (zone très proche de l'électrode) subissent des interactions de type Van DerWaals (longue portée) conduisant à une physisorption ou bien des interactions de plus courte portée menant à une chimie sorption. Ces ions, solvates, situés proches de l'interface électrode/électrolyte sont alors adsorbés. On parle d'adions. Une polémique demeure cependant quant aux différentes étapes que vont subir ces adions jusqu'à leur incorporation au réseau cristallin. La théorie majoritairement retenue est celle de Bockris[8,11].

Il explique que les adions migrent par diffusion superficielle vers une imperfection du réseau cristallin afin d'y être incorporés. C'est seulement après avoir atteint ces sites cristallins que les adions se désolvatent et se déchargent. Ils sont ensuite incorporés au réseau cristallin. Les partisans de la méthode de Bockris estiment ainsi la mobilité de l'adion supérieure à celle de l'adatom. Une autre théorie considère que la désolvatation et la décharge des adions ont lieu avant la diffusion superficielle. La figure II.5 résume les différentes étapes du transfert de charge suivant le modèle de Bockris[16 ,11].

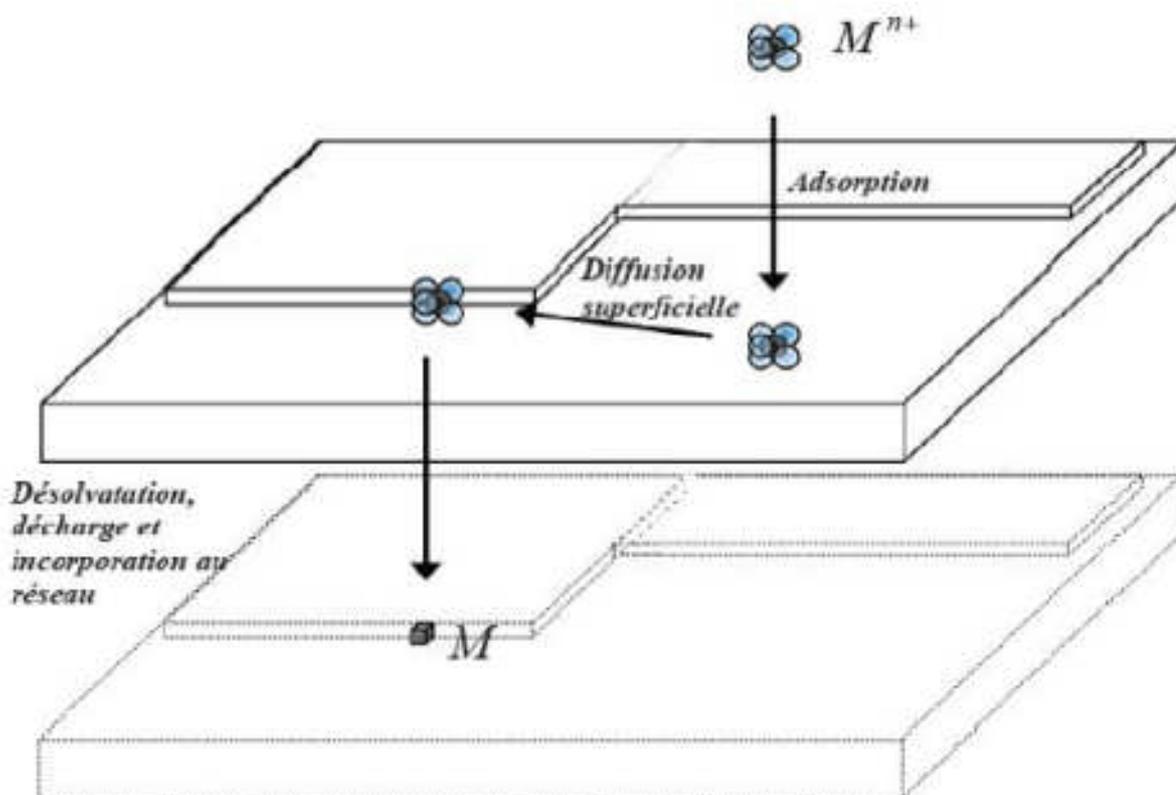


Figure. II.5: *Différentes étapes du transfert de charge [17]*

II.3.4.3. Cristallisation

Les adatoms vont, au cours de cette étape de cristallisation, soit venir consolider l'édifice cristallin en construction, favorisant ainsi la croissance de gros cristaux, soit donner naissance à de nouvelles cristallites. Si la vitesse de croissance des germes est inférieure à celle de nucléation (germination), le dépôt sera constitué de petits cristaux [17].

II.3.4.4. Autres réactions intervenant lors du processus à l'électrode

Le transfert de charge et le transport de matière ne sont pas les seules étapes déterminantes de la cinétique électrochimique, il vient parfois de rencontrer des réactions chimiques qui se déroulent à la surface de l'électrode et qui peuvent influencer la vitesse de la réaction comme exemple la déposition électrochimique à partir d'un ion complexé [17].

II. 3.5. Influence des différents facteurs sur l'électrodéposition

Différents paramètres peuvent influencer les caractéristiques de dépôts. Ces paramètres sont généralement classés suivant deux catégories : les conditions initiales qui sont imposées par l'expérimentateur et les conditions dites temporelles qui dépendent de l'évolution du système, tableau **II.1**. Le rôle de ces paramètres est complexe et dépend du système considéré [18].

Tableau II.1 : Conditions influençant les caractéristiques des revêtements [18].

Conditions initiales	Conditions temporelles
<ul style="list-style-type: none"> -nature du substrat - préparation du substrat -type d'anode -électrolyte (concentrations, pH, additifs, pureté des sels, ...) - paramètres électriques - distance entre cathode et anode - agitation - température du bain - autres conditions 	<ul style="list-style-type: none"> -électrolyte (concentration, pH ...) - évolution de la surface - paramètres électriques - réactions parasites - autres conditions

II. 3.5.1. Densité de courant

Une augmentation de la densité de courant facilite la formation de nouveaux germes, en augmentant le nombre d'ions déchargés par unité de surface. Elle provoque également une baisse de la concentration des cations dans la couche de diffusion, de telle sorte que ces ions se trouvent plus éloignés des surfaces de croissance des cristaux déjà formés. Par ailleurs la polarisation cathodique augmente, et de ce fait les grains cristallins du dépôt sont plus fins.

Cependant, si la densité de courant dépasse une certaine valeur, la taille des grains ne diminue plus et généralement dans ce cas, le dépôt devient poreux et spongieux et souvent peu adhérent à la cathode [19].

II. 3.5.2. Potentiel d'hydrogène (pH)

Lorsqu'on dépose électrolytiquement un métal sur une cathode le dépôt des ions du métal est souvent accompagné par un dépôt d'ion d'hydrogène. Lorsque le dégagement d'hydrogène est très important, il influe négativement sur le rendement de courant. L'emprisonnement de l'hydrogène dans le dépôt produit des tensions internes qui peuvent provoquer des déchirures dans un revêtement et parfois même un décollement du revêtement [20].

II. 3.5.3. Température

L'élévation de la température produit deux effets opposés sur la structure du dépôt. Elle entraîne l'accroissement de la vitesse de diffusion, s'opposant à l'épuisement de la couche de diffusion favorisant ainsi une structure à grains fins, et une diminution de la surtension, donc de la polarisation cathodique. Or, les dépôts fins sont toujours accompagnés d'une polarisation levée c'est donc un dépôt à gros grains qui aurait tendance à se former aux températures élevées (en général, aux températures moyennes, c'est la première action qui emporte, alors qu'aux températures élevées, la seconde prédomine) [19].

II. 3.5.4. La concentration

Il est préférable d'avoir dans un électrolyte peu d'ions électro actifs libres et de disposer en même temps de beaucoup de molécules non dissociées, servant de réservoir d'ions métalliques à déposer. Pour les électrolytes bien ionisés, qui contiennent à l'état libre beaucoup d'ions électroactifs, on ajoute généralement des sels conducteurs qui réduisent la dissociation du sel métallique, diminuant aussi la concentration d'ions libres tout en maintenant une réserve importante qui peut se dissocier en cas de besoin. Dans les électrolytes complexes, la concentration d'ion libre est très faible.

La tension d'équilibre est alors déplacée vers des valeurs plus négatives, du fait de la diminution de la concentration des ions électro actifs libres, et la surtension augmente, entraînant la formation de dépôts constitués de cristaux très fins [5].

II.3.5.5. Additifs organiques

En électrodéposition, les ajouts inorganiques sont utilisés dans le but de changer les conditions d'électrocristallisation et les propriétés des dépôts électrolytiques. Les uns permettent d'obtenir des dépôts brillants, les autres diminuent la tension superficielle à l'interface métal solution et facilitent le décollement d'hydrogène gazeux.

Ces substances peuvent être [14] :

Anions ou cations inorganiques.

- ✓ Oxydes et hydroxydes.
- ✓ Cations organiques (amine).
- ✓ Anions organiques (acide sulfurique).
- ✓ Molécules organiques neutres ayant un grand dépôt.

II. 4. Conclusion

On conclure, après les recherche sur le thème de l'électrodéposition d'un ion sur un métal il faut traiter la surface de ce métal, pour obtenir une bonne adhération, il représente trois étapes : premièrement l'enlèvement d'une couche pour supprimer les traces d'outils, deuxièmes élimination les gras et les impuretés troisièmes élimination des oxydes ou composés de surface indésirable. Sous l'action du courant électrique, les ions métalliques se déposent sur l'objet et forment une pellicule métallique. Dans la section qui suit nous présenterons les différentes techniques expérimentales d'analyse physique et chimique.

- [1] :BAPTISTE Jean, *Élaboration et caractérisation de revêtements anti-corrosion par voie sol-gel sur l'acier inoxydable martensitique X13VD*, These de doctorat .Universite de Paris,(2012)
- [2] :J. Amblard, M. Froment, G. Maurin, *Electrodeposition of nickel on vitreous carbon: Influence of potential on deposit morphology*, *Chem.* 134,(1982).
- [3] : J. Tang, Z. Han, Y. Zuo, Y. Tang, *A corrosion resistant cerium oxide based coating on aluminum alloy 2024 prepared by brush plating*, *Appl. Surf. Sci.* 257, (2011).
- [4] :NGUYEN Q., *Contribution à l'étude de la diffusion et du transfert de spin à une interface ferromagnétique -normal mesurés sur des nanofils électrodéposé*, Thèse de doctorat, Université de France, (2009).
- [5] :DJOUDER Wahib & BOUFASSA Khaled, *Electrodeposition de l'alliage Zn_Mn en milieu citrate Application dans le béton armé*, Memoire de master, Université de Bejaia ,(2015).
- [6] : BOUZIDI B, *dépôt par électrodéposition et caractérisation de matériaux destinés à la fabrication de cellules photovoltaïques à base de couches minces*, Thèse de Magister , Université de Sétif, (2011).
- [7] :M. Wery, *Décapage chimique des surfaces métalliques*, Techniques de l'ingénieur, Traité Matériaux métalliques M1459.
- [8] :Z. FEKIH, *Electrodeposition des métaux (Fe, Ni, Mo, Co...) sur silicium et silicium poreux*, Thèse de doctorat, Université Abou Bakr Belkaïd-Tlemcen, (2013).
- [9] : R. François, *Corrosion et dégradation des matériaux métalliques Compréhension des phénomènes et applications dans l'industrie pétrolière et des procédés*, IFP Publications, Editions Technip, (2009).
- [10] : J. Bernard, A. Michel, *Métallurgie Générale*, 2ème Edition, Masson, Paris, (1991).
- [11] : J. Bockris, G.A. Razumney, *Fundamentals aspects of electrocrystallization*, New_york ,(1967).

- [12] : AZIZI Faiza , Etude de l'électrodéposition et de la corrosion des alliages Zn-Co, Thèse de doctorat, Université de Sétif ,(2016).
- [13] : MECHEHOUD Fayçal, *Croissance par voie électrochimique et propriétés magnétiques et topographiques de couches minces de Co sur Si(111)* , Thèse de doctorat , Université de Oran, (2016) .
- [14]:E. GUETTAF TEMAM, *Elaboration et Caractérisation des Revêtements de Nickel et ses Composite Ni/Mo Elaboré par voie Electrolytiques en Présence d'un Inhibiteur de Corrosion* , Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, (2015).
- [15] : P. Allongue, F. Maroun, J. Phys , *Self-ordered electrochemical growth on single crystal electrode surfaces*, Condens. Matter , S97,18 .(2006)
- [16] : M. Paunovic, M. Schlesinger ,John Wiley, *Corrosion Protection of Iron Alloy Using Peganum harmala Extract as Inhibitor in Acidic Solution*, Fundamentals of Electrochemical Deposition ,(2006).
- [17] : Y Dahmane, *Elaboration et propriétés de nanofils de CoPt et FePt électrodéposés* , Thèse de Doctorat, Université de Joseph Fourier -Grenoble1,(2007).
- [18] : MALOU Natacha , *Etude de la corrosion et maintenance des installations pétrolières de Shell Sénégal : cas du dépôt de jetée nord*, Université de DAKAR, (2003).
- [19] :A Bouzriba , *Etude cinétique de l'électrodéposition d'un alliage Zn-Co en milieu acide* , mémoire d'ingénieur d'état en Chimie, Université Badji Mokhtar Annaba, (1997).
- [20]: YOUNSSI Amina, *Etude électrochimique du comportement de l'alliage (Cu-38Zn) en milieu acide sulfurique*, mémoire de magister, Université de Skikda, (2014).

III.1.Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales, électrochimiques et d'analyses, utilisées pour l'élaboration des dépôts d'oxyde de cérium (CeO_2) et leur utilisation en tant que revêtements pour la protection de zinc contre la corrosion. 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.

III.2. Conditions expérimentales

III. 2.1.Montage d'électrodéposition

Toutes nos expériences sont réalisées dans une cellule à trois électrodes, une électrode de travail, et deux contre électrode. Le schéma de principe figure(III.1 et III.2), présente les différents éléments d'un montage d'électrodéposition.



Figure.III.1: *le montage expérimental*

Pour réaliser une électrodéposition, le substrat est placé à la cathode d'une cellule d'électrolyse qui renferme un électrolyte contenant les ions du métal à déposer, et selon les cas, un sel porteur, un agent tampon, des agents complexant ou des additifs, ... Le générateur permet de faire circuler un courant entre les deux électrodes dont le potentiel diffère de leur potentiel d'équilibre.

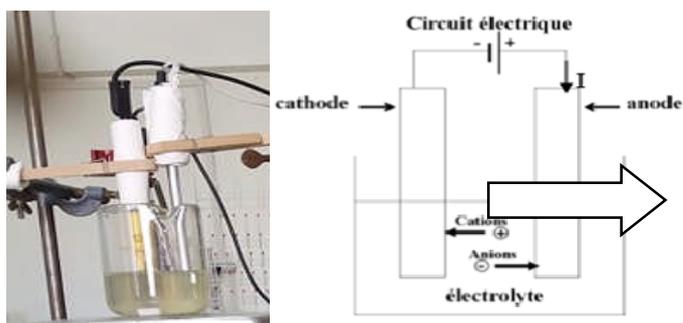


Figure .III.2 :Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse

III.2.2. Les électrodes

- *Electrodede travail (cathode)* :une plaque de zinc d'une surface S de 1cm^2 ,
- *Electrode auxiliaire(anode)* :électrode de platine

Ce type d'électrode utilisé tout au long des essais électrochimiques d'une aire de 1cm^2 L'électrode est maintenue parallèle à l'électrode de travail pour assurer une bonne répartition des lignes de courant.

III.2.3. Préparation des électrodes de travail

Pour obtenir une bonne reproductibilité des expériences, la face non recouverte de substratsuit les étapes de préparation suivantes :

- Polissage par un papier abrasif (de grade 400 - 1200) ;
- Dégraissage électrolytique avec une solution contenant $30\text{g/l Na}_2\text{CO}_3$ et 10g/l NaOH $t= 3$ min ;
- Décapage et activation par HCl (10% en volume) pendant $t=20\text{s}$;
- Rinçage avec l'eau distillé et séchage à l'air chaud.

III.2.4. Solutions électrolytiques

✓ Bains de l'électrodéposition :

Notre choix s'est orienté vers une solution à base nitrate de cérium ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) à différentes concentrations, le pH est ajusté par l'ajout de NaOH et HNO_3 ,

Lors de l'étude électrochimique des bains d'électrodéposition, le volume des solutions étudiées est de 200 mL, à température différent , sous agitation magnétique pendant une durée de 15 min, le pH est ajusté par l'ajout de NaOH et HNO_3 .

Les différents bains de l'électrodéposition sont composés de :

- L'espèce électroactive : elle est introduite dans l'électrolyte sous forme des sels. Notre choix s'est orienté vers une solution à base nitrate de cérium ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) à différentes concentrations, comme précurseur du cérium.
- Citrate tri-sodique ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 0,05 M : comme **agent complexant**, il permet de maintenir l'espèce électroactive sous forme ionique (en influençant la solubilité de l'espèce active) et modifie le potentiel de décharge.
- L'acide borique H_3BO_3 0,4g/L: c'est un tampon.
- Nitrate de sodium NaNO_3 0,4g/L:est utilisé comme sels de fond.

✓ Tests électrochimiques

Pour les essais de corrosion, nous avons utilisé une solution de NaCl 3.5% à pH = 7.5.

III.3.Méthodes de caractérisation des dépôts.

III.3.1. Méthodes électrochimique(La voltampérométrie linéaire)

La voltampérométrie est une technique qui consiste à imposer une rampe linéaire de potentiel (E) à l'électrode de travail et à mesurer sa réponse en courant (I). Le balayage en potentiel permet d'obtenir la courbe de polarisation $i = f(E)$, qui est caractéristique des phénomènes électrochimiques se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte sur la plage de potentiels étudiés [1].

La vitesse de balayage doit être faible pour que le système puisse être considéré dans un état quasi-stationnaire. Pour l'ensemble de l'étude cette vitesse a été fixée à 0,5 mV/s.

La détermination des courbes de polarisation des matériaux en milieu corrosif est un outil fondamental de l'étude des phénomènes de corrosion, on utilise pour cela un appareil appelé potentiostat. Il s'agit d'un asservissement à trois électrodes (Figure (III.3)) [2]

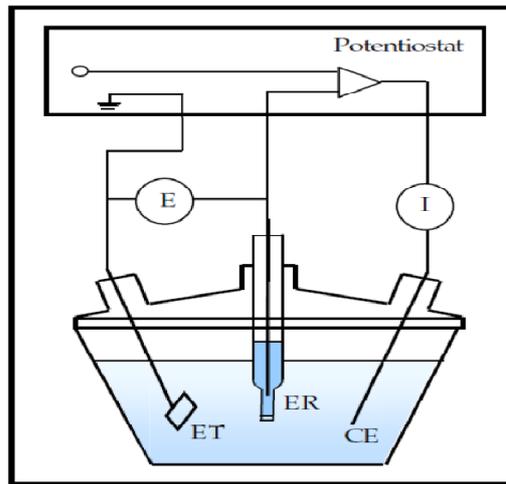


Figure.III.3 : Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes : ET : électrode de travail ; ER : électrode de référence et CE : contre électrode[2]

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir : la vitesse instantanée de corrosion, le potentiel de corrosion E_{corr} , les pentes de Tafel, la résistance de polarisation R_p , les courants limitent de diffusion. Le tracé des courbes de polarisation renseigne sur la cinétique de l'étape la plus lente du processus global de corrosion qui se compose de différentes réactions élémentaires (transfert de charge, transport de matière, adsorption des espèces sur l'électrode...) [3].

Dans le cas d'un métal plongé dans un milieu corrosif et en l'absence d'une forte concentration d'ions dans le milieu, la réaction d'oxydation du métal s'écrit comme suit:

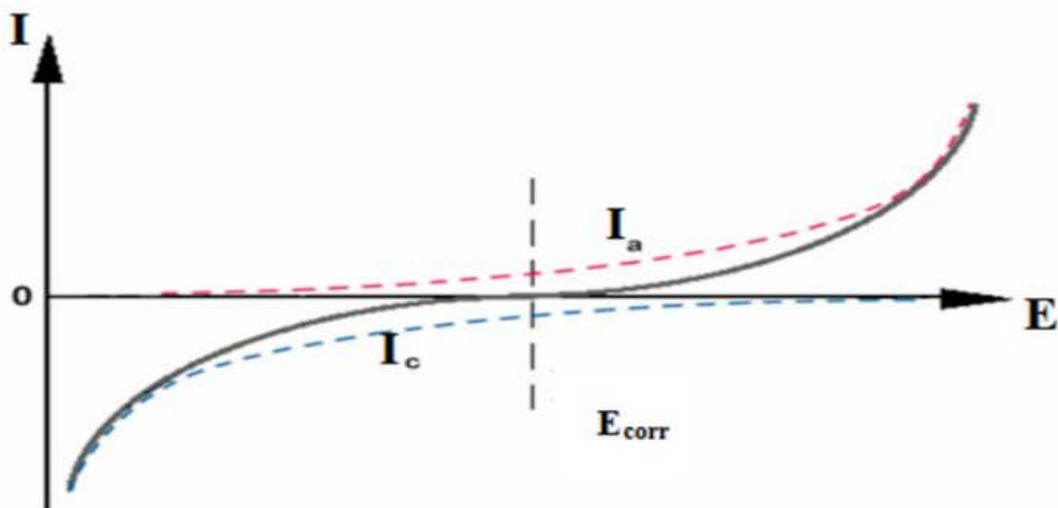
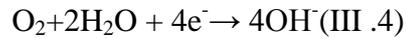
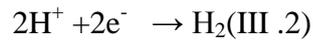


Figure.III.4 : Courbes élémentaires anodique et cathodique et courbe globale de polarisation (échelle linéaire)[4].

En revanche, la réaction de réduction correspond à la réduction d'espèces à forte concentration telle que les protons, le solvant ou l'oxygène dissous en milieu aéré[4].



Si on considère les deux réactions qui se déroulent au niveau de la surface de l'électrode de travail, leurs vitesses de réduction et d'oxydation s'écrivent respectivement:

$$v_{\text{red}} = k_1 [\text{Ox}]_{\text{él}}$$

$$v_{\text{ox}} = k_2 [\text{Red}]_{\text{él}}$$

où

$[\text{Ox}]_{\text{él}}$: la concentration molaire de l'espèce oxydante

$[\text{Red}]_{\text{él}}$: la concentration molaire de l'espèce réduite

k_1, k_2 : les constantes de vitesse des espèces Ox et Red

Le tracé des courbes de polarisation en échelle logarithmique $\text{Log}(i) = f(E)$ laisse apparaître, loin du potentiel de corrosion E_{corr} , l'existence de deux branches linéaires, dites droites de Tafel (figure III.5)[4].

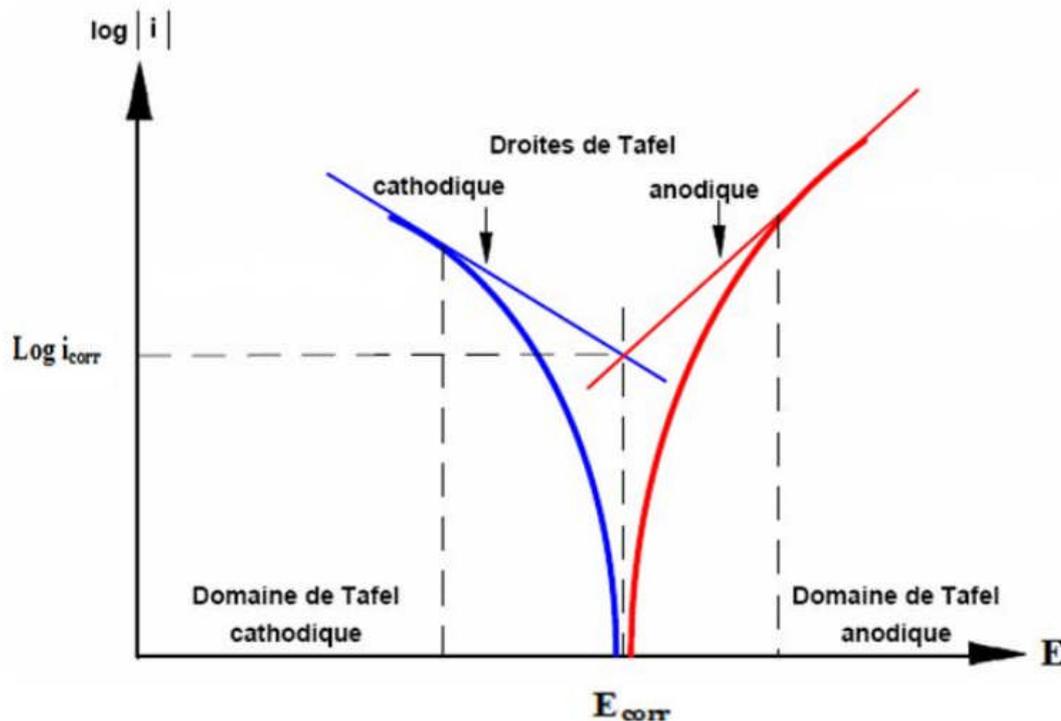


Figure.III.5 : Courbes de polarisation et droites de Tafel d'un système rédox (échelle logarithmique)[4]

Dispositif :

Le montage expérimental utilisé pour l'étude électrochimique est constitué d'un potentiostat /galvanostatde marque Radiomètre de type PGP Z301, la cellule de mesure électrochimiqueutilisée est en verre pyrex, à double paroi de forme cylindrique, d'une contenance de 200 mldotée d'une :

- **Electrode de travail** (plaque de zinc $S=1\text{Cm}^2$)
- **Electrode de référence** (constitué d'électrode Calomel saturée ECS son potentiel est situé à $+0.224\text{V}$ à 25°C par rapport à celui de l'électrode normal de l'hydrogène.)
- **Contre électrode** en platine.

Le traitement des données a été effectué par un micro-ordinateur muni d'un logiciel typeVolta Master4 permettant de suivre l'évolution du potentiel en fonction du temps ainsi que lestracés des courbes de polarisation électrochimiques ($E=f(\log I)$). L'ensemble de ce montageest schématisé par la figure (III.6).

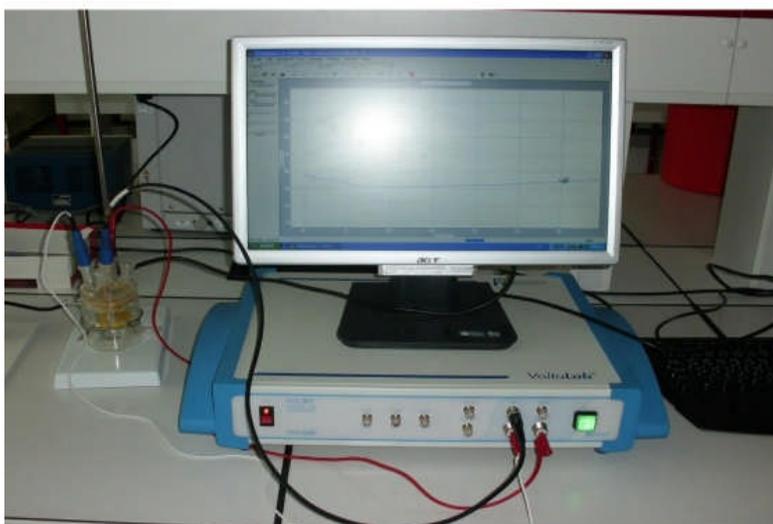


Figure. III.6 : Photographie du montage expérimental (laboratoire de chimie solaire, université d'USTHB)

III.3.2. Méthode de la masse perdue

Les mesures de perte de masse donnent une estimation directe de la vitesse de corrosion de Zinc pur et après électrodépositions des différents paramètres dans NaCl 3,5 % à $\text{pH}=7.5$.

La vitesse de corrosion déterminée après 15jours à température ambiante.Elle est calculée par la formule suivante :

$$V=\Delta M/S \cdot t \text{ (g /h.cm}^2\text{)} \quad , \quad \Delta M=M_i-M_f$$

ΔM : la différence entre la masse

S : la surface de substrat immergé (1 cm^2)

t : le temps d'immersion

M_i : la masse initiale

M_f : la masse finale

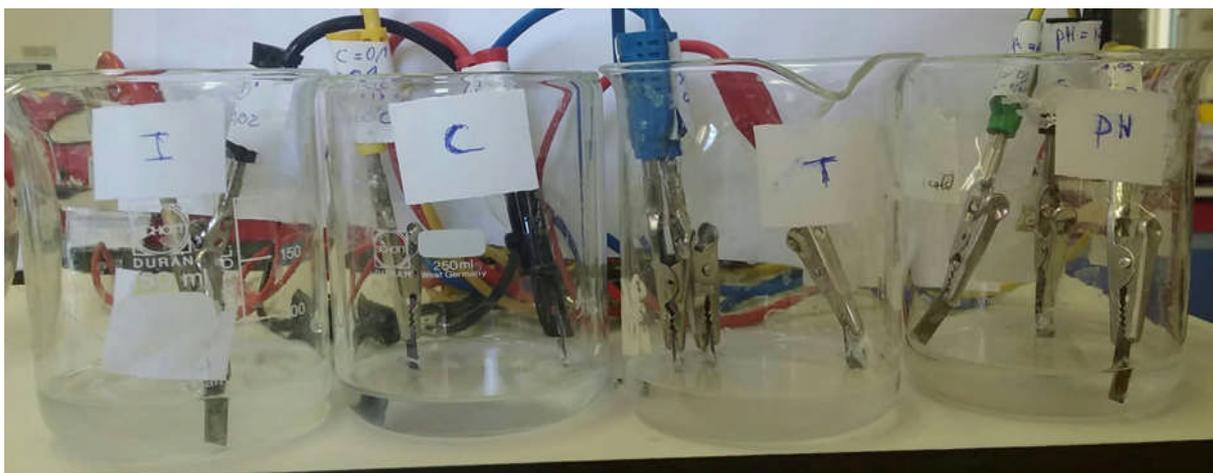


Figure. III.7: Dispositif expérimental de Méthode de la masse perdue

III.4. Technique d'analyse de surface

III.4.1. Microscopie électronique à balayage MEB

La microscopie à balayage électronique (*MEB*) ou scanning electronic microscopy (*SEM*), est actuellement la technique la plus utilisée en matière de topographie à l'échelle microscopique. Son principe consiste à balayer la surface d'un échantillon par un faisceau d'électrons finement localisé. L'interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon provoque des émissions électroniques et électromagnétiques (électrons Auger, électrons secondaires, électrons rétrodiffusés et photons X). Les électrons secondaires sont sensibles à la topographie de la surface de l'échantillon. Tandis que les électrons rétrodiffusés sont sensibles aux contrastes chimiques (plus une région est claire, plus son numéro atomique moyen est élevé)[5].

Conditions opératoires

Les observations au microscope électronique à balayage ont été effectuées au laboratoire de recherche LPCMA à l'aide d'un appareil de type JEOL JSM-639OLV. L'appareil possède deux types de détecteur pour l'imagerie. Un détecteur à électrons secondaires permet d'observer la topographie de surface alors qu'un détecteur à électrons rétrodiffusés permet d'obtenir une image en contraste chimique. Cet appareil permet aussi de faire des analyses chimiques des diverses phases présentes à la surface du matériau. Elles sont effectuées à partir de l'énergie des photons émis par excitation du matériau par le faisceau d'électrons (analyse EDS). L'énergie des photons est directement liée au numéro atomique de l'élément qui l'émet[6].

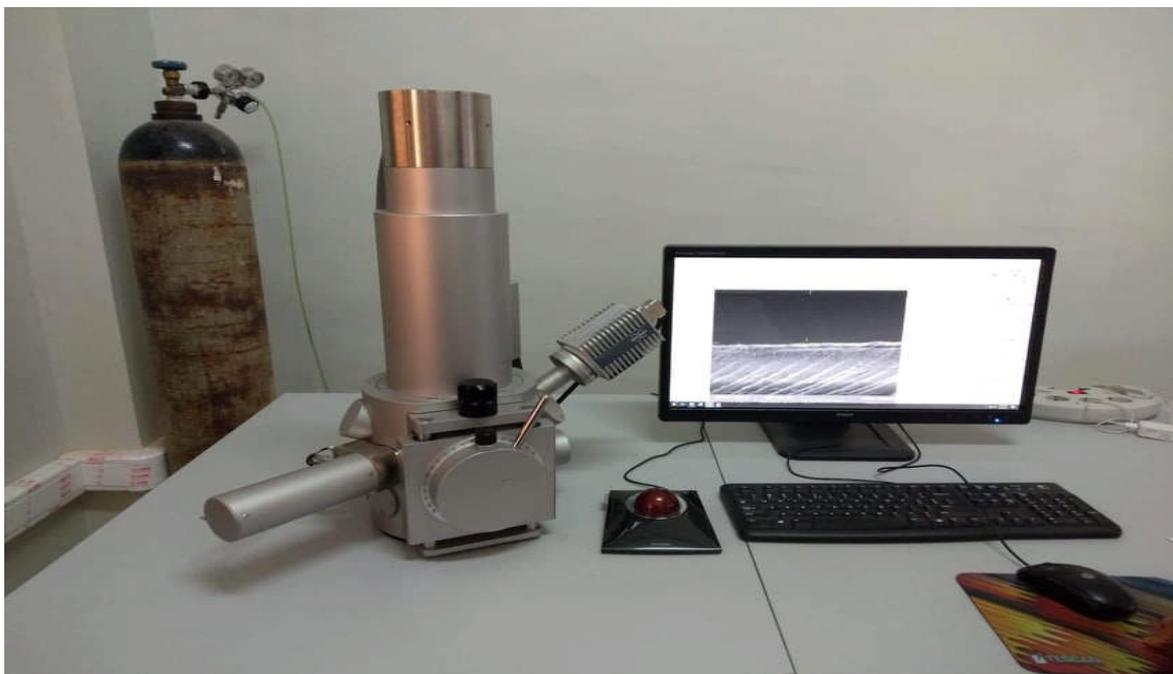


Figure .III.8: Photographie du microscope électronique à balayage (laboratoire de recherche LPCMA, université de Biskra)

- [1] :N. MADDACHE, *Etude du Comportement Electrochimique de l'alliage AA6061 dans un Milieu Aqueux Chloruré en Présence d'Inhibiteurs de Corrosion*, Mémoire de Magister, Université Mohamed Bougara-BOUMERDES, (2012).
- [2] :Jean PHIBERT, Alain VIGNES et al. , *Métallurgie du Minerai au Matériaux*, Masson, (1998).
- [3] :LEBRINI Mounim, *Synthèses Etudes Physico-Chimiques de nouveaux Thiadiazoles Inhibiteurs de Corrosion de l'Acier en Milieu Acide*, Thèse de Doctorat, Université de Lille, (2005).
- [4] : AZIZI Faiza ,*Etude de l'électrodéposition et de la corrosion des alliages Zn _Co*, Thèse de doctorat , Université de Sétif ,(2016).
- [5] : SAADOUNE Souhila, *Synthèse et caractérisation d'inhibiteurs bi- fonctionnels : application à la corrosion des aciers de construction*, Mémoire de Magister, Université FERHAT ABBAS-SETIF, (2010).
- [6] :PRIETO YESPICA Wolfgang José, *Etude comparative du comportement électrochimique des alliages d'aluminium 2024 T351 et 7075 T7351 en milieu neutre de sulfate de sodium*, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, (2012).

IV.1.Introduction

Comme on a vu dans le chapitre III, le montage électrochimique mis en œuvre pour l'élaboration des dépôts, les conditions de travail et les différentes méthodes et techniques utilisées pour la caractérisation de ces dépôts, ce chapitre sera donc consacré à la présentation des résultats obtenus et leurs interprétations.

IV.2.Effets de concentration

Le bain de l'électrodéposition du Ce sur le zinc est composé des concentrations suivantes : (Ce(NO₃)₃·6H₂O) à différentes concentrations (0.01M, 0.05M et 0.1M) ; (Na₃C₆H₅O₇·2H₂O) 0,05 M ; H₃BO₃ 0,4g/L ; et NaNO₃ 0,4g/L. sous les conditions suivant

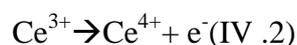
- ✓ Densité de courant = 0,1 A
- ✓ Température ambiante
- ✓ Agitation magnétique
- ✓ pH de solution = 4,7

L'espèce électroactive dans la solution est donc : Ce³⁺.

L'électrodéposition est un processus faradique qui implique l'électrosynthèse de particules colloïdales de CeO₂ et leur coagulation à la surface de l'électrode. Le mécanisme d'électrosynthèse de CeO₂ à partir de solutions de Ce(NO₃)₃ aéré impliquait la génération de OH⁻ dans les réactions réduction à la cathode :



Et la réaction d'oxydation à l'anode :



La dernière étape est la précipitation des particules de CeO₂ insolubles :



IV.2.1. Test de corrosion

Le comportement à la corrosion des dépôts de cérium sur des substrats de zinc, dans une solution de 3.5% NaCl, a été déterminé par la méthode de la masse perdue et par la technique de polarisation.

IV.2.1.1. Méthode de la masse perdue

Le test de corrosion par la méthode de la masse perdue, examiné dans un milieu agressive (35 g/l de NaCl) et à une température ambiante pendant une durée de 15 jours a donné les résultats suivants :

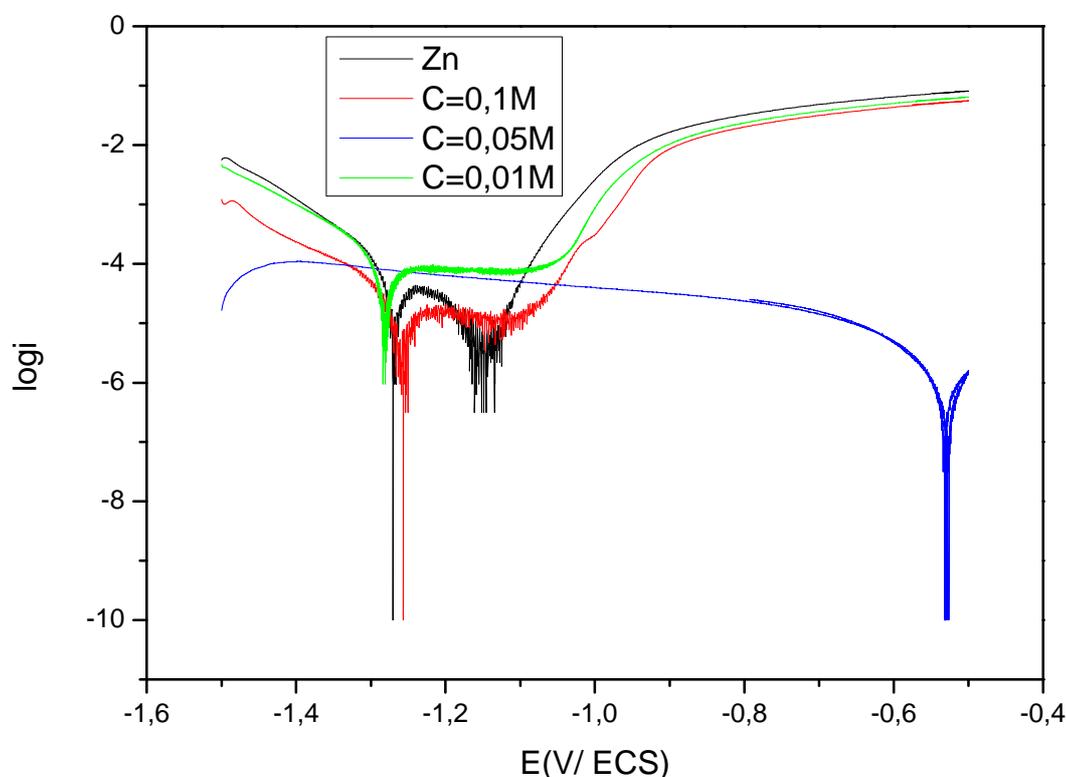
Tableau.VI.1. Resultats de la Méthode de la masse perdue (effet de concentration)

	1 ^{er} jour	2 ^{ème} jour	5 ^{ème} jour	15 ^{ème} jour		
	M ₀	M ₁	M ₂	M ₃	ΔM	Vitesse 10 ⁻⁴ g /h.cm ²
Zn pur	0.5462	0.5361	0.5226	0.2920	0.2542	7.06
C=0.1	0.4556	0.4498	0.4493	0.2762	0.1794	4.9
C=0.05	0.5446	0.5305	0.5116	0.3718	0.1728	4.8
C=0.01	0.5093	0.5028	0.4937	0.3236	0.1857	5.1

D'après les résultats de la masse perdue, nous remarquons que la perte de masse de substrat augmente avec l'augmentation du temps, c'est-à-dire que la corrosion se fait continuellement. La solution se colore en blanche, ainsi que la formation d'une couche de produit de corrosion adhérente à la surface du métal, une se précipite au fond de béccher de la solution. L'analyse des Tableau.VI.1 montre clairement que la masse perdue et la vitesse de corrosion dans le bain de concentration en cérium (0,05 M) plus faibles que ceux trouvés dans les autres bains.

IV.2.1.2. Méthode de la polarisation

Avant chaque test de corrosion le dépôt a été immergé dans une solution NaCl 3,5% (milieu corrosif) pendant 30 minutes à température ambiante. Les courbes de polarisation ont été enregistrées en effectuant un balayage linéaire de potentiel de ± 250 mV du potentiel d'abandon avec une vitesse de balayage de $0.5 \text{ mV} \cdot \text{S}^{-1}$. Les courbes de Tafel obtenues sont présentées sur la figure IV.1. Le potentiel de corrosion E_{corr} et la densité du courant de corrosion i_{corr} et le taux de corrosion $V_{\text{corr}}(\mu\text{m}/\text{an})$, déterminés par le logiciel Voltmaster 4. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (IV.2).



Figures. IV.1. Courbes de polarisation dans la solution de NaCl 3,5% à température ambiante de Zn sans et avec dépôt de cérium à différentes concentrations.

Les revêtements ont été obtenus en 15 min d'immersion dans le bain de cérium à différente concentration et à température ambiante, les paramètres de la corrosion correspondante sont présentés dans le tableau IV.2.

Tableau. IV.2. *Grandeurs électrochimiques de Zn, dans la solution de NaCl 3,5% à température ambiante sans et avec dépôt de cérium à différentes concentrations :*

	<i>E_{cor}(mV)</i>	<i>R_p(ohm.cm²)</i>	<i>i_{cor}(mA/cm²)</i>	<i>V_{cor}(mm/Y)</i>
Zn pur	-1268.7	850.39	0.1274	1.490
C=0.01	-1282.1	118.57	0.1624	1.899
C=0.05	-533	37.63.10 ³	3.0836.10 ⁻³	36.06.10 ⁻³
C=0.1	-1261.4	84.77	21.5355.10 ⁻³	251.8.10 ⁻³

L'examen des voltammogrammes et des valeurs du tableau montre que l'échantillon obtenu à partir du bain de concentration de cérium (0.05 M) présente un potentiel E_{corr} plus noble et une densité de courant i_{corr} plus faible que les deux autres concentrations. Ceci montre que cet échantillon possède une meilleure résistance à la corrosion généralisée en milieu chloruré. Cette résistance est probablement liée à une diminution de la taille des grains du dépôt.

Donc cette méthode confirme les résultats des méthodes de perte de masse.

A la lumière de ces résultats, nous avons opté la concentration de cérium (0.05 M) pour l'étude des autres effets.

IV.2.2.Caracterisation de surface

IV.2.2.1.MEB

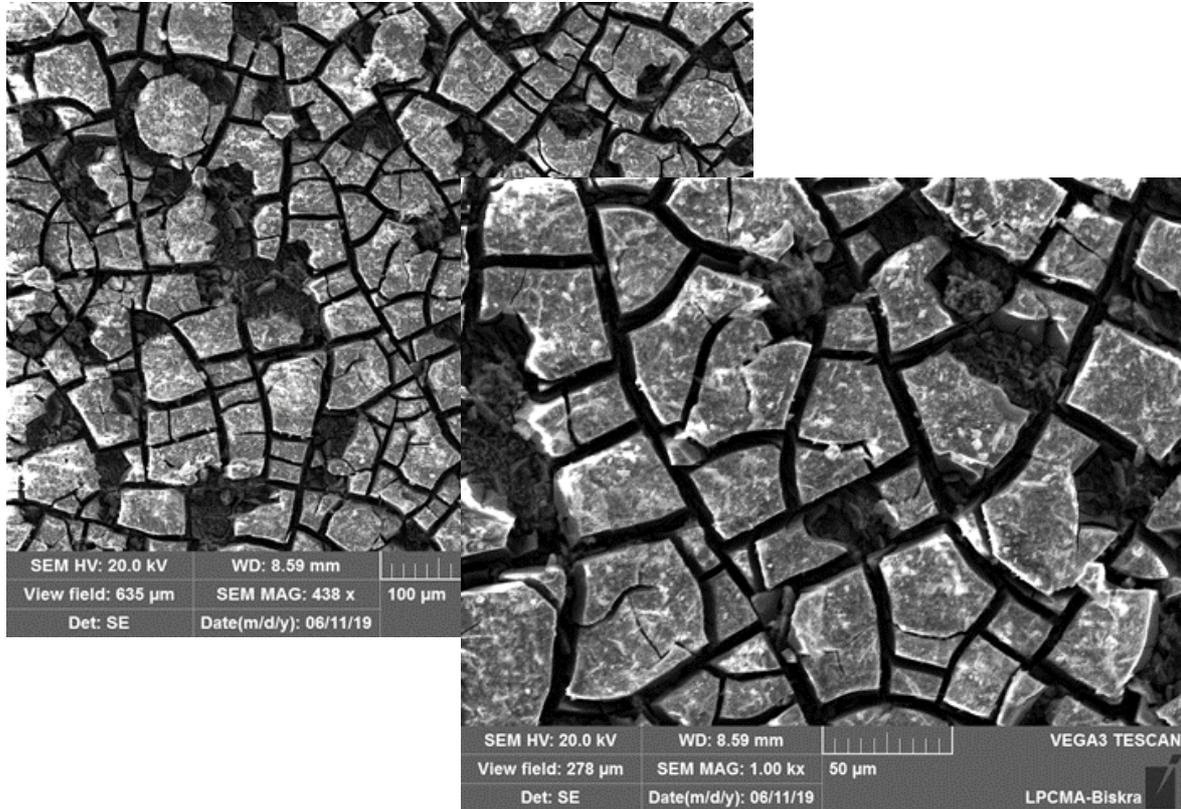


Figure .IV.2.Observations (MEB) de la surface de dépôt de cérium (de concentration 0,05M) déposé sur le Zn à température ambiante

Sur la figure (IV.2) nous représentons les morphologies obtenues avec une concentration du cérium dans le bain du dépôt de 0,05 M. Nous remarquons une couche de dépôt recouvrant la surface de substrat. Le film formé est adhérent et discontinu.

IV.2.2.2.EDX

L'analyse EDX a été utilisée pour effectuer l'analyse de surface élémentaire de dépôts de cérium sur une plaque de zinc.

La figure (IV.4) présente le spectre EDX de substrat obtenu avec une concentration du cérium 0,05 M. La distribution élémentaire des espèces sur la surface de substrat est

présentée dans le tableau.

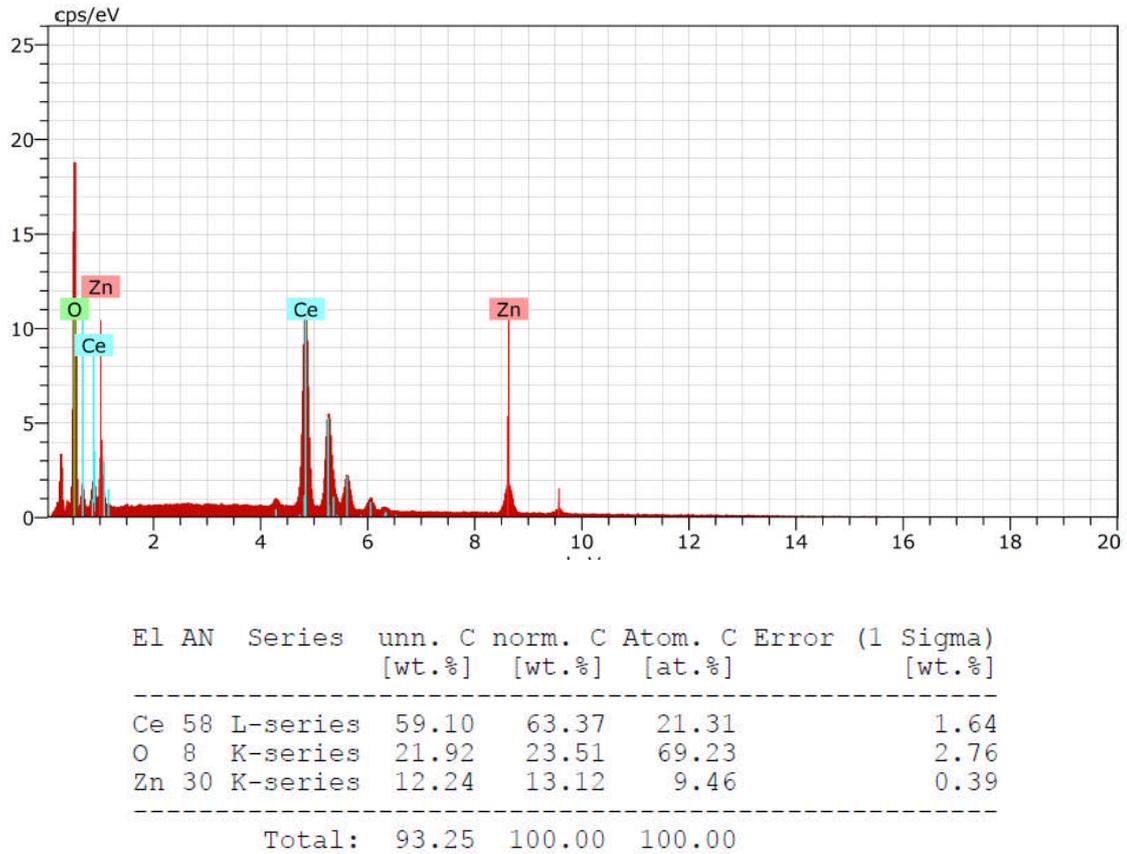


Figure. IV. 3. Spectres et tableau des analyses EDS de dépôt de cérium (de concentration 0,05M) déposé sur le Zn à température ambiante

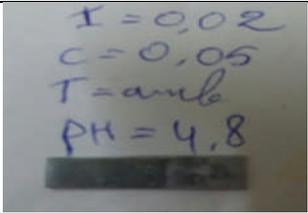
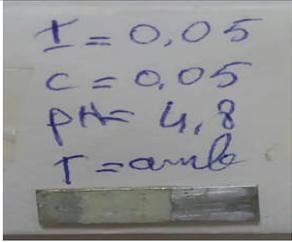
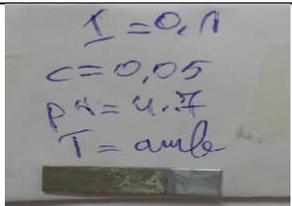
Les résultats de ce spectre confirment la dominance du cérium dans le substrat. On note aussi la présence de l’oxygène dans les dépôts qui serait peut-être dû à la présence de cérium sous forme d’oxyde(CeO₂).

IV.3.Effets de densité de courant

IV.3.1. Résultats d’électrodéposition

L’électrodéposition de cérium à partir de notre bain a donné les résultats suivants :

Tableau.VI.3. Résultats d'électrodéposition de cérium sur le zinc (effet de la densité)

Densité de courant	m_0	m_1	Δm	Figures
$i=0,02$ A	0,5365	0,5370	0,0005	
$i=0,05$ A	0,5937	0,5953	0,0016	
$i=0,1$ A	0,4866	0,5500	0,0634	

m_0 : avant électrodéposition m_1 : après électrodéposition

D'après ces résultats : on constate que la masse du dépôt augmente avec l'augmentation de densité de courant.

IV.3.2. Morphologie des couches électrodéposées

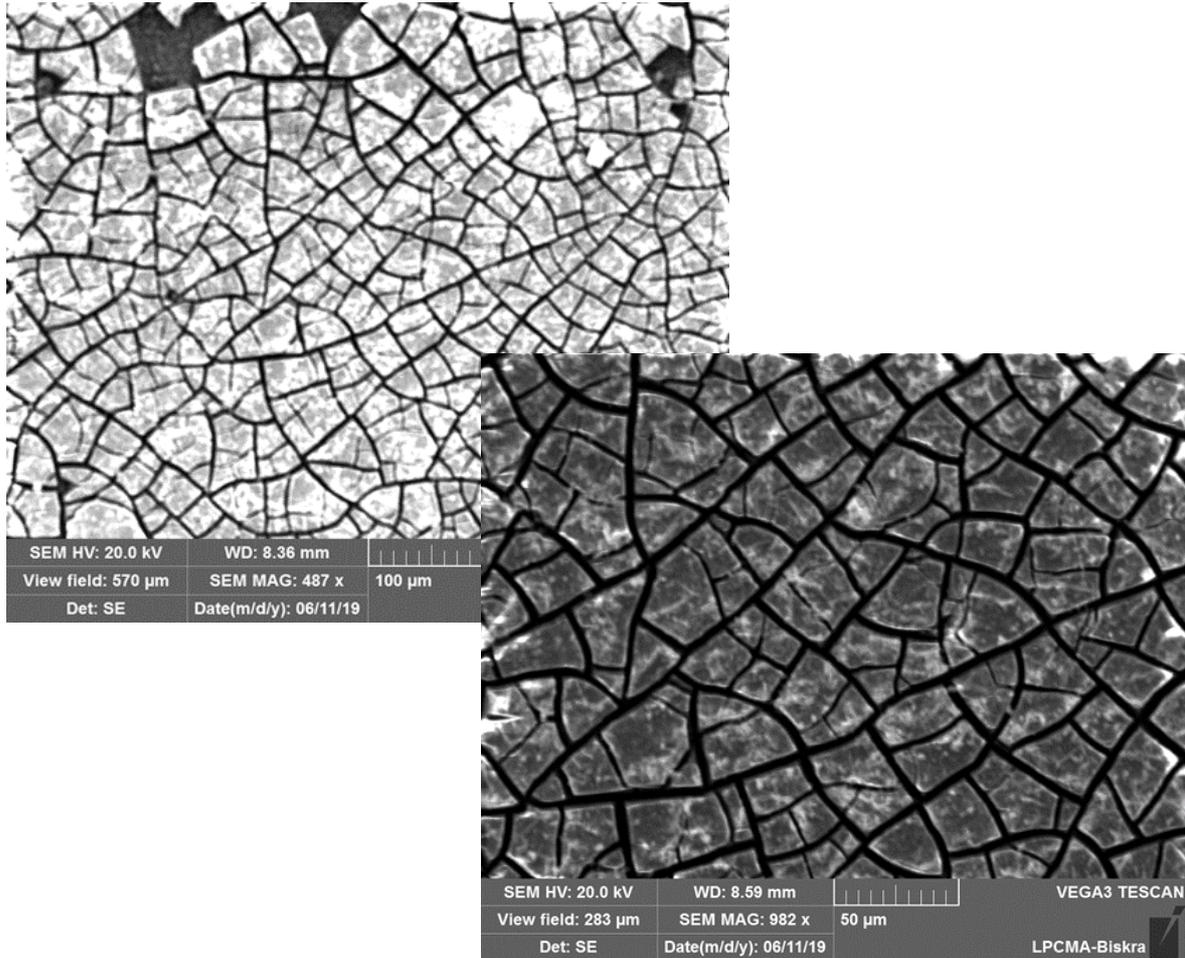


Figure .IV.4. Observations (MEB) de la surface de dépôt de cérium, effet de densité de courant (0,1A) déposé sur le Zn à température ambiante.

La Figure .IV.4 montre des images MEB d'un film de CeO_2 préparé par électrodéposition dans un bain de cérium sous densité de courant (0,1A) sur un substrat en zinc . Ces différentes images présentent un film relativement compact, un aspect de surface non uniforme, avec quelques agglomérats.

IV.3.3. Test de corrosion

IV.3.3.1. Méthode de la masse perdue

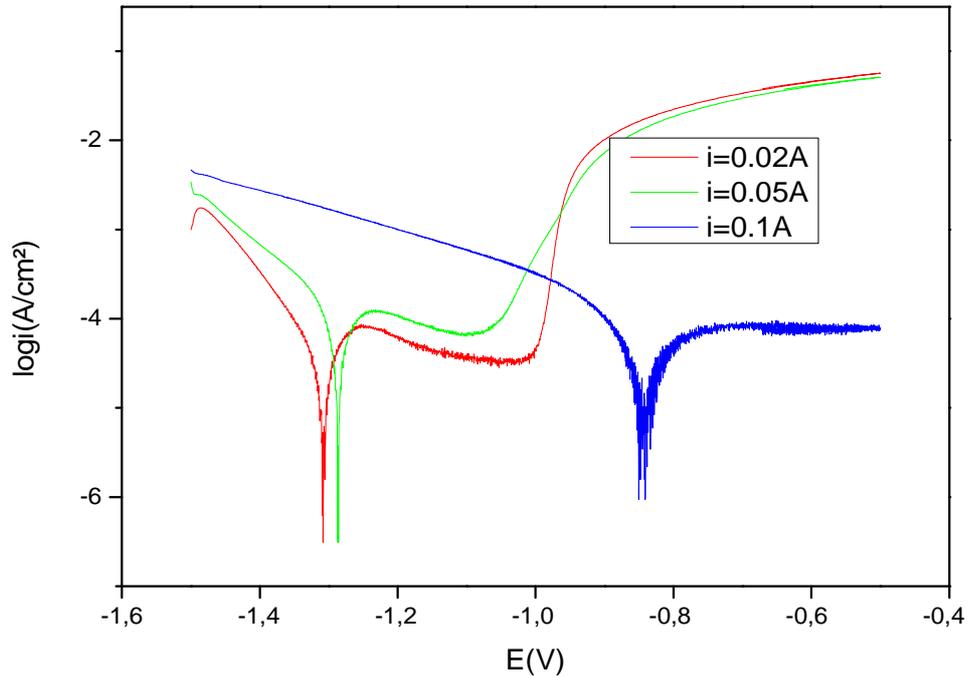
Tableau.VI.4. *Resultats de la Méthode de la masse perdue (effet de la densité)*

	1ère jour	2ème jour	5ème jour	15 jours		
	M ₀	M ₁	M ₂	M ₃	ΔM ₃	Vitesse 10 ⁻⁴ g /h.cm ²
i=0,02	0.5229	0.5130	0.4971	0.3061	0.2168	6.02
i=0,05	0.5594	0.5444	0.5102	0.1992	0.3602	10
i=0,1	0.4627	0.4606	0.4356	0.2962	0.1665	4.6

A partir de ces résultats, on conclue que le taux de corrosion déterminé par la perte de masse est d'une extrême importance pour apprécier le caractère agressive du milieu. On constate que le taux de corrosion diminue avec l'augmentation de densité de courant de l'électrolyse.

IV.3.3.2. Méthode de la polarisation

Les courbes de polarisation dans une solution à 3,5% de NaCl, d'une électrode de zinc avec les revêtements d'oxyde du cérium préparés de différentes densités de courants sont données à la figure IV.6.



Figures. IV .5. Courbes de polarisation, obtenus dans une solution NaCl (3,5%), pour des dépôts préparés de différentes densités de courant

Les valeurs de E_{Corr} , i_{Corr} , R_p et la vitesse de corrosion sont rassemblées dans le **tableau VI.5**

Tableau. IV.5. Grandeurs électrochimiques de dépôt de cérium, dans la solution de NaCl 3,5% à température ambiante à différentes densité de courant

	$E_{cor}(mV)$	$R_p(ohm.cm^2)$	$I_{cor}(mA/cm^2)$	$V_{cor}(mm/Y)$
i=0.02	-1 308.3	590.65	0.1217	522.6
i=0.05	-1287.7	2221.4	0.0447	$1.422.10^{-3}$
i=0.1	-849.1	$118.57.10^3$	0.01624	$1.899 10^{-3}$

Après L'analyse de courbe $\log I = f(E)$ (Figures IV .5) et tableaux VI.5 permet de constater que :

- ✓ L'étude par les courbes de polarisation montre bien que le potentiel de corrosion est

déplacé vers des valeurs plus nobles au fur et à mesure de l'augmentation de la densité de courant de l'électrolyse ;

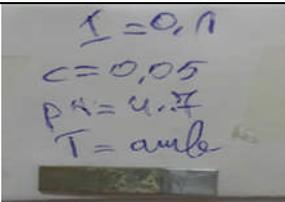
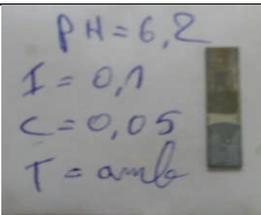
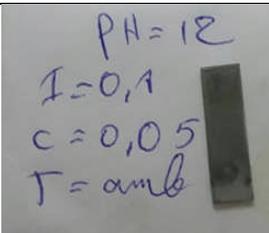
- ✓ Les densités de courant de corrosion (i_{corr}) diminuent au fur et à mesure que la densité de courant de l'électrolyse croît. Il en est de même pour les vitesses de corrosion.

A la lumière de ces résultats, nous avons choisi la densité de courant ($i = 0,1 \text{ A}$) pour évaluer l'influence d'autres paramètres sur l'électrodéposition.

IV.4.Effets de pH

IV.4.1. Résultats d'électrodéposition

Tableau.VI.6. Résultats d'électrodéposition de cérium sur le zinc (effet de pH)

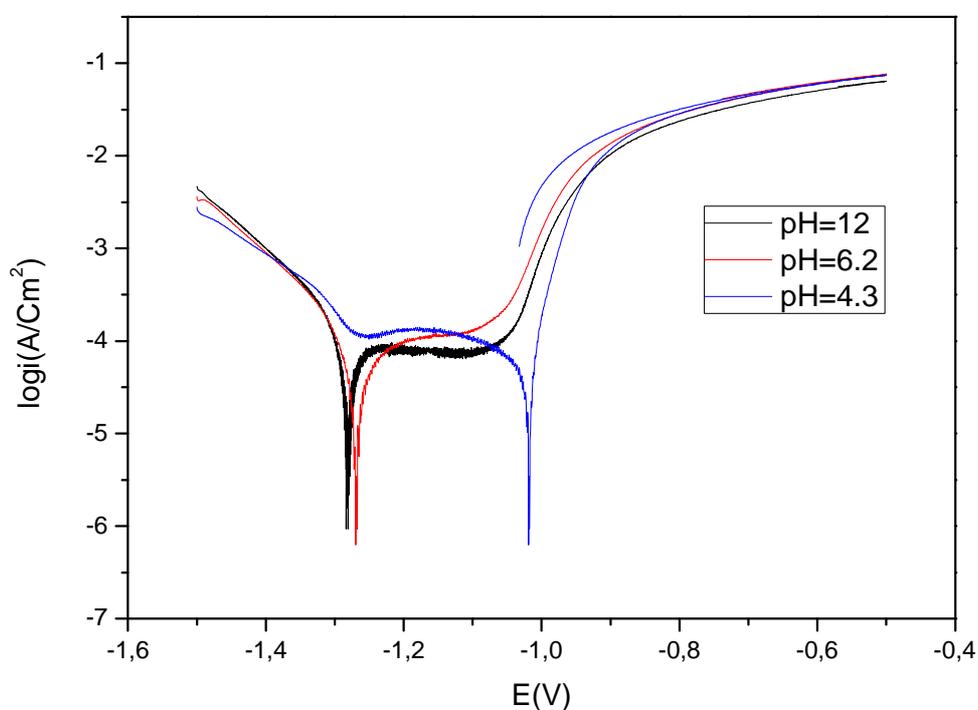
Effet	m_0	m_1	Δm	Image
pH=4,7	0.4866	0.5500	0.0634	
pH= 6,2	0,4839	0,4850	0,0011	
pH=12	0,5361	0,5367	0,0006	

m_0 : avant électrodéposition m_1 : après électrodéposition

Les résultats de l'électrodéposition sous l'effet de pH, montre que la masse de dépôts diminue avec la augmentation de pH de la solution. Ceci, nous amène à dire que les différents dépôts élaborés mieux dans le milieu acide.

IV.4.2. Test de corrosion (Méthode de la polarisation)

Pour mieux visualiser l'effet de pH de solution sur l'électrodéposition de cérium sur le zinc, nous avons examiné l'évolution des paramètres électrochimiques dans la solution de NaCl 3,5 %.



Figures. IV .6. Courbes de polarisation, obtenus dans une solution NaCl (3,5%), pour des dépôts préparés dans différentes pH de solution.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le *tableau* (IV.7).

Tableau.VI.7. *Grandeurs électrochimiques de dépôt de cérium, dans la solution de NaCl 3,5% à température ambiante à différentes de pH :*

	<i>Ecor(mV)</i>	<i>Rp(ohm.cm2)</i>	<i>icor(mA/cm2)</i>	<i>Vcor(mm/Y)</i>
<i>pH=4.7</i>	-1018.7	497.37	0.0066	$771.7 \cdot 10^{-3}$
<i>pH=6.2</i>	-1270.1	219.17	0.1271	1.486
<i>pH=12</i>	-1282.1	118.57	0.1624	1.899

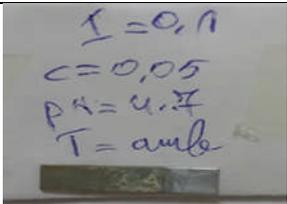
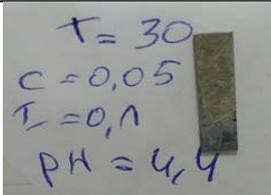
L'analyse de données représentées dans le tableau VI.7 et la Figures IV.6 montre clairement que le dépôt de cérium évolue légèrement avec la variation du pH dans le bain. Nous avons observé que le pic du courant d'oxydation du dépôt dans le bain, à pH 4.7, est décalé vers les potentiels positifs, comparé avec ceux observés pour pH 6.2 et pH 12.

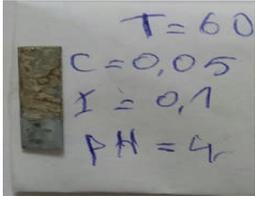
Donc nous avons choisi le pH 4.7 pour la suite de cette étude.

IV.5.Effets de Température

IV.5.1. Résultats d'électrodéposition

Tableau.VI.8. *Résultats d'électrodéposition de cérium sur le zinc (Effet de Température)*

<i>Effet</i>	<i>m₀</i>	<i>m₁</i>	<i>Δm</i>	<i>Image</i>
<i>T= amb</i>	0.4866	0.5500	0.0634	
<i>T=30</i>	0,4408	0,4571	0,0163	

$T=60$	0,6039	0,6064	0,0025	
--------	--------	--------	--------	---

m0 : avant électrodéposition m1 : après électrodéposition

La température du bain d'électrodéposition influence également la couleur du film. Avec l'augmentation de la température, la couleur du film passe d'environ incolore (20 ° C) à jaune pâle (30 ° C), et enfin gris-vert en (60 ° C). Il est bien connu que la couleur de CeO_2 film dépend de la quantité de Ce^{3+} présente dans les films.

IV.5.2.Caracterisation de surface

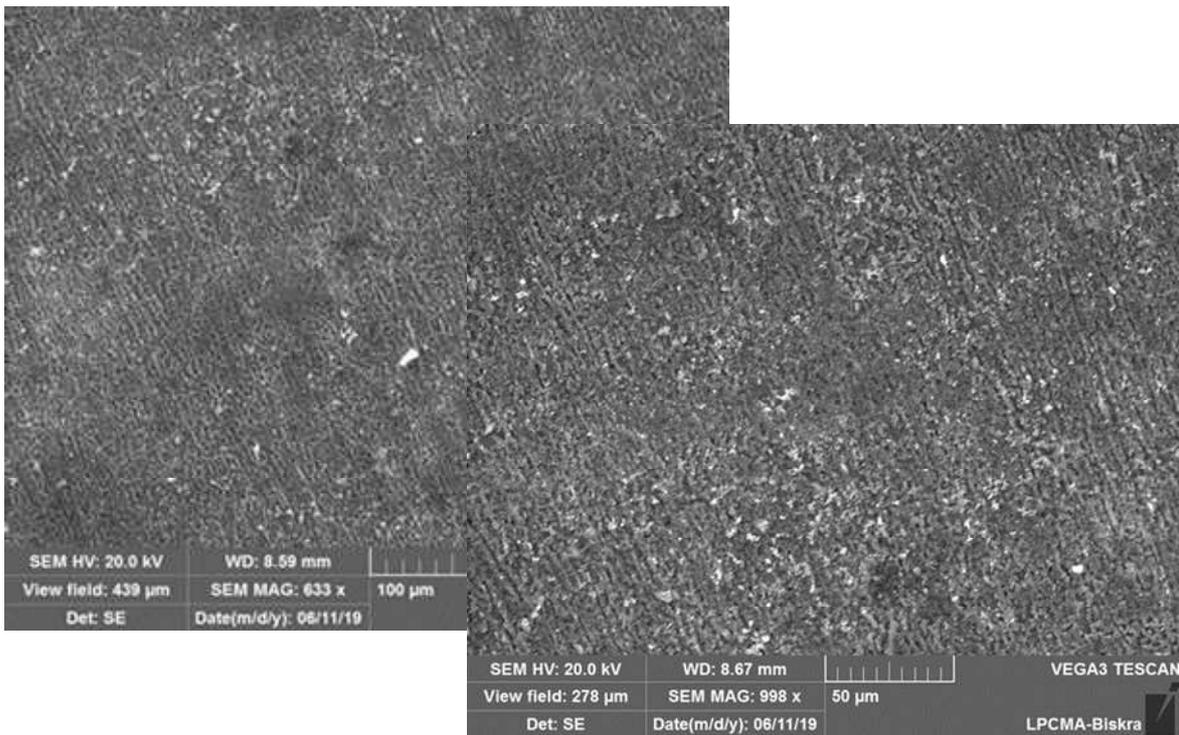


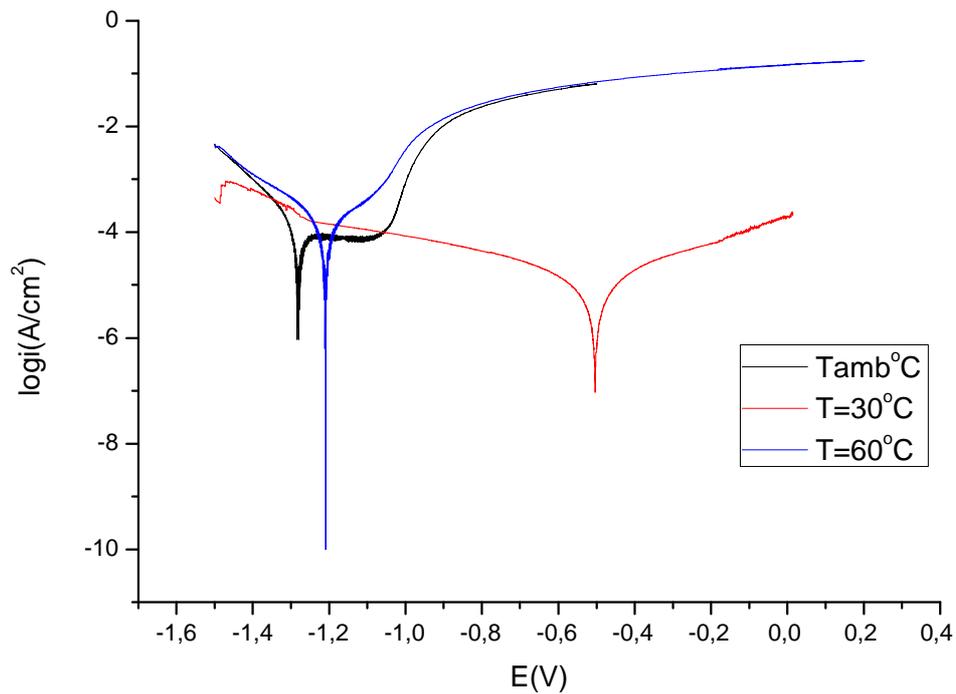
Figure .IV.7. Observations (MEB) de la surface de dépôt de cérium, déposé sur le Zn à température 60 ° C.

Les revêtements déposés à 60 ° C (figure.IV.7) se présentent sous la forme de films

compacts micro-fissurés, lisses et continus.

IV.5.2. Test de corrosion (Méthode de la polarisation)

Les figures (IV.12) montrent l'effet de la température sur l'efficacité de l'électrodéposition de cérium sur le zinc. Nous avons tracé les courbes de polarisation dans la solution de NaCl 3.5%, dans la gamme de température (20- 60°C).



Figures. IV.8. Courbes de polarisation, obtenus dans une solution NaCl (3,5%), des dépôts de cérium sur le zinc préparés à différentes Température.

L'ensemble des résultats obtenus, associés à la corrosion des substrats à différentes températures sont regroupés dans le tableau (IV.9).

Tableau. IV.9. Grandeurs électrochimiques de dépôt de cérium déposé sur le Zn, dans la

solution de NaCl 3,5% à différentes Température.

	<i>E_{cor}(mV)</i>	<i>R_p(ohm.cm²)</i>	<i>I_{cor}(mA/cm²)</i>	<i>V_{cor}(mm/Y)</i>
<i>T=amb</i>	-1282.1	118.57	0.1624	1.899
<i>T=30</i>	-503.7	5.56.10 ³	9.6007.10 ⁻³	112.2.10 ⁻³
<i>T=60</i>	-1209.9	186.22	0.1614	1.888

D'après ces résultats nous pouvons conclure que :

Le potentiel de corrosion de zinc (E_{corr}) est modifié par l'accroissement de la température de 30 et 60°C et devient plus noble, l'augmentation de la température provoque aussi une diminution de i_{corr} et V_{corr} , dans tout le domaine de température étudié. En revanche la densité de courant et la vitesse de corrosion avec la température 30°C est largement plus faible que celle observée en 60°C.

Nous pouvons conclure que la température a un effet favorable sur la formation de dépôts de CeO₂, et atteint leur maximum à température 30°C.

Conclusion générale

Dans le cadre de ce travail de mémoire de fin étude, nous avons élaboré par voie électrochimique et caractérisé de point de vue structural et physico-chimique des couches minces de cérium déposés sur le zinc.

L'objet de notre étude a été consacré à l'élaboration de couches minces d'oxyde de cérium par électrodéposition cathodique sur une plaque de Zinc. La formation des dépôts est effectuée en faisant varier les paramètres : la densité de courant, la température du bain, le pH de la solution, et la concentration de la solution en sel de cérium.

Les résultats obtenus sur électrodéposition utilisés pour l'élaboration des dépôts d'oxyde de cérium (CeO_2) sont les suivantes :

- ✓ La masse perdue et la vitesse de corrosion dans le bain de concentration en cérium (0,05 M), de densité de courant 0.1 mA/cm^2 , le pH 4,7 et à température 60°C plus faibles que ceux trouvés dans les autres bains.
- ✓ Les dépôts ont été élaborés en imposant différents effets d'électrodéposition à l'électrode de zinc dans le bain ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaNO}_3$). Il s'est avéré que les revêtements formés à concentration de 0,05M de Ce, de densité de courant 0.1 A/cm^2 , le pH 4,7 et à température 30°C : présentent une meilleure adhérence, meilleure résistance à la corrosion et un recouvrement total de la surface.
- ✓ L'analyse par EDX confirme la dominance du cérium dans le substrat. On note aussi la présence de l'oxygène dans les dépôts qui serait peut-être dû à la présence de cérium sous forme d'oxyde (CeO_2).
- ✓ La protection contre la corrosion de zinc par les revêtements à base de cérium est considérée comme une protection cathodique. Le revêtement élaboré présente une meilleure résistance à la corrosion, ce résultat est conclu à partir des valeurs d' E_{corr} plus noble, une densité i_{corr} plus faible, et une résistance de polarisation R_p plus grande que celle de zinc pur dans NaCl 3.5%.

Donc notre dépôt résiste bien dans le milieu salin (milieu marin) et la protection par électrodéposition de terre rare reste très efficace.

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 zinc en milieu marin. L'élaboration de revêtements d'oxyde de cérium par voie électrolytique sur le zinc, à partir de solutions de nitrate de cérium a été étudiée. 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 substrat dans le milieu corrosif. La morphologie et la microstructure des dépôts obtenus ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage et par l'EDS. Ceci nous a permis de faire varier un ensemble important de paramètres, y compris ceux liés à la solution (concentration, pH, température) et d'autres liés au processus d'électrodéposition (densité de courant). Les techniques électrochimiques nous ont permis d'étudier la faisabilité et la cinétique de formation des revêtements, les résultats obtenus dans les deux méthodes (Méthode de la polarisation et la masse perdue) sont très proches ils ont montré que la résistance à la corrosion en milieu chloruré des dépôts a été fortement influencée par la composition et la morphologie des revêtements. Cette résistance est élevée dans les conditions : $i=0.1A$, $pH=4.3$, $T= 30^{\circ}C$, et $C=0.05M$.

Mots clés : Corrosion, protection de zinc, oxyde de cérium, électrodéposition.

ملخص: الهدف الرئيسي من هذا العمل هو تطوير هذا الطلاء الذي يعتمد على أكسيد السيريوم لمكافحة تآكل الزنك في البيئة البحرية. تمت دراسة طلاءات أكسيد الألترووليت على الزنك من محلول نترات السيريوم. من أجل تحديد الظروف المثلى التي تؤدي إلى تشكيل طلاء متجانس وملصق. حين يتم توفر هذه الشروط، حيث قمنا بتشكيل هذه الرواسب بواسطة التفريغ الكهربائي الكاثودي وفي الأخير اخترنا كفاءات الحماية من التآكل في الوسط التآكل. تميز التشكل والبنية المجهرية للرواسب التي تم الحصول عليها عن طريق مسح المجهرية هذا سمح لنا بتغيير مجموعة كبيرة من الاعدادات، بما في فيها تلك المتعلقة بالمحلول (التركيز، الرقمالهيدروجيني، درجة الحرارة) وكذا المتعلقة بعملية الطلاء الكهربائي (شدة التيار). سمحت لنا التقنيات الكهروكيميائية بدراسة امكانية والحركية لتشكيل الطلاءات، والنتائج التي تم الحصول عليها في كلتا الطريقتين (طريقة الاستقطاب والكتلة المفقودة) قريبة جدًا حيث أظهرت أن مقاومة التآكل في الوسط تأثر بشدة بتركيب ترسب كلوريد ومورفولوجيا الطلاء. هذه المقاومة عالية تحت الظروف $i=0.1A$, $pH=4.3$, $T= 30^{\circ}C$, et $C=0.05M$.

الكلمات الأساسية: التآكل، وحماية الزنك، وأكسيد السيريوم، والتآكل الكهربائي

Summary: The main objective of this work is to develop a coating based on cerium oxide for the fight against zinc corrosion in the marine environment. The development of electrolytic oxide coatings on zinc from cerium nitrate solutions has been studied. In order to define the optimal conditions leading to the formation of a homogeneous and adherent coating. Once these conditions were met, we formed these deposits by cathodic electrodeposition and finally tested their corrosion protection efficiencies in the corrosive medium. The morphology and microstructure of the deposits obtained were characterized by scanning electron microscopy and EDS. This allowed us to vary a large set of parameters, including those related to the solution (concentration, pH, temperature) and others related to the electroplating process (current density). Electrochemical techniques allowed us to study the feasibility and kinetics of formation of coatings, the results obtained in both methods (method of polarization and lost mass) are very close they showed that the resistance to corrosion in medium Chloride deposition was strongly influenced by the composition and morphology of the coatings. This resistance is high under the conditions: $i = 0.1A$, $pH = 4.3$, $T = 30^{\circ}C$, and $C = 0.05M$.

Key words: Corrosion, zinc protection, cerium oxide, electrodeposition.