



UNIVERSITE DE TUNIS EL MANAR
FACULTE DES SCIENCES DE TUNIS
DEPARTEMENT DE CHIMIE



UNIVERSITE DE FRANCHE COMTE
ECOLE DOCTORALE LOUIS PASTEUR
INSTITUT UTINAM

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

SAMIA BEN HASSEN

Maître Es-Sciences

Pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN CHIMIE

DE L'UNIVERSITÉ DE TUNIS EL MANAR
ET
DE L'UNIVERSITÉ DE FRANCHE COMTÉ

Sujet :

Electrodéposition du magnésium à partir des solutions à base de réactifs de Grignard et tenue à la corrosion du revêtement formé

Soutenue le 10 Décembre 2009 devant le jury composé de :

| | | |
|-----------------|---|--------------------|
| M. M. Dachraoui | Professeur-Faculté des Sciences de Tunis | Président |
| M. K. Boujlel | Professeur-Faculté des Sciences de Tunis | Rapporteur |
| Mme M. Wery | Professeur-Université de Paris11 | Rapporteur |
| M. E. Triki | Professeur-Ecole Nationale D'Ingénieurs de Tunis | Directeur de thèse |
| M. P. Berçot | HDR-ENSMM Besançon | Directeur de thèse |
| M. E. Rezrazi | Maître de Conférences Université de Franche Comté | Examinateur |

SOMMAIRE

| | |
|---|----------|
| INTRODUCTION GENERALE..... | 1 |
| Chapitre I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE..... | 4 |
| I.1 Introduction..... | 5 |
| I.2 Corrosion de l'acier en milieux aqueux..... | 5 |
| I.2.1 Modèle de la double couche..... | 5 |
| I.2.2 Etapes de la corrosion | 6 |
| I.2.3 Corrosion en milieu chloruré..... | 7 |
| I.2.4 Diagramme de Pourbaix..... | 8 |
| I.2.5 Influence du pH..... | 9 |
| I.3 Les revêtements métalliques..... | 10 |
| I.3.1 La protection anodique..... | 10 |
| I.3.2 La protection cathodique..... | 10 |
| I.3.3 Influence des défauts de revêtement..... | 11 |
| I.4 Caractéristiques et propriétés du magnésium..... | 12 |
| I.4.1 Utilisation du magnésium : avantages et inconvénients | 12 |
| I.4.2 Propriétés thermodynamiques..... | 13 |
| I.4.3 Mécanisme de corrosion..... | 15 |
| I.4.4 Dissolution du magnésium en milieu chloruré..... | 16 |
| I.5 L'électrodéposition du magnésium..... | 17 |
| I.5.1 Notion de l'électrodéposition..... | 17 |
| I.5.2 Les réactifs de Grignards | 17 |
| I.5.2.1 Définition..... | 17 |
| I.5.2.2 Réaction de préparation..... | 19 |
| I.5.2.3 Solvants..... | 19 |
| I.5.2.4 Coordination..... | 20 |
| I.5.3 Mécanisme de l'électrodéposition du magnésium..... | 21 |
| I.5.4 Bains d'électrodéposition du magnésium..... | 23 |
| I.5.5 Exemples de substrat/Mg | 25 |
| I.6 Traitement de surface par couche de conversion | 26 |
| I.6.1 Principe..... | 26 |
| I.6.2 Couche de conversion à base de cérium..... | 26 |
| I.7 Conclusion..... | 27 |

Chapitre II : METHODES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES.....31

| | |
|--|-----------|
| II.1 Introduction..... | 32 |
| II.2 Méthodes électrochimiques | 32 |
| II.2.1 Chronoampérométrie..... | 32 |
| II.2.2 Courants continu et pulsé | 32 |
| II.2.3 Potentiel libre..... | 33 |
| II.2.4 Voltamétrie linéaire..... | 33 |
| II.2.5 Spectroscopie d'impédance électrochimique..... | 35 |
| II.2.5.1 Principe de la technique..... | 35 |
| II.2.5.2 Représentation des spectres..... | 38 |
| II.2.5.3 Conditions d'acquisition | 39 |
| II.2.5.4 Modélisation..... | 40 |
| II.2.5.4.1 Modélisation du système métal/électrolyte..... | 41 |
| II.2.5.4.2 Modélisation du système métal/revêtement/électrolyte..... | 42 |
| II.3 Méthodes d'analyse de surface..... | 43 |
| II.3.1 Microscope électronique à balayage (MEB)..... | 43 |
| II.3.2 Analyseur par fluorescence X en dispersion d'énergie (EDS)..... | 43 |
| II.3.3 Diffraction des Rayons X (DRX)..... | 43 |
| II.3.4 Infra rouge (IR)..... | 44 |
| II.3.5 Spectrométrie à décharge lumineuse (SDL)..... | 44 |
| II.3.6 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS) | 45 |
| II.4 Conditions expérimentales..... | 45 |
| II.4.1 Matériaux..... | 45 |
| II.4.2 Cellule électrochimique..... | 46 |
| II.4.3 Electrode à disque tournant | 47 |
| II.4.4 Préparation des surfaces..... | 49 |
| II.4.5 Solutions..... | 49 |
| II.4.5.1 Bains d'électrodéposition..... | 49 |
| II.4.5.2 Solutions corrosives..... | 49 |
| II.4.5.3 Bains au cérium..... | 50 |

Chapitre III : CARACTERISATION DES REVETEMENTS ET ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE LEUR TENUE A LA CORROSION.....52

L'auteur n'a pas autorisé la diffusion en ligne du chapitre III



| | |
|---|------------|
| Chapitre V : EFFET DU TRAITEMENT AU CERIUUM SUR LE REVETEMENT DE MAGNESIUM | 135 |
| V.1 Introduction..... | 136 |
| V.2 Elaboration des couches de conversion de cérium..... | 136 |
| V.3 Caractérisation des dépôts..... | 137 |
| V.3.1 Morphologie..... | 137 |
| V.3.1.1 Observation au MB | 137 |
| V.3.1.2 Analyse MEB..... | 137 |
| V.3.2 Composition chimique..... | 138 |
| V.3.2.1 Analyse EDS..... | 138 |
| V.3.2.2 Analyse DRX..... | 140 |
| V.3.2.3 Analyse SDL..... | 142 |
| V.3.2.4 Analyse XPS..... | 143 |
| V.3.3 Mécanisme de formation de la couche de cérium..... | 148 |
| V.4 Etude de la tenue à la corrosion..... | 149 |
| V.4.1 Etude électrochimique stationnaire | 149 |
| V.4.1.1 Potentiel libre..... | 149 |
| V.4.1.2. Courbes de polarisation anodique..... | 150 |
| V.4.1.3. Courbes de polarisation cathodique..... | 151 |
| V.4.2 Etude électrochimique transitoire..... | 152 |
| V.5 Conclusion | 155 |
| CONCLUSION GENERALE..... | 157 |
| ANNEXES..... | 160 |

INTRODUCTION GENERALE

La lutte contre la corrosion fait appel à des solutions s'élevant à des milliards de dollars. C'est un phénomène suivant lequel les métaux ont tendance sous l'influence de divers paramètres environnementaux, à retourner à leur état natif : oxydes, sulfures, carbonates, ..., plus stables thermodynamiquement par rapport au milieu considéré. Ils subissent ainsi une détérioration de leurs propriétés chimiques et physiques. Ce phénomène correspond à une augmentation de l'entropie (S) et prend naissance sans apport d'énergie, c'est donc un processus spontané. Le fer est un métal qui subit cette loi et dont la corrosion se manifeste par la formation, selon le milieu, d'une couche d'oxydes et/ou d'hydroxydes de fer appelée également « rouille ». Cette couche peut jouer, dans certains cas, le rôle d'une couche de passivation mais sera très souvent rapidement détruite sous l'influence des ions agressifs.

Il existe diverses méthodes pour lutter contre la corrosion, parmi lesquelles, les revêtements protecteurs et particulièrement ceux obtenus par électrodéposition. Cette dernière est considérée comme une technique performante et pluridisciplinaire, faisant appel principalement à l'électrochimie des solutions, la physicochimie des surfaces et la métallurgie.

Le magnésium est un métal de plus en plus utilisé étant donné sa faible densité et ses bonnes propriétés mécaniques. Il est l'élément le plus électronégatif parmi les métaux industriels (magnésium, aluminium, cadmium, fer, plomb, étain, nickel, cuivre, argent or et platine). Lorsqu'il est utilisé comme revêtement, il se comporte en tant qu'une anode sacrificielle et protège le substrat contre la corrosion.

Cependant, l'électrodéposition du magnésium s'est avérée irréalisable à partir de solutions aqueuses ou de solvants organiques contenant les sels de magnésium, à cause de la grande réactivité du magnésium vis-à-vis de l'oxygène. Les travaux

réalisés dans ce cadre ont tous rapidement échoué. Néanmoins, cette électrodéposition est possible à partir des solutions contenant les organomagnésiens dans des solvants éthers notamment le tétrahydrofurane (THF) et le diéthyléther (DEE). Les réactifs de Grignard (RMgX) ont été considérés comme les électrolytes les plus performants pour l'électrodéposition du magnésium. Bien que leur utilisation nécessite une manipulation sous atmosphère contrôlée d'azote afin d'éviter tout contact avec l'air.

L'électrodéposition du magnésium à partir des réactifs de Grignard n'a pas été investiguée préalablement pour des fins d'anti-corrosion, ni comme revêtement pour l'acier. L'objectif de ce travail est d'obtenir par électrodéposition, à partir des solutions à réactifs de Grignard dans un solvant organique, une couche protectrice de magnésium sur l'acier. L'étude consiste dans un premier temps à améliorer les différents paramètres d'électrodéposition, ainsi que le bain électrolytique afin d'obtenir le meilleur revêtement et d'évaluer ensuite, par une étude électrochimique, son efficacité en milieu chloruré à différentes concentrations. Enfin, Nous étudierons l'influence d'un traitement au cérium sur le revêtement optimisé dans le but d'améliorer sa résistance à la corrosion.

Pour développer la méthodologie et les résultats obtenus relatifs aux différents points cités ci-dessus, ce mémoire est divisé en cinq chapitres :

Le premier chapitre met à la disposition du lecteur les éléments bibliographiques relatifs aux principaux thèmes abordés. Il commence par un rappel concernant la corrosion de l'acier et les types de revêtements métalliques possibles. Les propriétés du magnésium et son électrodéposition, à partir des organomagnésiens, sont présentés ultérieurement. Enfin, le traitement par couche de conversion au cérium est exposé.

Le deuxième chapitre présente les matériaux et les méthodes électrochimiques stationnaires et transitoires utilisés dans cette étude. Les différentes techniques d'analyse pour la caractérisation des revêtements sont également décrites.

Le troisième chapitre est consacré à la caractérisation des dépôts obtenus à partir de six bains électrolytiques différents et à l'étude de leur efficacité vis-à-vis de la corrosion en milieux chlorurés.

Le quatrième chapitre porte sur l'étude de l'effet des courants pulsés sur la morphologie et la résistance à la corrosion du revêtement du magnésium.

Enfin, le cinquième chapitre expose les résultats de l'étude relative à l'effet d'un traitement au cérium sur le revêtement de magnésium. Deux de solutions sont utilisées dans ce chapitre soient : le chlorure de cérium et le sulfate de cérium.

Des annexes sont présentées à la fin de ce manuscrit, elles décrivent d'une manière détaillée les différentes techniques électrochimiques et analytiques et leur principe de fonctionnement en s'appuyant sur des schémas et en exposant les photos des dispositifs mis en œuvre dans le but de visualiser les différents appareils utilisés.

Chapitre I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Introduction

I.2 Corrosion de l'acier en milieux aqueux

I.2.1 Modèle de la double couche

I.2.2 Etapes de la corrosion

I.2.3 Corrosion en milieu chloruré

I.2.4 Diagramme de Pourbaix

I.2.5 Influence du pH

I.3 Les revêtements métalliques

I.3.1 La protection anodique

I.3.2 La protection cathodique

I.3.3 Influence des défauts de revêtement

I.4 Caractéristiques et propriétés du magnésium

I.4.1 Utilisation du magnésium : avantages et inconvénients

I.4.2 Propriétés thermodynamiques

I.4.3 Mécanisme de corrosion

I.4.4 Dissolution du magnésium en milieu chloruré

I.5 L'électrodéposition du magnésium

I.5.1 Notion de l'électrodéposition

I.5.2 Les réactifs de Grignards

I.5.2.1 Définition

I.5.2.2 Réaction de préparation

I.5.2.3 Solvants

I.5.2.4 Coordination

I.5.3 Mécanisme de l'électrodéposition du magnésium

I.5.4 Bains d'électrodéposition du magnésium

I.5.5 Exemples de substrat/Mg

I.6 Traitement de surface par couche de conversion

I.6.1 Principe

I.6.2 Couche de conversion à base de cérium

I.7 Conclusion

I.1 Introduction

Les travaux réalisés sur la tenue à la corrosion des revêtements de magnésium sont moins nombreux que ceux réalisés sur d'autres types de revêtements. Néanmoins, leur actualité est très importante et date des années 90, ce qui correspond à une demande industrielle croissante vu la disponibilité inépuisable de cet élément dans la nature. L'étude de la protection contre la corrosion de l'acier par le magnésium, nous conduit manifestement à rappeler et à actualiser les différentes étapes de la corrosion de l'acier et à exposer les avantages et les inconvénients de cet élément léger : le magnésium.

I.2 Corrosion de l'acier en milieu aqueux

La corrosion généralisée des aciers en milieu aqueux implique des réactions entre le métal et la solution. La contribution de cette interface à l'évolution des phénomènes de corrosion est donc prépondérante. Deux ouvrages complets proposés par le CEFRACOR [1,2] présentent les bases nécessaires à la compréhension des phénomènes décrits par la suite.

I.2.1 Modèles de la double couche

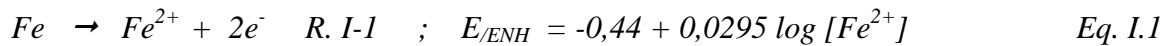
La notion de la double couche est essentielle pour comprendre et expliquer le comportement de l'interface métal/électrolyte. La densité d'électrons est distribuée de telle sorte que la charge électrique n'est pas uniforme sur quelques dixièmes de nanomètres en surface, épaisseur dans laquelle s'effectuent les échanges électroniques de tous les phénomènes électrochimiques. Trois modèles [3] ont été proposés pour décrire les propriétés des interfaces électrochimiques ; le premier est celui de Helmholtz, amélioré par Gouy-Chapman pour tenir compte des variations de concentrations entre le milieu et l'interface ; puis Stern a combiné les deux modèles précédents. Les propriétés de l'électrolyte dans cette zone, concentrations des espèces, épaisseur, etc...influencent le comportement du métal dans la solution, et donc sa dissolution. L'accumulation d'ions sur cette interface modifie les propriétés électriques locales et crée alors une capacité, C_{dc} , dite de double couche. L'interface métal/solution présente aussi une résistance à l'échange d'électrons, appelée résistance de transfert de charges R_{tc} , s'opposant au passage des courants entre la solution et

le métal. R_{ic} est dépendante du potentiel du métal et de la concentration des espèces. Ces deux grandeurs fondamentales sont accessibles par spectroscopie d'impédance électrochimique. Elles peuvent dépendre d'autres paramètres lorsque le métal est revêtu, ou en présence de produits de corrosion tel que le taux de recouvrement ou la surface active.

I.2.2 Etapes de la corrosion

En milieux aqueux, le processus de corrosion électrochimique de l'acier peut être décrit de manière simplifiée par deux réactions électrochimiques simultanées.

Dans la zone anodique, l'acier se dissout selon la demi réaction d'oxydation :



Les ions ferreux passent en solution et peuvent s'oxyder ultérieurement en ions ferriques Fe^{3+} . Dans la zone cathodique, les électrons produits sont consommés afin de maintenir l'équilibre électronique. Les réactions cathodiques correspondantes sont la réduction de l'oxygène dissous dans l'eau, ou la réduction du proton avec dégagement d'hydrogène :

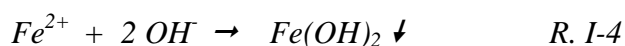
En milieu aéré basique ou neutre



En milieu acide



Les ions hydroxydes OH^- formés dans la solution, peuvent ensuite se combiner aux ions ferreux Fe^{2+} et précipiter en hydroxyde ferreux à la surface de l'acier lorsque le pH et les concentrations en ions ferreux et en hydroxyde ferreux le permettent :



Ce composé peut ensuite s'oxyder pour former de l'oxyde ferrique Fe_2O_3 hydraté, ou de la magnétite Fe_3O_4 ou évoluer en goéthite ou lépidocrocite, respectivement α ou γ - FeOOH . En recouvrant l'acier, ces composés forment une couche protectrice dite de passivation [4,5]. Des études de la passivation du fer ou des aciers dans des solutions basiques et réductrices, mettent en évidence des vitesses de corrosion lentes [6]. La formation de ces oxydes et hydroxydes dépend de différents paramètres tels que le pH, le taux d'oxygène, l'humidité relative mais aussi de la composition de l'électrolyte ou les contaminants ainsi que la présence d'espèces anioniques, tels que les anions Cl^- qui affectent les processus d'oxydation. Les mécanismes faisant intervenir spécifiquement les anions chlorure, seront évoqués dans le paragraphe suivant.

I.2.3 Corrosion en milieu chloruré

Quelques études se sont intéressées au comportement du fer en milieux aqueux et en présence des ions chlorure [7-11]. Les principaux composés formés sont reportés dans la figure I-1.

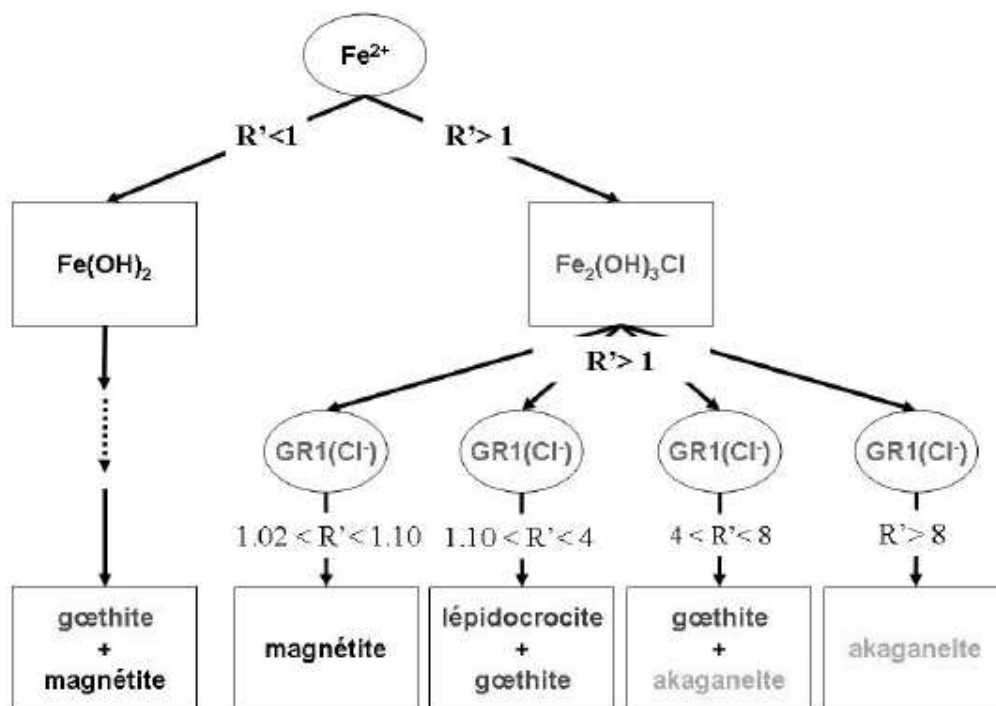


Figure I-1 : Schéma de synthèse des composés susceptibles d'apparaître au cours du processus d'oxydation du fer en présence du chlore [7-9,11,12].

Les proportions des réactifs présents lors de ce type de processus, peuvent être exprimées par les facteurs : $R = [\text{Fe}^{2+}]/[\text{OH}^-]$ et $R' = [\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$. Selon la valeur de ces rapports, l'hydroxyde initialement formé sera différent, de même que les produits finaux de la réaction (*figure I-1*). Ainsi, il se forme soit $\text{Fe}(\text{OH})_2$ soit l'hydroxychlorure $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. La limite stricte de formation entre ces deux composés, actuellement indiquée pour $R'=1$, est encore assez floue, car certainement liée à la présence d'autres hydroxychlorures intermédiaires [12].

I.2.4 Diagramme de Pourbaix

La *figure I-2* donne le diagramme potentiel-pH de Pourbaix du fer à 25°C [13]. Ce diagramme représente, en fonction du pH, le potentiel réversible des réactions d'électrode calculé à partir de l'équation de Nernst. D'après ce diagramme, dans lequel le rôle de l'oxygène dissous dans l'eau n'est pas pris en compte, le fer peut réagir avec les protons en milieu acide et neutre, accompagné par un dégagement d'hydrogène. En milieu alcalin, le fer se corrode et il y a formation d'une couche d'oxydes et/ou d'hydroxydes de fer suite à la réaction du fer avec les ions hydroxydes. Ces couches sont pratiquement insolubles et peuvent servir de protection contre la corrosion dans certains cas.

Ce diagramme définit les régions où le fer est soluble sous forme d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} et les régions où le métal est stable sous forme de phase solide tel que le métal pur ou recouvert par ses oxydes. Dans ce diagramme, seuls l'oxyde ferrique hydraté et la magnétite sont pris en compte.

On distingue les domaines suivants :

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

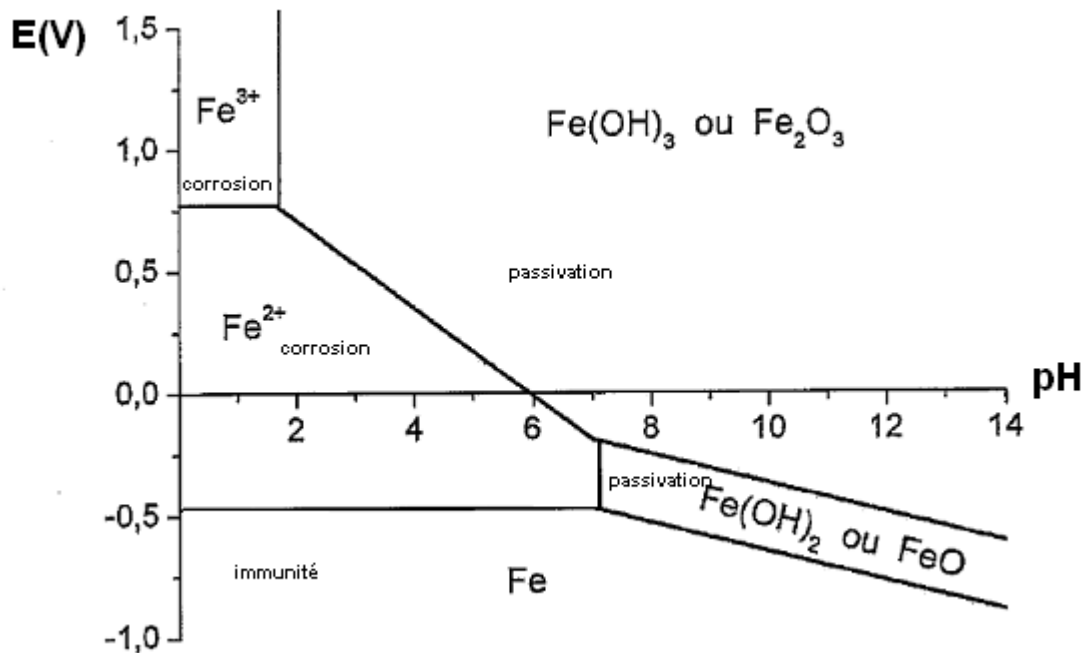


Figure I-2 : Diagramme d'équilibre potentiel-pH simplifié de Pourbaix, du système fer-eau à 25° C [13].

I.2.5 Influence du pH

Le rôle du pH dans les phénomènes de corrosion est relativement bien connu à ce jour. Les travaux de référence dans ce domaine sont ceux de Pourbaix [13]. D'autres auteurs ont confirmé l'effet bénéfique d'un pH élevé sur la limitation de la dissolution anodique du fer dans l'eau (formation d'une couche de produits de corrosion protectrice). L'une des raisons de l'élévation du pH est l'application de la protection cathodique à un métal en contact avec un électrolyte chargé en oxygène. Les courants générés par la protection cathodique, réduisent l'oxygène et forment des anions OH⁻ selon la réaction (R. I-2).

Certains composés peuvent précipiter avec l'augmentation du pH. De plus, pour des solutions à pH neutre, le pH de l'interface augmente et devient alcalin à cause de ces réactions électrochimiques de réduction [14].

I.3 Les revêtements métalliques

Les revêtements métalliques sont très utilisés dans la protection des structures métalliques. Il existe deux types de protection par revêtement contre la corrosion : la protection anodique et la protection cathodique.

I.3.1 La protection anodique

Dans ce cas, le métal protecteur est plus noble que le substrat à protéger. A titre d'exemple, le cas du nickel sur l'acier. Si le revêtement présente une fissure pénétrante, le substrat mis en contact avec l'électrolyte remplit les conditions de fonctionnement d'une pile de corrosion avec attaque de l'anode, et c'est le métal le plus électronégatif qui s'oxyde, provoquant un décollement du dépôt. Pour un tel système de protection, le contrôle de la qualité du revêtement est impératif.

I.3.2 La protection cathodique

Les anodes sacrificielles sont conçues et choisies pour avoir un potentiel électrochimique plus négatif que le métal de la structure à protéger. Dans ce cas de figure, le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger. Dans un milieu agressif, il joue le rôle de l'anode. De ce fait il sera le siège d'une corrosion, c'est le cas par exemple du zinc sur l'acier. Même en cas de fissures ou d'imperfections dans le dépôt, la protection est assurée : lorsque le substrat est en contact avec le milieu corrosif, on réalise une pile de corrosion dans laquelle, le métal le plus électronégatif (le moins noble) s'oxyde. La durée de vie de l'ensemble dépend de celle du revêtement.

I.3.3 Influence des défauts de revêtement

Nous présenterons dans ce paragraphe les différentes situations de défauts qui peuvent être rencontrées. Différents types de défauts sont observés sur un revêtement. Leurs origines et conséquences sont diverses, et peuvent dans certains cas conduire à une corrosion. Dans notre cas, on va se limiter à deux types de défauts: la porosité et le défaut ouvert.

-Porosité

Le revêtement présente une porosité intrinsèque qui permet l'arrivée d'éléments potentiellement corrosifs à la surface du métal (*figure I-3*).

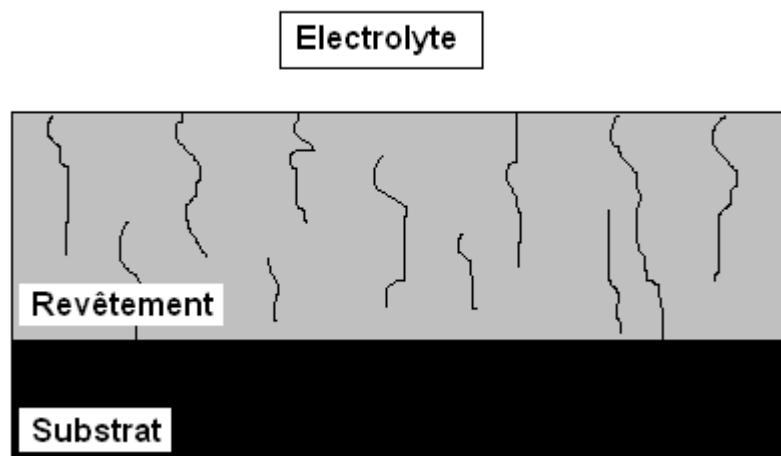


Figure I-3 : Schéma d'un revêtement présentant des porosités, dont certains relient directement le métal au milieu extérieur [15].

-Défaut ouvert

Ce type de défaut est une lacune de revêtement, mettant le métal directement en contact avec le milieu électrolytique (*figure I-4*). La protection cathodique dans ces conditions sera efficace tant qu'il y aura continuité électrique. On pourra distinguer pour ce type de défaut une taille "critique". Dans la suite de notre étude, ce type de défaut sera créé dans les revêtements, afin d'évaluer leur efficacité contre la corrosion.

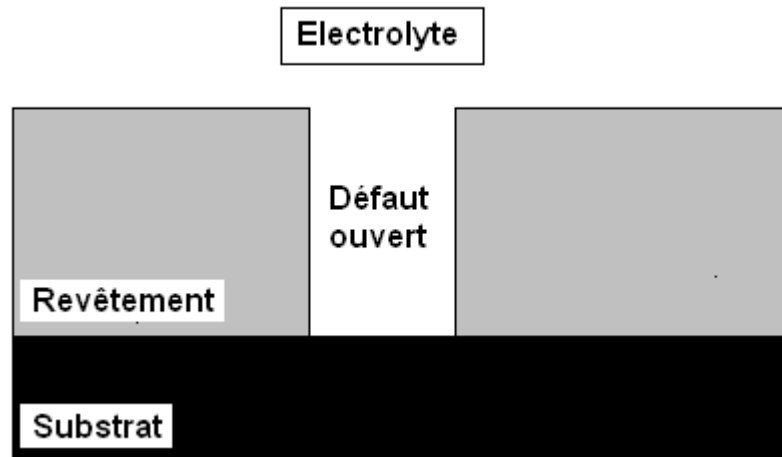


Figure I-4 : Schéma d'un revêtement présentant un défaut ouvert [15].

I.4 Caractéristiques et propriétés du magnésium

I.4.1 Utilisation du magnésium : avantages et inconvénients

Le magnésium est classé comme étant le huitième élément de la croûte terrestre, dont il représente 1,93% en masse. Les minerais les plus couramment exploités sont la dolomie ($MgCO_3 \cdot CaCO_3$) et la carnallite ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$). L'eau de mer sous forme de chlorure de sulfate de magnésium en contient environ 1,3 kg par mètre cube. De ce fait, on peut dire que les ressources du magnésium peuvent être considérées comme étant inépuisables. De plus, le magnésium est le moins dense de tous les métaux industriels [16], il présente une très faible densité de l'ordre de 1,74 et des propriétés mécaniques intéressantes. Cependant, le facteur le plus limitant dans l'utilisation du magnésium est sa forte réactivité vis-à-vis de l'eau. Le magnésium est très sensible à la corrosion et se corrode dès qu'il est couplé à n'importe quel autre métal en présence d'un électrolyte. En revanche, cette propriété intrinsèque lui permet d'être largement utilisé pour la protection cathodique en jouant le rôle d'une anode sacrificielle.

I.4.2 Propriétés thermodynamiques

Comme le montre le diagramme potentiel-pH de Pourbaix (figure I-5) [13], le magnésium présente pour tout pH une très forte affinité de réaction avec l'eau, qu'il réduit avec dégagement d'hydrogène en se dissolvant pour donner les cations Mg^{2+} et Mg^+ .

Dans le diagramme de Pourbaix, seules les réactions suivantes ont été envisagées :

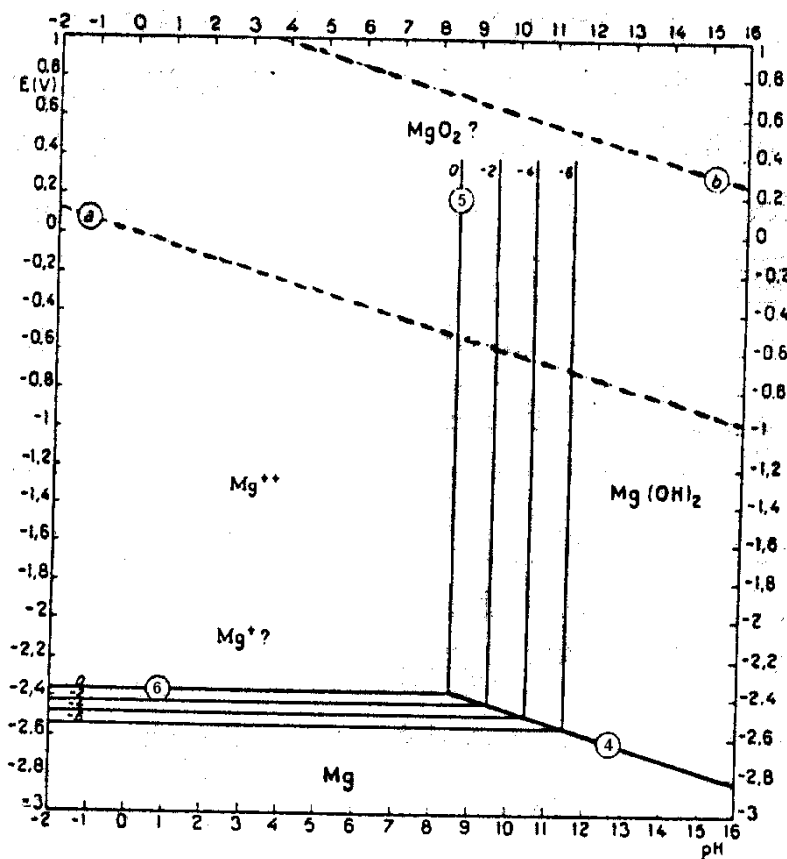
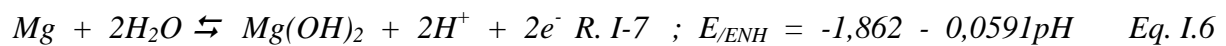
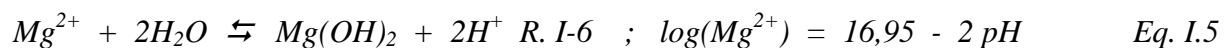
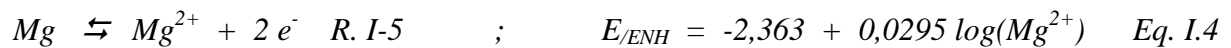


Figure I-5 : Diagramme d'équilibre potentiel-pH du système magnésium-eau, à 25°C [13]

(Figure établie en considérant l'hydroxyde $Mg(OH)_2$).

(Les droites 4, 5 et 6 sont obtenues à partir des équations I.4, I.5 et I.6).

(Les droites verticales sont relatives à la concentration de Mg^{2+} - $pMg = [Mg^{2+}]$).

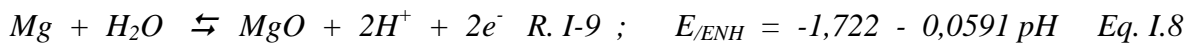
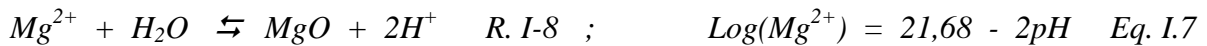
(Les droites horizontales sont relatives à la concentration de Mg^+ - $pMg = [Mg^+]$).

(Les droites a et b sont les limites du domaine de stabilité thermodynamique de l'eau sous 1atmosphère).

De la réaction R. I-5, il est clair que dans les solutions acides, neutres et même peu alcalines (pH < 8,5), il y a dissolution anodique du magnésium.

Pour les pH compris entre 8,5 et 11,5, il se forme de l'hydroxyde plus ou moins protecteur qui freine la réaction (figure I-5).

Les réactions R. I-6 et R. I-7 sont relatives à Mg(OH)₂, elles peuvent l'être aussi à l'oxyde MgO dont les réactions correspondantes sont les suivantes :



Au-dessus de pH = 11,5, le magnésium se corrode et se recouvre d'hydroxyde de magnésium. Ce dernier est stable, il s'en suit un ralentissement de la corrosion.

La Fig. I-6, représente sur la base des réactions R. I-7 et R. I-8, l'influence du pH sur la solubilité de l'oxyde et de l'hydroxyde de magnésium. En milieu alcalin, la solubilité de ces composés est très faible.

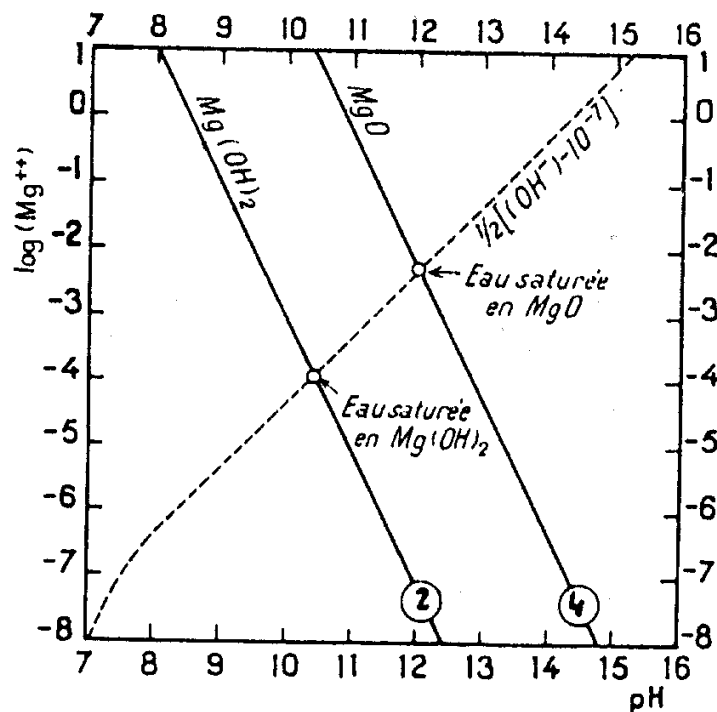


Figure I-6 – Caractéristiques des solutions de MgO et de Mg(OH)₂ dans l'eau pure en fonction du pH [11].

Les enthalpies libres de formation de l'hydroxyde $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et de l'oxyde MgO à 25°C dans l'eau pure sont portées dans le *tableau I-1* :

Tableau I-1 : Enthalpie libre de formation, à 25°C dans l'eau pure, de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et MgO [6].

| ΔG_f^0 ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) (kJ. mol^{-1}) | ΔG_f^0 (MgO) (kJ. mol^{-1}) |
|---|---|
| -34,11 | -32,56 |

Il est à faire remarquer qu'en tenant compte des données thermodynamiques calculées pour les hydrures de magnésium MgH_2 et sur la base des données du diagramme de Pourbaix, Perrault [17] a proposé un nouveau diagramme potentiel-pH du système "Mg-eau" à 25°C . Certains auteurs [18] ont observé que l'hydrure de magnésium pouvait être stabilisé sous des couches d'oxydes et d'hydroxydes de magnésium.

I.4.3 Mécanisme de corrosion

Dans la littérature, plusieurs mécanismes de dissolution du magnésium ont été proposés pour un milieu neutre ou faiblement alcalin. En général, la dissolution du magnésium s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène et de la formation d'une couche protectrice d'hydroxyde à la surface du métal.

Le principal mécanisme repose sur l'existence d'une couche d'hydroxyde de magnésium $\text{Mg}(\text{OH})_2$ qui masque la haute réactivité du métal. Un autre mécanisme repose sur la formation initiale d'un film d'hydrure de magnésium, agent fortement réducteur. D'autres travaux [17] convergent vers un mécanisme qui repose sur la formation initiale d'ions monovalents métastables Mg^+ de durée de vie très courte. Greenblatt [19] a montré que le passage par Mg^+ est favorable par rapport au passage par Mg^{2+} pour des raisons énergétiques qui peuvent être modifiées en fonction de l'électrolyte et de la concentration, comme l'a montré Perrault [17].

I.4.4 Dissolution du magnésium en milieu chloruré

Il est très connu que l'ion Cl^- favorise la corrosion du magnésium dans les solutions aqueuses [20,21] et que le taux de corrosion augmente avec l'augmentation de la concentration en ion Cl^- . Dans la littérature, la majorité des travaux évoque la vitesse de corrosion mais le mécanisme de dissolution du magnésium n'est pas établi. Par conséquent, il n'y a aucune explication détaillée du rôle des ions chlorure dans le mécanisme de corrosion du Mg. En général, la corrosion rapide du magnésium a été toujours et simplement attribuée à la rupture d'un film à la surface du métal par les ions Cl^- . La rupture du film constitue une partie du processus général de dissolution du magnésium dans les solutions neutre et alcaline. Cependant, les ions Cl^- jouent un rôle dans l'orientation vers la réaction à travers laquelle le magnésium métallique est converti en ion Mg^{2+} durant le processus de corrosion.

Dans la littérature, il existe quatre modèles qui décrivent le processus de la dissolution du magnésium :

1. Le modèle d'un film partiellement protecteur [22-25]
2. Le modèle hydride [23,25-27]
3. Le modèle de l'ion de magnésium univalent [23,28,29]
4. Le modèle de particules à phase secondaire détériorée [23,30-32].

Dans les travaux de Song et al [25] relatifs à l'étude de la corrosion du magnésium pur dans NaCl 1N, le comportement de la corrosion a été lié à la présence d'un film de surface partiellement protecteur. Ce film couvre la surface du métal lorsque le potentiel appliqué est plus négatif que le potentiel critique dont la valeur est 15mV plus négatif que le potentiel de corrosion. Au-dessus du potentiel critique, le film est partiellement protecteur et sa surface de recouvrement diminue avec l'augmentation du potentiel appliqué. Cette étude a fourni une preuve évidente que le film partiellement protecteur, joue un rôle clé dans le processus de corrosion du magnésium dans les solutions chlorurées à pH 3-11.

Dans la suite de leurs travaux sur le comportement de la corrosion du magnésium pur, Song et al [33] se sont intéressés aux détails de réactions qui se déroulent sur les sites où le magnésium est directement exposé aux agents de la solution corrosive, dans les imperfections du film protecteur ou sur les sites où le film protecteur est totalement absent. Les résultats ont

montré qu'à ces sites, l'ion intermédiaire Mg^+ participe dans le processus de dissolution. En effet, le magnésium est en premier lieu oxydé en Mg^+ , puis cette espèce intermédiaire réagit chimiquement avec l'eau pour donner l'hydrogène et le Mg^{2+} . La présence des ions Cl^- rend le film de surface plus actif, augmente les zones de rupture du film et accélère le taux de la réaction électrochimique convertissant Mg en ion monovalent Mg^+ .

I.5 L'électrodéposition du magnésium

I.5.1 Notion de l'électrodéposition

Le but de l'électrodéposition est d'appliquer une couche superficielle sur un métal pris comme substrat, pour conférer à sa surface les propriétés désirées de résistance contre la corrosion, de dureté, de brillance, etc. Le principe de l'électrodéposition est basé sur des réactions redox qui se déclenchent en imposant un courant ou un potentiel. Le bain d'électrolyse contient l'élément critique, il s'agit du sel métallique approprié. Dans le cas de la présente étude, ce bain est une solution à base de réactifs de Grignard.

I.5.2 Les réactifs de Grignard

I.5.2.1 Définition

Dans une réaction de Grignard, le réactif de Grignard de type $RMgX$ est formé dans un solvant approprié SH , souvent le diéthyloxy (DEE) ou le tétrahydrofurane (THF), à partir d'un métal Mg et d'un halogénure organique RX . Les produits non majoritaires accompagnant cette réaction peuvent être RR , RH , $R(-H)$, RS , SS , $S(-H)$ et MgX_2 . Au cours du siècle dernier, les mécanismes de la réaction de Grignard ont été étudiés par Hamouchi et Walborsky (HW) [34] et par Garst et Ungvary (GU) [35]. La plus ancienne des études qui évoque l'histoire de ces réactions a été menée par Karasch et Reinmuth (KR) [36].

HW et GU se sont mis d'accord avec la proposition généralement acceptée qui évoque l'existence des radicaux intermédiaires de Grignard R^\bullet , donnant lieu à la formation de produits pouvant être majoritaires ou exclusifs.

Le long d'un parcours R (figure I-7) un radical intermédiaire R^\bullet donne lieu à une réduction (r), une complexation et ou une protonation (c), une attaque du solvant étheré (s) ou un autre premier ordre ou pseudo-premier ordre de réaction (q) telle une isomérisation ou complexation pour la formation de $RMgX$ et de produits non majoritaires.

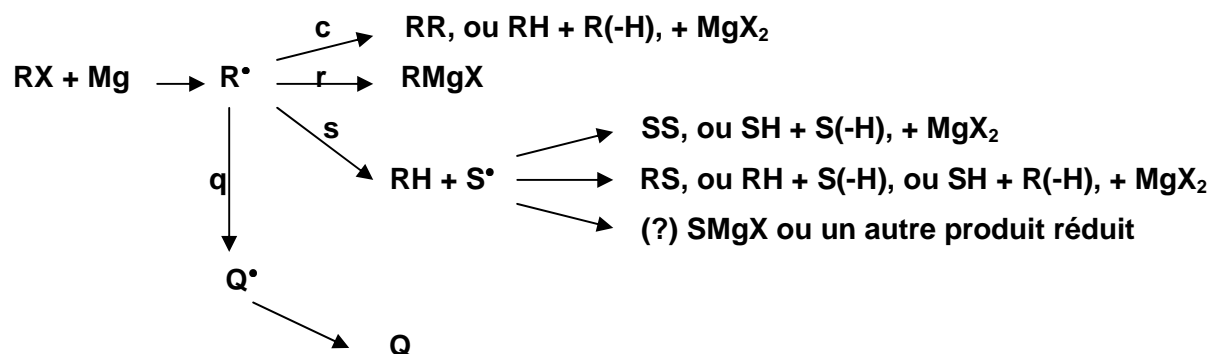


Figure I-7 : Parcours R.

Concernant les d\u00e9tails, HW et GU avancent des raisonnements tr\u00e8s diff\u00e9rents. HW trouvent que presque tous les radicaux interm\u00e9diaires R^\bullet deviennent adsorb\u00e9s \u00e0 la surface du magn\u00e9sium (Mg). GU refusent cette hypoth\u00e8se et \u00e9voquent un m\u00e9canisme ADD. Ce m\u00e9canisme est justifi\u00e9, puisque le long des r\u00e9actions **r**, **c** et **s**, le radical R^\bullet devient adsorb\u00e9 (A) \u00e0 la surface Mg pour les r\u00e9actions **r** et **c**, mais diffus\u00e9 (D) dans la solution pour la r\u00e9action (s), d'o\u00f9 un m\u00e9canisme ADD. D'autres possibilit\u00e9s ont \u00e9t\u00e9 propos\u00e9es par HW pour des m\u00e9canismes ADD et DDD [37] (figure I-8).

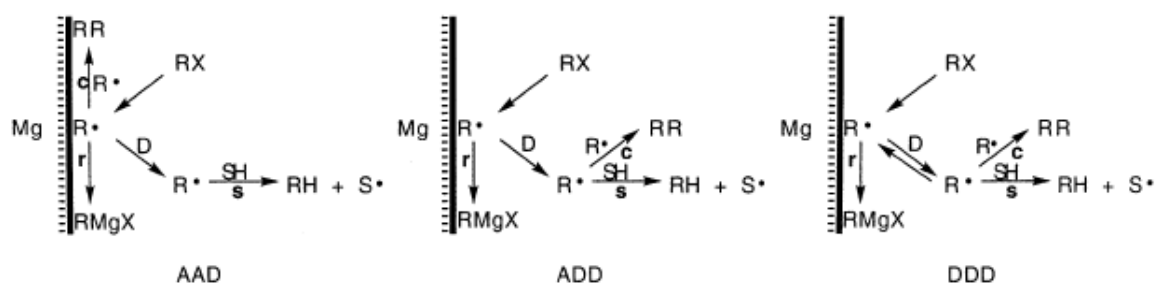


Figure I-8 : M\u00e9canismes AAD, ADD et DDD.

I.5.2.2 Réaction de préparation

Le schéma de réaction le plus simple et le plus courant dans la littérature est le suivant :



Toutefois, il est à mentionner que cette réaction n'est pas confirmée scientifiquement.

I.5.2.3 Les solvants

Les réactifs de Grignard peuvent être préparés dans une variété de solvants aprotiques. Les solvants éthers, généralement utilisés en pratique, sont le diéthyléther DEE et le tétrahydrofurane THF dont les constantes diélectriques respectives sont de l'ordre de 4,3 et 7,4.

Le dioxane a une constante diélectrique de 2,2, les réactions ne se produisent pas systématiquement, de plus le MgX_2 reste insoluble.

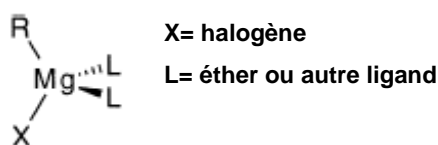
Le 1,2 Diméthoxyéthane (DME, glyme) dont la constante diélectrique est de 7,2 est très utile, mais il y a parfois des problèmes de solubilité. Le butyldiglyme est un excellent solvant pour la préparation des réactifs de Grignard, mais c'est un produit qui reste très peu commercialisé. Le DEE et le THF sont très utilisés dans l'industrie et présentent le minimum de risque en matière de sécurité par rapport à tous les autres solvants aprotiques. Dans nos travaux de recherche seuls le DEE et le THF ont été utilisés. Le [tableau I-2](#) donne les points d'ébullition et de fusion de ces deux solvants.

Tableau I-2 : Points d'ébullition et de fusion des solvants DEE et THF.

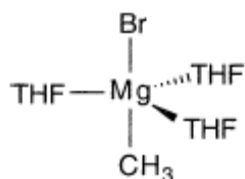
| Solvant | Pt d'ébullition (°C) | Pt de fusion (°C) |
|---------|----------------------|-------------------|
| DEE | 34 | -45 |
| THF | 66 | -14 |

I.5.2.4 Coordination

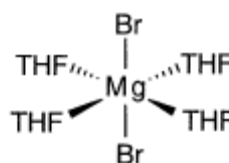
Pour les réactifs de Grignard, un certain nombre de structure cristalline a été déterminé [38,39]. Plusieurs réactifs de Grignard et diorganyl magnésiens R_2Mg cristallisent avec quatre coordinations où le magnésium se trouve au centre d'un tétraèdre tordu.



Selon les ligands, il est possible d'avoir aussi un Mg avec cinq ou six coordinations :

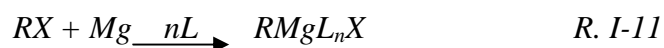


Le bromure méthyle de magnésium

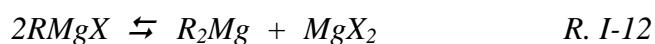


Le bromure de magnésium

Ces structures soulignent le rôle du solvant coordinateur dans la stabilité des réactifs de Grignard et des halogénures de magnésium. En effet, dans la réaction de formation du réactif de Grignard, le Mg passe de l'état métallique à un état ionique avec une très grande coordination aux molécules du solvant L et aux ligands R et X.



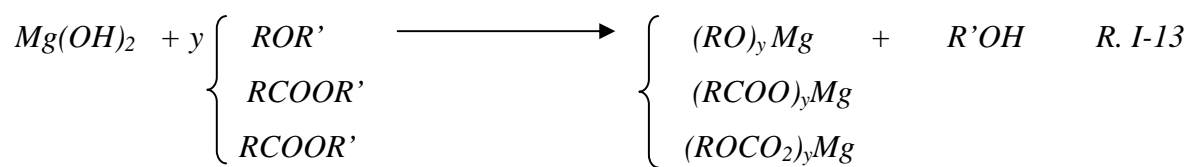
Quel que soit le cas, plusieurs paramètres interviennent dans la détermination de la position de l'équilibre de Schlenk [40] :



Ces détails déterminent aussi la position d'autres équilibres comportant la formation d'ions complexes et la solubilité des différentes espèces chimiques présentes dans la solution. Cependant, des manipulations montées à partir des équipements très performants et informatisés devraient fournir une certaine compréhension de ces effets sur les équilibres réactionnels des réactifs de Grignard, mais aucune explication n'a été encore accomplie.

I.5.3 Mécanisme d'électrodéposition du magnésium

Le magnésium forme une couche que les chercheurs appellent couche native, composée d'oxydes et d'hydroxydes de magnésium lorsqu'il est dans les conditions atmosphériques normales. Au contact de l'électrolyte organique, ces oxydes et hydroxydes forment avec les espèces chimiques en solution, différents complexes [39].



La couche finale est non uniforme et comporte la couche native combinée avec ces nouveaux complexes (*figure I-9*).

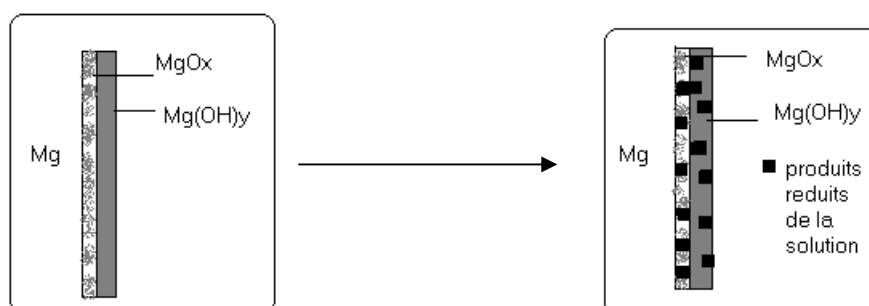


Figure I-9 : Evolution de la couche native au contact de l'électrolyte organique [39].

De plus les traces d'eau qui sont inévitables même si l'expérience se fait sous atmosphère contrôlée de gaz d'azote (de l'ordre de 10ppm), viennent compliquer l'image : les molécules H₂O diffusent à travers la couche pour former encore des oxydes, hydroxydes et éventuellement d'hydrides. Ces résultats ont été démontrés par Aurbach et al [40] à partir d'une série d'analyses (figure I-10).

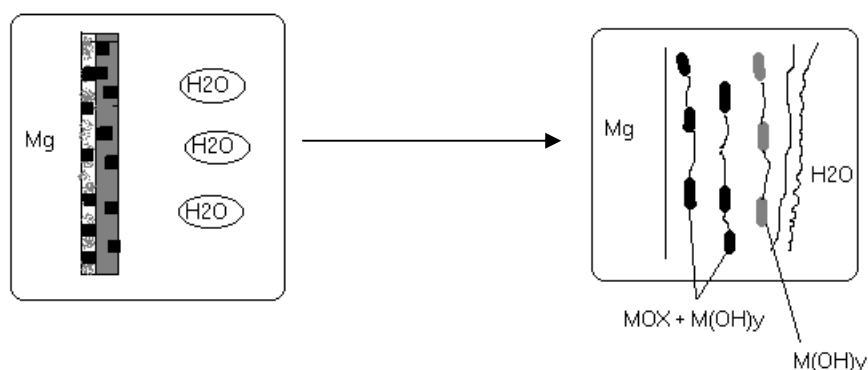


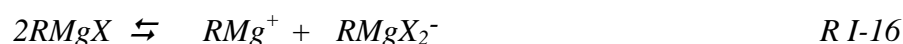
Figure I-10 : Rôle des molécules d'eau sur l'évolution de la couche native du Mg [40].

Lors de l'électrodéposition du magnésium à partir des réactifs de Grignard, les espèces telles que RMg^+ et MgX_2^- peuvent être adsorbées sur la surface de l'électrode. Aurbach et al [40,41] ont montré, à partir d'une étude d'impédancemétrie, que d'autres phénomènes d'adsorption compliqués accompagnent l'électrodéposition du magnésium. Une étude fondée sur la spectroscopie IR in-situ leur a permis de proposer l'hypothèse de l'adsorption d'espèces qui ont des liaisons Mg-C et qui sont stabilisées par les molécules de THF à la surface de l'électrode. Le mécanisme suivant a été proposé par Aurbach et al [41] et par Connor et al [42] :

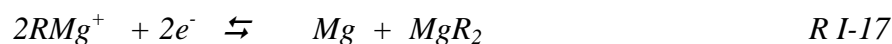
A partir de l'équilibre de Sclenk :



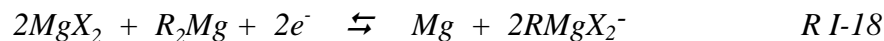
Il se produit l'équilibre d'ionisation suivant :



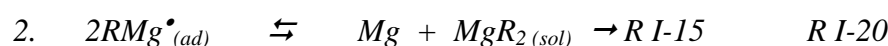
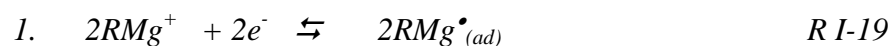
Le mécanisme de déposition se fait selon les réactions de réduction suivantes :



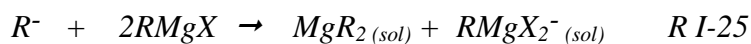
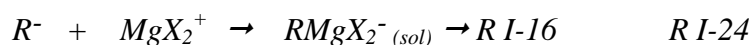
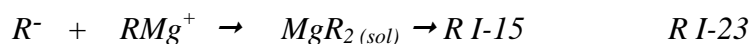
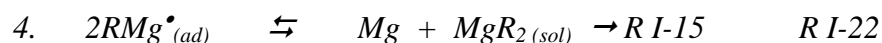
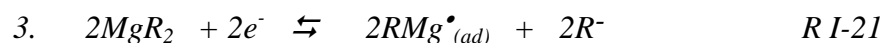
ou



Aurbach et al [41] ont proposé des mécanismes faisant intervenir des intermédiaires réactionnels.



ou



Les différentes espèces chimiques présentes dans l'électrolyte organique sont, jusqu'à présent, inconnues. Cependant, beaucoup de chercheurs proposent différentes possibilités dont la confirmation n'est pas encore totale.

I.5.4 Bains d'électrodéposition

Le magnésium n'a pas encore été déposé dans des conditions satisfaisantes à partir des solutions organiques. Dans la littérature, l'électrodéposition à partir des réactifs de Grignard, ne permet pas d'obtenir le magnésium d'une manière pure. Les études se sont intéressées à identifier les produits organiques obtenus à la surface de l'électrode et à élucider le mécanisme de réaction aux électrodes, mais n'ont pas accordé beaucoup d'attention à l'électrodéposition du magnésium.

Müller et al [43,44] ont déposé le calcium et le magnésium à partir d'une solution de pyridine, mais n'ont pas réussi à obtenir le magnésium à partir d'une solution de bromure dans l'acétone. Les efforts de Putnam et Kobe [45] ont échoué lorsqu'ils ont tenté de déposer le magnésium à partir de sels de magnésium dans l'éthylène diamine. Le même sort a été celui des travaux de Dirkse et Briscoe [46] qui ont essayé de déposer le magnésium à partir des sels de magnésium dans l'acétone et le monoéthanolamine. Overcash et Mathers [47] n'ont pas réussi, non plus, à électrodéposer le Mg à partir des solutions contenant des sels simples dissous dans dix solvants organiques différents.

Bittrich, Landsberg et Gaube [48] n'ont obtenu aucun dépôt de Mg à partir d'une solution de bromure dans le pyridine, ce qui est en contradiction avec les résultats de Müller. Par ailleurs, ils n'ont pas réussi à déposer du Mg à partir d'une solution de chlorure de magnésium dans le diméthyle formamide. Connor, Reid et Wood [42] ont étudié l'électrodéposition du Mg à partir des solutions étherées contenant le métal et un halogène, un hydride, un borohydride ou un réactif de Grignard. Leur meilleur dépôt a été un alliage de Mg (90%Mg, 10%B) à partir d'une solution de bromure de magnésium et de borohydride de lithium.

Des études faites par Brenner et al [49] ont indiqué qu'un très bon dépôt de magnésium a été obtenu à partir des complexes d'halogénure d'alkyl et de l'organoborate de magnésium dans l'éther, mais dans quelques cas, le bore a été codéposé avec le magnésium. Le dépôt obtenu a été blanc, ductile et contenant au moins 90% de magnésium. Ils ont travaillé aussi avec d'autres composés organomagnésiens dans des solutions étherées : le tétrahydrofurane ou l'éther, faisant varier à chaque fois l'halogène {Cl, Br et I} et le groupement alkyl. Toutes les solutions, exceptée celle avec le dérivé cyclopentadiène, ont donné un dépôt de magnésium dont la couleur varie entre blanc et le gris foncé. Ils ont remarqué que dans la majorité des cas il y a eu la codéposition d'un matériau non métallique avec le magnésium.

Dans d'autres publications [42,51,52], l'addition d'halogénure d'aluminium AlX_3 , moins toxique et moins onéreux que l'halogénure de bore, dans la solution d'organomagnésien, a conduit au même résultat. Le $RMgCl$ additionné à l'halogénure d'aluminium a donné un dépôt meilleur que celui obtenu avec le $RMgBr$ ou le $RMgI$.

Findl et al [53] ont élaboré un processus d'électrodéposition de magnésium basé sur les composés de Grignard dans les solvants étherés. La méthode consiste en l'addition continue d'un halogénure d'alkyle à la solution d'électrolyse durant l'électrodéposition.

Lui et al [53] ont tenté de leur côté, mais sans succès, de développer un processus d'électrodéposition d'un alliage Al/Mg basé sur un électrolyte de chlorure d'aluminium/hydrure de lithium-aluminium additionné aux réactifs de Grignard dans les solvants étherés.

Quant à Mayer [51], il a amélioré des électrolytes pour déposer essentiellement du magnésium pur et des alliages Mg/Al, en utilisant des solutions contenant l'aluminium trialkyl, des complexes de fluor de potassium et le magnésium dialkyle dissous dans les hydrocarbures aromatiques.

Enfin, Liebenow et al [54-56] ont obtenu un bon dépôt de magnésium à partir de trois groupes d'organomagnésiens dans le térahydrofurane. Le premier groupe est celui des halogénures organomagnésiens RMgX avec $\text{R} = \{\text{méthyle, éthyle, butyle}\}$ et $\text{X} = \{\text{Cl, Br}\}$. Le deuxième groupe est relatif aux halogénures amidomagnésiens. Liebenow et al [56] ont travaillé avec trois types de composés : Le N-méthylanilyle bromure de magnésium, le pyrrole bromure de magnésium et le bis(triméthyle)chlorure de magnésium. Le troisième et dernier groupe est celui des organoborates de magnésium. Les inconvénients majeurs de ces composés sont la difficulté de leur synthèse et l'inexistence d'une source commerciale.

I.5.5 Exemples de substrat/Mg

La morphologie de déposition du magnésium dépend essentiellement du type de substrat. De ce fait, il est important d'illustrer la liste bibliographique des métaux sur lesquels une couche de magnésium a été déposée par voie électrochimique.

L'électrodéposition du magnésium à partir des solutions organiques à base de réactifs de Grignard, a été étudiée dans un nombre très restreint d'articles, sur l'or, l'argent, le platine, le nickel et le cuivre [54,55].

Seuls les métaux nobles ont présenté un dépôt de magnésium qui couvre toute la surface du substrat d'une manière uniforme, comme c'est le cas pour les travaux de Liebenow [55] et Nuli et ses co-auteurs [57]. Sur le nickel et le cuivre, le dépôt est irrégulier et ne couvre pas la totalité de la surface, sa morphologie se révèle dendritique [55].

Dans les travaux de Børresen et al. [58, 59], l'électrodéposition du magnésium a été étudiée sur des électrodes de fer, molybdène et même de magnésium. Ces études n'ont pas porté sur

la caractérisation du dépôt de magnésium, mais plutôt sur les études électrochimique et cinétique.

I.6 Traitement de surface par couche de conversion

I.6.1 Principe

Le principe du traitement par couche de conversion, repose sur un processus d'immersion des échantillons contenant par exemple les ions cérium. Le mécanisme de formation de cette couche repose sur l'hypothèse de la précipitation d'oxydes ou/et d'hydroxydes d'ions cérium sur les sites actifs de la surface de l'échantillon.

I.6.2 Couche de conversion à base de cérium

Les nouveaux axes de recherche concernant les traitements de surface, se sont tous orientés, ces dernières années, vers l'utilisation des lanthanides à cause de leur efficacité et de leur faible toxicité [60]. L'effet toxique de leurs oxydes est comparable à celui du chlorure de sodium [61].

Du point de vue économique, les lanthanides sont très compétitifs [62] puisque ils sont relativement abondants dans la nature [63]. Le cérium est considéré comme le plus utilisé parmi la série des lanthanides dans les traitements chimiques de surface, puisqu'il présente les meilleurs résultats d'efficacité d'inhibition de la corrosion [64].

Le mécanisme de formation de la couche de conversion à base de cérium, a été expliqué par deux théories. La première proposée par Kobayashi et al [65,66] suppose l'oxydation de l'hydroxyde de Ce(III) en CeO_2 suite à l'augmentation du pH local causé par la réaction de réduction de l'oxygène. La deuxième théorie proposée par Mansfeld et al [67] stipule que lors de la formation de la couche de conversion, Ce(III) s'oxyde en Ce(IV) qui précipite en CeO_2 insoluble suite à l'augmentation du pH local du à la réaction de réduction de l'oxygène.

Les travaux brevetés de Wilson et al [68] ont montré la déposition d'un film d'oxyde/hydroxyde de cérium sur un alliage d'aluminium pour des temps d'immersion très courts. Ceci a été réalisable en introduisant le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 dans le bain du chlorure de cérium qui, grâce à son pouvoir oxydant, entraîne une augmentation du pH et par la suite favorise l'oxydation des ions Ce(III) en Ce(IV) dans la solution. La couche de conversion obtenue est formée principalement d'hydroxyde de cérium en état de valence 4 [69].

Il est très important de noter que le type du sel joue un rôle primordiale dans la formation et la précipitation de la couche de conversion de cérium. En effet, les travaux de Kobayashi et al [65] ont étudié l'influence des anions : chlorure, sulfate, nitrate et acétate sur les revêtements de cérium sur l'acier galvanisé. Les résultats du test de corrosion ont montré que la couche de conversion obtenue à partir de la solution de sulfate de cérium donne la meilleure efficacité de protection contre la corrosion. Par ailleurs, les travaux de Decroly et al [69] ont montré de bons résultats avec la solution $CeCl_3$ pour les alliages d'aluminium, mais aucun dépôt n'a été observé avec les sels : nitrate ou sulfate de cérium.

Mansfeld [71] a remarqué que la couche de conversion de cérium obtenue par immersion dans une solution de $CeCl_3$ sur un substrat de magnésium, a produit une résistance exceptionnelle à la corrosion localisée.

L'élaboration de la couche de conversion de cérium sur les dépôts de magnésium fera l'objet du chapitre V.

I.7 Conclusion

L'électrodéposition du magnésium à partir des solutions organiques à base de réactifs de Grignard, a été réalisée en obtenant une couche avec un pourcentage atomique de magnésium dépassant les 90%. Toutefois, ces travaux n'ont pas porté sur la caractérisation du dépôt de magnésium, ni sur une étude de la résistance à la corrosion, non plus sur la nature de la protection que peut offrir cette couche de magnésium, mais plutôt sur des investigations à buts énergétiques et sur des études de comparaison avec les batteries de Lithium.

L'étude bibliographique justifie bien le choix des réactifs de Grignard $RMgX$ qui se sont avérés les électrolytes les plus adéquats pour l'électrodéposition du magnésium. De plus, ils sont les plus commercialisés et les plus faciles à synthétiser au laboratoire.

D'après les données de la littérature, les couches de conversions au cérium présentent les meilleurs résultats de la protection contre la corrosion en milieu chloruré, d'où le choix de ces solutions pour le renforcement des revêtements de magnésium et l'amélioration de la protection contre la corrosion.

Références bibliographiques du Chapitre I

- [1] CEFRACOR, "introduction à la corrosion électrochimique et sa prévention", Paris : CEFRACOR, 2001, p 24, disponible en ligne sur <http://www.cefracorr.org/doc/canevas.zip>
- [2] M. Helie, "Matériaux métalliques : phénomènes de corrosion", disponible en ligne sur <http://www.cefracorr.org/htm/publica.htm>
- [3] D. Landolt, "Corrosion et chimie de surface des métaux", Lausanne, **1997**, 552.
- [4] R.S. Schrebler Guzman, J.R. Vilche, A.J. Arvia, *Electrochem. Acta*, 24, **1979**, 395.
- [5] P. Schssuki, M. Büchler, H. Böhni, *Electrochem. Soc.* 146, **1999**, 2097.
- [6] R. Grauer, B. Knecht, P. Kreis, J.P. Simpson, *Werksstoffe und Korrosion*, 42, **1991**, 637.
- [7] P. Refait, J.-M.R. Génin, *Corros. Sci.*, 39, **1997**, 539.
- [8] P. Refait, S.H. Drissi, J. Pytkiewicz, J.-M.R. Génin, *Corros. Sci.*, 39, **1997**, 1699.
- [9] P. Refait, M. Abdelmoula, J.-M.R. Génin, *Corros. Sci.*, 40, **1998**, 1547.
- [10] P. Refait, O. Benali, M. Abdelmoula, J.-M.R. Génin, *Corros. Sci.*, 45, **2003**, 2435.
- [11] J. Detournay, R. Derie, M. Ghodsi, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 427, **1976**, 265.
- [12] S. Reguer, Thèse, Etude de la formation des phases chlorurées sur les objets archéologiques ferreux dans les sols, Orsay, **2005**, 31.
- [13] M. Pourbaix, L'atlas des équilibres chimiques à 25°C Gauthier-Villard eds-Paris, **1968**, 141, 217.
- [14] C. Delouis, I. Frateur, G. Maurin, B. Tribollet : *J. Appl. Electrochem.* 27, **1996**, 482.
- [15] S. Gastaud, Thèse de Doctorat, Influence de l'état de revêtement hydrocarboné sur le risque de corrosion de canalisations enterrées de transport de gaz, Lyon, **2002**.
- [16] P. Pascal, Nouveaux traités de chimie minérale, volume 32, Paris **1970**.
- [17] G. G. Perrault, *J. Electroanal. Chem.*, 51, **1974**, 107.
- [18] R. Fromageau, J. Hillairet, E. Ligeaon, C. Mairy, G. Revel, and P. Tzanetakis, *J. Appl. Phys.* 52, **1981**, 7191.
- [19] J. H. Greenblatt, *J. Electrochem. Soc.*, 103, **1974**, 539.
- [20] W. S. Loose, *Corrosion and protection of magnesium*, ed. L. M. Pidgeon, ASM, **1946**, 173.
- [21] I. J. Polmear, *Light alloys metallurgy of the light metals*, 2nd EDn. Edward Arnold, **1989**
- [22] R. Tunold, H. Holtan and M. B. Haag Berge, *Corros. Sci.* 17, **1977**, 353.

- [23] G.G Perrault, Encyclopdia of electrochemistry of the elements, Vol III, ed. A.J. Marcel Dekker, New York, **1978**, 82.
- [24] L. M. Petrova and V.V. Krasnoyarskii, Protection of metals, 23, **1987**, 342.
- [25] G. Song, A. Atrens, D. St Jhon, J. Nairn, Y. Li, Corros. Sci. 39, **1997**, 855.
- [26] G. G. Perrault, J. Electroanal. Chem Interface Electrochem., 27, **1970**, 47.
- [27] E. Gulbrandsen, J. Tafto, A. Olsen, Corros. Sci. 34, **1993**, 1423.
- [28] J. Przyluski et E. Palka, Electrochem. Acta, 15, **1970**, 853.
- [29] R. L. Petty, A. W. Dvidson, J. Kleinberg, J. Am. Chem. Soc. 76, **1954**, 363.
- [30] G. L. Maker, J. Kruger, Electrochem. Soc. 137, **1990**, 414.
- [31] G. L. Maker, J. Kruger, A. Joshi, In advances in magnesium alloys and composites, ed. H.G. Paris **1988**, 105.
- [32] G. Marsh, E. schashl, J. Electrochem. Soc. 107, **1960**, 960.
- [33] G. Song, A. Atrens, D. St Jhon, X. Wu, J. Nairn, Corros. Sci. 39, **1997**, 1981.
- [34] C. Hamouchi, H.M. Walborsky, Hand book of Grignard Reagents, Ed. G. S. Silverman, P. E. Rakita, Dekker, New York **1996**, 145.
- [35] J. F. Garst, F. Ungvary, Grignard Reagents: New developments, Ed. H.G. Richey, Wiley, Chichester, **2000**, 185.
- [36] M.S. Karasch, O. Rreinmuth, Grignard reactions of non-metallic substances, Prentice-Hall, New York, **1954**.
- [37] J. F. Garst, F. Ungravy, J. T. Baxter, J. Am. Chem. Soc. 119, **1997**, 253.
- [38] H. L. Uhm, Hand book of Grignard Reagents, Ed. G. S. Silverman, P. E. Rakita, Dekker, New York **1996**, 117.
- [39] F. Bickelhaupt, Grignard Reagents: New developments, Ed. H.G. Richey, Wiley, Chichester, **2000**, 299.
- [40] D. Aurbach, Y. Gofer, A. Schechter, O. Chusid, H. Gizbar, Y. Cohen, M. Moshkovich, R. Turgeman, J. Power Sources, 97, **2001**, 269.
- [41] D. Aurbach, R. Turgeman, O. Chusid, Y. Gofer, Electrochem. Com., 3, **2001**, 252.
- [42] J. H. Connor, W. E. Reid, Jr., and G. B. Wood, J. Electrochem. Soc., 104, **1957**, 38.
- [43] R. Müller, F. Hölzl, W. Knaus, F. Planisberg, K. Prett, Monatsh. Chem., 44, **1923**, 237.
- [44] R. Müller, E. Pinter, K. Prett, Monatsh. Chem., 45, **1924**, 525.
- [45] G. L. Putnam, K. A. Kobe, Trans. Electrochem., 74, **1938**, 609.
- [46] T. P. Dirkse, H. T. Briscoe, Metal Ind., 36, **1938**, 284.
- [47] D. M. Overcasch, F. C. Mathers, Trans. Electrochem. Soc., 64, **1933**, 305.
- [48] J. Bittrich, R. Landsberg, W. Gaube, Wiss. Z. Tech. Hochsch. Chem., 2, **1960**, 449.

- [49] A. Brenner, J.L. Sligh, *Trans. Inst. Met. Finish.* 49, **1971**, 71.
- [50] C. Chevrot, K. Kham, J. Perichon, *J. Organomet. Chem.* 161, **1978**, 139.
- [51] A. Mayer, *J. Electrochem. Soc.* 137, **1990**, 2806.
- [52] J.G. Kim, S. J. Koo, *Corrosion Science Section-Vol. 56, No. 4*, **2000**, 380.
- [53] E. Findl, M. A. Ahmedi, K. Lui, *U.S. Pat. 3, 520*, **1970**, 780.
- [54] C. Liebenow, Z. Yang, P. Lobitz, *Electrochem. Com.*, 2, **2000**, 641.
- [55] C. Liebenow, *J. App. Electrochem.* 27, **1997**, 221.
- [56] C. Liebenow, Z. Yang, M.W. Wagner, P. Lobitz, *Proc. Electrochem. Soc. PV 97-18*, **1997**, 597.
- [57] Y. Nuli, J. Yang, P. Yang, *Appl. Surface Science*, 252, **2004**, 8086.
- [58] B. Børresen, G. M. Haarberg and R. Tunold, *Electrochem. Acta.*, 42, **1997**, 1613.
- [59] A.M. Martinez, B. Børresen, G. M. Haarberg, Y. Castrillejo, R. Tunold, *Electrochem. Soci.*, 151, **2004**, 508.
- [60] T.J.Haley, *J.Pharm.Sci.*, *Toxicity Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 54, **1963**, 633.
- [61] DHHS-NIOSH, *Reg. of Effect of Chemical substances 86*. DHHS-NIOSH Pub., **1986**, 130.
- [62] P.J. Falconnet, *J. Alloys and Comp.*, 192, **1993**, 114.
- [63] G.K. Muecke, P. Möller, *Sci. Amer.*, 258, **1988**, 72.
- [64] M. Bethencourt, F.J. Boatana, J.J. Calvino, M. Marcos, *Corros. Sci.*, 40, 1998, 1803.
- [65] Y. Kobayashi, Y. Fujiwara, *Electrochimica Acta*, 51, **2001**, 4236.
- [66] A.J. Davenport, H.S. Isaacs, M.W. Kendig, *Corros. Sci.*, 32, **1991**, 653.
- [67] F. Mansfeld, S. Lin, S. Kim H. Shih, *Corros. Sci.*, 27, **1987**, 997.
- [68] L. Wilson, B.R.W. Hinton, *A Method of Forming a Corrosion Resistance Coating*, US Patent N° WO 88y06639, **1988**.
- [69] A.E. Hughes, R.J. Taylor, B.R.W. Hinton, L. Wilson, *Surf. Int. Anal.*, 23, **1995**, 540.
- [70] A. Decroly, J-P. Petitjean, *Surf. Coat. Technol.*, 194, **2005**, 1.
- [71] A.L. Rudd, C.B. Breslin, F. Mansfeld, *Corros. Sci.*, **2000**, 42, 275.

Chapitre II : METHODES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

II.1 Introduction

II.2 Méthodes électrochimiques

II.2.1 Chronoampérométrie

II.2.2 Courants continu et pulsé

II.2.3 Potentiel libre

II.2.4 Voltamétrie linéaire

II.2.5 Spectroscopie d'impédance électrochimique

II.2.5.1 Principe de la technique

II.2.5.2 Représentation des spectres

II.2.5.3 Conditions d'acquisition

II.2.5.4 Modélisation

II.2.5.4.1 Modélisation du système métal/électrolyte

II.2.5.4.2 Modélisation du système métal/revêtement/électrolyte

II.3 Méthodes d'analyse de surface

II.3.1 Microscope électronique à balayage (MEB)

II.3.2 Analyseur par fluorescence X en dispersion d'énergie (EDS)

II.3.3 Diffraction des Rayons X (DRX)

II.3.4 Infra rouge (IR)

II.3.5 Spectrométrie à décharge lumineuse (SDL)

II.3.6 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

II.4 Conditions expérimentales

II.4.1 Matériaux

II.4.2 Cellule électrochimique

II.4.3 Electrode à disque tournant

II.4.4 Préparation des surfaces

II.4.5 Solutions

II.4.5.1 Bains d'électrodéposition

II.4.5.2 Solutions corrosives

II.4.5.3 Bains au cérium

II.1 Introduction

Ce chapitre a pour but de décrire les matériaux, les électrolytes et les dispositifs expérimentaux utilisés au cours de la présente étude. Les différentes méthodes expérimentales électrochimiques stationnaire et transitoire sont présentées de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans l'étude du comportement des revêtements. Les méthodes d'analyse chimique de surface permettent à leur tour d'apporter des informations complémentaires aux résultats issus des techniques électrochimiques.

II.2 Méthodes électrochimiques

II.2.1 Chronopotentiométrie

Cette technique consiste à imposer une densité de courant constante et à suivre l'évolution du potentiel en fonction du temps. Au cours de l'impulsion, il y a par exemple réduction de l'espèce électroactive qui a le potentiel le plus élevé jusqu'à ce que sa concentration à l'interface s'annule; nous enregistrons alors un saut de potentiel vers un autre palier qui correspond à la réduction d'une autre espèce électroactive, et ainsi de suite.

Les lois de la chronopotentiométrie ne sont vérifiées que si l'espèce électroactive arrive à l'interface uniquement par diffusion. Ceci impose l'absence totale d'agitation ou de mouvement de convection.

II.2.2 Courant continu et courant pulsé

L'électrodéposition en courant continu consiste à imposer une densité de courant ou un potentiel reliés de manière univoque en régime stationnaire. La densité de courant ou le potentiel est le seul paramètre variant avec cette méthode. En revanche, le courant pulsé ou le régime électrique modulé, fournit des paramètres supplémentaires tels que la forme, la fréquence, l'amplitude du signal... [1,2]. Le régime en courant pulsé simple, est constitué d'un courant cathodique i_c qui est imposé pendant le temps t_{on} et le circuit est ouvert pendant le temps t_{off} , ce qui constitue une pause à courant nul. La *figure II-1* représente le diagramme du régime en courant cathodique pulsé simple. Dans le processus d'électrodéposition en courant pulsé, la densité de courant moyenne (i_m) est équivalente à la densité de courant appliquée dans le processus d'électrodéposition en courant continu.

L'équation de la densité (i_m) est définie par la relation suivante :

$$i_m = i_c t_{on} / (t_{on} + t_{off}) \quad \text{Eq. II.1}$$

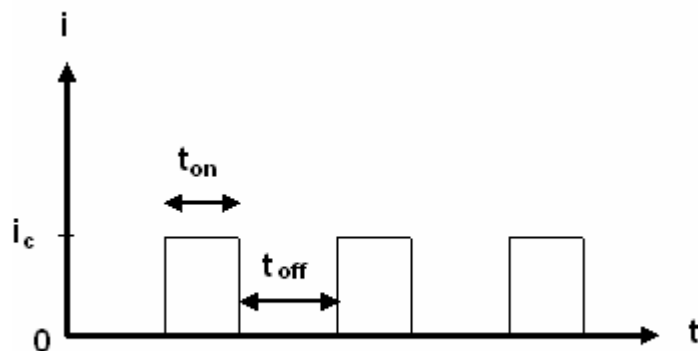


Figure II-1 Régime en courant cathodique pulsé simple [3,4].

II.2.3 Potentiel libre

Cette méthode consiste à suivre l'évolution du potentiel de l'électrode en fonction du temps jusqu'à atteindre un état stationnaire. Le potentiel de dissolution ou de corrosion est celui pris par un métal plongeant dans une solution quelconque. L'état stationnaire de l'électrode dépend des réactions d'oxydoréduction s'effectuant à l'électrode (voir Annexe I).

II.2.4 Voltamétrie linéaire

Cette méthode potentiodynamique (Annexell) consiste à appliquer entre l'électrode de travail et l'électrode de référence un potentiel E variant linéairement avec le temps. Les courbes intensité-potentiel $i = f(E)$ traduisent le comportement électrochimique d'un métal ou d'un alliage dans un électrolyte. 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 est celle du métal. En revanche, la réaction de réduction correspond à la réduction d'espèces à forte concentration dans l'électrolyte tels que les protons, le solvant ou l'oxygène dissous en milieu aéré. Les courbes de polarisations ont été tracées dans les solutions de chlorure de sodium à différentes concentrations. Les courbes partielles anodiques ou cathodiques ont été obtenues en polarisant le magnésium, l'acier et l'acier recouvert d'un dépôt de magnésium à partir de

leur potentiel de corrosion, respectivement dans le sens des valeurs de potentiel positives ou négatives. Les courbes ont été tracées avec une vitesse de balayage de 25mV/mn.

Les courbes de polarisation renseignent sur la cinétique de l'étape la plus lente du processus global de corrosion qui se compose de différentes réactions élémentaires (transfert de charges, transfert de matière, adsorption et désorption des espèces sur l'électrode...). Trois types de courbes de polarisation sont observées en fonction de la cinétique de la réaction [5] :

- Cinétique d'activation ou de transfert de matière : dans ce cas on obtient une relation linéaire entre le potentiel et le logarithme du courant mesuré lorsque la polarisation est suffisamment grande pour que la réaction antagoniste devienne négligeable.

$$E = b \log I + a \quad (\text{Loi de Tafel}). \quad \text{Eq. II.2}$$

L'extrapolation de la droite de Tafel au potentiel de corrosion fournit le courant de corrosion (*figure II-2a*). La densité de courant de corrosion n'est pas affectée par la rotation de l'électrode de travail.

- La cinétique de diffusion ou de transport de matière : les courbes de polarisation font apparaître un palier de diffusion auquel correspond un courant limite de diffusion. Dans ce cas, la vitesse de corrosion est affectée par l'agitation de la solution ou la rotation de l'électrode. La *figure II-2b* présente un exemple d'une réaction cathodique limitée par la diffusion.
- La cinétique mixte : grâce à une correction de diffusion à l'aide de la formule :

$$1/I = 1/I^* + 1/I_L \quad \text{Eq. II.3}$$

Où I est le courant mesuré correspondant au processus mixte, I^* le courant corrigé de la diffusion et I_L le courant du palier de diffusion, on obtient une relation linéaire de type Tafel et I_{corr} est obtenu par extrapolation au potentiel de corrosion, comme dans le cas d'une cinétique d'activation pure. La *figure II-2c* présente un exemple d'une réaction sous contrôle mixte cathodique limitée par la diffusion.

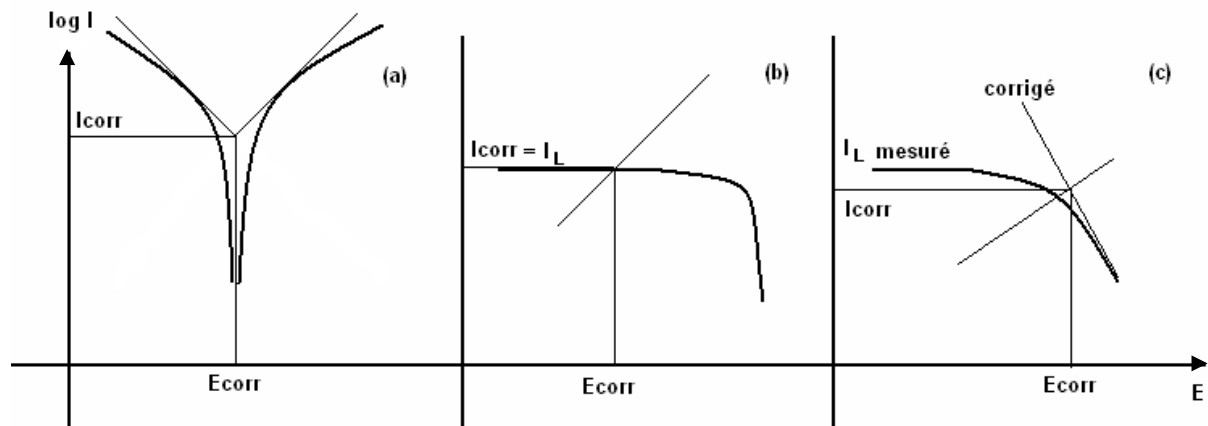


Figure II-2 : Représentation schématique des courbes intensité-potential caractéristique d'une cinétique : d'activation (a), sous contrôle diffusionnel (b), et sous contrôle mixte (c).

II.2.5 Spectroscopie d'impédance électrochimique

II.2.5.1 Principe de la technique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ou impédancemétrie est une technique qui permet de caractériser plus finement les différentes réactions électrochimiques à la surface du métal qui se corrode. Il est ainsi possible de séparer, entre autres, les effets des courants impliqués dans la dissolution stationnaire du métal de ceux liés à des courants impliqués dans des modifications d'état de surface :

- (i) Soit dans le liquide (capacité de la double couche au contact du métal)
- (ii) Soit sur le solide (adsorbats, croissance d'un film...)

La cinétique des premiers phénomènes (i) est plus rapide que celle de la corrosion, alors que la cinétique des seconds (ii) est plus lente. Dans les cas favorables, ceci permet d'isoler la composante du courant strictement dédiée à la dissolution anodique. Néanmoins, les phénomènes de corrosion sont souvent complexes, il en résulte que le spectre d'impédance électrochimique peut aussi être complexe et son interprétation difficile.

L'impédancemétrie consiste à mesurer la réponse en courant $\Delta I(t)$ de l'électrode de travail à une faible perturbation sinusoïdale de la tension, $\Delta V(t)$ (figure II-3). L'impédance de l'interface métal/milieu en fonction de la fréquence du signal de perturbation est :

Eq. II.4 $Z = \Delta E / \Delta I$

L'impédance électrochimique complexe Z peut s'écrire :

-Soit en coordonnées cartésiennes (Z_{re}, Z_{im}) dans le plan de Nyquist :

Eq. II.5 $Z = Z_{re} - j Z_{im}$

-Soit en coordonnées polaires ($|Z|, \varphi$) dans le plan de Bode :

Eq. II.6 $Z(\omega) = |Z| \exp j \varphi$

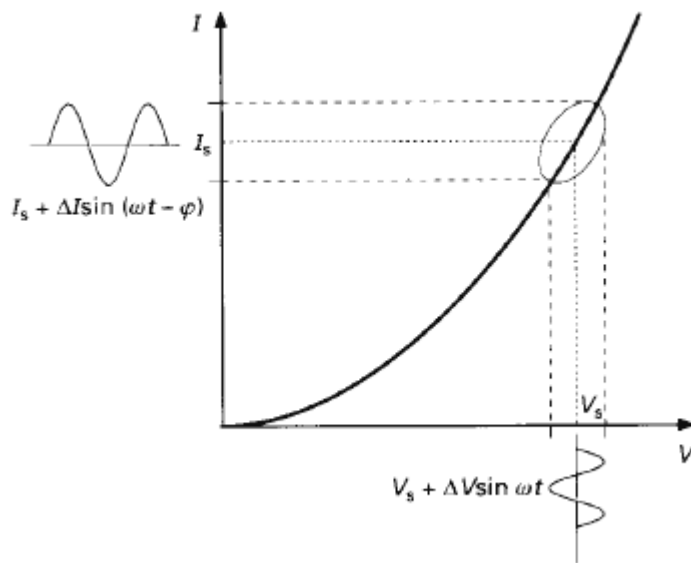


Figure II-3 : Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de la courbe de polarisation stationnaire [8].

Les relations entre les équations II-4 et II-5 sont :

Eq. II.7 $|Z|^2 = (Z_{re})^2 + (Z_{im})^2 = \arctg (Z_{im} / Z_{re})$

Eq. II.8 $Z_{re} = |Z| \cos \varphi$ et $Z_{im} = |Z| \sin \varphi$

Z_{re} et Z_{im} désignent respectivement la partie réelle et imaginaire de l'impédance et sont exprimées en Ω ou $\Omega.cm^2$.

Dans certains cas, l'impédance d'un système électrochimique correspond à un circuit électrique équivalent composé d'éléments passifs. Un circuit électrique équivalent, bien que ne remplaçant pas un modèle physique, est un outil pratique permettant de mieux visualiser le comportement électrique d'une électrode et facilitant la simulation numérique de l'impédance.

Sous certaines conditions, le circuit équivalent composé d'une capacité C_{dc} correspondant à la capacité de la double couche et d'une résistance R_t de transfert de charge, reliées en parallèle, décrit le comportement électrique de l'interface électrode/solution. Lorsqu'un courant passe, il faut ajouter une résistance R_Ω ou R_e en série, qui représente la chute ohmique dans l'électrolyte, entre les électrodes de référence et de travail. Ce circuit équivalent est le modèle de Randles.

Même dans les conditions où le diagramme se compose d'un seul arc de cercle, le centre de ce dernier n'est pas souvent sur l'axe des parties réelles, comme le prévoient les modèles, mais en dessous de celui-ci. Ceci est rencontré dans les études des interfaces corrodées ou protégées. Cet écart à l'idéalité, qui correspond à une dispersion de la fréquence, est un phénomène qui apparaît également pour le système acier/solution. La capacité C_{dc} , dans le circuit électrique, est alors remplacée par un élément appelé CPE (Constant Phase Element) dont l'impédance complexe n'est pas un imaginaire pur. C'est le modèle Cole-Cole [9].

Le CPE (Q) est expliqué par un déphasage α (Fig. II-4) dû aux inhomogénéités de la surface de l'électrode qui proviennent soit de la formation des produits de corrosion, soit de l'oxydation du métal et induisant ainsi une modification de la surface active de l'électrode. L'élément CPE dans un circuit équivalent est décrit par l'équation suivante [9] :

$$Eq. II.9 \quad Z_Q = \frac{1}{Y_0(j2\pi f)^n}$$

où Y_0 est la constante CPE, f est la fréquence en (Hz), $j = \sqrt{-1}$ et le coefficient $n = \alpha / (\pi/2)$ avec α l'angle de déphasage en radians du CPE.

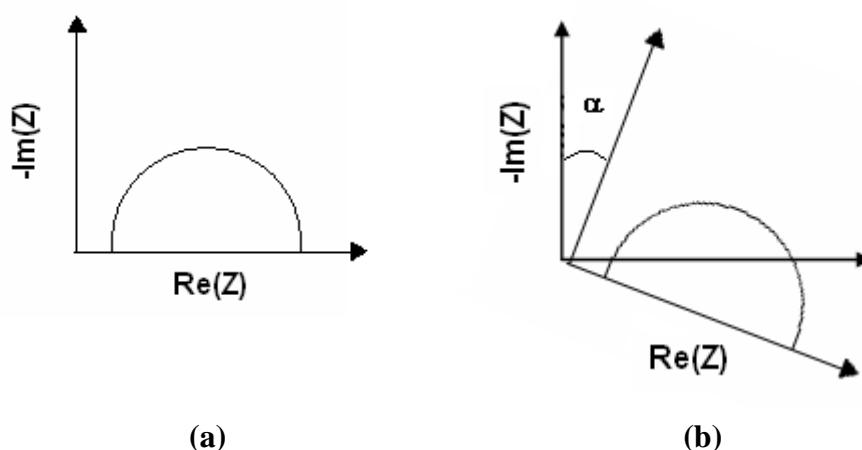


Figure II.4 : Déphasage α observé au niveau du repère du spectre (représentation dans le plan de Nyquist) : (a) cas idéal, en théorie pour une surface uniformément accessible, (b) Spectre obtenu dans la plupart des cas pratiques.

Dans le cas idéal d'uniformité d'accès à la surface active comme par exemple le cas de l'électrode de mercure, le coefficient n vaut 1 et la modélisation physique se traduit par un condensateur plan.

II.2.5.2 Représentation des spectres

Le spectre de l'impédance électrochimique est tracé soit dans le plan complexe qui est représenté par le diagramme de Nyquist (*figure II-5*) donnant l'opposé de la partie imaginaire ($-Z_{\text{im}}$) en fonction de la partie réelle (Z_{re}) pour différentes valeurs de fréquences, soit dans le plan réel qui correspond au diagramme de Bode (*figure II-6*) représentant le module et la phase de l'impédance en fonction de la fréquence.

Il est à souligner que les diagrammes de Bode donnent beaucoup plus d'informations que ceux de Nyquist du point de vue séparation entre les constantes de temps et déphasage, et aide dans le choix du circuit équivalent correspondant aux phénomènes physiques observés. Ces diagrammes consistent à représenter le module de $|Z|$ et le déphasage ϕ en fonction de la fréquence.

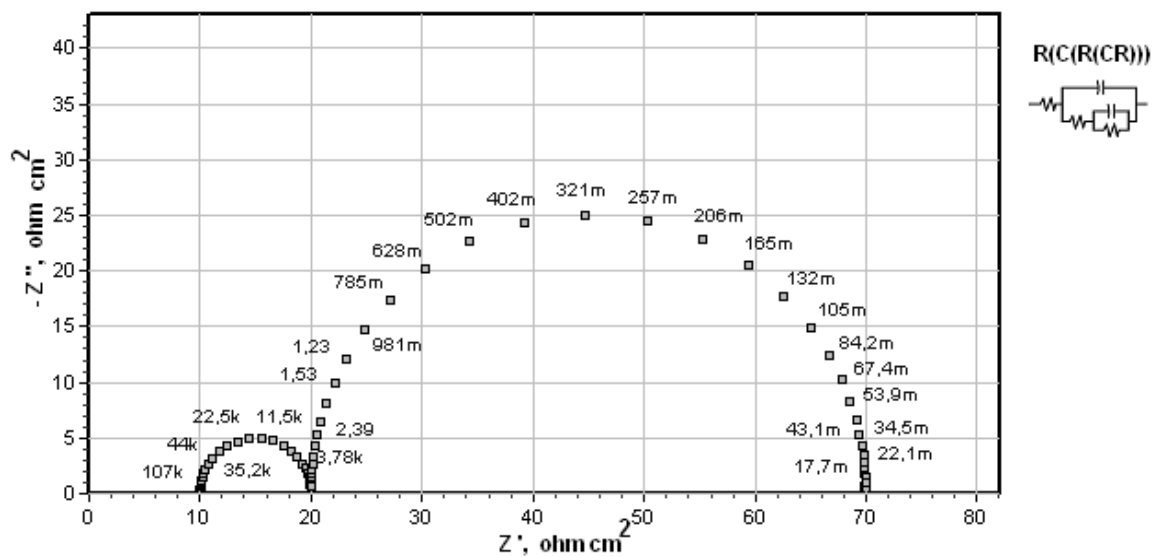


Figure II-5 : Représentation dans le plan de Nyquist.

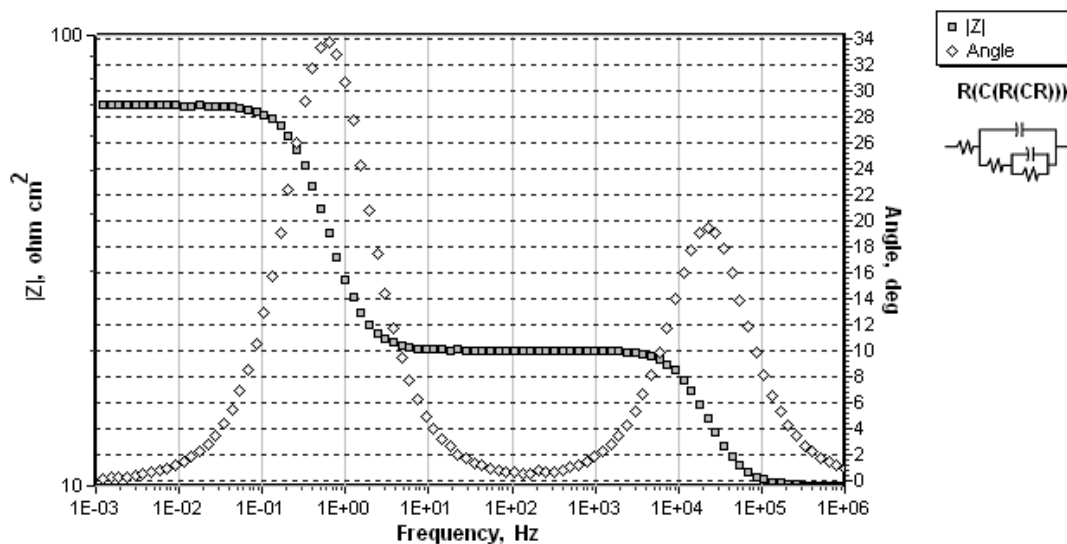


Figure II-6 : Représentation dans le plan de Bode.

II.2.5.3 Conditions d'acquisition

L'acquisition des diagrammes d'impédance a été réalisée en mode potentiostatique au potentiel libre. La gamme de fréquence analysée est de 100kHz (f_{\max}) à 10mHz (f_{\min}), l'amplitude efficace du signal d'entrée est de $\Delta V = 10\text{mV}$. L'amplitude du signal est choisie de façon à augmenter le rapport signal/bruit, tout en restant dans le domaine de linéarité du système. Toutes les mesures ont été effectuées au potentiel de corrosion. Les mesures de la

spectroscopie d'impédance électrochimique ont été réalisées à l'aide d'un model Parstat 2273 piloté par un logiciel PowerSuite. Les valeurs numériques des paramètres des circuits équivalents sont évaluées à l'aide du logiciel ZsimWin, en faisant correspondre les points expérimentaux à la courbe théorique.

II.2.5.4 Modélisation

L'interprétation des phénomènes à partir des circuits électriques équivalents, met en œuvre l'association en nombre fini d'éléments électriques: résistances (R), capacités (C), inductances (L) ainsi que les éléments à phase constante (CPE) et des éléments de Warburg (W) liés aux phénomènes de diffusion. Il est à noter que la modélisation des phénomènes électrochimiques par de tels circuits, n'a d'intérêt que si l'on peut attribuer à chaque élément une réelle signification physicochimique. En effet, un même diagramme peut être obtenu à partir de plusieurs associations différentes [10]. Généralement, dans le cas de l'utilisation d'un CPE, les auteurs présentent directement Y_0 , paramètre obtenu lors de l'ajustement en Farad. Ce paramètre est assimilable à une capacité, alors que sa dimension réelle est en ($\Omega^{-1} \cdot s^{-n}$). Le [tableau II-1](#) donne les différents éléments des circuits équivalents utilisés et leur expression littérale de l'impédance complexe.

Tableau II-1 : Liste des différents éléments utilisés dans la modélisation des circuits équivalents et leur expression littérale de l'impédance complexe.

| Description | Symbole | Paramètres | Expression de l'impédance |
|-------------|---------|------------|----------------------------------|
| Résistance | R | R | $1/R$ |
| Capacité | C | C | $j\omega C$ |
| Inductance | L | L | $-j/\omega L$ |
| Warburg | W | Y_0 | $Y_0 / \sqrt{j\omega}$ |
| CPE | Q | Y_0, n | $Y_0 / (j\omega)^n, n \in [0,1]$ |

Il est important de rappeler que les modèles élaborés au moyen de cette méthode respectent deux conditions :

1^{ère} condition : tous les éléments doivent avoir une signification physicochimique. Ils doivent pouvoir être associés à des propriétés physiques du système, pouvant engendrer le même type de réponse électrique, soit par l'association ab-initio d'éléments électriques, soit par le calcul d'une expression analytique de Z .

2^{ème} condition : les spectres modélisés ne doivent différer du spectre réel qu'avec un écart de l'ordre de la précision du matériel. Le circuit doit être le plus simple possible, si en supprimant un élément, la corrélation est toujours valable, le circuit doit être simplifié. Les changements de temps, de température ou de tout autre paramètre doivent être continus et non aléatoires.

II.2.5.4.1 Modélisation du système métal/électrolyte

Le comportement d'une surface de métal nu exposée à un milieu électrolytique a été très largement étudié et modélisé [11-14]. Les auteurs s'accordent sur le modèle suivant (figure II-7) :

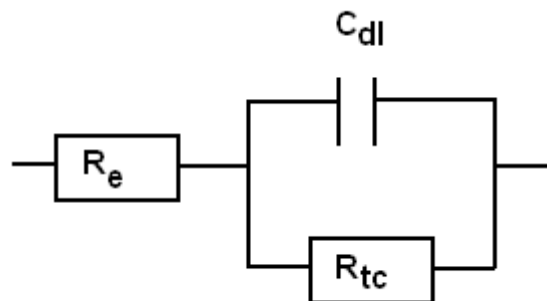


Figure II-7 : Modèle électrique équivalent d'une surface de métal nu en solution.

Ce circuit est souvent appelé de Randles, mais il s'agit d'un abus de langage, le circuit de Randles associe une impédance de Warburg (W) en série avec la résistance R_{tc} . La valeur de C_{dc} , capacité de la double couche, mesurée sur un diagramme d'impédance, en tant que grandeur extensive, est proportionnelle à la surface active du métal. Dans certains cas l'utilisation de CPE permet de tenir compte de plusieurs phénomènes menant à une dispersion en fréquence non maîtrisée à la surface du métal et donc à l'impossibilité de donner une

valeur unique de capacité. Les sources de dispersion sont par exemple la rugosité, les hétérogénéités chimiques, ou toute autre source de distribution locale, non uniforme, du courant.

II.2.5.4.2 Modélisation du système métal/revêtement/électrolyte

Dans le cas d'un revêtement métallique poreux, la conduction de celui-ci masque plus au moins les phénomènes de conduction à travers les porosités. La capacité du revêtement ou du film n'est pas une capacité classique C_f , mais plutôt remplacée par un (CPE) Q_f . Dans telles conditions, l'électrolyte entre en contact avec le métal, conduisant à l'apparition d'une nouvelle interface. Il se forme une double couche dont le comportement électrique est équivalent à un circuit RC.

La *figure II-8* présente le circuit équivalent d'un système métal/revêtement/électrolyte. La notation suivante est adoptée pour les différents paramètres du circuit électriques équivalents : Q_f le CPE du film, R_f la résistance du film, C_{dl} la capacité de la double couche et R_{tc} la résistance due aux échanges électroniques ayant lieu au niveau de cette interface.

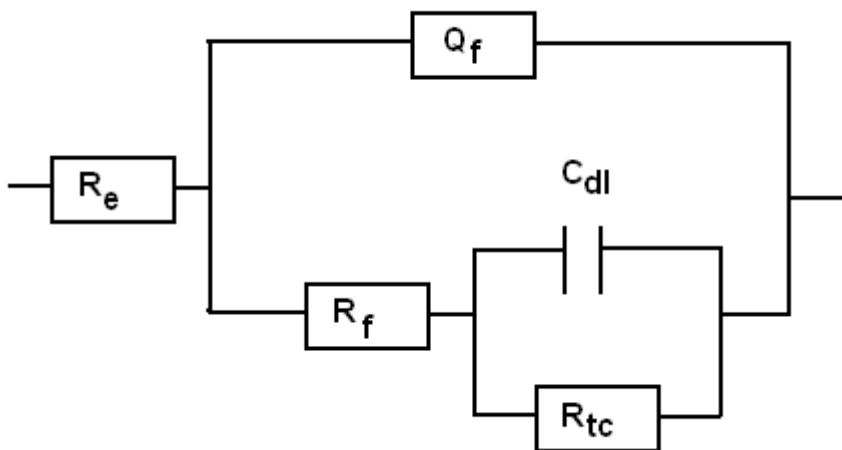


Figure II-8 : Modèle électrique équivalent d'un revêtement poreux.

II.3 Méthodes d'analyse de surface

II.3.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le MEB est utilisé pour réaliser des micrographies de la surface des échantillons, afin de caractériser les différents dépôts et la corrosion des surfaces. Le principe de la microscopie électronique à balayage, repose sur l'exploitation des signaux dus aux interactions entre des électrons primaires de fortes énergies et le matériau. Un faisceau d'électrons d'énergie émis, frappe la surface du matériau à observer. Cette dernière sous l'impact des électrons primaires, réagit en émettant différents types de signaux, notamment des électrons secondaires issus des premiers nanomètres de la surface du matériau, ou des électrons primaires rétrodiffusés provenant des premières centaines de nanomètres.

Le microscope utilisé au cours de cette étude, est de marque JEOL modèle JSM 5600 (Annexe III).

II.3.2 Analyseur par fluorescence X en dispersion d'énergie (EDS)

Un spectromètre est généralement couplé au MEB. Il permet la détermination de la nature et de la concentration semi quantitative des éléments présents. Les Analyses sont possibles sur des échantillons, petits ou grands, à condition qu'ils puissent être introduits dans l'enceinte du MEB. Ils peuvent être massifs ou minces supportant le vide et le faisceau d'électrons. L'impact des électrons produit un spectre d'émission X caractéristique. L'EDS utilisé dans ce travail, est de type FONDIS ELECTRONIC avec une diode de silicium dopée au lithium équipée d'une fenêtre organique de type Mostek (Annexe III). La résolution est de 92 eV pour le Fluor et de 128 eV pour le Manganèse.

II.3.3 Diffraction des rayons X (DRX)

Cette technique (Annexe IV) permet de déterminer les distances inter-atomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. Comme les rayons X sont diffractés de façon différente par les éléments du réseau suivant la construction de ce dernier, l'irradiation de la matière par rayons X permet de connaître sa nature cristallographique. L'angle (2θ) de diffraction dépend de l'énergie du rayonnement incident et de la distribution spatiale des atomes (structure cristalline). Le spectre de diffraction constitue l'empreinte caractéristique

des structures cristallines analysées. Les mesures sont effectuées avec un appareil, constitué par un tube émetteur de rayons X qui émet un rayonnement vers un échantillon, lequel diffracte une partie d'un rayonnement émis vers un système de détecteur.

L'appareil DRX de marque ADVANCE BRUKER est utilisé avec une configuration Bragg Brentano, l'échantillon est en position horizontale et tourne sur lui-même à une vitesse dépendant du temps d'acquisition. Le faisceau incident est issu d'un miroir de Göbel (multicouches dissymétriques). La source des rayons X est une anti-cathode en cuivre dont la longueur d'onde est égale à 1.54056 Å. La plage d'acquisition concerne essentiellement celle du magnésium mais tout ce qui est cristallisé est également détecté. Les diffractogrammes obtenus sont comparés aux références disponibles dans la base de données JCPDF afin d'identifier les différents composants.

II.3.4 Infra rouge (IR)

Une molécule illuminée par des radiations dans l'infrarouge peut absorber certaines d'entre elles à des longueurs d'onde correspondant aux fréquences de vibration des groupements chimiques la constituant. La mesure de l'intensité de lumière absorbée à chaque longueur d'onde λ conduit à un spectre caractéristique du produit étudié. Les analyses sont le plus souvent effectuées en transmission. Le spectre obtenu représente l'équation suivante :

$$I/I_0 = f(\tau) \qquad \text{Eq. II.10}$$

Avec I = intensité absorbée, I_0 = intensité initiale, τ nombre d'onde = $1/\lambda$ exprimé en cm^{-1} . L'appareil utilisé dans cette étude est un BRUKER IFS66 (voir Annexe V).

II.3.5 Spectroscopie à décharge lumineuse (SDL)

Cette méthode (Annexe VI) d'analyse permet de mesurer simultanément et en quelques minutes les profils de concentration en fonction de la profondeur, des éléments présents dans des échantillons conducteurs plans. Ces profils peuvent être déterminés d'autant plus près de la surface lorsque la stabilité initiale de la décharge est maîtrisée. Les informations obtenues concernent des couches de quelques nanomètres à quelques

micromètres d'épaisseur. Cette méthode laisse toute quantification difficile et ne donne que des évolutions de concentrations. L'appareil utilisé est un GD-PROFILER, JOBIN YVON.

II.3.6 Spectroscopie de photoelectrons X (X ray photoelectron spectroscopy (XPS))

Cette méthode d'analyse de surface est fondée sur l'ionisation des niveaux de cœur et l'émission d'un photoélectron. L'énergie de liaison que possède l'électron à l'intérieur de l'atome, de la molécule ou du solide est déterminée par simple mesure de l'énergie cinétique du photoélectron. L'environnement chimique du fer et des dépôts de magnésium est étudié au moyen de la spectrométrie de photoélectrons X (XPS). Les spectres XPS sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre VG Escalab 250 iXL ESCA (VG Scientific). La source des rayons X est la raie monochromatée de l'aluminium Al-K α de radiation $h\nu=1486.6$ eV. Le spectromètre est calibré en énergie par rapport à l'énergie de liaison C_{1s}. Les aires des pics ont été calculées en utilisant l'algorithme "Chi-squared".

II.4 Conditions expérimentales

Toutes les expériences effectuées avec l'électrolyte organomagnésien ont été réalisées à 25°C sous une atmosphère contrôlée dans une boîte à gants (*figure II-9*). Celle-ci est équipée de gants à excellente compatibilité chimique, d'un manomètre et de quatre vannes pour l'évacuation et l'introduction du gaz.



FigureII-9 : La boîte à gants

II.4.1 Matériaux

Acier

L'acier utilisé dans cette étude est un acier au carbone dont la composition chimique est donnée par *le tableau II-2*.

Tableau II-2: Composition de l'acier (% en masse)

| Element | C | Si | Mn | P | S | Cr | Cu | Al | V |
|-------------|-------|--------|------|-------|-------|--------|-------|------|--------|
| Composition | <0.07 | <0.002 | 0.38 | 0.021 | 0.004 | <0.004 | 0.002 | 0.03 | <0.004 |

Magnésium

Le magnésium utilisé est un produit Goodfellow pur à 99%.

II.4.2 Cellule électrochimique

La cellule électrochimique est un montage classique à trois électrodes (*figure II-10*). Pour l'électrodéposition du magnésium, l'électrode de référence utilisée est en magnésium [14-16]. Pour évaluer la stabilité de cette électrode de référence, le potentiel en circuit ouvert a été mesuré entre deux électrodes de magnésium dans une solution d'organomagnésien dans le THF [16]. Seulement quelques millivolts ont été détectés après une immersion d'une centaine d'heures. Pour les essais de corrosion en milieu chlorure de sodium l'électrode de référence est celle au calomel saturé (ECS) Hg/HgCl₂ /KCl_{saturé} (ECS XC100 Radiometer). L'électrode auxiliaire pour tous les essais étant une électrode en platine.

Pour les essais statiques et dynamiques, l'échantillon est adapté sur un embout en PTFE de l'électrode tournante (Radiometer EI 101 T). Sa surface est de 0,29 cm². Les différentes mesures électrochimiques sont réalisées dans un volume de 250 mL de solution chlorurée. Elles sont maintenues à la température 25°C dans un milieu aéré.

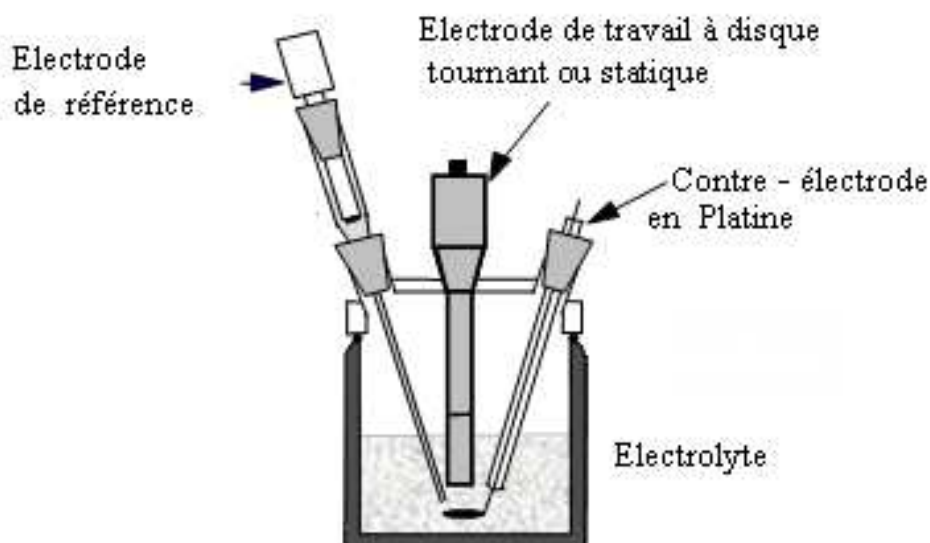


Figure II-10 : Cellule électrochimique à trois électrodes.

II.4.3 Electrode à disque tournant (EDT)

L'électrode à disque tournant est utilisée pour s'assurer d'une parfaite reproductibilité des conditions de transport de matière à la surface de l'électrode. En effet, ce dispositif assure un écoulement laminaire du fluide selon la vitesse de rotation de l'électrode avec une vitesse constante du fluide sur toute la surface du disque. L'épaisseur de la couche de diffusion ne varie sensiblement pas et le transport de matière peut alors être supposé uniforme.

Dans ces conditions, pour un potentiel correspondant à un palier de diffusion, le courant limite de diffusion I_L est proportionnel à la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode et sa valeur est donnée par la loi de Levich [17,18] :

$$I_L = 0,62 n F C D_i^{2/3} \nu^{-1/6} \Omega^{1/2} \quad \text{Eq. II.11}$$

Avec

n : le nombre d'électrons mis en jeu,

F : la constante de Faraday dont la valeur est de 96500 C.mol^{-1} ,

C : la concentration au sein de la solution de l'espèce électroactive (mol.cm^{-3}),

D : le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive ($cm^2.s^{-1}$),

ν : la viscosité cinématique de la solution ($cm^2.s^{-1}$)

Ω : la vitesse de rotation du disque tournant ($rad.s^{-1}$).

$$\delta = 1,611 D^{1/3} \nu^{-1/6} \Omega^{-1/2} \quad \text{Eq. II.12}$$

L'épaisseur de la couche de Nernst a la dimension d'une longueur caractéristique du transport de l'espèce électroactive par diffusion et par convection.

La rotation de l'électrode à disque tournant (*figure II-11*) peut varier de 0 à 5000 tours par minute (rpm) grâce à un boîtier de contrôle CTV 101 de marque Radiometer. La rotation induit une aspiration du fluide vers le disque et le projette en direction du bord par des forces tangentielles, créant ainsi un mouvement en spirale. Les vitesses de rotation utilisées dans cette étude sont 0, 200, 600 et 1500 rpm.

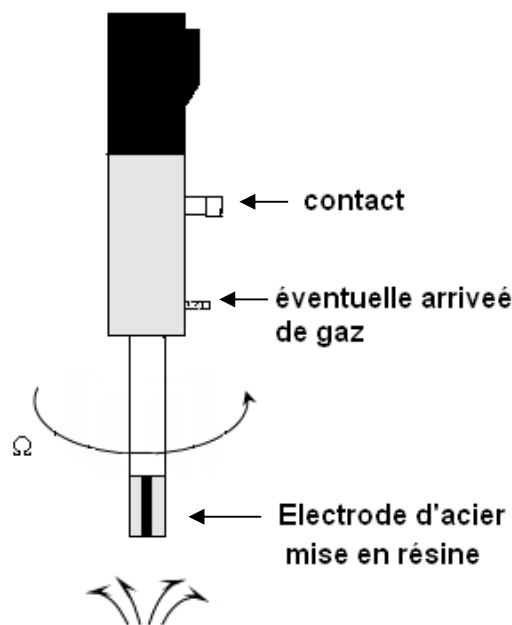


Figure II-11 : Schéma de l'EDT et mouvement d'un électrolyte créé par un disque en rotation uniforme autour d'un axe.

II.4.4 Préparation des surfaces

Les échantillons d'acier destinés au revêtement de magnésium ont été polis aux papiers abrasifs de carbure de silicium (SiC), jusqu'au degré de granulométrie 1000 ensuite rincés à l'acétone anhydre et séchés.

Pour les essais dans le milieu chlorure de sodium, les surfaces des échantillons d'acier nu et de magnésium pur ont été polies aux papiers abrasifs jusqu'au degré de granulométrie 2400, rincés à l'eau distillée et séchés à l'air froid avant chaque manipulation.

II.4.5 Les solutions

II.4.5.1 Bains d'électrodéposition

Les bains d'électrodéposition sont des solutions à base de réactifs de Grignard dans des solvants très appropriés de diethylether (DEE) ou de tetrahydrofurane (THF). Le volume des solutions adopté est égal à 10ml. Les compositions des solutions utilisées sont rassemblées dans le [tableau II-3](#) :

Tableau II-3 : Les différents réactifs de Grignard et leur solvant respectif.

| Réactif | molécule | solvant | [c] M |
|--|------------------------------------|---------|-------|
| Chlorure méthyle de magnésium (MethylMgCl) | CH ₃ MgCl | THF | 2.0 |
| Chlorure éthyle de magnésium (EthylMgCl) | C ₂ H ₅ MgCl | THF | 2.0 |
| Chlorure butyle de magnésium (ButylMgCl) | C ₄ H ₉ MgCl | THF | 2.0 |
| Chlorure méthyle de magnésium (MethylMgCl) | CH ₃ MgCl | DEE | 2.0 |
| Bromure méthyle de magnésium (MethylMgI) | CH ₃ MgBr | THF | 2.0 |
| Iodure méthyle de magnésium (MethylMgI) | CH ₃ MgI | DEE | 2.0 |

II.4.5.2 Solutions corrosives

Afin d'étudier et de caractériser l'efficacité des revêtements, les différents échantillons ont été testés dans des solutions de chlorure de sodium (NaCl) à 3% et 0.03%. Le volume des

solutions considérées est égal à 250ml. Le *tableau II-4* donne les concentrations molaires et le pH des solutions.

Tableau II-4 : Concentration molaire et pH des solutions NaCl.

| Solution | pH | Concentration molaire |
|------------|-----|-----------------------|
| NaCl 0.03% | 5,2 | $5 \cdot 10^{-3}$ |
| NaCl 3% | 6,8 | $5 \cdot 10^{-1}$ |

II.4.5.3 Bains au cérium

Dans le but d'améliorer la protection du revêtement de magnésium, un traitement au cérium a été effectué. Ce traitement consiste à l'immersion des revêtements dans des solutions au cérium. Le *tableau II-5* indique la nature des solutions, leur concentration molaire et le temps d'immersion.

Tableau II-5 : Nature des solutions et concentration molaire.

| Solution | Concentration molaire | Temps d'immersion |
|-----------------------------------|-----------------------|-------------------|
| Ce(SO ₄) ₂ | $2 \cdot 10^{-2}$ | 2 min. |
| CeCl ₃ | $2 \cdot 10^{-2}$ | 2 min. |

Références bibliographiques du Chapitre II

- [1] S.O.Pagotto Jr., C. M. De Alvarenga Freire, M. Ballester, J. Surface and coatings Technology, 122, **1999**, 10.
- [2] K. H. Kim, J. D. Lee, J. J. Lee, B. Y. Ahn, H.S. Kim, Y.W. Shin, Thin Solid Films, 483, **2005**, 74.
- [3] A. Bouyaghroumni, P. Versaud, O. Vittori, Canadian Metallurgical Quarterly, 3, **1996**, 245.
- [4] R. K. Sharma, G. Singh, A. C. Rastogi, Solar Energy Materials & Solar Cells, 82, **2004**, 201.
- [5] L. Antropov, Electrochimie théorique, Moscou, **1979**, 72.
- [6] A.Talleg, "Electrochimie organique synthèse et mécanisme", Paris, **1985**, 56.
- [7] F. Bedioui, "Théorie et mise en œuvre expérimentale", Technique de l'ingénieur, réf : 2126.
- [8] C. Gabrielli, Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et caractérisation. PE 2210-1.
- [9] G.J. Brug, A.L.G. Van Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, J. Electroanal. Chem., 176, **1984**, 275.
- [10] J.R. Macdonald, "Impedance Spectroscopy: emphasizing solid materials and systems", New York, Wiley, **1986**, 346.
- [11] K. Kasahara, F. Kajiyama, Corrosion, 39, **1983**, 475.
- [12] J.C. Murphy, G. Hartong, R.F. Cohn, J. Electrochem. Soc., 135, **1988**, 310.
- [13] J.N. Murray, P. J. Moran, E.Gileadi, Corrosion, 44, **1988**, 533.
- [14] C. Liebenow, Z. Yang, M.W. Wagner, P. Lobitz, Proc. Electrochem. Soc. PV 97-18, **1997**, 597.
- [15] C. Liebenow, Z. Yang, P. Lobitz, Electrochem. Com., 2, **2000**, 641.
- [15] Z. Lu, A. Schechter, M. Moshkovich, D. Aurbach, J. Electrochem. Chem., 466, **1999**, 203.
- [17] B. Levich, L. Landau, Acta Physicochemica URSS, 17, **1942**, 42.
- [18] B. Levich, Acta Physicochemica URSS, 19, **1944**, 133.

Chapitre IV : EFFET DU COURANT PULSÉ SUR LA MORPHOLOGIE ET LA RÉSISTANCE À LA CORROSION D'UN REVÊTEMENT DE MAGNÉSIUM

IV.1 Introduction

IV.2 Paramètres d'électrodéposition en courant pulsé

IV.3 Caractérisation des revêtements en fonction du temps de maintien

VI.3.1 Observations au microscope binoculaire

VI.3.2 Morphologie des dépôts

VI.3.3 Epaisseur

VI.3.4 Structure cristalline

VI.3.4.1 Spectres

VI.3.4.2 Calcul du coefficient de texture

IV. 4 Etude de la résistance à la corrosion en fonction du temps de maintien

IV.4.1 Suivi du potentiel libre

IV.4.2 Courbes de polarisation

IV.4.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique

IV.5 Comparaison des résultats en courant pulsé et courant continu

IV.6 Conclusion

IV.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous avons tenté d'optimiser les conditions d'élaboration par électrodéposition en courants pulsés, afin de disposer de revêtements dont la microstructure, la texture et la composition sont caractérisées par différentes méthodes d'analyse. Les meilleurs revêtements obtenus à partir de la solution methylMgCl dans le THF, sont ensuite étudiés par les techniques électrochimiques stationnaire et transitoire dans une solution agressive de chlorure de sodium à 0,03% afin d'investiguer leur comportement à la corrosion.

IV.2 Paramètres d'électrodéposition en courant pulsé

Dans cette partie, nous avons réalisé l'électrodéposition du magnésium avec le processus du courant pulsé. Pour cela nous avons gardé la même densité de courant imposée qu'en courant continu ($-1\text{mA}/\text{cm}^2$), la même durée de temps d'électrolyse (45min) tout en faisant varier le temps de maintien et par conséquent, le temps de repos. Le *tableau IV-1* donne les paramètres de courant d'électrodéposition et la nomination des dépôts. Le bain d'électrolyse contient une solution de chlorure méthyle de magnésium dans le tétrahydrofurane à une concentration de 3M. L'électrodéposition est effectuée à 25°C dans une boîte à gants et sous une atmosphère contrôlée d'azote.

Tableau IV-1 : Paramètres d'électrodéposition en courant pulsé.

| Nomination du dépôt | D1 | D2 | D3 | D4 | D5 |
|---|-----|------|------|-----|-----|
| Amplitude ($\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$) | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| Temps de maintien (ms) | 0,1 | 0,2 | 0,5 | 1 | 5 |
| Temps de repos (ms) | 9 | 19,8 | 49,5 | 99 | 495 |
| Durée de l'électrolyse (min) | 45 | 45 | 45 | 45 | 45 |
| Amplitude moyenne ($\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$) | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |

IV.3 Caractérisation des dépôts en fonction du temps de maintien

IV.3.1 Observation au microscope binoculaire (MB)

La *figure VI-1* donne les images prises par le microscope binoculaire des dépôts de magnésium, électrodéposés en courant pulsé. Les dépôts de magnésium obtenus pour les différents temps de maintien ont tous une couleur blanchâtre caractéristique de l'élément Mg

et de l'oxyde MgO [1]. A première vue, les dépôts sont tous denses, mats, uniformes et couvrent la totalité de la surface de l'acier pris comme substrat. Les arborescences obtenues pour les dépôts D2, D3 (très développées) et D4 sont dues à l'effet de bord.

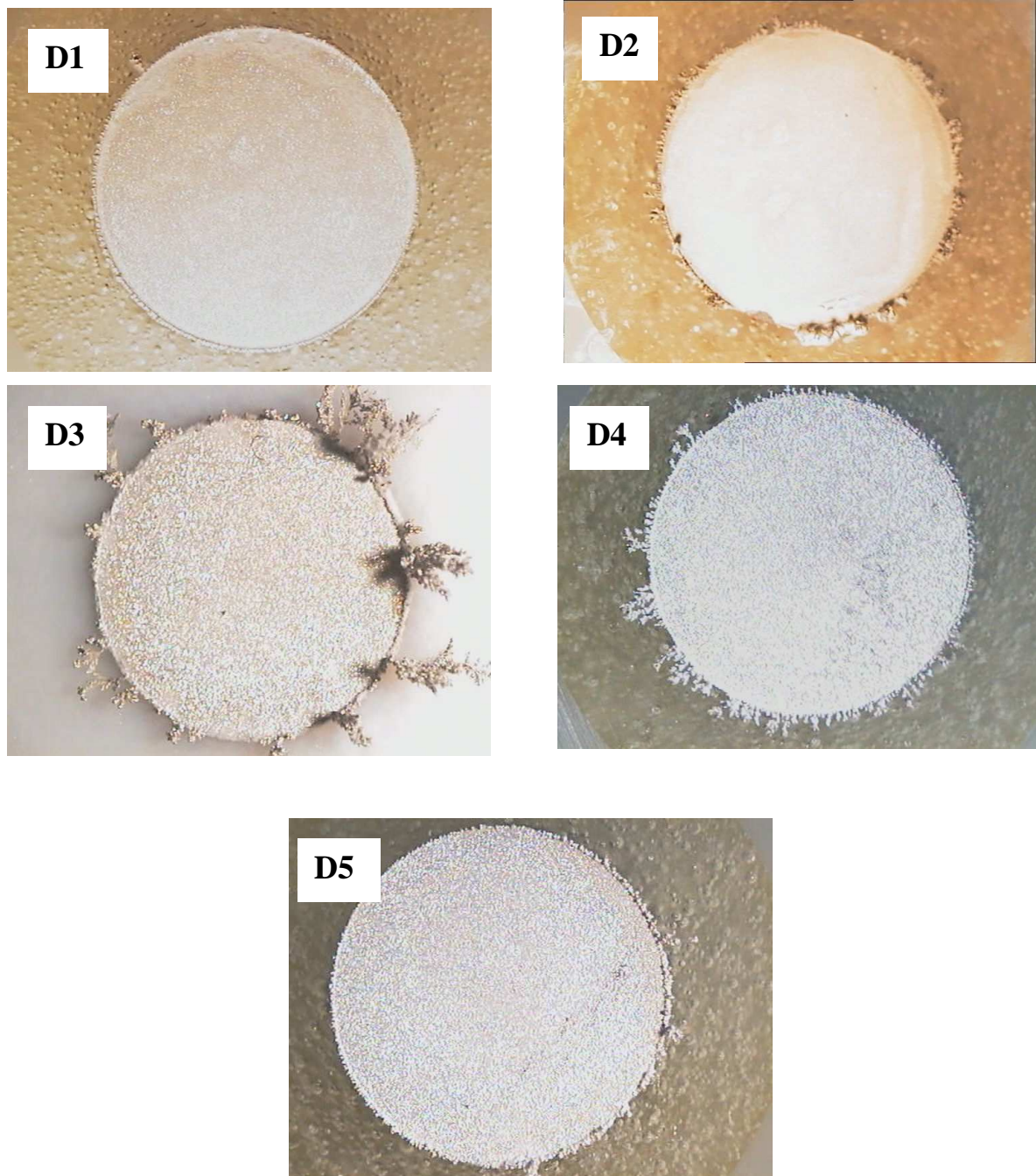


Figure IV-1 : Images prises par MB pour les dépôts de magnésium obtenus pour différents temps de maintien.

IV.3.2 Morphologie des dépôts

Les observations au MEB (*figure IV-2*) des dépôts de magnésium, en fonction des différents temps de maintien et temps de repos, permettent de visualiser la morphologie et le développement des dépôts. L'analyse EDS montre la composition des dépôts de magnésium en pourcentage atomique.

La *figure IV-2a* présente la micrographie d'un dépôt de magnésium obtenu pour un temps de maintien $t_{on}= 0,1$ ms, la morphologie étant granulaire, non uniforme sur toute la surface du revêtement et les grains se présentent sous forme de cristaux ou de pyramides. Pour la zone A la morphologie est granulaire alors que pour la zone B, la morphologie est irrégulière.

Lorsque le temps de maintien est $t_{on}= 0,2$ ms (*figure IV-2b*), la morphologie obtenue est granulaire, homogène et couvre la totalité de la surface d'une manière uniforme ; la taille moyenne des grains est de $3 \mu\text{m}$.

Pour un temps de maintien ($t_{on}= 0,5$ ms) la morphologie, observée (*figure IV-2c*), est également granulaire et parfaitement homogène ; la couche de magnésium couvre la totalité de la surface. La taille des grains est estimée par le diamètre moyen à $5 \mu\text{m}$.

Quant à la *figure IV-2d*, elle présente la micrographie d'un dépôt de magnésium obtenu pour un temps de maintien $t_{on}= 1$ ms, la morphologie obtenue présente deux zones. La première zone A est tout à fait identique à celle obtenue en courant continu, dans ce sens, elle est irrégulière et fissurée. La deuxième zone B étant granulaire dont le diamètre moyen des grains est estimé à $9 \mu\text{m}$.

La *figure IV-2e* montre un dépôt obtenu pour un temps $t_{on}= 5$ ms, la morphologie étant dense mais la couche de magnésium ne couvre pas la totalité de la surface, certains reliefs laissent apparaître les raies de polissage. L'EDS montre la présence du pic très intense du magnésium ainsi que le celui du fer correspondant au métal sous jacent. Le pic de l'oxygène est absent.

D'après les observations au MEB, les dépôts obtenus pour les temps de maintien 0,1 ms ; 0,2 ms et 0,5 ms ont une morphologie granulaire, mais seuls ceux obtenus pour les temps de maintien 0,1 ms et 0,2 ms, couvrent d'une manière uniforme et homogène la totalité de la surface, la morphologie étant granulaire avec des tailles de grains différents.

Toutefois, la morphologie reste très proche de celle obtenue en courant continu pour les dépôts de magnésium D4 et D5 réalisés respectivement pour les temps de maintien 1ms et 5 ms. L'analyse EDS couplée au MEB montre la présence du magnésium pour tous les temps de maintien avec un pourcentage atomique supérieur à 90%. Le pourcentage atomique du fer correspondant au substrat, se trouve élevé seulement pour le dépôt obtenu avec $t_{on}=5\text{ms}$ (de

l'ordre de 10%). On note de très faibles teneurs en oxygène et en chlore comparés à celles obtenues avec les revêtements effectués en courant continu.

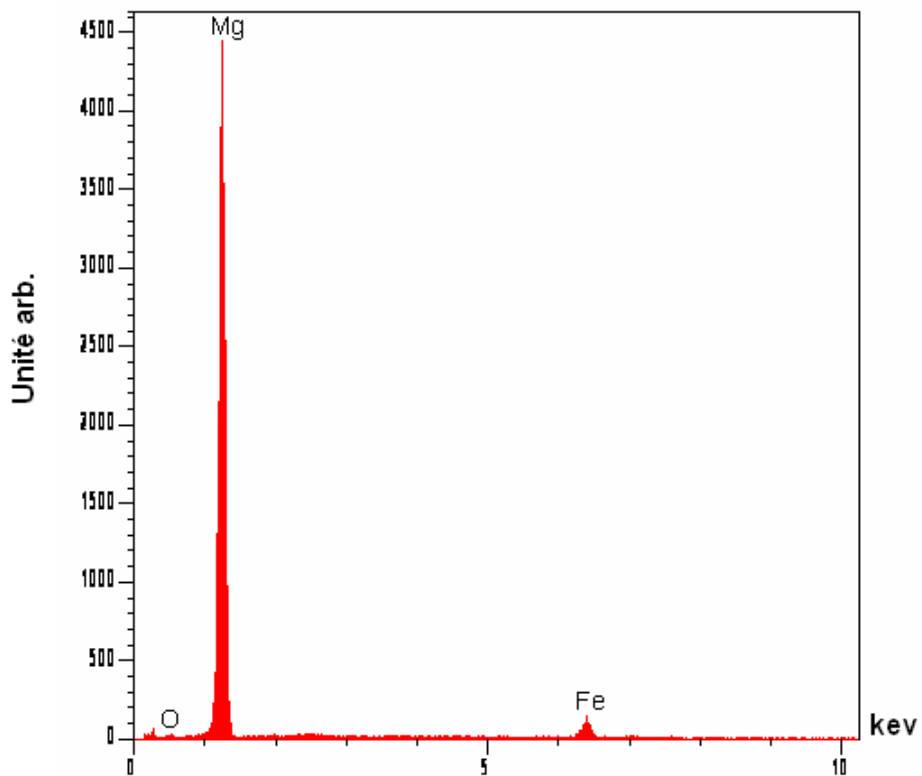
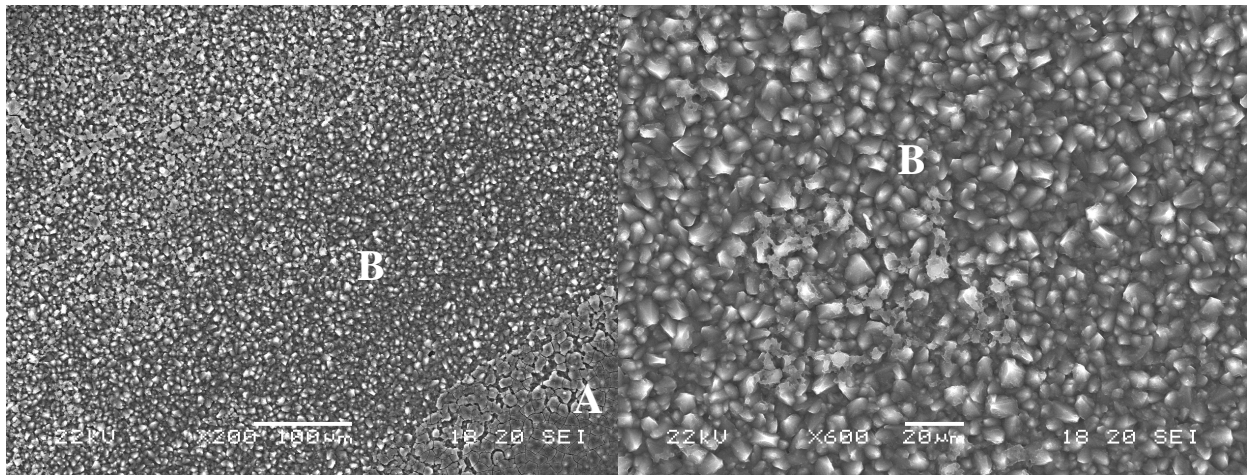


Figure IV-2a : Micrographies MEB et spectre EDS du dépôt de magnésium D1 obtenu pour $t_{on} = 0,1ms$.

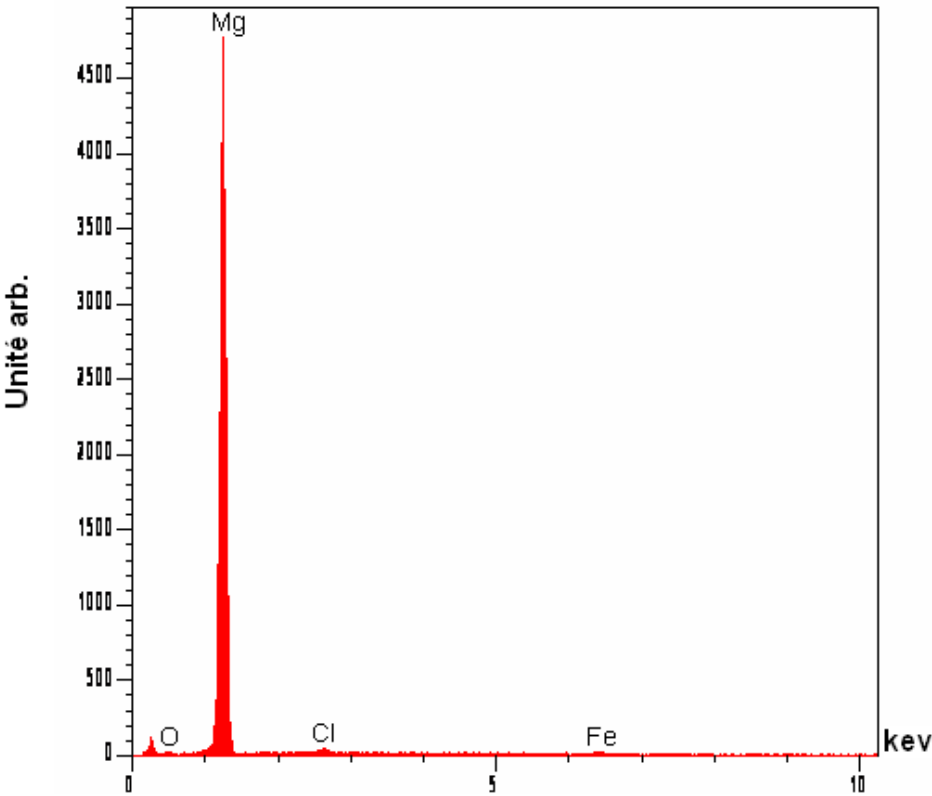
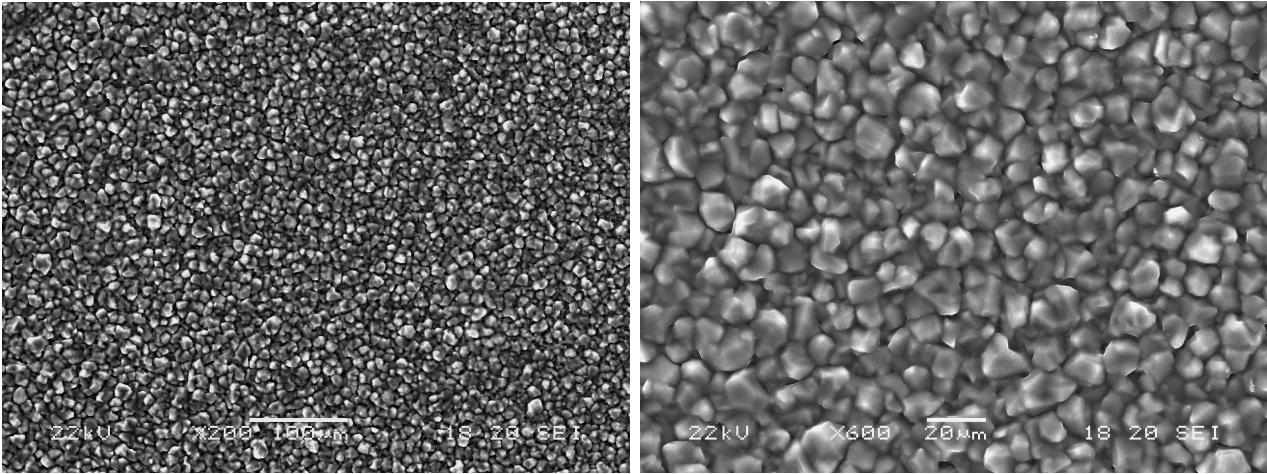


Figure IV-2b : Micrographies MEB et spectre EDS du dépôt de magnésium D2 obtenu pour $t_{on} = 0,2ms$.

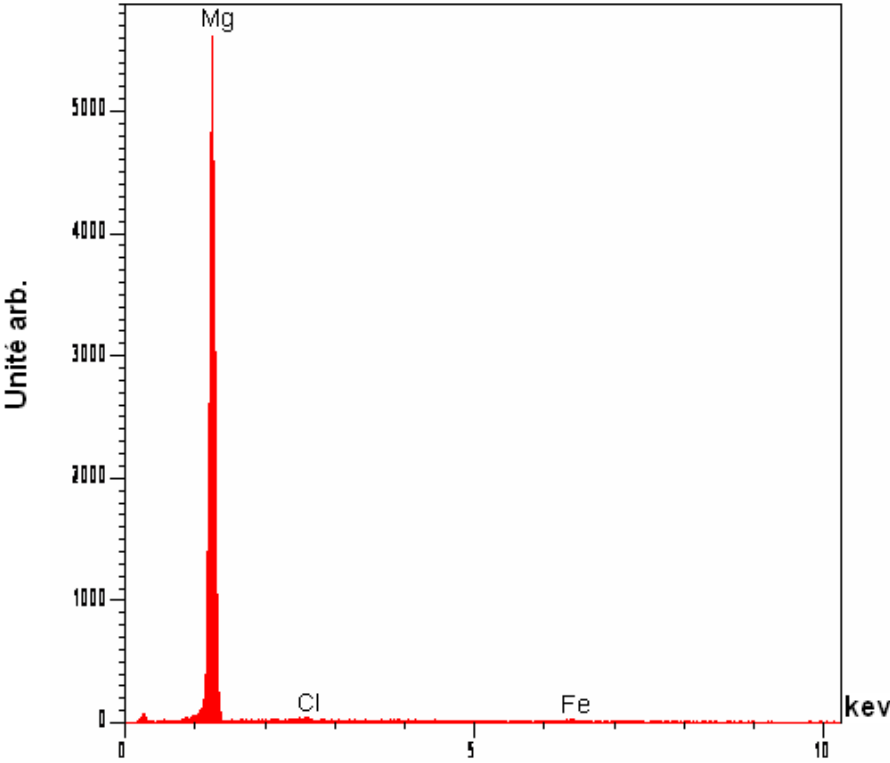
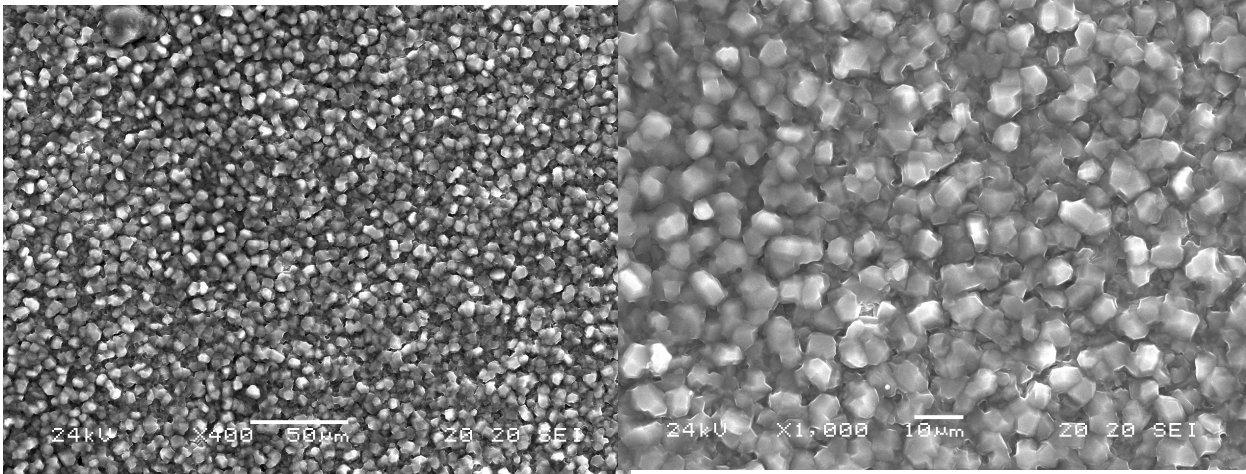


Figure IV-2c : Micrographies MEB et spectre EDS du dépôt de magnésium D3 obtenu pour $t_{on} = 0,5ms$.

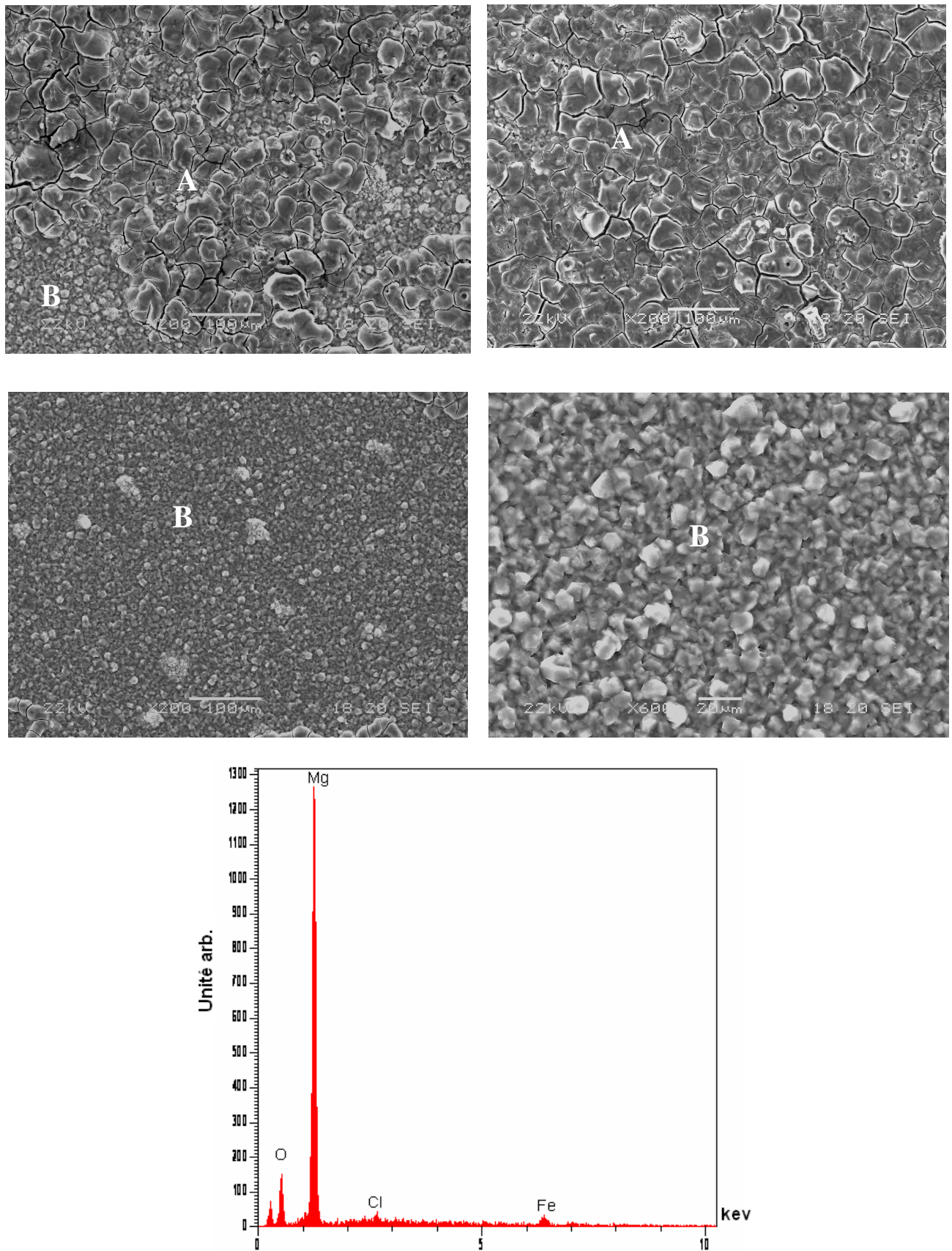


Figure IV-2d : Micrographies MEB et spectre EDS du dépôt de magnésium D4 obtenu pour $t_{on} = 1ms$.

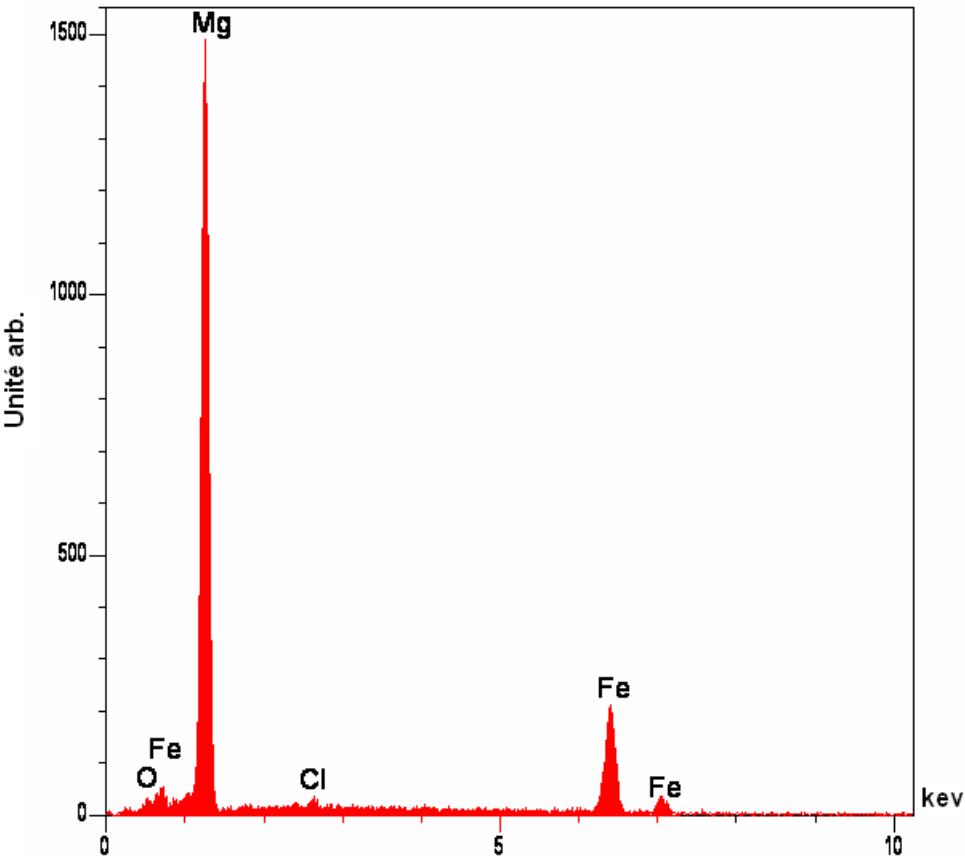
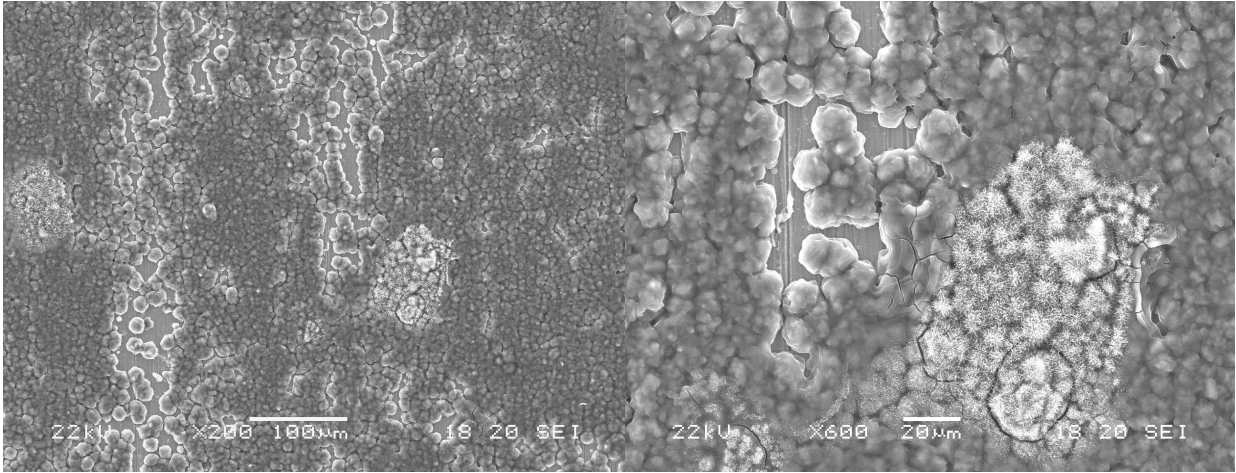


Figure IV-2e : Micrographies MEB et spectre EDS du dépôt de magnésium D5 obtenu pour $t_{on} = 5ms$.

D'après ces micrographies, on peut constater que les dépôts formés aux temps de maintien de 0,2 ms et 0,5 ms se trouvent être les seuls satisfaisants pour la suite de notre étude en courant pulsé.

IV.3.3 Epaisseur des dépôts

La *figure IV-3* reproduit les micrographies correspondantes à la mesure de l'épaisseur de dépôts obtenus pour les deux temps de maintien $t_{on} = 0,2$ ms et 0,5 ms. Sur ces micrographies, la couche de magnésium apparaît en blanc, alors que celle de l'acier est en gris foncé. Les valeurs de l'épaisseur des dépôts D2 et D3 sont respectivement de l'ordre de $39\mu\text{m}$ et $25\mu\text{m}$.

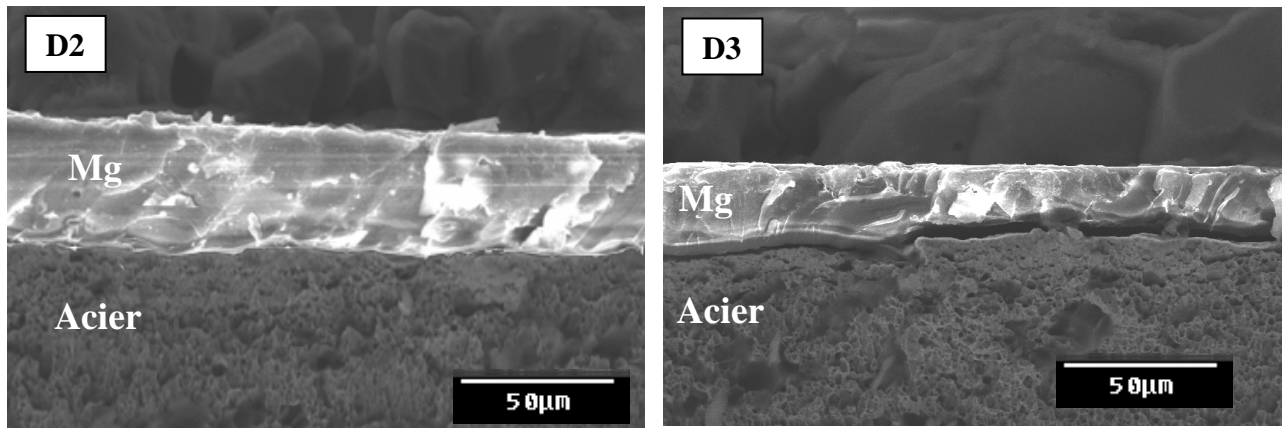


Figure IV-3 : Micrographies MEB d'une coupe des deux échantillons d'acier avec les dépôts de magnésium D2 et D3.

IV. 3.4 Structure cristalline

IV.3.4.1 Spectres

La diffraction aux rayons X a été utilisée afin de caractériser la structure des dépôts et d'identifier l'orientation des plans. D'après les spectres de la *figure IV-4* et les *tableaux IV-2 et IV-3* relatifs respectivement aux deux types de dépôt D2 et D3, il y a présence de deux pics intenses qui correspondent au magnésium, l'un très intense pour $2\theta = 34,396^\circ$, l'autre moins intense se situe à $2\theta = 36,614^\circ$. Quatre autres pics pour le magnésium apparaissent également pour les deux types de dépôts D2 et D3 et correspondent aux positions $2\theta = 32,26 ; 47,638 ; 63,153$ et $72,506^\circ$.

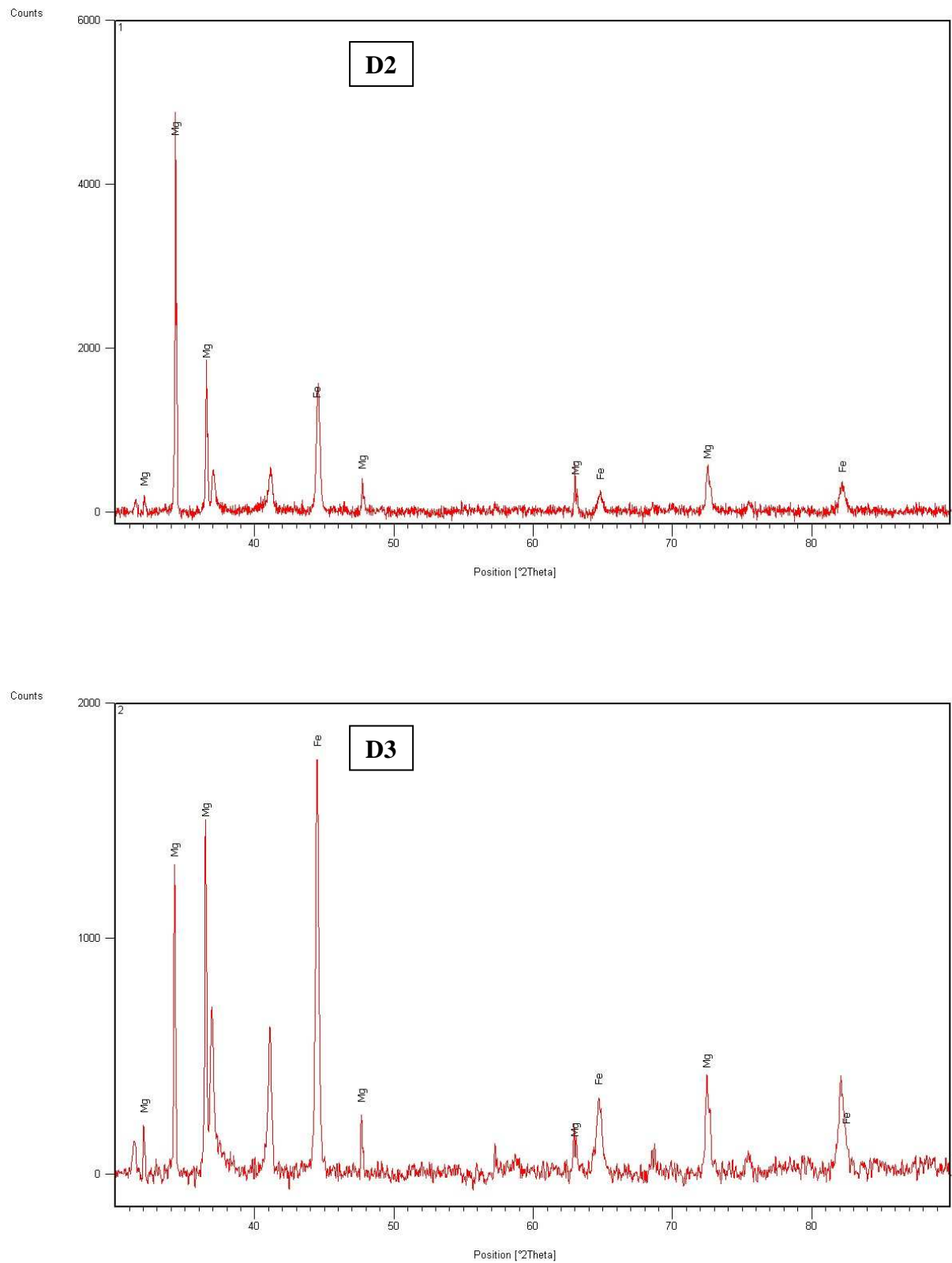


Figure IV-4 : Spectres DRX des dépôts de magnésium D2 et D3.

Les pics du fer provenant de l'acier substrat ont été détectés pour D2 et D3 aux trois positions $2\theta = 44,470 ; 64,812$ et $82,195^\circ$. Ces pics intenses et fins sont caractéristiques d'une structure cristalline. Les pics non identifiés correspondent au téflon qui enrobe les échantillons. A titre indicatif, le spectre DRX du téflon est donné par la [figure A-IV.5](#) de l'annexe A-IV.

Tableau IV-2 : Liste et paramètres des pics du dépôt D2.

| Position [$2\theta^\circ$] | distance [Å] | Intensité [cts] | FWHM [$2\theta^\circ$] | Int. Rel. [%] | Aire [cts* $2\theta^\circ$] |
|---------------------------------|-----------------|--------------------|-----------------------------|------------------|---------------------------------|
| 32,0821 | 2,78996 | 211,02 | 0,1338 | 4,64 | 27,86 |
| 34,3254 | 2,61258 | 4550,06 | 0,1338 | 100,00 | 600,66 |
| 36,5383 | 2,45928 | 2020,89 | 0,1004 | 44,41 | 200,08 |
| 44,4702 | 2,03732 | 1307,12 | 0,1840 | 28,73 | 237,26 |
| 47,7276 | 1,90560 | 392,39 | 0,1004 | 8,62 | 38,85 |
| 63,0259 | 1,47494 | 338,23 | 0,2007 | 7,43 | 66,98 |
| 64,8126 | 1,43853 | 293,06 | 0,2676 | 6,44 | 77,38 |
| 72,4837 | 1,30403 | 536,61 | 0,1673 | 11,79 | 88,55 |
| 75,5272 | 1,25887 | 138,91 | 0,4015 | 3,05 | 55,01 |
| 82,1959 | 1,17183 | 379,17 | 0,4080 | 8,33 | 206,27 |

Tableau IV-3 : Liste et paramètres des pics du dépôt D3.

| Position [$2\theta^\circ$] | distance [Å] | Intensité [cts] | FWHM [$2\theta^\circ$] | Int. Rel. [%] | Aire [cts* $2\theta^\circ$] |
|---------------------------------|-----------------|--------------------|-----------------------------|------------------|---------------------------------|
| 32,0322 | 2,79418 | 220,31 | 0,1338 | 12,46 | 29,08 |
| 34,2518 | 2,61803 | 1394,17 | 0,1338 | 78,83 | 184,05 |
| 36,4787 | 2,46316 | 1592,34 | 0,1004 | 90,03 | 157,65 |
| 44,4828 | 2,03677 | 1768,63 | 0,1171 | 100,00 | 204,29 |
| 47,6579 | 1,90822 | 245,95 | 0,1004 | 13,91 | 24,35 |
| 62,9885 | 1,47572 | 131,30 | 0,2676 | 7,42 | 34,67 |
| 64,7225 | 1,44031 | 308,43 | 0,2676 | 17,44 | 81,43 |
| 72,4488 | 1,30457 | 380,86 | 0,1673 | 21,53 | 62,85 |
| 82,4595 | 1,16972 | 374,70 | 0,5021 | 21,19 | 188,12 |

IV.3.4.2 Calcul du coefficient de texture

Le coefficient de texture offre une information importante sur l'orientation des plans. Le coefficient de texture $T_c(hkl)$ peut être déterminé par la méthode de Muresan [2,3] et dont l'expression est donnée par l'équation suivante :

$$T_c(hkl) = [I(hkl) \times \Sigma I_0(hkl)] / [\Sigma(I_0(hkl) \times I(hkl))] \quad (Eq. IV-1)$$

Où :

$I(hkl)$ est l'intensité du pic du dépôt de magnésium,

$\Sigma I(hkl)$ est la somme des intensités des pics indépendants,

L'indice 0 correspond aux intensités des pics pour un échantillon standard d'une poudre de magnésium.

La section A-IV.3 de l'annexe A-IV, donne les différentes listes des pics théoriques et les différents paramètres cristallographiques des deux éléments métalliques : magnésium et fer. Les *figures A-IV. 3* et *4*, reproduisent les spectres DRX de référence du Mg et du Fe obtenus d'après les travaux de Davey [4] et Walker [5].

Le calcul de $T_c(hkl)$ (*tableaux IV-4 et IV-5*) révèle que l'orientation des plans est selon (00ℓ). En effet, il est à noter qu'à $t_{on} = 0,2$ ms, 54,5% des cristaux de magnésium sont orientés parallèlement au plan (004) et que 30,6% sont orientés parallèlement au plan (002). Pour le dépôt de magnésium D3 obtenu pour $t_{on} = 0,5$ ms, 67,2%, des cristaux sont orientés parallèlement au plan (004) et seulement 16,2% d'entre eux sont orientés parallèlement au plan (002). On peut remarquer que lorsque le temps de maintien augmente les plans orientés parallèlement au plan (002) diminuent et ceux orientés parallèlement au plan (004) augmentent.

Il en ressort que la texture des deux dépôts de magnésium D2 et D3 élaborés par électrodéposition en courant pulsé, est formée par des cristaux dont l'orientation préférentielle cristallographique est selon le plan (004). Il est à noter que lorsque le temps de maintien augmente l'orientation selon (002) diminue et celle selon (004) augmente.

Tableau IV-4 : Paramètres des pics et calcul du coefficient de texture pour le dépôt D2.

| Pos. [2 θ °] | Paln (hkl) | I [%] | I ₀ [%] | I ₀ /I | $\sum(I_0/I)$ | %T _c |
|---------------------|------------|--------|--------------------|-------------------|---------------|-----------------|
| 32,0821 | 100 | 4,64 | 25,1 | 0,184860557 | | 1,5 |
| 34,3254 | 002 | 100,00 | 27,2 | 3,676470588 | | 30,6 |
| 36,5383 | 101 | 44,41 | 100 | 0,4441 | | 3,6 |
| 47,7276 | 102 | 8,62 | 13,7 | 0,62919708 | | 5,2 |
| 63,0259 | 103 | 7,43 | 14,3 | 0,519580419 | | 4,3 |
| 72,4837 | 004 | 11,79 | 1,8 | 6,55 | | 54,5 |
| | | | | | 12,00420864 | |

Tableau IV-5 : Paramètres des pics et calcul du coefficient de texture pour le dépôt D3.

| Pos. [2 θ °] | Paln (hkl) | I [%] | I ₀ [%] | I ₀ /I | $\sum(I_0/I)$ | T _c |
|---------------------|------------|-------|--------------------|-------------------|---------------|----------------|
| 32,0322 | 100 | 12,46 | 25,1 | 0,184860557 | | 2,7 |
| 34,2518 | 002 | 78,83 | 27,2 | 3,676470588 | | 16,2 |
| 36,4787 | 101 | 90,03 | 100 | 0,4441 | | 5,0 |
| 47,6579 | 102 | 13,91 | 13,7 | 0,62919708 | | 5,7 |
| 62,9885 | 103 | 7,42 | 14,3 | 0,519580419 | | 2,9 |
| 72,4488 | 004 | 21,53 | 1,8 | 6,55 | | 67,2 |
| | | | | | 17,7901968 | |

IV.4 Etude de la résistance à la corrosion en fonction du temps de maintien

Dans cette étude les courbes du magnésium et de l'acier seront tracées afin de les comparer à celles obtenues pour les échantillons d'acier avec dépôt de magnésium électrodéposés en courant pulsé.

IV.4.1 Suivi du potentiel libre

Avant d'étudier le comportement vis-à-vis de la corrosion des dépôts de magnésium obtenus pour les temps de maintien t_{on} 0,2 ms et 0,5 ms en milieu NaCl 0,03%, il est intéressant de suivre l'évolution de son potentiel d'abandon en fonction du temps, et de comparer cette évolution avec celle du magnésium pur et du substrat acier. En effet, les valeurs mesurées de ce potentiel résultent des réactions qui se déroulent à l'interface métal/solution.

Ces évolutions sont représentées sur la [figure IV-5](#) pour une durée totale d'immersion

de 3 heures. Au début de l'immersion, le potentiel en circuit ouvert des dépôts D2 et D3, est proche de celui du magnésium pur. Il est clair qu'il augmente lentement durant les 45 premières minutes en suivant l'allure du potentiel de magnésium, puis atteint une valeur quasi-stationnaire au bout d'une heure d'immersion. Le potentiel de corrosion du dépôt D2 a été trouvé égal à -750 mV plus anodique que celui du dépôt obtenu en courant continu (DCC) -804 mV, celui du dépôt D3 est égale à -794mV. Les valeurs de potentiels obtenues sont intermédiaires entre celles du magnésium pur (-1600 mV) et celles de l'acier (-498 mV). Ce résultat ne peut traduire, à priori, que le comportement d'un métal assurant une protection cathodique.

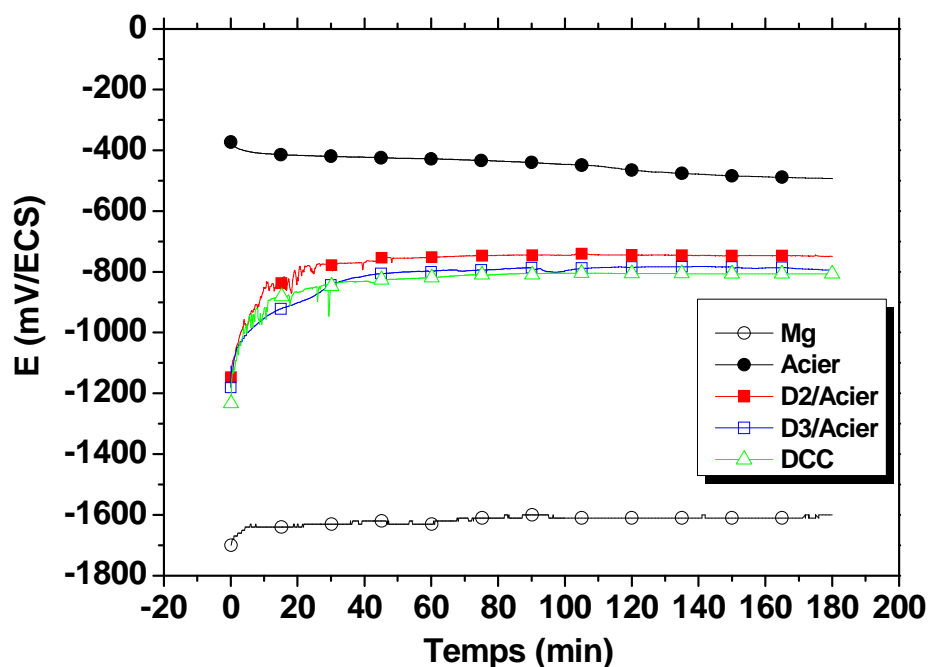


Figure IV-5 : Suivre du potentiel libre des dépôts de magnésium D2 et D3 dans NaCl 0,03%.

IV.4.2 Courbes de polarisation

Les courbes de polarisations ont été tracées après trois heures d'immersion dans NaCl 0,03%. Elles confirment la même tendance (figure IV-6). A titre comparatif, les courbes du magnésium et de l'acier sont aussi reproduites. Pour le comportement anodique, les deux courbes suivent une même évolution, elles présentent deux pentes l'une correspond à la

dissolution du magnésium, l'autre à la corrosion du fer. On remarque une diminution significative des courants de corrosion. Les potentiels se sont déplacés vers des valeurs plus nobles notamment pour le dépôt D2. Pour les branches cathodiques, les deux courbes sont pratiquement parallèles et identiques à celle du magnésium pur. L'évolution de ces courbes traduit la réduction de l'eau sur le magnésium [6,7].

L'exploitation des courbes de polarisation, en isolant les segments de Tafel à partir des deux branches cathodiques et anodiques, permet de calculer les pentes de Tafel. L'extrapolation de celles-ci à la valeur du potentiel de corrosion permet d'obtenir le courant de corrosion.

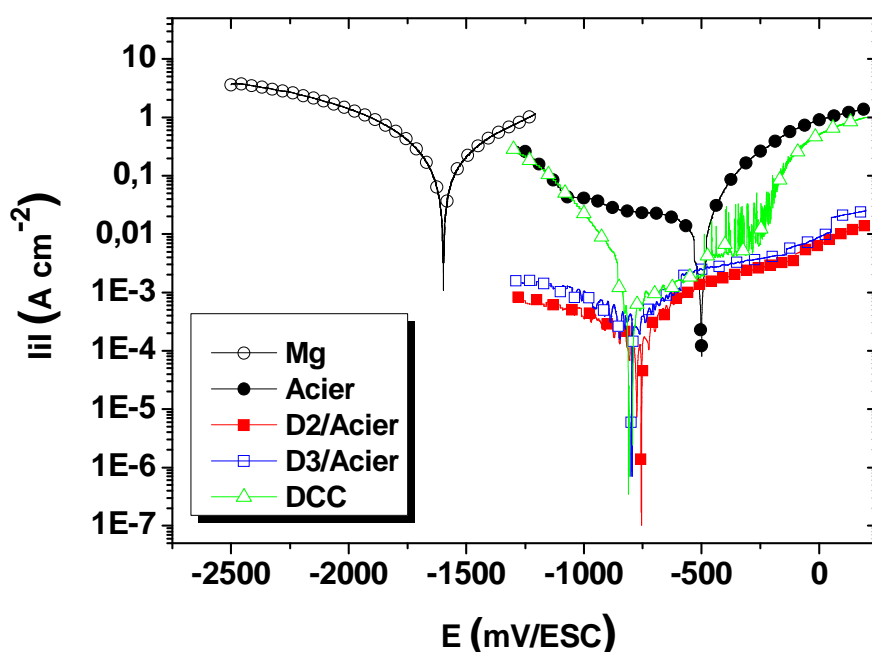


Figure IV-6 : Courbes de polarisation anodiques et cathodiques des dépôts de magnésium D2 et D3.

Tableau IV-6 : Valeurs des paramètres électrochimiques extraites des courbes de polarisation et pourcentage d'efficacité de protection.

| Echantillon | i_{corr} (mA.cm ⁻²) | E_{corr} (mV/ESC) | E_{pic} (mV/ESC) | $ \Delta E $ (mV/ESC) | %E |
|-------------|---|-------------------------------|------------------------------|--------------------------|------|
| Acier | 170×10^{-4} | -498 | -498 | 0 | - |
| D2/Acier | $1,43 \times 10^{-4}$ | -754 | -122 | 632 | 99,1 |
| D3/Acier | $3,37 \times 10^{-4}$ | -794 | -161 | 592 | 98,0 |

Le potentiel de piqûration E_{pic} s'est déplacé vers des potentiels plus anodiques pour les deux dépôts D2 et D3. Les valeurs de ΔE (Eq. III-1) pour les échantillons D2 et D3 sont très importantes par comparaison avec les résultats obtenus en courant continu, et montrent qu'il y a eu une protection par anode sacrificielle assurée par le magnésium et un ralentissement très important de la corrosion du substrat. Le *tableau IV-6* donne les valeurs des différents paramètres électrochimiques extraites des courbes de polarisation. Il est clair que le courant et le potentiel de corrosion du dépôt D2 obtenu avec $t_{on} = 0,2$ ms montrent une meilleure protection contre la corrosion par rapport aux résultats du dépôt D3 obtenus avec $t_{on} = 0,5$ ms étant donné que le dépôt D2 a une épaisseur plus importante et une taille des grains plus faible. Le *tableau IV-6* donne aussi le pourcentage d'efficacité de protection (%E) des dépôts et dont l'expression est la suivante :

$$\%E = \frac{i_{corr}(acier) - i_{corr}(D/acier)}{i_{corr}(acier)} \times 100 \quad (Eq. IV-2)$$

Le pourcentage d'efficacité du dépôt D2 est de 99,1%, alors que celui du dépôt D3 est de 98,0 %. La différence entre les deux dépôts D2 et D3 ne réside que dans la morphologie des dépôts et notamment la taille des grains qui affecte la porosité des dépôts. Le taux de porosité est calculé dans la suite de cette étude qui est complété par une étude du comportement à la corrosion en utilisant la méthode de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

IV.4.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les mesures d'impédance électrochimique en mode potentiostatique, ont été effectuées pour caractériser le comportement électrochimique du revêtement de magnésium sur l'acier en milieu chlorure de sodium 0,03%.

Les *figures IV-7 à 9* représentent les diagrammes d'impédance électrochimique des échantillons d'acier avec les dépôts D2 et D3, pour différents temps d'immersion au potentiel libre. L'analyse de ces spectres montre que les diagrammes représentés dans le plan complexe laissent apparaître une boucle qui est la somme de deux boucles capacitives avec un seul diamètre. Ceci est confirmé par les diagrammes de Bode qui montrent la présence de deux

constantes de temps. La diffusion de Warburg n'a pas été détectée, tous les diagrammes ont un angle supérieur à 45° .

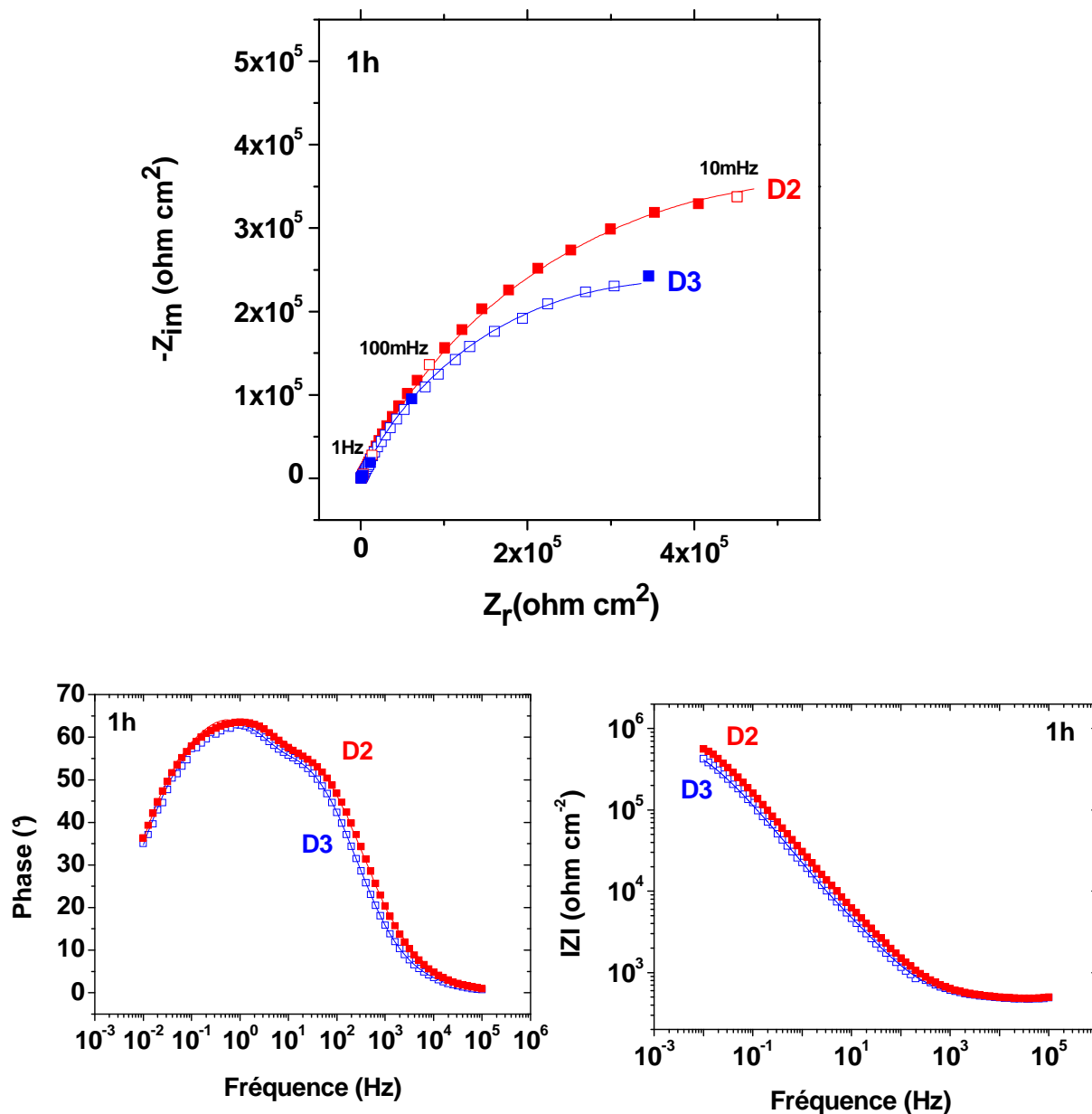


Figure IV-7 : Diagrammes Nyquist et Bode des dépôts D2 et D3 après 1 heure d'immersion dans NaCl 0,03%.

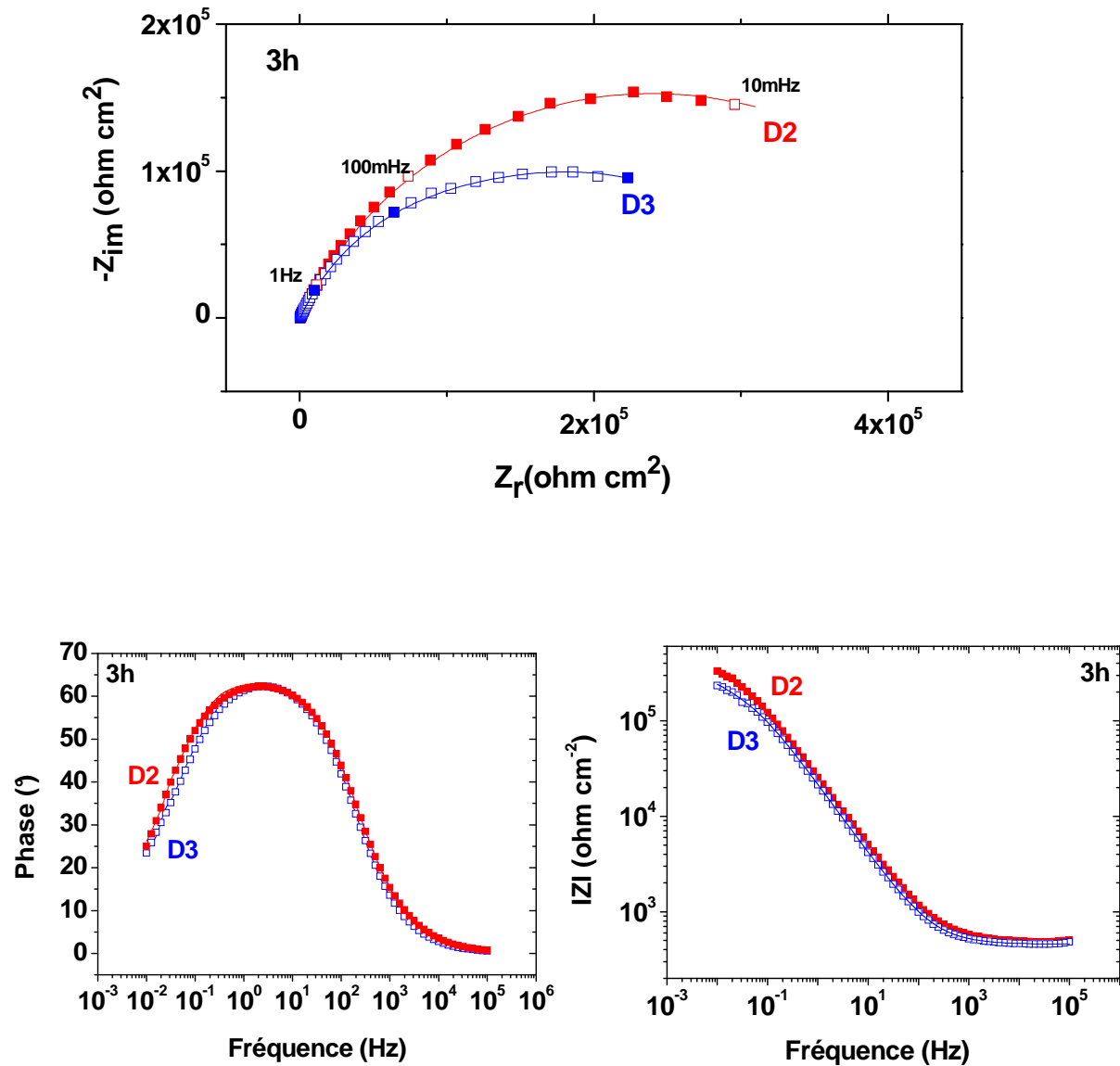


Figure IV-8 : Diagrammes Nyquist et Bode des dépôts D2 et D3 après 3 heures d'immersion dans NaCl 0,03%.

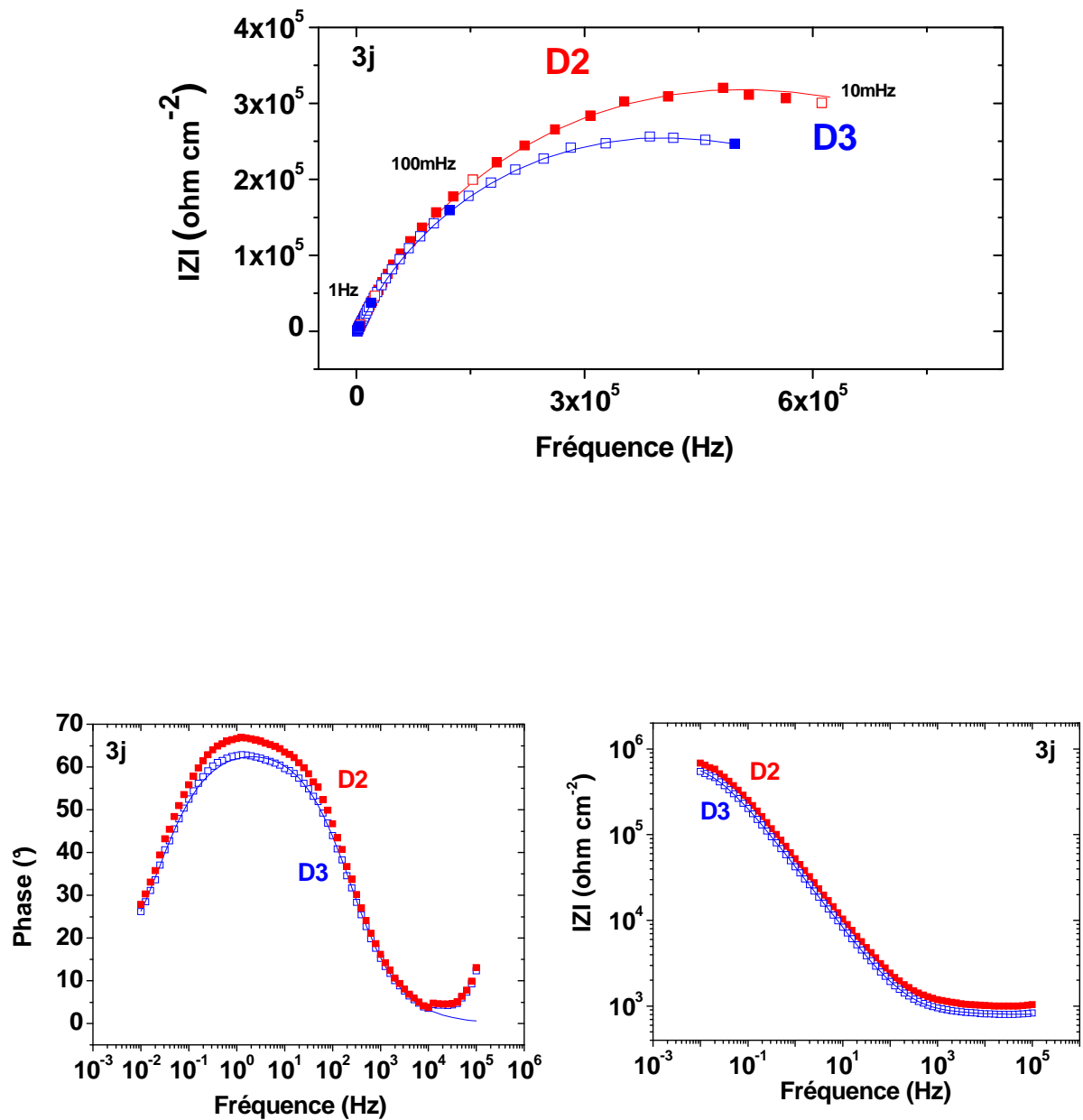


Figure IV-9 : Diagrammes Nyquist et Bode des dépôts D2 et D3 après 3 jours d'immersion dans NaCl 0,03%.

Ces diagrammes gardent la même allure jusqu'à 3 jours d'immersion. Le diamètre de la boucle diminue pour 3h mais augmente régulièrement en fonction du temps. Ce comportement peut être expliqué par deux phénomènes comme cela a été avancé dans la section (S III.4.4). L'impédance totale reste beaucoup plus élevée par comparaison avec l'impédance totale de l'acier nu. Les diagrammes d'impédance ont été modélisés en utilisant le circuit électrique équivalent (*figure III-26*) qui a été utilisé dans la modélisation des diagrammes obtenus avec les revêtements électrodéposés en courant continu. Les différents paramètres de ce circuit ont été déjà définis dans le *chapitre III*.

Le *tableau IV-7* donne les valeurs des différents paramètres du circuit électrique après modélisation. La résistance du film et celle du transfert de charges augmentent en fonction du temps d'immersion, et la capacité du film C_f , calculée à partir du CPE, et celle de la double couche C_{dl} diminuent. Les valeurs de la C_f sont comprises entre 2 et 3 $\mu\text{F cm}^{-2}$ alors que celles de C_{dl} sont comprises entre 0,4 et 2 $\mu\text{F cm}^{-2}$. La valeur de n reste pratiquement constante au cours du temps 0,7, ce qui explique la stabilité du film de magnésium.

D'après ces résultats, il s'avère qu'au cours du temps :

$$C_{dl}(D2) < C_{dl}(D3)$$

$$R_{ct}(D2) > R_{ct}(D3)$$

D'où, le dépôt du magnésium D2 est plus protecteur que D3. La seule différence réside dans l'épaisseur et la microstructure, c'est pourquoi le pourcentage de la porosité % P a été calculé.

Tableau IV-7 : Valeurs des paramètres du circuit électrique obtenues pour D2 et D3.

| Echantillon | R_s ($\Omega \text{ cm}^2$) | Q_f Y_0 ($S \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$) | C_f (calculée) ($\mu\text{F cm}^{-2}$) | n | R_f ($\Omega \text{ cm}^2$) | C_{dl} ($\mu\text{F cm}^{-2}$) | R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$) |
|-------------|------------------------------------|--|---|------|------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| 1h | | | | | | | |
| D2/Acier | 485,2 | $0,79 \times 10^{-5}$ | 2,16 | 0,71 | $5,34 \times 10^3$ | 0,48 | $105,3 \times 10^5$ |
| D3/Acier | 488,1 | $1,08 \times 10^{-5}$ | 3,19 | 0,71 | $4,71 \times 10^3$ | 0,82 | $6,88 \times 10^5$ |
| 3h | | | | | | | |
| D2/Acier | 480,5 | $1,08 \times 10^{-5}$ | 2,96 | 0,72 | $3,34 \times 10^3$ | 0,79 | $4,75 \times 10^5$ |
| D3/Acier | 453,6 | $1,16 \times 10^{-5}$ | 3,23 | 0,73 | $2,72 \times 10^3$ | 2,03 | $5,54 \times 10^5$ |
| 3j | | | | | | | |
| D2/Acier | 466,2 | $4,86 \times 10^{-6}$ | 1,36 | 0,73 | $9,7 \times 10^3$ | 0,40 | $9,13 \times 10^5$ |
| D3/Acier | 444,6 | $5,96 \times 10^{-6}$ | 2,07 | 0,73 | $8,1 \times 10^3$ | 0,52 | $7,21 \times 10^5$ |

Le [tableau IV-8](#) donne les valeurs du taux de porosités des deux dépôts en utilisant l'équation empirique suivante établie par Matthes [8,9] :

$$P = (R_{ps}/R_p) \times 10^{-(\Delta E_{\text{corr}} / b_A)} \quad (\text{Eq. IV-3})$$

Où:

P est la porosité totale du revêtement de magnésium ;

R_{ps} est la résistance de polarisation du substrat ;

R_p est la résistance de polarisation de l'acier avec revêtement de magnésium ;

ΔE_{corr} est la différence de potentiel entre le potentiel de corrosion de l'échantillon revêtu et celui du substrat ;

b_A est la pente anodique de Tafel pour le substrat.

Les résistances de polarisation considérées sont obtenues à partir de la limite des basses fréquences des diagrammes de Nyquist pour un temps d'immersion de 3 heures.

D'après le [tableau IV-8](#), le taux de porosité des deux revêtements est faible, ce qui confirme leur uniformité. Il est à noter que la porosité du revêtement D2 est plus faible que celle calculée pour le dépôt D3 indiquant que le revêtement D2 est plus parfait. Ce résultat est en bon accord avec les résultats obtenus à partir des deux études électrochimique et impédancemétrique qui ont montré que les meilleurs résultats ont été obtenus avec le revêtement D2.

Tableau IV-8 : Valeurs de la porosité des dépôts D2 et D3.

| Dépôt | R_{ps} ($\Omega \text{ cm}^2$) | R_p ($\Omega \text{ cm}^2$) | $E_{\text{corr (acier)}}$ (mV/ECS) | E_{corr} (mV/ECS) | b_A (mV/ECS) | P % |
|----------|---------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|-------------------|--------|
| D2/Acier | 2000 | $3,09 \times 10^5$ | -498 | -750 | 195 | 0,03 |
| D3/Acier | 2000 | $2,10 \times 10^5$ | -498 | -794 | 195 | 0,05 |

IV.6 Comparaison des résultats en courant pulsé et en courant continu

L'électrodéposition en courant pulsé (DCP) et en courant continu (DCC) à partir de la solution chlorure méthyle de magnésium, affecte la morphologie des revêtements et l'orientation des plans. En effet, la morphologie du dépôt obtenu en courant continu (DCC) est irrégulière et présente des fissures, alors qu'elle est granulaire pour les dépôts obtenus en courant pulsé (DCP). D'après le calcul du coefficient de texture T_c (hkl), l'orientation des plans pour le dépôt obtenu en courant continu a été trouvée (002), alors que pour les dépôts obtenus en courant pulsé l'orientation des plans est (004). Les potentiels de corrosion des dépôts DCP sont plus nobles et les courants de corrosion sont plus faibles, en comparaison avec ceux des dépôts DCC. Les résultats des mesures de l'impédance électrochimique, montrent que l'impédance totale (limite basse fréquence) est supérieure à celle de l'acier nu d'un facteur de 17 pour le dépôt obtenu en cc, et d'un facteur de 150 pour le dépôt D2. Le taux de porosité calculé à partir de l'équation (Eq. IV-4), montre qu'il y a une différence d'un ordre de grandeur entre les deux dépôts en faveur du DCP.

Le [tableau IV-9](#) compare les différentes caractéristiques morphologiques et les résultats électrochimiques des dépôts DCC et DCP pour le dépôt D2.

Tableau IV-9 : Comparaison des différentes caractéristiques morphologiques et électrochimiques.

| Paramètre | DCC | DCP |
|---|---------------------------|-------------------------|
| Morphologie | Irrégulière avec fissures | granulaire |
| Épaisseur | 36µm | 39µm |
| T_c (hkl) | 002 | 004 |
| E_{corr} (mV/ESC) | -810 | -754 |
| i_{corr} (A cm ⁻²) | 3,24 x 10 ⁻⁴ | 1,43 x 10 ⁻⁴ |
| % P | 0,15 | 0,03 |

IV.7 Conclusion

Il a été démontré dans ce chapitre que les dépôts élaborés par la méthode du courant pulsé DCP ont une morphologie plus uniforme, une épaisseur plus importante et une porosité plus faible que celles obtenues en courant continu DCC. Ceci peut être dû à la perte d'une quantité de magnésium lors de l'électrodéposition en courant continu. En se basant sur les résultats de l'étude électrochimique, les dépôts DPC sont également beaucoup plus efficaces du point de vue résistance à la corrosion. En effet, il est connu que les cations métalliques sont dissous beaucoup plus facilement à partir d'une surface irrégulière qu'à partir d'une surface uniforme [11]. Ainsi, la corrosion de l'acier a été ralentie, et la durée de vie du revêtement protecteur a augmenté par rapport aux résultats obtenus avec les revêtements DCC. Comme nous l'avons démontré dans le chapitre III, le mécanisme de protection contre la corrosion est le même pour les deux types de dépôts : DCC et DPC. La protection est assurée d'une part par le revêtement de magnésium qui se comporte comme une anode sacrificielle, et d'autre part par une barrière physique due à la formation d'oxydes de magnésium dans les sites cathodiques. Néanmoins, cette protection est limitée dans le temps, d'où la nécessité d'appliquer à ce revêtement un traitement qui est susceptible d'améliorer ses propriétés anti-corrosion. Le traitement de surface le plus promoteur et le plus étudié ces cinq dernières années est celui du cérium.

Références bibliographiques du Chapitre VI

- [1] M. Pourbaix, "Atlas Electrochimique" Ed. Gauthier Villars, Paris, **1963**.
- [2] L. Muresan, L. Oniciu, M. Froment, G. Maurin, *Electrochim; Acta*, 37, **1992**, 2249.
- [3] P. Fricoteaux, J. Douglade, *J. Mater. Sci. Lett.*, 21, **2002**, 1485.
- [4] J. Davey., *Phys. Rev.*, 25, **1925**, 753.
- [5] C.B. Walker, M. Marezio, *Acta Metall.*, 7, **1959**, 769.
- [6] G. R. Hoey, M. Cohen, *J. Electrochem. Soc.*, 105, **1990**, 555.
- [7] X. Hallopeau, Thèse de métallurgie et matériaux de l'université d'Orsay, **1996**.
- [8] B. Matthes, E. Broszeit, J. Aromaa, H. Ronkainen, S.P. Hannula, A. Leyland, A. Matthews, *Surface and coatings Technology*, 92, **1991**, 221.
- [9] J. Creus, H. Mazille, H. Idriss, *Surface and coatings Technology*, 130, **2000**, 224.
- [10] J.C. Scully, "The fundamentals of Corrosion", Pergamon Press, **1990**.

Chapitre V : EFFET DU TRAITEMENT AU CERIUM SUR LE REVETEMENT DE MAGNESIUM

V.1 Introduction

V.2 Elaboration des couches de conversion de cérium

V.3 Caractérisation des dépôts

V.3.1 Morphologie

V.3.1.1 Observation au MB

V.3.1.2 Analyse MEB

V.3.2 Composition chimique

V.3.2.1 Analyse EDS

V.3.2.2 Analyse DRX

V.3.2.3 Analyse SDL

V.3.2.4 Analyse XPS

V.3.3 Mécanisme de formation de la couche de cérium

V.4 Etude de la tenue à la corrosion

V.4.1 Etude électrochimique stationnaire

V.4.1.1 Potentiel libre

V.4.1.2. Courbes de polarisation anodique

V.4.1.3. Courbes de polarisation cathodique

V.4.2 Etude électrochimique transitoire

V.5 Conclusion

V.1 Introduction

Dans les précédents chapitres, nous avons démontré que le magnésium assure une protection contre la corrosion de l'acier. Cependant, la durée de vie de cette protection est relativement courte. Afin d'améliorer cette protection, un traitement au cérium du revêtement de magnésium a été effectué. L'étude a été complétée par la caractérisation des couches de conversion du cérium par des méthodes analytiques et électrochimiques.

V.2 Elaboration des couches de conversion de cérium

L'idée de départ était d'introduire dans le bain d'électrodéposition des sels de cérium afin de co-déposer le cérium et le magnésium. Pour cela, il a fallu travailler avec des sels de cérium anhydres et faire des recherches bibliographiques ainsi que des études chimiques afin de vérifier la solubilité de ces sels dans les solutions à réactifs de Grignard. D'après la littérature [1], le chlorure de cérium CeCl_3 et le bromure de cérium CeBr_3 , sont solubles dans le tétrahydrofurane (THF). Cependant, l'addition de ces produits, même à très faible concentration dans une solution de chlorure de méthyle de magnésium, entraîne une précipitation dans le bain d'électrodéposition. Les analyses EDS et SDL des couches formées à différentes concentrations, montrent un taux très faible de cérium pouvant être considéré comme non significatif, bien que l'étude électrochimique ait montré un anoblissement du potentiel de corrosion et une légère diminution des courants de corrosion. Cette méthode a été abandonnée à cause de la durée de vie du bain d'électrodéposition qui devient très courte.

La méthode alternative adoptée a été donc de réaliser les couches de conversion de cérium par simple immersion des échantillons d'acier avec revêtement de Mg dans les solutions aérées de sulfate de cérium $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ et de chlorure de cérium CeCl_3 en optimisant la concentration à $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ sous agitation magnétique. Le temps d'immersion a été aussi optimisé à 2 minutes. Avec le bromure de cérium CeBr_3 , aucune couche de conversion n'a été détectée, par conséquent l'étude avec ce composé ne sera pas considérée. Les échantillons traités ont été ensuite rincés abondamment à l'eau distillée puis séchés à l'air comprimé. Pour l'étude de la tenue à la corrosion, les échantillons ont été par la suite testés dans une solution

NaCl 0,03%. Les revêtements de magnésium ont été réalisés en courant continu (S III.2.1). La nomenclature suivante a été adoptée pour les échantillons traités :

AM : échantillon d'acier avec revêtement de magnésium non traité au cérium.

AMC1 : échantillon d'acier avec revêtement de magnésium traité dans la solution $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$

AMC2 : échantillon d'acier avec revêtement de magnésium traité dans la solution CeCl_3

V.3 Caractérisation des dépôts

V.3.1 Morphologie

V.3.1.1 Observation au MB

L'observation au microscope binoculaire des échantillons traités dans les solutions au cérium est reproduite sur la *figure V-1*. L'échantillon AMC1 montre l'apparition d'une coloration jaune pâle, tandis que l'échantillon AMC2, révèle une coloration jaune foncée. Celle-ci est due à la présence de l'ion $\text{Ce}(\text{IV})$ dans la couche de conversion [2,3].

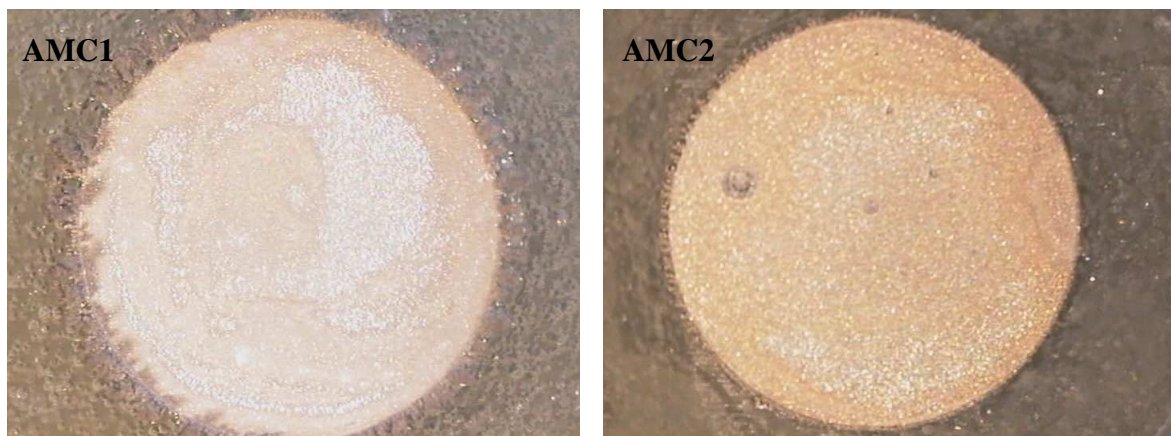


Figure V-1 : Observation au microscope binoculaire des échantillons AMC1 et AMC2.

V.3.1.2 Analyse MEB

La *figure V-2* présente les micrographies des échantillons AMC1 et AMC2 obtenues suite à l'analyse au microscope électronique à balayage (MEB). La morphologie des dépôts est différente des échantillons recouverts seulement d'un dépôt de magnésium. Les couches de conversion formées apparaissent en blanc. L'agrandissement des micrographies des deux

échantillons montre l'existence d'une couche rigoureuse de cérium confirmée par l'analyse EDS.

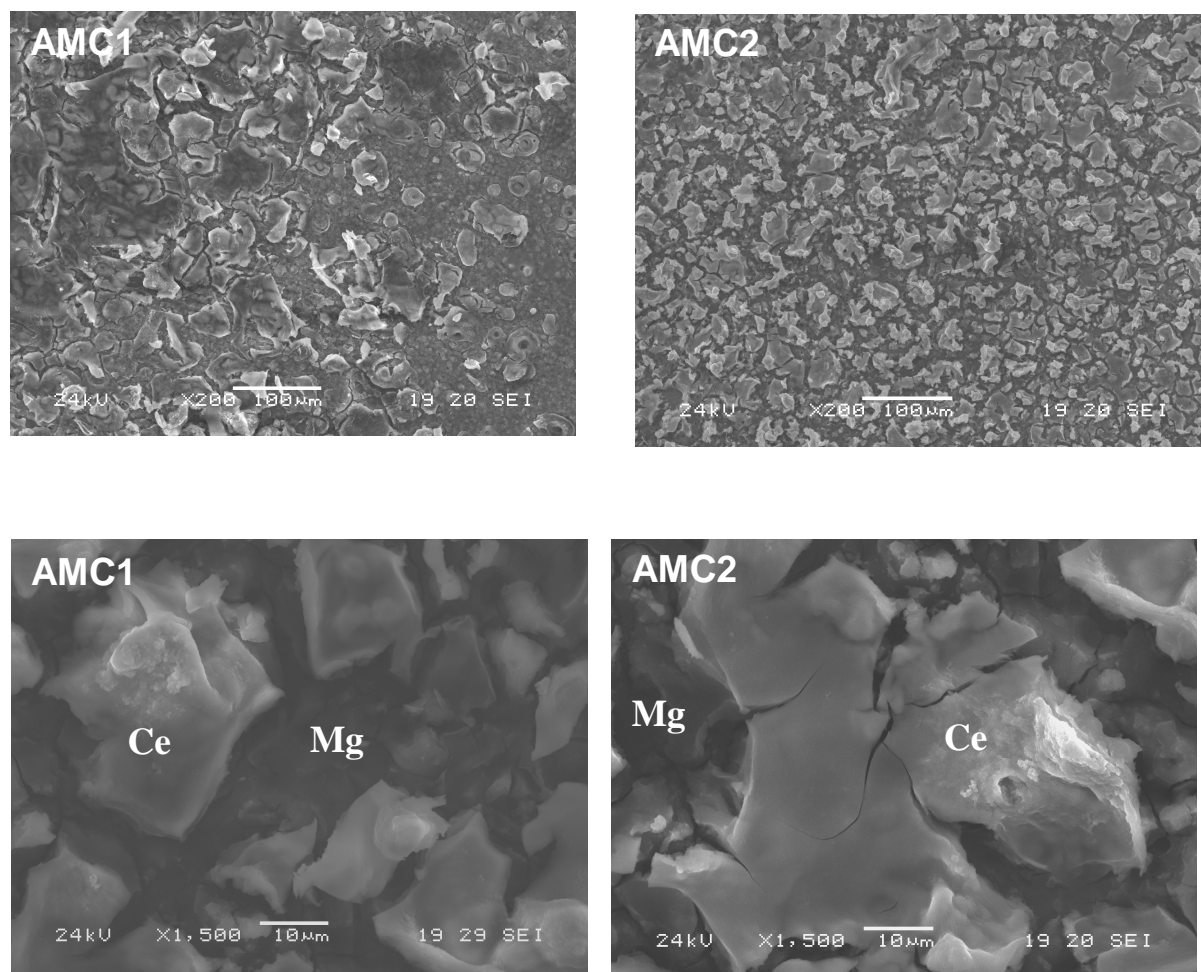


Figure V-2 : Micrographies au MEB des couches de conversion formées.

V.3.2 Composition chimique

V.3.2.1 Analyse EDS

La [figure V-3](#) regroupe les résultats de l'analyse EDS des deux échantillons traités AMC1, AMC2 ainsi que celle de l'échantillon non traité (AM). Pour AMC1 ([figure V-3b](#)) et par comparaison avec l'échantillon AM ([figure V-3a](#)), le taux de Mg a subi une diminution et passe de 81% à 52,8%, alors que le pourcentage atomique de l'oxygène augmente pour passer de 3,4 % à 37,2%.

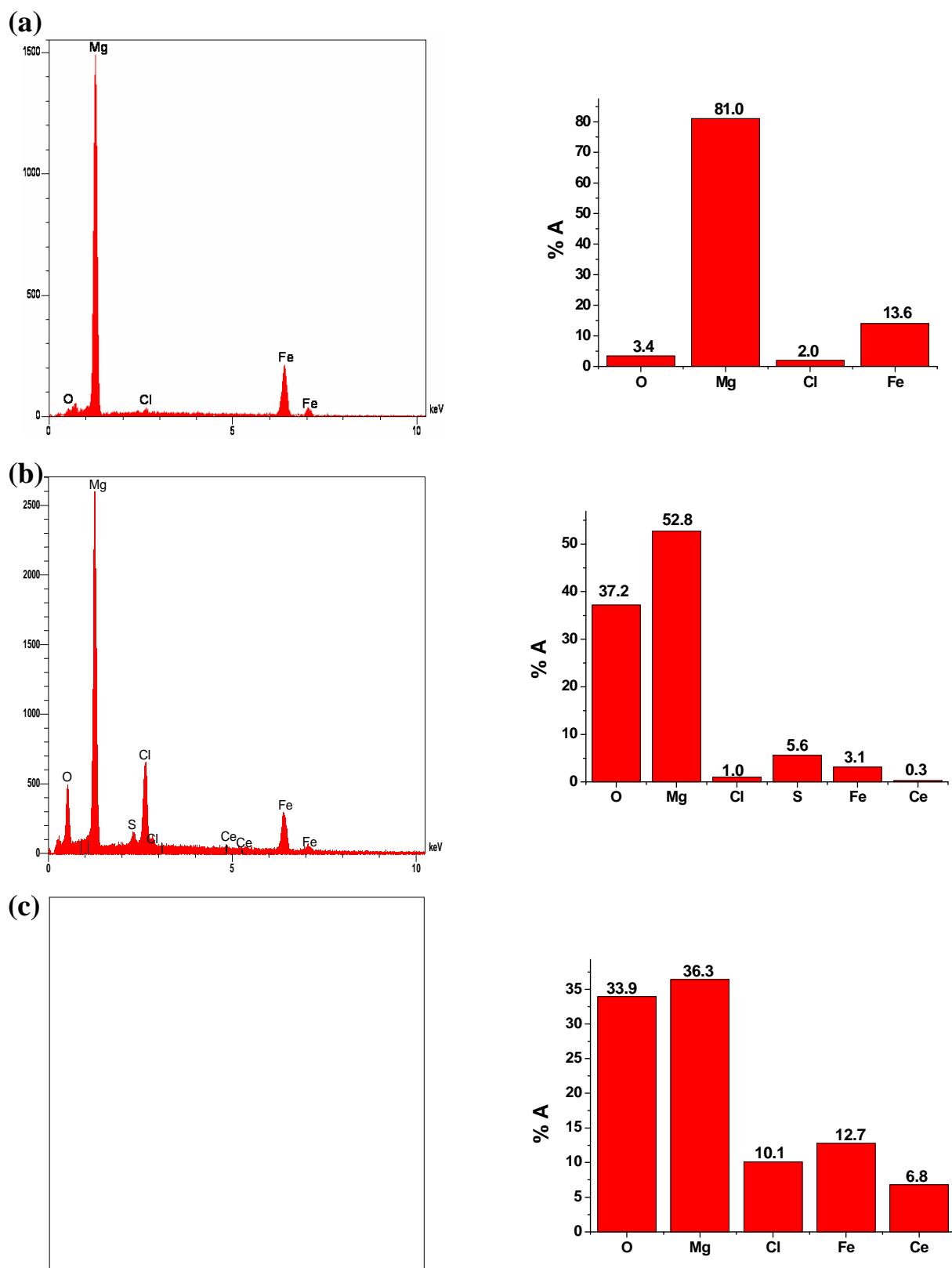


Figure V-3 : Spectres d'analyse EDS des échantillons (a) AM, (b)AMCl et (c)AMC2 et histogrammes de certains éléments chimiques en pourcentage atomique.

L'histogramme montre aussi l'apparition du soufre à 5% et celle du cérium à 0.3%. Cependant, le pourcentage atomique du chlore reste pratiquement constant.

Pour l'échantillon AMC2, l'histogramme de la *figure V-3c* montre un même pourcentage atomique de fer que celui de l'échantillon AM (*figure V-3a*) et une diminution du pourcentage atomique du Mg allant de 81% à 36%. Cette diminution est accompagnée d'une augmentation du taux d'oxygène allant de 3,4% à 33,9% et du taux de chlore allant de 2% à 10.1%. Le pourcentage atomique de cérium est trouvé égal à 6,8%.

Le rapport Ce/Cl est différent de 1/3, dans ce cas on peut dire que Cl n'est pas lié à Ce mais plutôt à Mg. En effet, l'ion chlorure est connu comme étant une base de Lewis plus forte que H₂O ou OH⁻ et donc un agent complexant efficace pour l'ion Mg²⁺. Ceci peut expliquer la présence du chlore dans les spectres de l'EDS.

V.3.2.2 Analyse DRX

La *Fig. V-4* donne le spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon AMC2. D'après ce spectre, la composition de la couche de conversion est formée principalement de l'oxyde de cérium CeO₂, ce qui confirme la proposition des réactions (*R.V-1*) à (*R.V-3*). Le diffractogramme montre la présence de 3 pics de CeO₂. Les pics les plus importants se trouvent dans les positions $2\theta=28,62^\circ$ et $2\theta=47,20^\circ$ et qui correspondent respectivement à l'orientation des plans selon le plan (111) et selon le plan (220). La présence du magnésium et du fer est notée, les pics les plus intenses correspondent respectivement aux positions $2\theta=34,396^\circ$ et $44,470^\circ$.

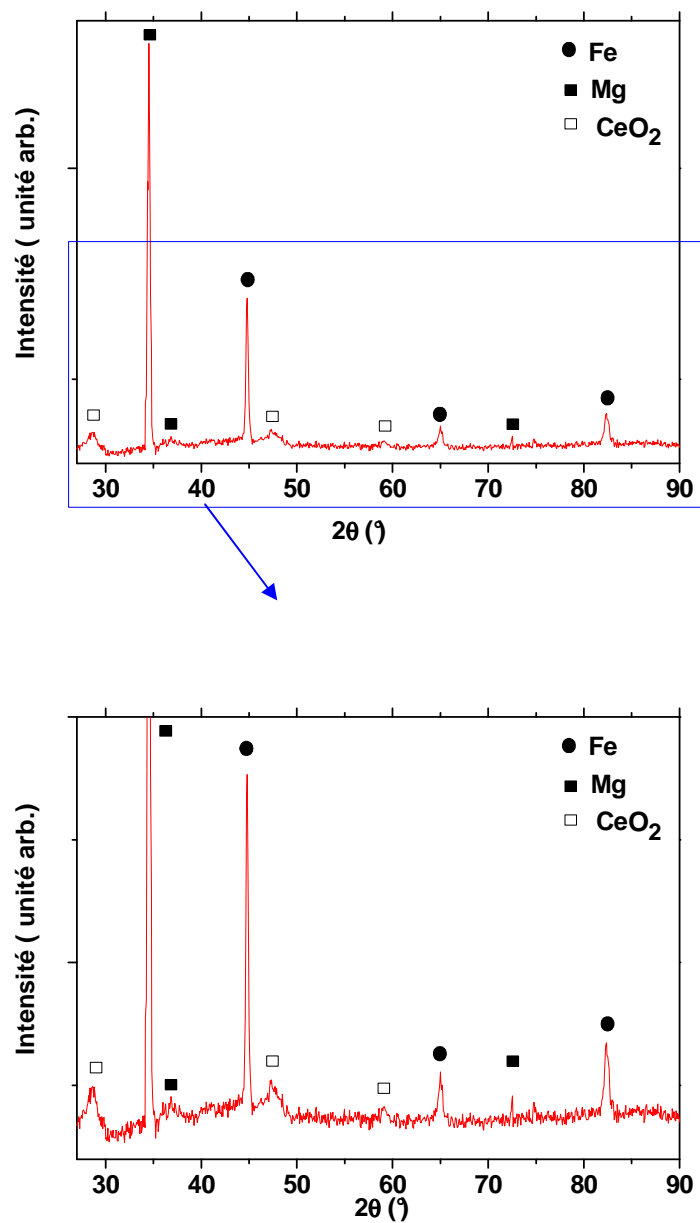


Figure V-4 : Diffractogramme obtenu par analyse DRX de l'échantillon AMC2.

V.3.2.3 Analyse SDL

Le tracé de profils obtenu par l'analyse spectroscopie à décharge lumineuse de l'échantillon AMC2 est donné par la *figure V-5*. L'échantillon étant érodé au fur et à mesure de l'analyse, le tracé donne les profils de répartition en profondeur (évolution de l'intensité des raies caractéristiques des éléments suivis, en fonction du temps d'abrasion).

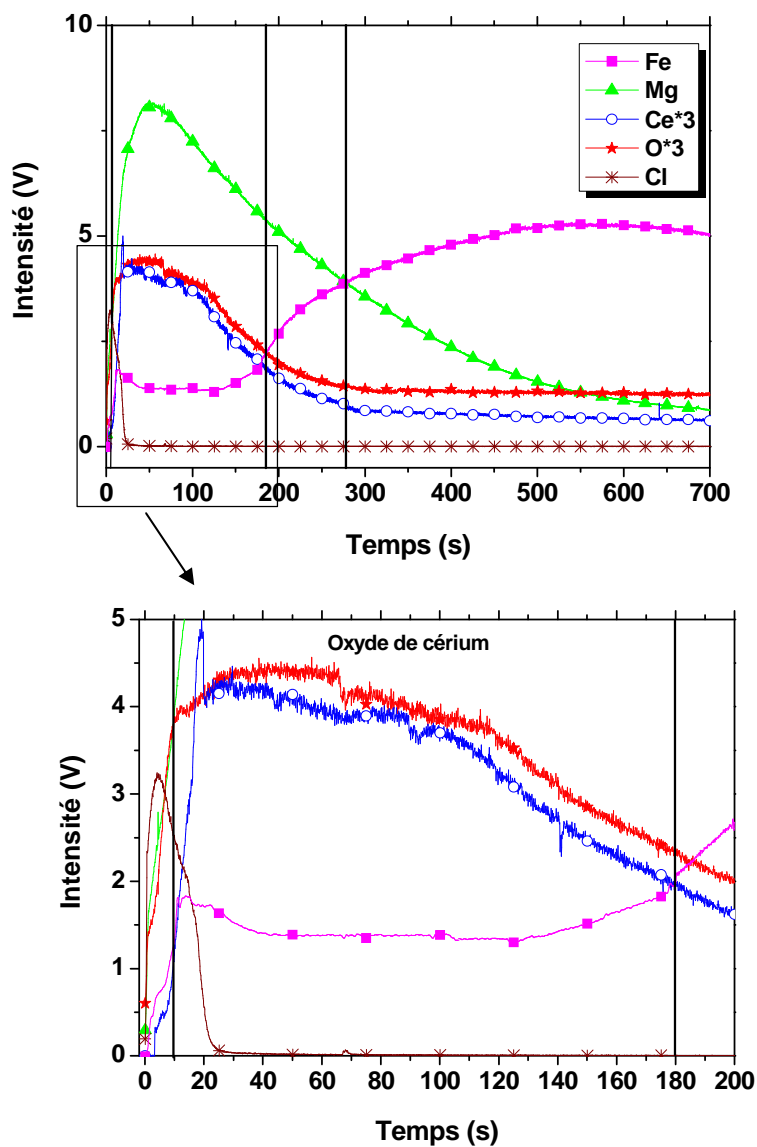


Figure V-5 : Tracé de profils en concentration obtenu par analyse SDL de l'échantillon AMC2.

Ce tracé est composé de quatre domaines. Le 1^{er} domaine correspond à la surface de l'échantillon. Cette partie montre que pendant les 20 premières secondes d'abrasion, on a la présence du chlore adsorbé sur la surface ou complexé comme cela a été avancé dans la section (V.3.3.1), alors que les profils de concentration du Mg et du Fe sont faibles. Le 2^{ème} domaine de ce tracé dure jusqu'à 180s. Le tracé des profils de concentration met en évidence la formation d'un oxyde de cérium. En effet, les profils de l'oxygène et du cérium sont identiques et commencent à diminuer au bout de 120s. L'abrasion se produit ensuite sur le magnésium jusqu'à 275 s (3^{ème} domaine) et enfin sur le fer substrat uniquement (4^{ème} domaine).

V.3.2.4 Analyse XPS

L'analyse XPS de l'échantillon AMC2 (*figure V-6*) présente une intensité Ce 3d importante. Le cérium a été détecté avec le magnésium et le fer. Il existe deux possibilités pour détecter les matériaux en dessous de la couche de cérium soient :

- le cérium ne couvre pas la totalité de la surface, ce qui implique la détection de la première couche de magnésium et le fer "substrat".
- Les couches de cérium et magnésium sont homogènes mais ont une très faible épaisseur (de l'ordre de quelques nm) pour permettre le passage des photoélectrons qui seront par la suite adsorbés.

La deuxième hypothèse est à écarter puisque, d'après l'analyse MEB, la couche de magnésium présente une épaisseur de l'ordre de μm .

La *figure V-7* donne le spectre C1s. Dans ce spectre il existe deux pics C1s :

- Un pic dans la partie basse EL (énergie de liaison) qui a été utilisé comme étant le pic de référence à 285.0eV.
- Un second pic dans la partie haute EL (=290eV) correspondant à Ce4s.

Le spectre O1s de la *figure V-8* est formé par deux pics à 530,2eV et 532,2eV. Il est connu que l'EL des oxydes est au voisinage de 528-530eV. Le signal O1s pour l'oxyde de cérium, dépendant du degré d'oxydation, peut être détecté entre 529,6 et 530,3eV [4]. Il est possible donc que la liaison cérium –oxygène soit celle correspondant à la formation de l'oxyde de cérium.

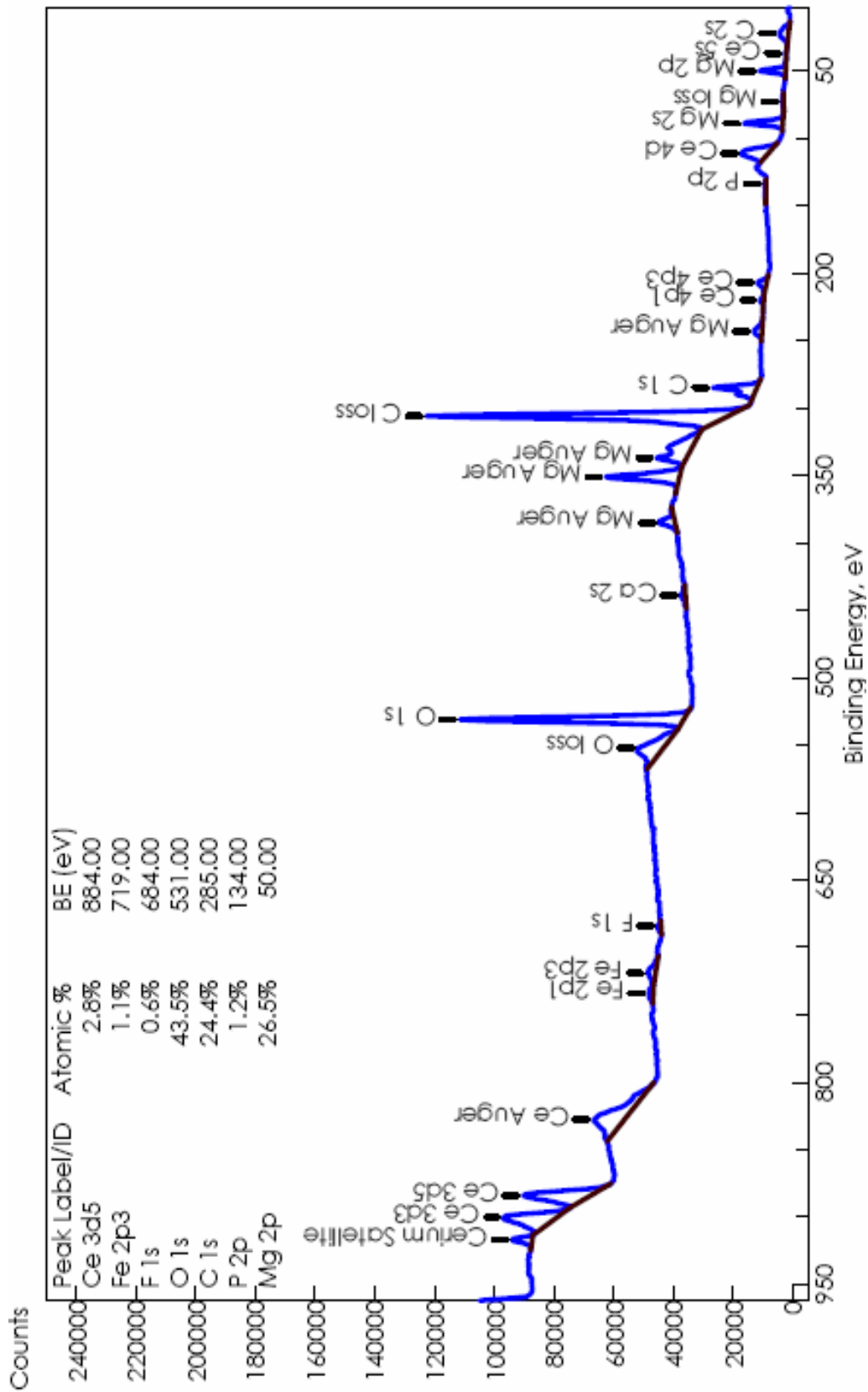


Figure V-6 : Analyse XPS : spectre général d'identification et de quantification des éléments.

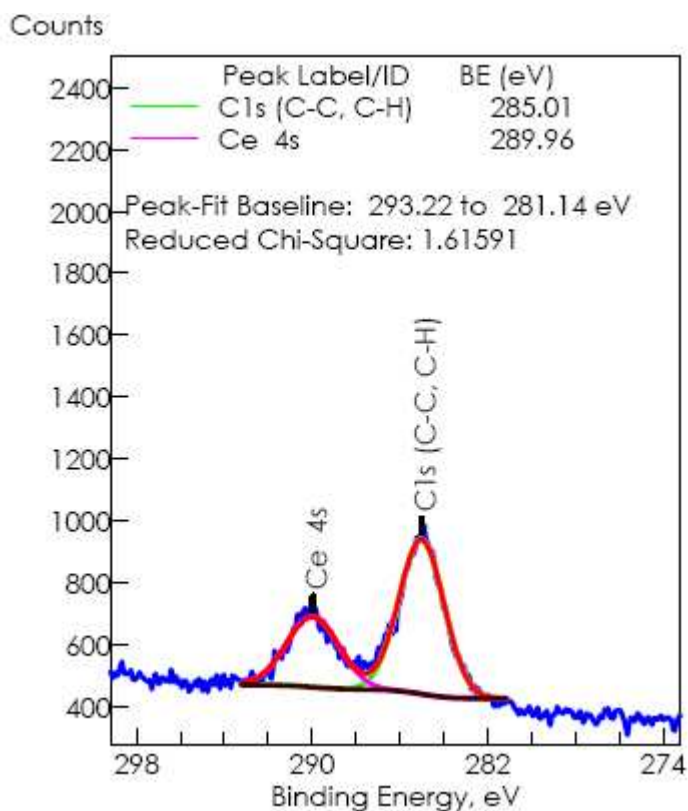


Figure V-7 : Spectre C1s haute résolution.

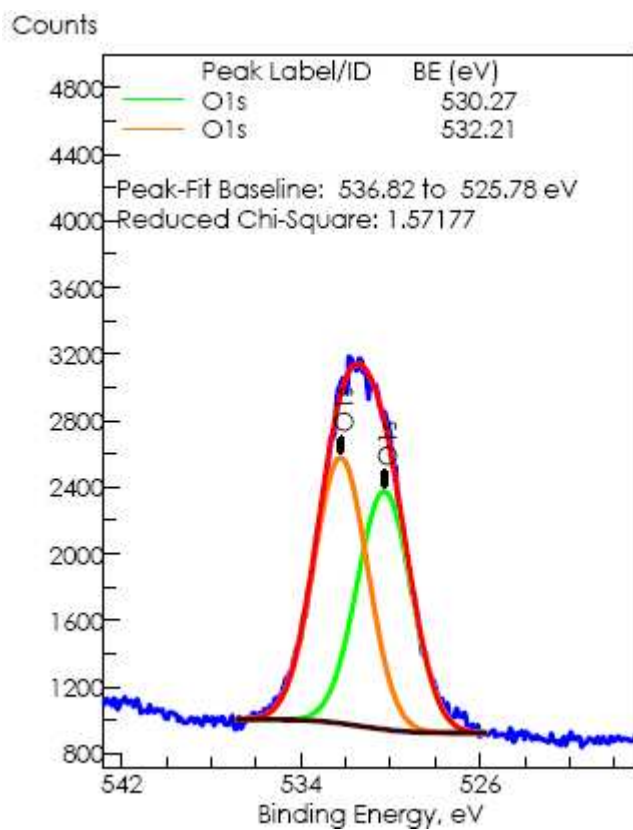


Figure V-8 : Spectre O1s haute résolution.

Dans la partie Ce 3d (*figure V-9*), trois différentes zones sont observées. La première zone correspond aux pics qui apparaissent dans l'intervalle allant de 880 à 890eV dus à Ce 3d_{5/2}. La deuxième zone inclut la partie où les spectres de Ce 3d_{3/2} et Ce 3d_{5/2} se chevauchent pour les énergies de liaison comprises entre 890 et 910eV. La troisième zone est due à l'apparition du pic "satellite" du cérium imputable à Ce 3d_{3/2} pour une énergie de liaison de 917,5eV.

En comparant le spectre expérimental de Ce 3d_{3/2} (*figure V-9*) et les spectres théoriques de Ce³⁺ et Ce⁴⁺ [4], on peut conclure que l'état d'oxydation du cérium dans la couche de conversion est un mélange de Ce³⁺ et Ce⁴⁺ et que la couche est formée majoritairement par Ce³⁺ (90,3%) (*figure V-10*). Cette répartition est confirmée par les points suivants :

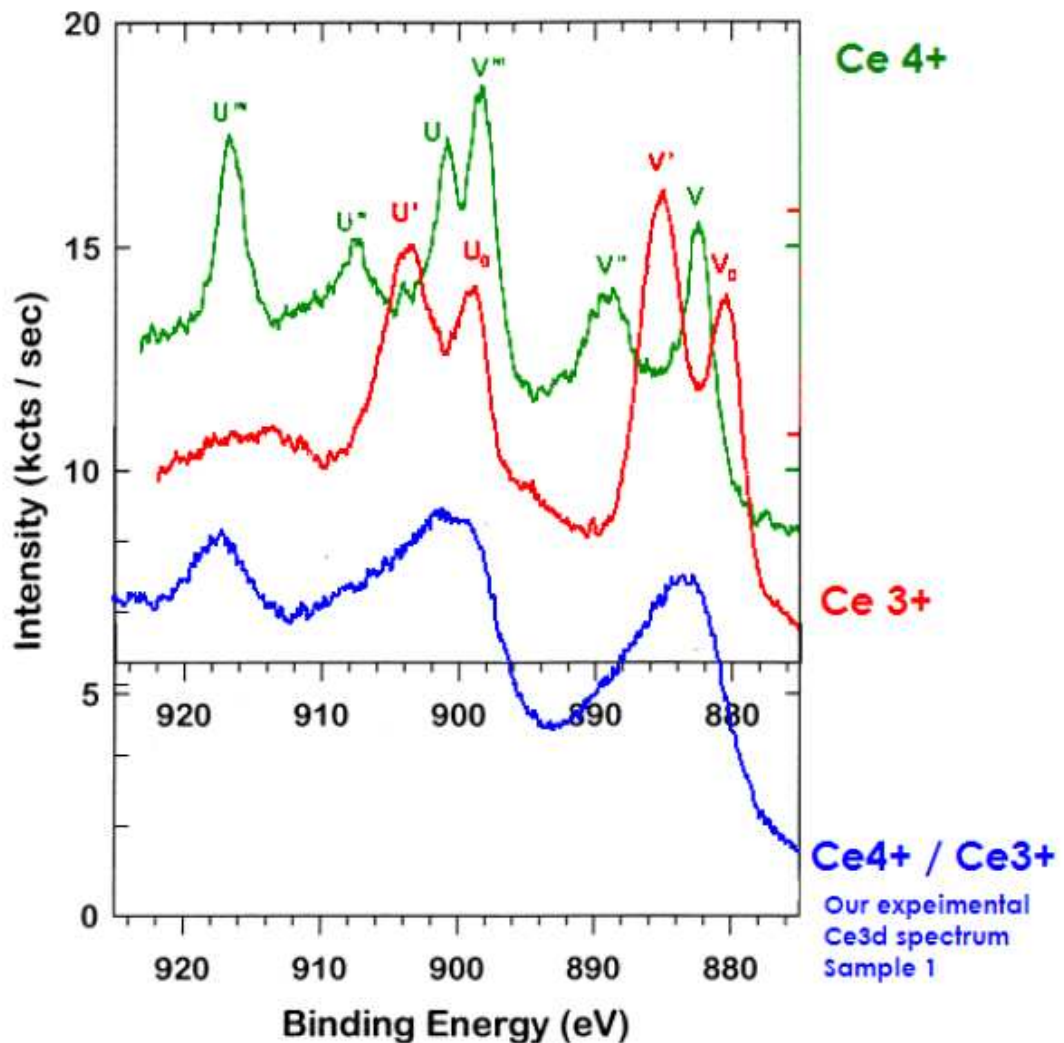


Figure V-9 : Spectre Ce3d haute résolution.

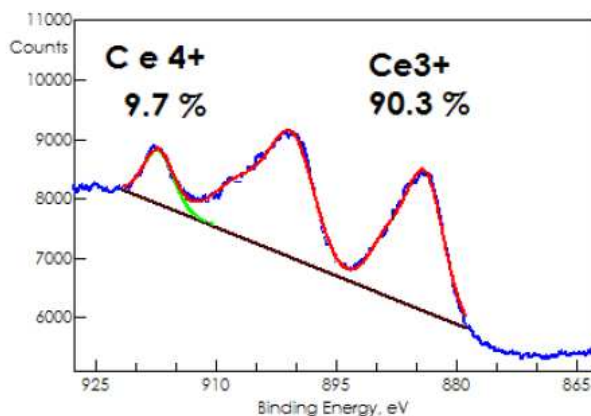


Figure V-10 : Spectre Ce3d haute résolution (aire intégrale).

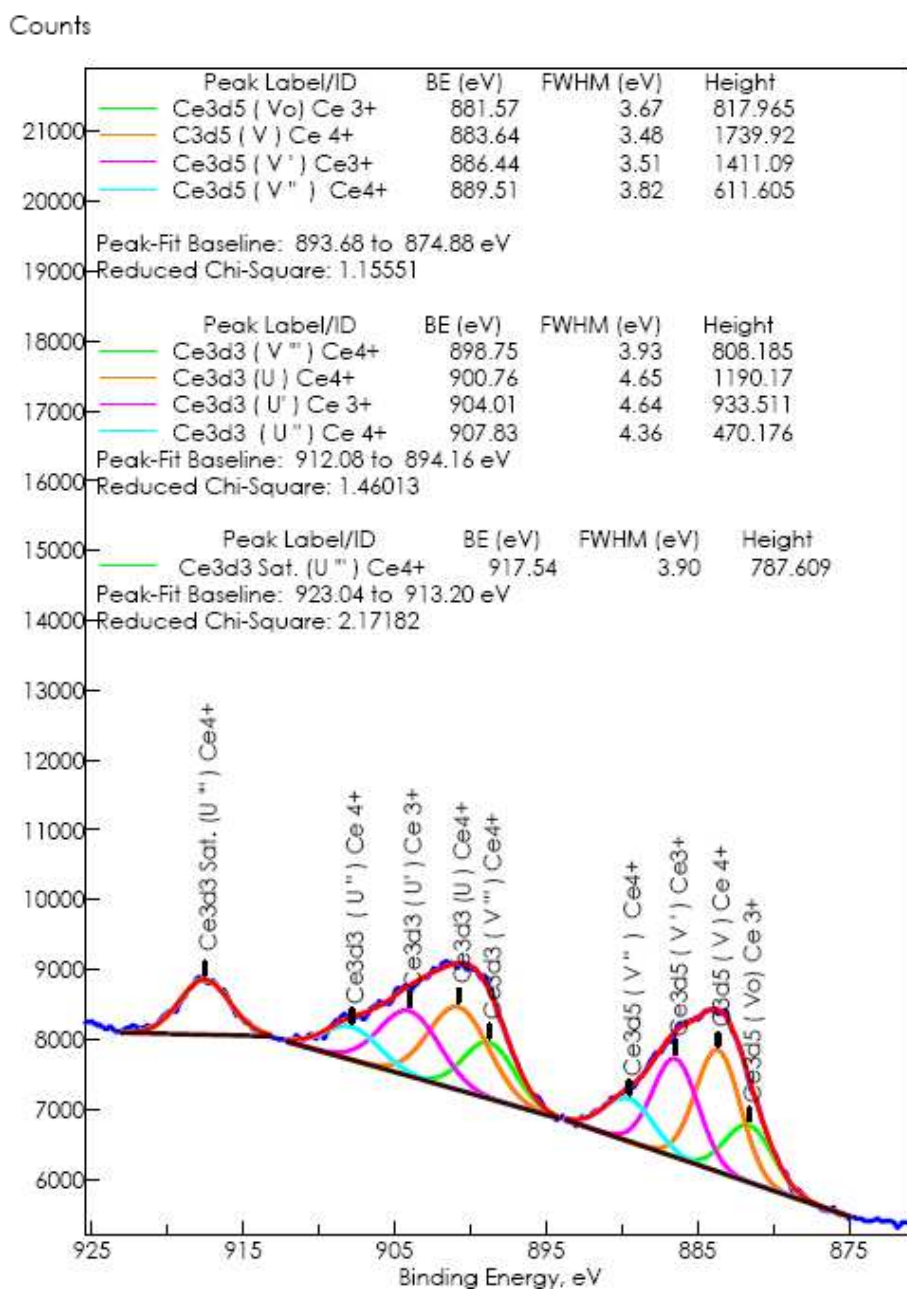
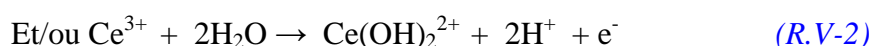


Figure V-11 : Spectre Ce3d haute résolution (détails des pics).

1. Le contour du pic Ce3d paraît correspondre à la somme des pics relatifs à Ce³⁺ et Ce⁴⁺. Ces pics nécessitent de modéliser ces principaux pics (Ce 3d3, Ce 3d5 et Ce satellite) (*figure V-11*). Les intensités relatives concordent avec celles de Ce³⁺ et Ce⁴⁺ dans le spectre de Ce 3d cité dans la littérature [4].
2. La présence du pic Ce 3d3/2 localisé à 917,5eV est cruciale pour la détermination de l'état d'oxydation du cérium, car la présence de ce pic [5] est associée seulement à Ce⁴⁺.
3. La présence de Ce⁴⁺ peut être déterminée par pourcentage. L'aire totale de Ce 3d respecte l'aire intégrale du pic Ce 3d3/2 localisé à 917,5eV : dans notre cas, Ce⁴⁺ a une abondance proche de 10% [4].

V.3.4 Mécanisme de formation de la couche de magnésium

Il est possible de supposer que la couche de conversion obtenue soit formée principalement d'oxydes et d'hydroxydes de magnésium-cérium. Il est connu que les réactions de réduction font augmenter le pH interfacial, ce qui permet aux ions Ce³⁺ de subir une hydrolyse et par la suite la précipitation des oxydes/hydroxydes de cérium prend lieu selon les réactions suivantes [6,7]:



Il est connu que l'hydroxyde de cérium Ce(OH)₄ est plus stable que Ce(OH)₃, c'est pourquoi Ce(III), une fois exposé à l'air, s'oxyde en Ce(IV) [8]. Ce qui justifie la présence de Ce⁴⁺ dans les spectre Ce 3d haute résolution de l'analyse XPS. Ceci est en bon accord avec les résultats de l'EDS qui montrent que le rapport O/Ce est approximativement égal à 4, ce qui permet de supposer la précipitation de Ce(OH)₄ comme cela a été avancé dans les travaux de Aldykewicz et Brunelli [9,10].

V.4 Etude de la tenue à la corrosion

V.4.1 Etude électrochimique stationnaire

Les essais de corrosion ont été réalisés dans une solution aqueuse aérée de NaCl à 0,03%, maintenue à température ambiante et sans agitation.

V.4.1.1 Suivi du potentiel de corrosion

La *figure V-12* regroupe les courbes $E=f(\text{temps})$ relatives à l'évolution du potentiel de corrosion des échantillons AMC1 et AMC2 d'acier avec revêtement de magnésium et de cérium. Les revêtements par conversion du cérium ont été obtenus par simple immersion, pour une concentration optimale de cérium, dans les solutions : chlorure de cérium CeCl_3 et sulfate de cérium $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$. D'après la *figure V-12*, les courbes obtenues ont presque la même allure que celle du revêtement de magnésium, et les valeurs de potentiel sont intermédiaires entre celles de l'acier et celles du magnésium pur, mais elles dépassent celles afférentes au revêtement de magnésium d'environ 260mV/ECS. La variation du potentiel suit un accroissement lent pendant les deux premières heures, avant d'atteindre une valeur stable. Le potentiel de corrosion obtenu pour le revêtement AMC2 (-493 mV/ECS) est plus noble que celui obtenu pour AMC1 (-593 mV/ECS).

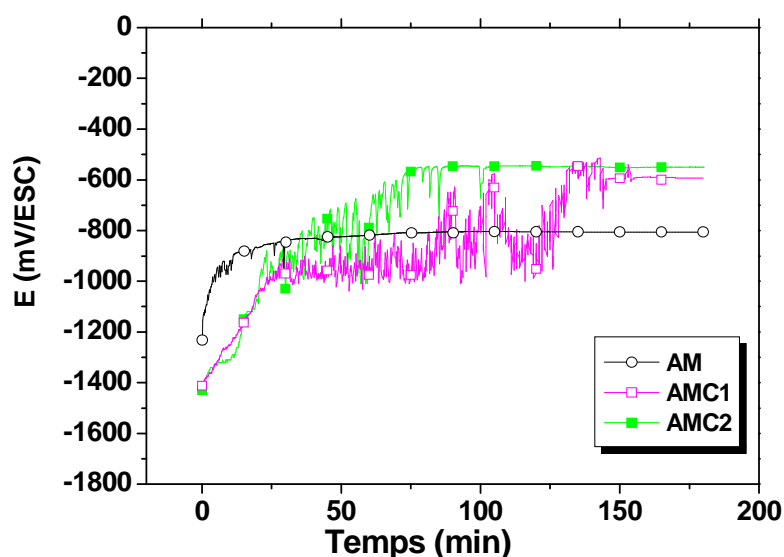


Figure V-12 : Evolution du potentiel libre des échantillons AMC1 et AMC2 dans NaCl 0,03%.

V.4.1.2 Courbes de polarisation anodique

Les courbes de polarisation anodique relatives aux échantillons AMC1 et AMC2 sont présentées dans la *figure V-13*. Il est à noter que, comparativement à l'acier nu et à l'échantillon AM, les potentiels se sont déplacés vers des valeurs plus anodiques, les densités de courant correspondantes ont diminué et les deux échantillons AMC1 et AMC2 présentent chacun un palier de passivation confirmant le renforcement de la protection contre la corrosion.

Comme indiqué dans le chapitre III, la première partie de la courbe anodique de l'échantillon AM correspond à l'oxydation du magnésium. Quand le potentiel atteint une valeur proche du potentiel de corrosion de l'acier ($E_{\text{corr(acier)}}$), le substrat commence à se corroder. Ceci n'est pas le cas du comportement des échantillons traités avec les solutions au cérium. Les systèmes AMC1 et AMC2 se passivent même pour $E > E_{\text{corr(acier)}}$. C'est au voisinage de $E = 122\text{mV/ECS}$ que le substrat commence à se dissoudre.

Le *tableau V-1* donne les différents paramètres obtenus à partir des courbes de polarisation anodique ainsi que les valeurs de ΔE .

Les valeurs de ΔE des échantillons AM, AMC1 et AMC2 sont respectivement égales à 547mV/ECS, 499mV/ECS et 663mV/ECS. Donc la résistance à la piqûration augmente quand les échantillons sont traités au cérium. La densité de courant de corrosion déterminée par la méthode de Tafel [11] diminue d'un facteur de 3 pour l'échantillon AMC1 et d'un facteur de 4.5 pour l'échantillon AMC2 par rapport à la densité de courant de l'échantillon AM. Elle diminue également d'un facteur de 166 pour l'échantillon AMC1 et d'un facteur de 233 pour l'échantillon AMC2 par rapport à la densité de courant de l'acier. Les valeurs les plus remarquables correspondants à la meilleure protection contre la corrosion, sont obtenues pour l'échantillon AMC2 traité dans la solution CeCl_3 .

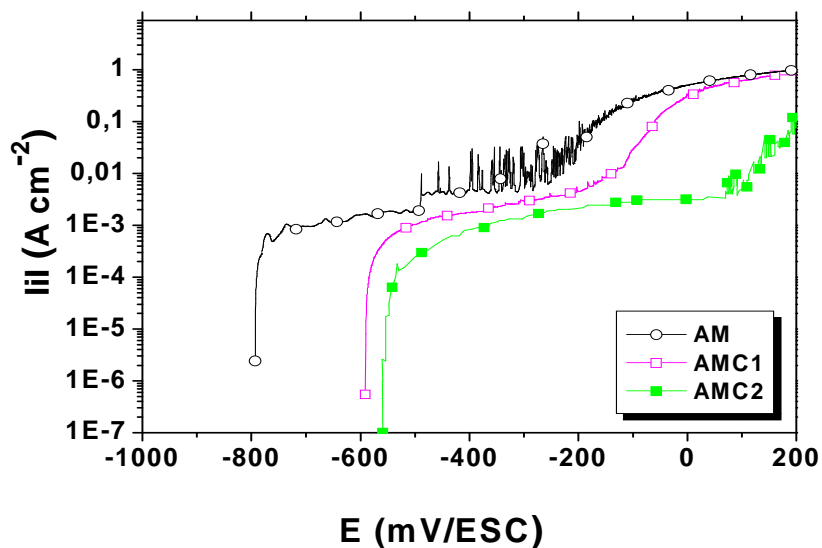


Figure V-13 : Courbes de polarisation anodique dans NaCl 0,03%.

Tableau V-1 : Valeurs des paramètres électrochimiques obtenues dans NaCl 0,03%.

| Echantillon | i_{corr} (A cm^{-2}) | E_{corr} (mV/ECS) | E_{pit} (mV/ECS) | ΔE (mV/ECS) |
|-------------|--|----------------------------|---------------------------|---------------------|
| Acier | 0.017 | -498 | - | - |
| AM | 3.24×10^{-4} | -804 | -257 | 547 |
| AMC1 | 1.02×10^{-4} | -589 | -90 | 499 |
| AMC2 | 7.27×10^{-5} | -541 | 122 | 663 |

V.4.1.3 Courbes de polarisation cathodique

Les courbes de polarisation cathodique obtenues dans NaCl 0,03% sont représentées sur la *figure V-14*. Pour les échantillons traités au cérium, le plateau dû à la diffusion de l'oxygène réduit n'est pas bien défini. Ceci permet de suggérer deux hypothèses : soit la réaction cathodique est contrôlée par la réduction de l'eau, soit nous avons la production

simultanée d'une réaction cathodique supplémentaire avec la réduction de l'oxygène. Ce dernier comportement a été attribué à la formation d'«aqua-complexes» qui se comportent comme une barrière poreuse contre la diffusion de l'oxygène à travers l'interface [8].

Les courbes anodiques afférentes aux échantillons traités au cérium montrent un anoblissement des potentiels de corrosion vis-à-vis de l'échantillon non traité. Les pentes des courbes des échantillons AMC1 et AMC2 sont plus faibles, ce qui laisse suggérer une cinétique de réduction un peu moins rapide que celle de l'échantillon AM ou celle de l'acier [2].

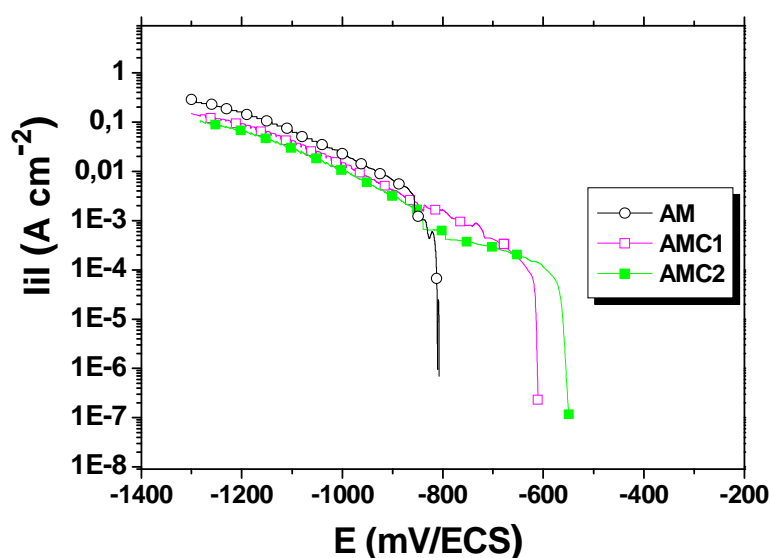


Figure V-14 : Courbes de polarisation cathodique dans NaCl 0,03%.

V.4.2 Etude électrochimique transitoire

Afin de mieux comprendre le comportement à l'interface des échantillons traités au cérium, l'étude de l'impédance électrochimique a été réalisée pour différents temps d'immersion dans la solution de NaCl 0,03%. Les spectres de la SIE sont donnés par la [figure V-15](#) en représentation de Nyquist.

Les diagrammes d'impédance des deux échantillons gardent la même allure au cours du temps. L'impédance totale des échantillons traités augmente en fonction du temps

d'immersion. Il est à noter que l'impédance obtenue à la limite basse fréquence, est plus importante pour l'échantillon AMC2 et ce pour les différents temps d'immersion.

La modélisation des diagrammes d'impédance a été réalisée avec le circuit équivalent (CE) de la [figure III-26](#). Le circuit équivalent proposé modélise bien le phénomène physique. Les constantes de temps sont bien séparées.

Dans ce circuit utilisé par d'autres auteurs [12], R_s représente la résistance de l'électrolyte, Q_f et R_f sont définies comme étant respectivement le (CPE) et la résistance du film de cérium. R_{ct} et C_{dl} sont respectivement la résistance du transfert de charge et la capacité de la double couche.

Le [tableau V-2](#) donne les valeurs des différents paramètres du circuit équivalent obtenues pour les temps d'immersions : 3 heures, 8 heures et 24 heures dans NaCl 0,03%. Les valeurs de n sont toutes comprises entre 0,6 et 0,8 révélant l'hétérogénéité de la surface. La résistance du film R_f augmente avec l'accroissement du temps d'immersion : pour l'échantillon AMC1, R_f passe de 3,2 $k\Omega.cm^2$ à 82 $k\Omega.cm^2$ et de 30 $k\Omega.cm^2$ à 133 $k\Omega.cm^2$ pour l'échantillon AMC2. Les valeurs de Q_f ou de C_f (pseudo-capacité calculée à partir du logiciel ZsimWin) varient en sens inverse de R_f . Les valeurs de la capacité de la double couche C_{dl} sont comprises entre 13 et 100 $\mu F.cm^2$, ce qui laisse suggérer que la capacité est attribuée à la double couche. Les valeurs de la résistance de transfert de charge R_{ct} augmentent aussi avec le temps d'immersion. R_{ct} passe de 107 $k\Omega.cm^2$ à 175 $k\Omega.cm^2$ pour l'échantillon AMC1 et de 121 $k\Omega.cm^2$ à 253 $k\Omega.cm^2$ pour l'échantillon AMC2.

D'après ces résultats, l'échantillon AMC2 qui a été traité dans la solution $CeCl_3$, présente les meilleurs résultats du renforcement du revêtement de magnésium et par conséquent la meilleure protection contre la corrosion.

Si on compare le comportement de l'échantillon AMC2 avec ceux des échantillons AM et l'acier dans NaCl 0,03% à 24 heures d'immersion, il apparaît que la valeur de la résistance de transfert de charge augmente d'un facteur de 20 ou plus par rapport à l'échantillon AM, et d'un facteur de 115 ou plus par rapport à l'échantillon d'acier. Ce comportement résulte de l'effet de barrière suite à la formation d'oxydes/hydroxydes de cérium selon les réactions [\(R.V-1\)](#) à [\(R.V-3\)](#).

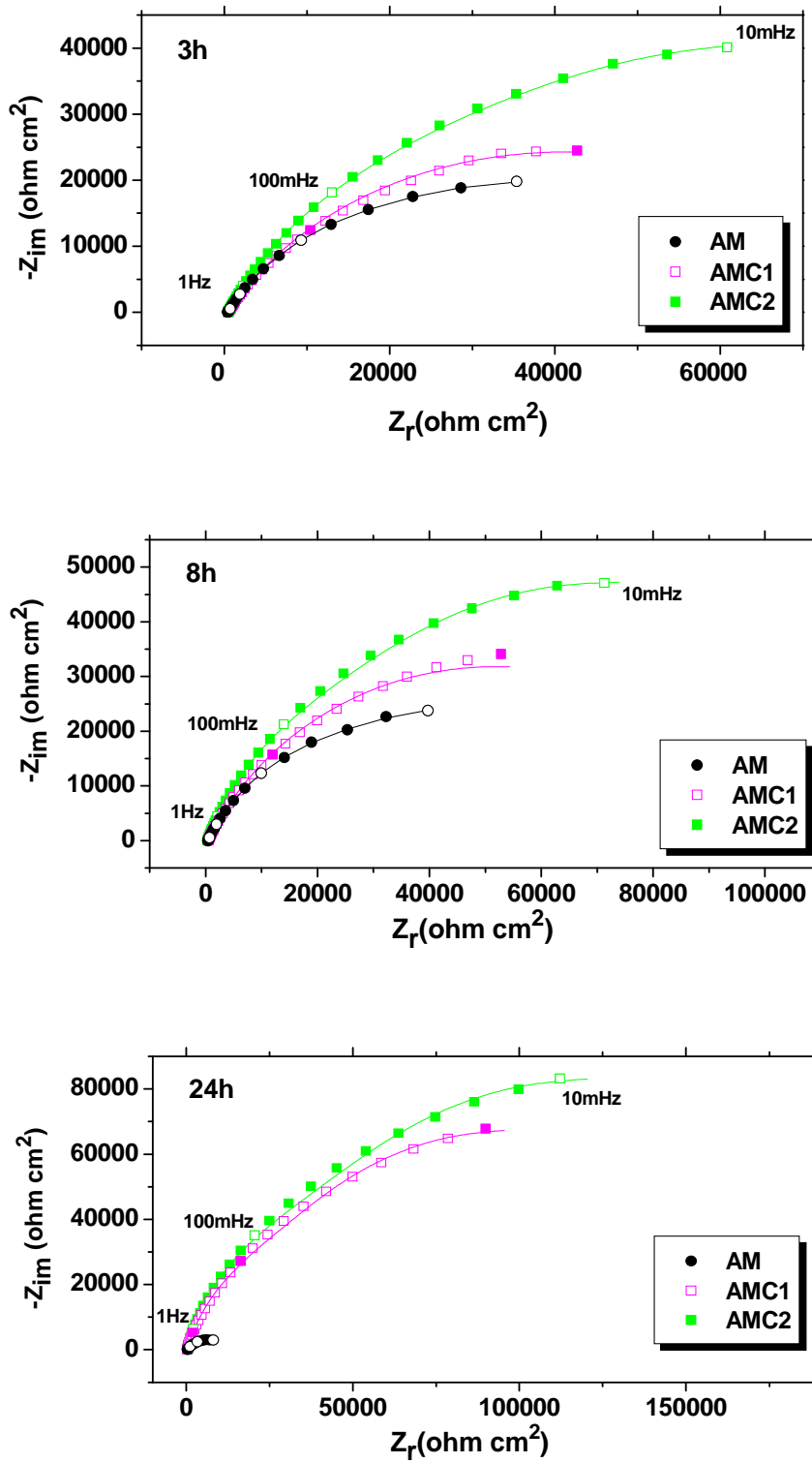


Figure V-15 : Diagrammes SIE de Nyquist obtenus à différents temps d'immersion dans NaCl 0,03%.

Tableau V-2 : Valeurs des paramètres du circuit équivalent obtenues à différents temps dans NaCl 0,03%.

| Depôt | R_s ($\Omega \text{ cm}^2$) | Q_f ($S \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$) | n | C_f ($F \text{ cm}^{-2}$) | R_f ($\Omega \text{ cm}^2$) | C_{dl} ($\mu F \text{ cm}^{-2}$) | R_{ct} ($k\Omega \text{ cm}^2$) |
|-------|------------------------------------|--|------|----------------------------------|------------------------------------|---|--|
| 3h | | | | | | | |
| AM | 431 | $8,3 \times 10^{-5}$ | 0,68 | 42×10^{-6} | 2855 | 4,5 | 60 |
| AMC1 | 478 | 76×10^{-5} | 0,7 | 111×10^{-5} | $3,2 \times 10^3$ | 22,6 | 100 |
| AMC2 | 460 | 35×10^{-5} | 0,75 | $78,2 \times 10^{-5}$ | $3,0 \times 10^4$ | 56,1 | 120 |
| 8h | | | | | | | |
| AM | 428 | $7,59 \times 10^{-5}$ | 0,68 | 29×10^{-6} | 1814 | 3,9 | 69 |
| AMC1 | 390 | 62×10^{-5} | 0,73 | 162×10^{-5} | $2,1 \times 10^4$ | 63,3 | 110 |
| AMC2 | 471 | 17×10^{-5} | 0,80 | $28,9 \times 10^{-5}$ | $4,5 \times 10^4$ | 48,2 | 130 |
| 24h | | | | | | | |
| AM | 418 | $2,5 \times 10^{-5}$ | 0,6 | 46×10^{-6} | 102 | 12 | 12 |
| AMC1 | 416 | $3,8 \times 10^{-5}$ | 0,84 | $4,7 \times 10^{-5}$ | $8,2 \times 10^4$ | 105 | 170 |
| AMC2 | 451 | $3,1 \times 10^{-5}$ | 0,80 | $2,5 \times 10^{-5}$ | $13,3 \times 10^4$ | 13,3 | 250 |

V.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons démontré que le processus de formation d'une couche de conversion de cérium à partir des deux solutions $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ et CeCl_3 sur un revêtement de magnésium est possible. Les observations au MEB ont montré que la couche de cérium s'est formée sur celle du magnésium. L'analyse EDS a confirmé la présence du cérium pour un pourcentage atomique maximal de 6,8%. La couche de conversion est formée d'oxydes et d'hydroxydes de cérium dues à l'hydrolyse de l'ion Ce^{3+} selon les réactions (R.V.1) à (R.V.3). D'après l'analyse DRX, cette couche est majoritairement formée de CeO_2 . l'analyse XPS a confirmé la présence du cérium aux états d'oxydation Ce^{3+} à 90,3% et Ce^{4+} à 9,7%. L'étude électrochimique stationnaire a montré qu'il y a eu un anoblissement des potentiels de corrosion et une diminution remarquable des densités de courant anodique et cathodique. Les résultats de la SIE ont confirmé le renforcement de la couche de magnésium et l'amélioration de la protection contre la corrosion de l'acier.

Références bibliographiques du chapitre V

- [1] J. Wang, C. Zheng, A. Li, C. L. Allard, J. L. Smith, G. Arikatla, J. A. Marguire, N. S. Hosmane, *Inorganic Chemistry Communications*, 7, **2004**, 1078.
- [2] A. L. Rudd, C. B. Breslin, F. Mansfeld, *Corros. Sci.*, 42, **2000**, 275.
- [3] M. Dabalà, L. Armelao, A. Buchberger, I. Calliari, *Appl. Surf. Sci.*, 7, **2001**, 312.
- [4] W. Xiao, Q. Guo, E. G. Wang, *Surface science* 409, **1998**, 307.
- [5] Hoang, M. *Applied Surface Science* 72, **1993**, 55.
- [6] S. Bohm, R. Greef, H.N. McMurray, S.M. Powell, D.A. Worsley, *J. Electrochem. Soc.*, 147, **2000**, 3289.
- [7] L. Li, J. Lei, S. Yu, Y. Tian, Q. Jiang, F. Pan, *Journal of Rare Earths*, 26, **2008**, 383.
- [8] M. Tran, D. Mohammedi, C. Fiaud, E.M.M. Sutter, *Corros. Sci.*, 48, **2006**, 4257.
- [9] J.A.J. Aldykewicz, H.S Isaacs, A.J. Davenport, *J. Electrochem. Soc.*, 142, **1995**, 3342.
- [10] K. Brunelli, M. Dabalà, I. Calliari, M. Magrini, *Corros. Sci.*, 47, **2005**, 989.
- [11] C. Wang, F. Jiang, F. Wang, *Corros. Sci.*, 46, **2004**, 75.
- [12] L. Moucheng, L. Suzhen, W. Pengfei, S. Jianian, *Electrochimica Acta*, 50, **2005**, 3401.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal du présent travail est l'étude de la faisabilité d'obtention d'un revêtement cathodique de magnésium, réalisé par électrodéposition à partir des solutions à réactifs de Grignard dans des solvants éthers, et l'étude de son pouvoir protecteur vis-à-vis de la corrosion de l'acier en milieux chlorurés.

L'étude a été menée à l'aide de différentes méthodes expérimentales à la fois variées et complémentaires, notamment la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la diffraction des rayons X (DRX).

Six bains électrolytiques ont été testés séparément : le méthylMgCl dans le THF, l'éthylMgCl dans le THF, le butylMgCl dans le THF, le méthylMgCl dans le DEE, le méthylMgBr dans le DEE et le méthylMgI dans le DEE. Les revêtements de magnésium ont été obtenus par chronopotentiométrie en appliquant un courant cathodique. L'application du revêtement de magnésium sur l'acier substrat réduit considérablement les densités du courant cathodique et anodique de l'acier. Au potentiel de corrosion, la mesure de l'impédance électrochimique du système indique une meilleure résistance à la corrosion que pour l'acier nu. Les résultats les plus remarquables ont été obtenus pour le revêtement électrodéposé, à partir de la solution méthylMgCl dans le THF. Ceci est dû à la non complexité de la molécule et à sa meilleure conductivité par rapport aux autres molécules.

Le comportement électrochimique du revêtement de magnésium dans NaCl varie avec la concentration. Cette différence de comportement s'explique par l'agressivité de la solution qui est due à la forte concentration en ion Cl⁻. Ces derniers accélèrent le processus de la corrosion et diminuent la durée de vie du revêtement.

Afin d'identifier le mécanisme de protection du revêtement de magnésium, nous avons créé un défaut artificiel dans le revêtement, tout en travaillant dans un milieu peu concentré en ion Cl^- , pour pouvoir suivre la réaction de l'interface au niveau du défaut. Il s'est avéré que la dissolution du magnésium se produit lentement. La protection de l'acier contre la corrosion est assurée par un mécanisme à deux étapes. Dans une première étape, le magnésium polarise cathodiquement l'acier en déplaçant son potentiel en dessous du potentiel de corrosion. Durant cette polarisation et au niveau des défauts dans le revêtement, les réactions de réduction font augmenter le pH interfacial jusqu'à des valeurs alcalines, permettant ainsi la précipitation de l'hydroxyde de magnésium : c'est la seconde étape du mécanisme de protection. La formation de ce précipité engendre la formation de l'oxyde de magnésium et par la suite l'hydroxyde de magnésium. Le mélange de ces oxydes renforce la résistance du revêtement en inhibant le processus de la corrosion.

Pour améliorer le comportement électrochimique du revêtement de magnésium, nous avons réalisé l'électrodéposition en courants pulsés. Cette technique nous a permis d'améliorer la qualité, la morphologie et la durée de vie du dépôt. En effet, les dépôts élaborés par la méthode des courants pulsés ont une morphologie plus uniforme, une épaisseur plus importante et une porosité plus faible que celles obtenues en courant continu. En se basant sur les résultats de l'étude électrochimique, ils sont aussi beaucoup plus efficaces du point de vue résistance à la corrosion, puisque les cations métalliques se dissolvent beaucoup plus facilement à partir d'une surface irrégulière, qu'à partir d'une surface uniforme.

Dans le but d'augmenter la durée de vie du revêtement et d'améliorer sa résistance à la corrosion, nous avons effectué un traitement au cérium sur le revêtement de magnésium. L'étude électrochimique stationnaire a montré qu'il y a eu un anoblissement des potentiels de corrosion, et une diminution remarquable des densités de courant anodique et cathodique. Les mesures de l'impédance électrochimique nous ont montré que, contrairement au comportement du revêtement de magnésium, le traitement au cérium augmente l'impédance totale au cours du temps. Cette augmentation est due à la formation d'une couche d'oxydes

de cérium. L'analyse DRX a montré que cette couche est formée majoritairement par le CeO_2 formé suite à l'hydrolyse de l'ion Ce^{3+} .

Dans ce présent travail nous avons réussi à réaliser un dépôt de magnésium protecteur sur l'acier, à partir des solutions à réactifs de Grignard. Brenner et al* ont espéré une future application industrielle du magnésium comme revêtement de protection pour les aciers. Ils ont considéré le magnésium plus compétitif que l'aluminium et le zinc. En effet, l'aluminium est certes plus cher que le magnésium, alors que le zinc est moins cher que le magnésium, mais si on se base sur le poids, on trouvera que le zinc est à peu près trois fois plus lourd que le magnésium, de sorte que le prix d'un kilo de zinc est égal au prix de trois kilos de magnésium.

Les résultats de cette thèse sont encourageants. De ce fait, il est possible d'envisager les perspectives suivantes :

- L'étude des propriétés mécaniques des revêtements au moyen des tests d'adhésion et de fatigue.
- Mieux comprendre les mécanismes de la protection contre la corrosion, relatifs à l'utilisation du cérium.

ANNEXES : TECHNIQUES D'ÉTUDE

ANNEXE I : Potentiel libre

ANNEXE II : Courbes de polarisation $i=f(E)$

ANNEXE III : Microscope électronique à balayage (MEB) couplé à un analyseur par fluorescence X en dispersion d'énergie (EDS)

ANNEXE IV : Diffraction des rayons X (DRX)

ANNEXE V : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

ANNEXE VI : Spectroscopie à décharge lumineuse (SDL)

ANNEXE VII : Spectroscopie de photoélectrons (XPS)

ANNEXE I :

POTENTIEL LIBRE

A.I.1 Principe :

Le potentiel standard d'un couple redox M^{n+}/M est un paramètre thermodynamique lié à l'enthalpie de la réaction et correspond au transfert des n électrons [1]. Ce potentiel représente un équilibre entre le métal et la solution, et n'est pas représentatif de la corrosion réelle du matériau. En réalité, dans un milieu aqueux, une électrode peut être le siège de plusieurs réactions électrochimiques. Dans ce cas, le potentiel métal/solution prend une valeur comprise entre les potentiels d'équilibre des diverses réactions, et ce n'est autre que le potentiel de corrosion ou potentiel mixte. Ce potentiel varie selon le milieu dans lequel est immergé le matériau.

A.I.2 Allures des courbes :

La *figure A.I.1* donne les différentes allures des courbes $E_{\text{corr}}=f(\text{temps})$.

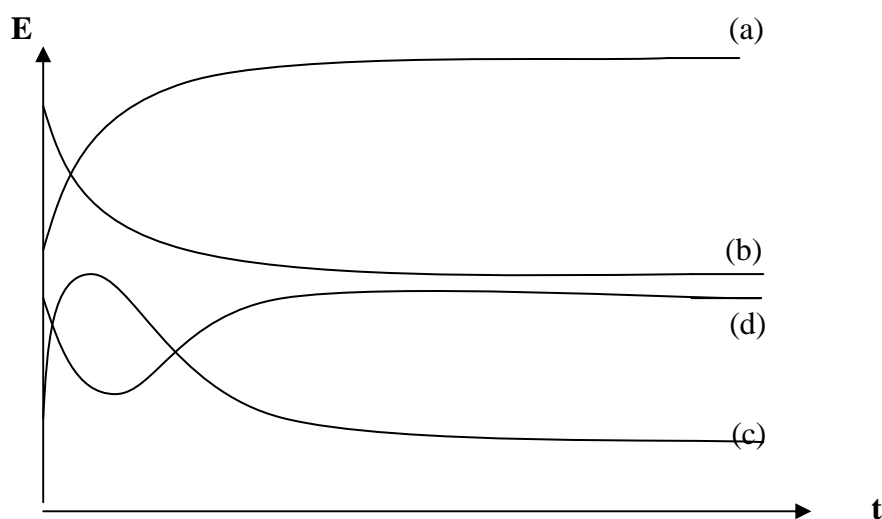


Figure A.I.1 : Courbes théoriques $E_{\text{corr}} = f(\text{temps})$ [2].

Avec :

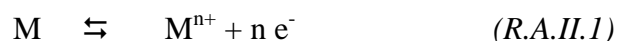
- (a) : Métal actif qui se corrode très rapidement dès l'immersion et se passive par la suite.
- (b) : Métal initialement passif parce qu'il est recouvert par une couche protectrice puis il devient actif après dissolution de cette couche.
- (c) : Métal qui a tendance à se passiver dans son milieu, mais la couche de passivation est instable et se détruit après un certain temps de croissance.
- (d) : Le métal se corrode initialement puis se passive.

ANNEXE II :

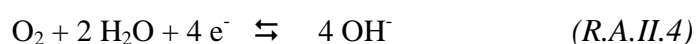
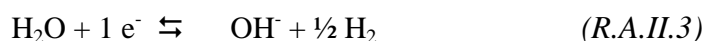
COURBES DE POLARISATION : $i=f(E)$

A.II.1 Principe :

Les courbes intensité-potential traduisent le comportement électrochimique d'un métal ou d'un alliage dans un électrolyte. 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 :



En revanche, la réaction de réduction (réaction cathodique) correspond à la réduction d'espèces à forte concentration dans l'électrolyte tel que les protons, le solvant ou l'oxygène dissous en milieu aéré.



Si on considère les deux réactions qui se déroulent au niveau de la surface de l'électrode de travail, leur vitesse s'écrit :

$$V_1 = k_1 [Ox]_{elect} : \text{vitesse de réduction} \quad (Eq A.II.1)$$

$$V_2 = k_2 [Red]_{elect} : \text{vitesse d'oxydation} \quad (Eq A.II.2)$$

Avec : $[Ox]_{elect}$ la concentration molaire de l'espèce oxydante

$[Red]_{elect}$ la concentration molaire de l'espèce réduite

$$k_1 = k_0 e^{\frac{\alpha n_a F E}{RT}} \quad (Eq A.II.3)$$

$$k_2 = k_0 e^{\frac{(\beta-1)n_c F E}{RT}} \quad (Eq A.II.4)$$

Avec :

k_0 : constante de vitesse standard ;

n_a et n_c : nombre d'électrons échangés ;

α et β : Coefficient de transfert électronique respectivement anodique et cathodique.

R : constante des gaz parfaits ;

F : constante de Faraday ;

T : température absolue.

Les courants anodique et cathodique sont donnés par les relations suivantes où S la surface de l'électrode.

:

$$i_a = n_a F S V_1 = n_a F S [Red]_{\text{élect}} k_0 e^{\frac{\alpha n_a F E}{RT}} \quad (\text{Eq A.II.5})$$

$$i_c = n_c F S V_2 = - n_c F S [Ox]_{\text{élect}} k_0 e^{\frac{(\beta-1)n_c F E}{RT}} \quad (\text{Eq A.II.6})$$

A l'état stationnaire, i_a et i_c sont égaux en valeur absolue et correspondent au courant de corrosion i_{corr} .

$$|i_a| = |i_c| = i_{\text{corr}}$$

Dans ces conditions, le potentiel stationnaire est le potentiel de corrosion E_{corr} , et la différence $(E - E_{\text{corr}})$ s'appelle polarisation d'électrode ou surtension d'électrode ainsi :

$$i_{\text{corr}} = n_a F S V_1 = n_a F S [Red]_{\text{él}} k_0 e^{\frac{\alpha n_a F E_{\text{corr}}}{RT}} \quad (\text{Eq A.II.7})$$

$$i_{\text{corr}} = n_c F S V_2 = n_c F S [Ox]_{\text{él}} k_0 e^{\frac{(\beta-1)n_c F E_{\text{corr}}}{RT}} \quad (\text{Eq A.II.8})$$

Soit : $\eta = E - E_{\text{corr}} = \text{Polarisation d'électrode}$

Nous obtenons:

$$i_a = i_{corr} e^{\frac{\alpha n_a F(E-E_{corr})}{RT}} \quad (Eq A.II.9)$$

$$i_c = -i_{corr} e^{\frac{(\beta-1)n_c F(E-E_{corr})}{RT}} \quad (Eq A.II.10)$$

La relation qui exprime le courant global traversant l'électrode est équation de Butler-Volmer donnée par l'expression suivante [3] :

$$i = i_a + i_c = i_{corr} \left[e^{\frac{(\alpha n_a F)\eta}{RT}} - e^{\frac{((\beta-1)n_c F)\eta}{RT}} \right] \quad (Eq A.II.11)$$

A.I.2 Allures des courbes :

Les courbes intensité-potential présentent en général, comme le montre la [figure A.II.1](#), deux allures différentes, l'une relative à un système rapide et l'autre à un système lent.

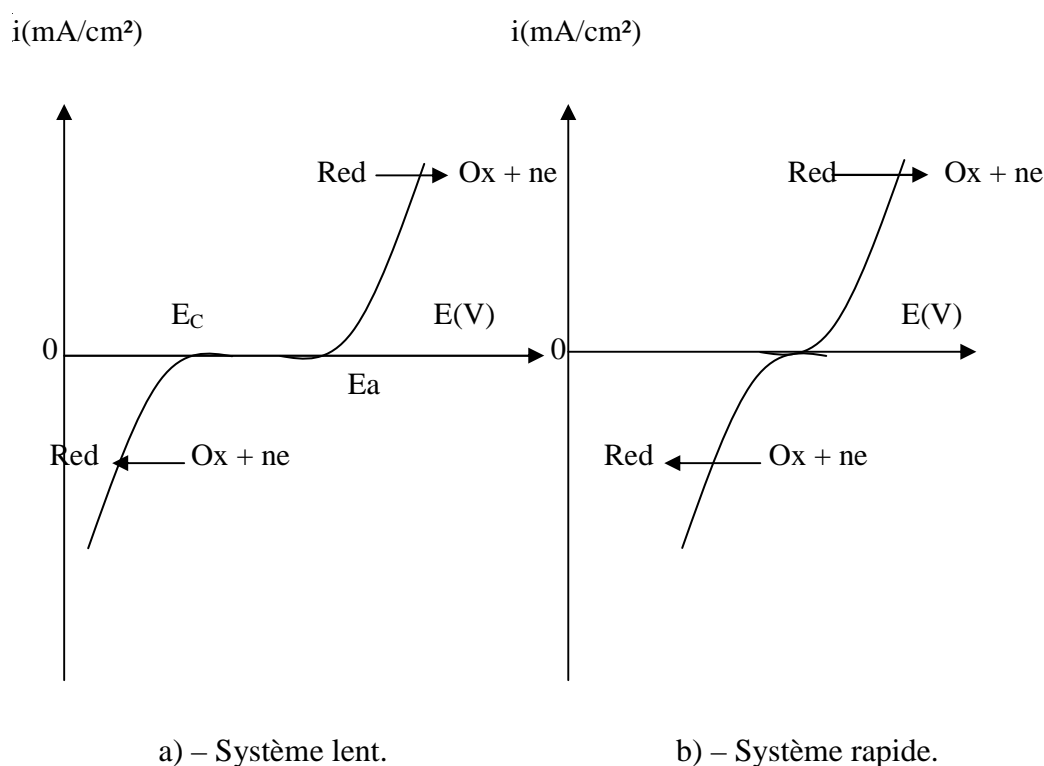


Fig.A.II.1: Allure des courbes intensité-potential pour un système lent (a) et un système rapide (b).

- Un système lent (*figure A.II.1-a*) admet une vitesse de transport d'électrons inférieure à la vitesse de diffusion. Pour ce système, il existe une zone de potentiel où on a une infinité de potentiels à courant nul. Cette zone représente le palier de passivation.
- Pour un système rapide (*figure A.II.1-b*), la vitesse de transfert d'électrons à l'interface de l'électrode-solution est supérieure à la vitesse de diffusion. L'oxydation et la réduction se produisent simultanément avec des vitesses différentes. Le potentiel à courant nul est le potentiel rédox.

A.I.3 Tracé en échelle semi-logarithmique :

Le tracé des courbes de polarisation en échelle logarithmique laisse apparaître, loin de l'équilibre, l'existence de deux branches linéaires, dites droites de Tafel dont l'équation caractéristique est la suivante [4] :

$$\left\{ \begin{array}{l} \log i = \log i_0 + \beta_a \eta \\ \log i = \log i_0 - \beta_c \eta \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} (Eq\ A.II.12) \\ (Eq\ A.II.13) \end{array}$$

Où β_A et β_C représentent les coefficients anodique et cathodique de Tafel, i_0 est la densité de courant d'échange. Ces équations signifient que la réaction liée à la polarisation appliquée est prédominante (*figure A.II.2*). Les courbes de polarisation des réactions contrôlées par la diffusion satisfont la loi de Tafel pour des faibles surtensions, mais présentent une saturation du courant pour des surtensions fortes pour lesquelles la diffusion d'une espèce devient limitante (*figure A.II.3*). Le flux de diffusion de cette espèce à l'interface électrode/solution, fixe alors la vitesse de réaction et donc l'intensité du courant. En milieux aqueux aérés, la réaction de réduction du dioxygène dissous est généralement l'étape limitante avec une cinétique imposée par sa diffusion à l'interface.

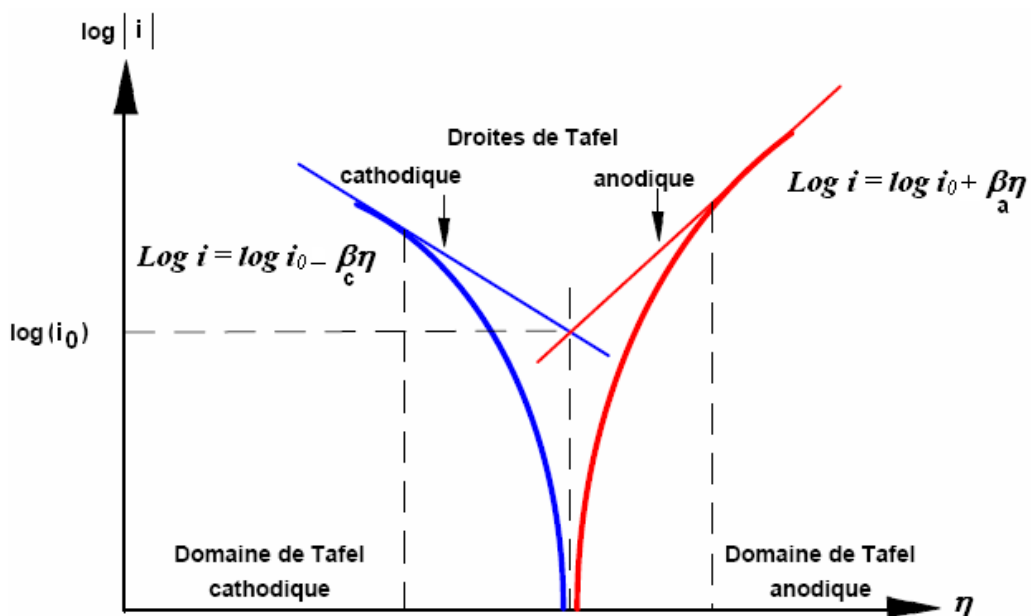


Figure A.II.2 : Courbes de polarisation et droites de Tafel d'un système rédox à l'équilibre en absence d'une limitation par le transport de matière [4].

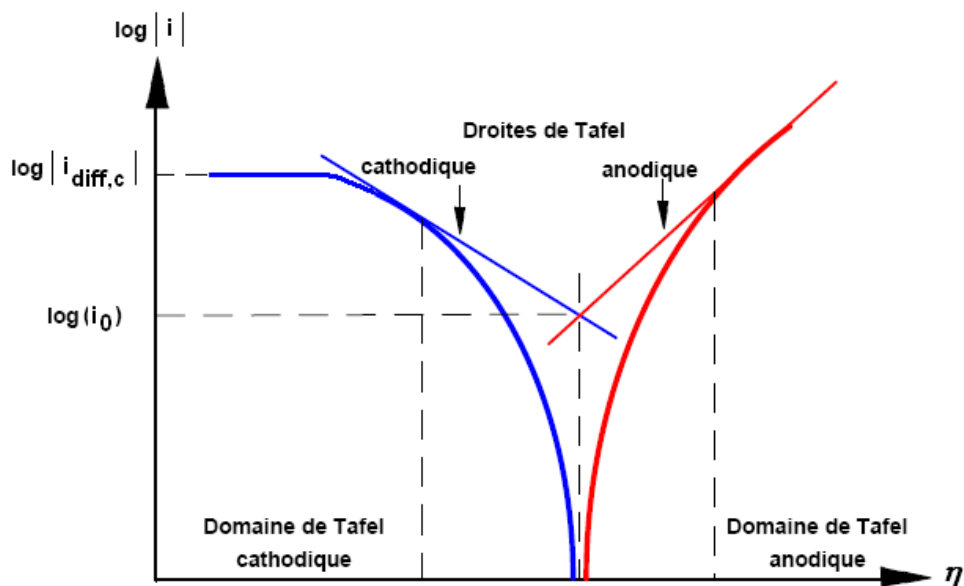


Figure A.II.3 : Courbes de polarisation des réactions de transfert de charges, dont l'une est limitée par la diffusion d'une espèce [4].

ANNEXE III :

MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE (MEB)

A.IV.1 Principe :

La microscopie électronique à balayage permet d'obtenir des images de surfaces de la plupart des matériaux solides [6-9]. Outre sa bonne ampleur de grandissement, la microscopie à balayage a la particularité d'offrir une très grande profondeur de champ (plusieurs centaines de μm) [8-10].

Dans un microscope électronique, lorsque un faisceau électronique pénètre dans l'échantillon, les électrons subissent un certain nombre d'interactions dont il résulte différentes émissions secondaires. L'émission de ces particules est gouvernée par les processus d'excitation et de désexcitations des niveaux atomiques profonds.

L'énergie incidente du rayonnement primaire est transférée aux atomes de la matière dont l'énergie potentielle est augmentée. Ces atomes passent ainsi de l'état fondamental à l'état excité. Les atomes retournent très vite à leur état fondamental par désexcitation sous forme de rayonnements secondaires. Outre les électrons secondaires et rétrodiffusés, deux types de particules sont ainsi libérés, les électrons Auger et les photons X. Par l'intermédiaire de détecteurs adéquats, les électrons secondaires et rétrodiffusés permettent d'établir une image séquentielle, tandis que les rayons X émis donnent une analyse chimique.

A.IV.2 Dispositif expérimental :

Le MEB permet d'obtenir des images dont l'agrandissement peut aller jusqu'à 10^5 . En métallurgie, il convient de s'assurer de la conductibilité électrique superficielle et de la tenue au vide, et ce pour avoir de bonnes images. La *figure A.III.1* montre le schéma d'un microscope électronique à balayage équipé d'un détecteur de rayons X (EDS). La *figure A.III.2* donne la photo de l'appareil JEOL modèle JSM 5600 utilisé dans cette étude.

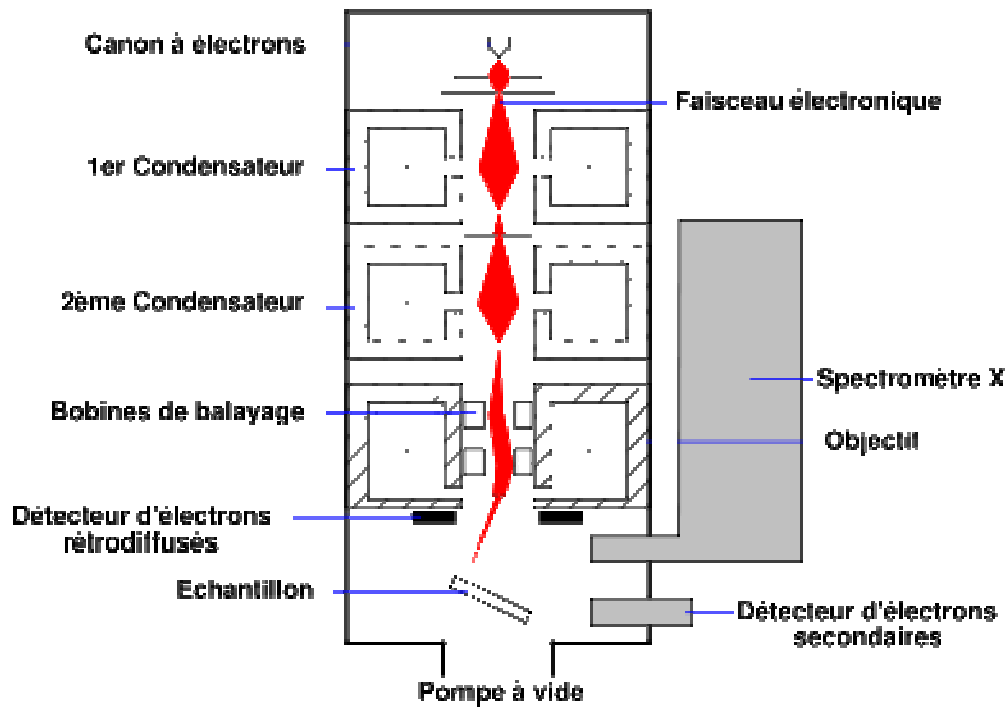


Figure A.III.1 : Schéma d'un microscope électronique à balayage équipé d'un détecteur de rayons X (EDS).



Figure A.III.2 : Photo de l'appareil JEOL modèle JSM 5600 utilisé dans cette étude.

ANNEXE IV :

DIFFRACTION DES RAYONS X

A.VI.1 Principe :

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs coordonnées (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace. La méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes (verres ...) des produits cristallisés. On peut dire que la diffraction est une déviation des rayons X, dans certaines directions caractéristiques, par les cristaux. L'image de diffraction (ou spectre de diffraction ou diffractogramme) analysée par un détecteur de RX est une information importante concernant le cristal. Elle permet d'identifier le cristal si un spectre a déjà été obtenu antérieurement. On représente l'équation fondamentale régissant la diffraction par les cristaux, par la loi de Bragg qui est une construction dans l'espace géométrique. Cette loi est décrite en considérant des plans (hkl) du réseau direct. L'angle θ du faisceau incident formé avec la famille de plans (hkl) est aussi l'angle de réflexion.

Il y' aura diffraction constructive si : $2 d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$ (Eq A.IV.1)

Avec d_{hkl} la distance interréticulaire entre deux plans (hkl), n l'ordre de diffraction et λ la longueur d'onde du faisceau de rayons X.

On envoie un faisceau étroit de rayons X monochromatiques sur une poudre cristalline. Pour toute cristallite, chaque famille de plans atomiques (hkl) remplissant la condition de Bragg, peut donner un faisceau diffracté (à condition que le facteur de structure F_{hkl} soit $\neq 0$).

A.VI.2 Dispositif expérimental :

La *figure A.IV.1* montre le schéma de principe de la technique DRX. La *figure A.IV.2* donne la photo de l'appareil ADVANCE BRUKER utilisé dans cette étude.

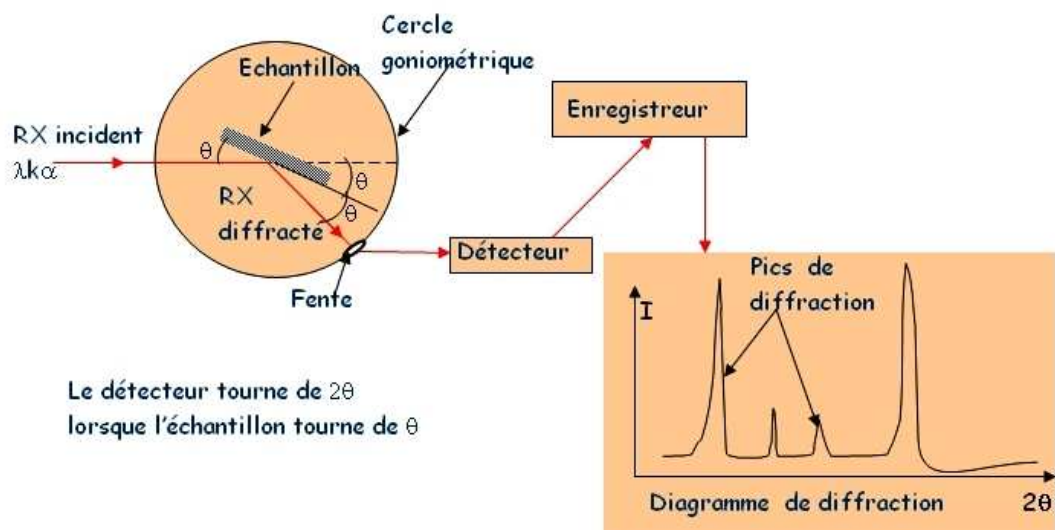


Figure A.IV.1 : Schéma de principe de la technique DRX.



Figure A.IV.2 : Photo de l'appareil ADVANCE BRUKER utilisé dans cette étude.

A.VI.3 Spectres de référence du magnésium et du fer :

A.VI.3.1 Spectre de référence du magnésium

Name and formula

| | |
|--------------------|-------------|
| Reference code: | 01-089-4244 |
| ICSD name: | Magnesium |
| Empirical formula: | Mg |
| Chemical formula: | Mg |

Crystallographic parameters

| | |
|--|-----------|
| Crystal system: | Hexagonal |
| Space group: | P63/mmc |
| Space group number: | 194 |
| a (Å): | 3.2094 |
| b (Å): | 3.2094 |
| c (Å): | 5.2108 |
| Alpha (°): | 90.0000 |
| Beta (°): | 90.0000 |
| Gamma (°): | 120.0000 |
| Calculated density (g/cm ³): | 1.74 |
| Volume of cell (10 ⁶ pm ³): | 46.48 |
| Z: | 2.00 |
| RIR: | 3.85 |

Status, subfiles and quality

| | |
|-----------|--|
| Status: | Marked as deleted by ICDD |
| Subfiles: | Inorganic Alloy, metal or intermetallic ICSD Pattern |
| Quality: | Calculated (C) |

Comments

| | |
|-----------------------|---|
| Deleted by: | same as 80-623; WFM 12/02. |
| ICSD collection code: | 044923 |
| Test from ICSD: | No R value given. At least one TF missing. |

References

Primary reference:

Calculated from ICSD using POWD-12++

Structure:

Walker, C.B., Marezio, M., *Acta Metall.*, **7**, 769, (1959)

Peak list

| No. | h | k | l | d [Å] | 2Theta[deg] | I [%] |
|-----|---|---|---|---------|-------------|-------|
| 1 | 1 | 0 | 0 | 2.77946 | 32.179 | 25.2 |
| 2 | 0 | 0 | 2 | 2.60538 | 34.394 | 26.9 |
| 3 | 1 | 0 | 1 | 2.45239 | 36.613 | 100.0 |
| 4 | 1 | 0 | 2 | 1.90084 | 47.813 | 13.7 |
| 5 | 1 | 1 | 0 | 1.60472 | 57.374 | 13.8 |
| 6 | 1 | 0 | 3 | 1.47296 | 63.062 | 14.3 |
| 7 | 2 | 0 | 0 | 1.38973 | 67.322 | 1.8 |
| 8 | 1 | 1 | 2 | 1.36634 | 68.634 | 13.5 |
| 9 | 2 | 0 | 1 | 1.34279 | 70.011 | 9.4 |
| 10 | 0 | 0 | 4 | 1.30269 | 72.501 | 1.8 |
| 11 | 2 | 0 | 2 | 1.22619 | 77.836 | 2.0 |
| 12 | 1 | 0 | 4 | 1.17956 | 81.542 | 1.7 |

Stick Pattern

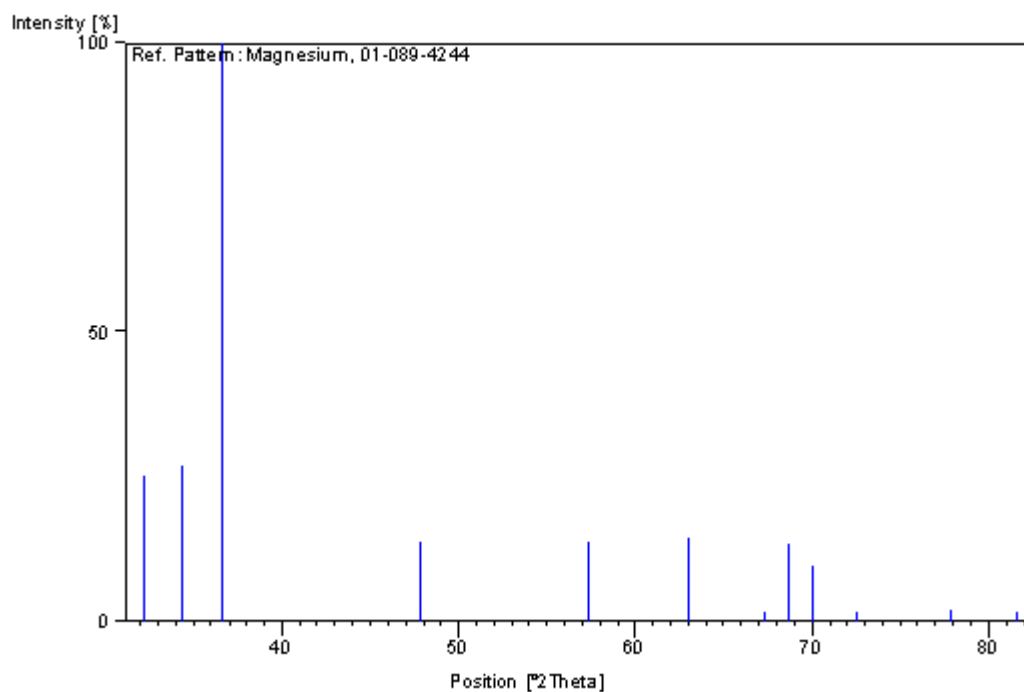


Figure A.IV.3 : Diffractogramme RX de référence du magnésium.

A.VI.3.1 Spectre de référence du magnésium

Name and formula

Reference code: 00-001-1262
PDF index name: Iron
Empirical formula: Fe
Chemical formula: Fe

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
Space group: Im-3m
Space group number: 229
a (Å): 2.8570
b (Å): 2.8570
c (Å): 2.8570
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 90.0000

Measured density (g/cm³): 7.93
Volume of cell (10⁶ pm³): 23.32
Z: 2.00

RIR: -

Status, subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD
Subfiles: Inorganic
Quality: Blank (B)

Comments

Color: Silvery white
Additional pattern: To replace 3-1050.
Melting point: 1539

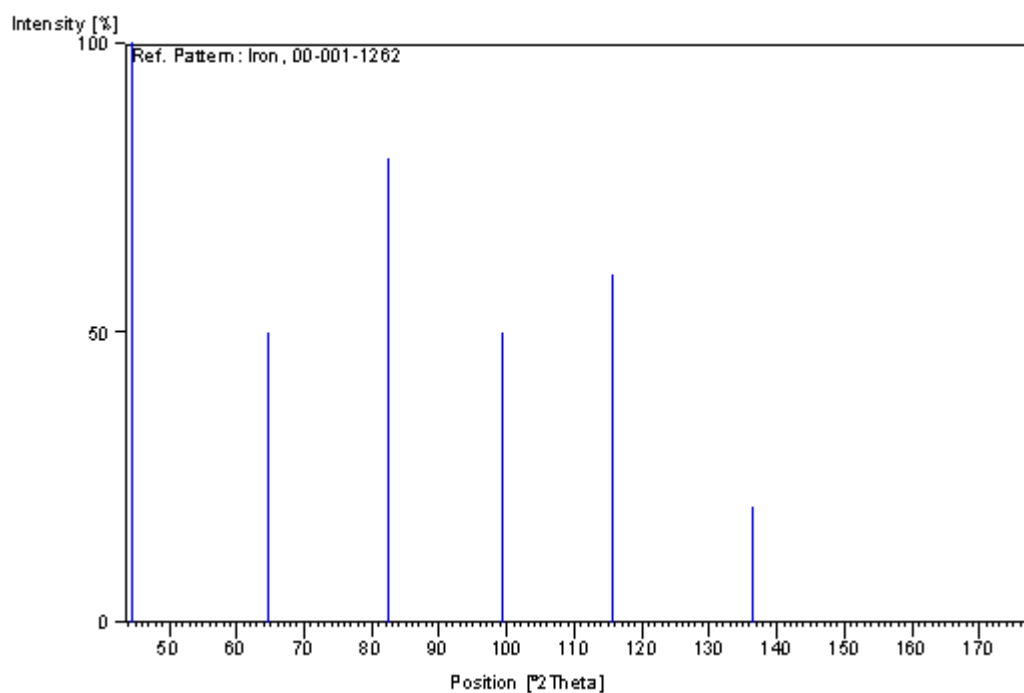
References

Primary reference: Davey., *Phys. Rev.*, **25**, 753, (1925)
Optical data: *Data on Chem. for Cer. Use, Natl. Res. Council Bull.* 107

Unit cell:

*The Structure of Crystals, 1st Ed.***Peak list**

| No. | h | k | l | d [Å] | 2Theta[deg] | I [%] |
|-----|---|---|---|---------|-------------|-------|
| 1 | 1 | 1 | 0 | 2.03000 | 44.600 | 100.0 |
| 2 | 2 | 0 | 0 | 1.44000 | 64.678 | 50.0 |
| 3 | 2 | 1 | 1 | 1.17000 | 82.352 | 80.0 |
| 4 | 2 | 2 | 0 | 1.01000 | 99.401 | 50.0 |
| 5 | 3 | 1 | 0 | 0.91000 | 115.662 | 60.0 |
| 6 | 2 | 2 | 2 | 0.83000 | 136.273 | 20.0 |
| 7 | 3 | 2 | 1 | 0.76000 | | 60.0 |
| 8 | 3 | 3 | 0 | 0.67000 | | 30.0 |
| 9 | 4 | 2 | 0 | 0.64000 | | 20.0 |
| 10 | 3 | 3 | 2 | 0.61000 | | 20.0 |
| 11 | 4 | 2 | 2 | 0.58000 | | 20.0 |

Stick Pattern*Figure A.IV.4 : Diffractogramme RX de référence du fer.*

A.VI.4 Spectre de référence du téflon

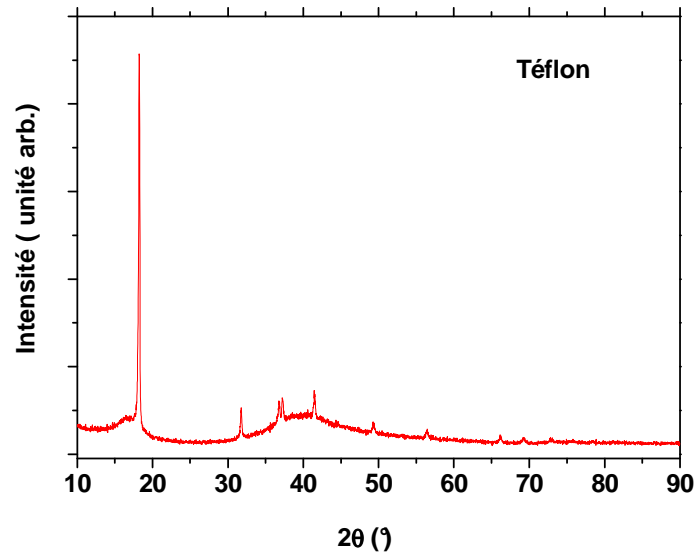


Figure A.IV.5 : Diagramme de diffraction RX du téflon.

ANNEXE V :

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE À TRANSFORMÉE DE FOURIER (FTIR)

A.IV.1 Principe :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques de liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement. La diminution de l'intensité réfléchié ou transmise sera enregistrée. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption. Ceci dépend de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée, les modes de vibration actifs en infrarouge sont déterminés grâce à la théorie des groupes. La position de ces bandes d'adsorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leurs masses. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure données va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

A.IV.2 Dispositif :

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier, qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde et les intensités de l'absorption. La *figure A.V.1* décrit le schéma d'un spectromètre FTIR.

Cette méthode d'analyse est simple à mettre en oeuvre et non destructive. Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques quel que soit leur état physique ou de surface [5].

La *figure A.V.2* montre la photo du dispositif de la technique d'analyse FTIR utilisé dans cette étude.

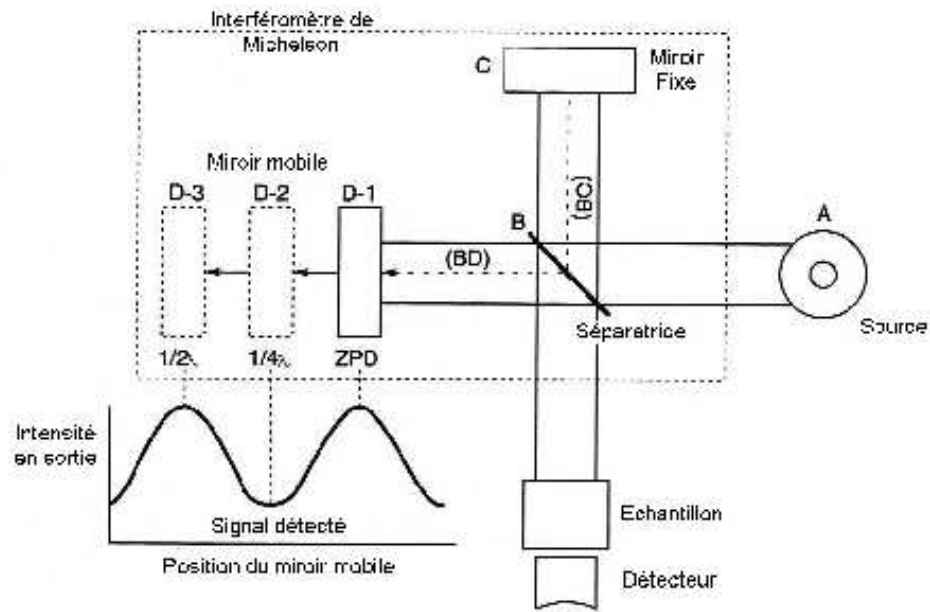


Figure A.V.1 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.



Figure A.V.2 : Photo du dispositif BRUKER IFS66 utilisé pour la technique d'analyse FTIR.

ANNEXE VI :**SPECTROSCOPIE À DÉCHARGE LUMINESCENTE (SDL)****A.VII.1 Principe :**

Le principe de la spectrométrie à décharge lumineuse (SDL) est le suivant (*figure A.VI.1*) :

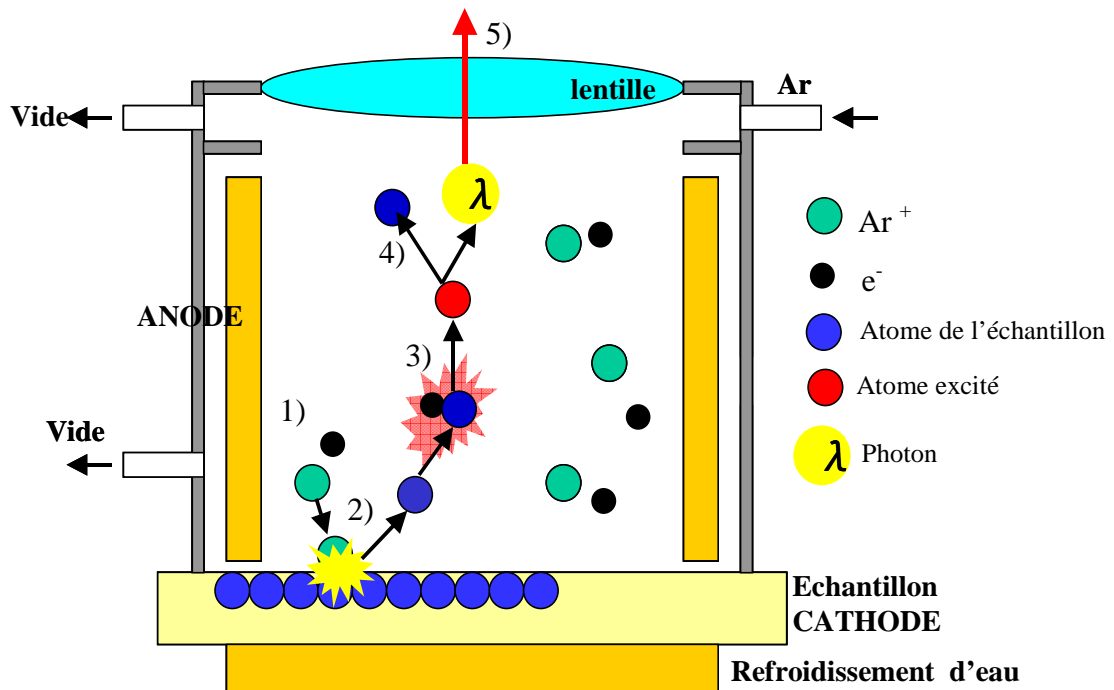


Figure A.VI.1 : Schéma de principe de la technique d'analyse SDL.

- 1- Dans une atmosphère d'argon sous faible pression, une tension de quelques centaines de volts est appliquée entre une anode et l'échantillon polarisé négativement. Des ions argons sont créés.
- 2- Les ions Ar^+ viennent bombarder la surface de l'échantillon : il y a érosion par pulvérisation ionique.
- 3- Les atomes éjectés sont excités par collision avec les ions ou les électrons du plasma.
- 4- Lors de leur retour à l'état fondamental, ces atomes excités émettent des photons de longueur d'onde caractéristique.
- 5- Des photomultiplicateurs permettent de détecter les rayonnements. Les signaux sont traités afin d'obtenir la répartition des éléments en fonction de la durée d'érosion.

Les profils de répartition en profondeur peuvent aller de quelques 1/10 de μm à plusieurs dizaines de μm . L'échantillon étant érodé au fur et à mesure de l'analyse, cette technique se prête bien à l'obtention de profils de répartition en profondeur (évolution de l'intensité des raies caractéristiques des éléments suivis, en fonction du temps d'abrasion) [7]. La *figure A.VI.2* donne la photo de l'appareil SDL utilisé dans cette étude.



Figure A.VI.2 : Photo de l'appareil de la SDL (GD-PROFILER, JOBIN YVON) utilisé.

ANNEXE VII :

SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS (XPS)

OU

ELECTRON SPECTROSCOPY FOR CHEMICAL ANALYSIS (ESCA)

A.VII.1 Principe :

L'XPS ou l'ESCA est une méthode d'analyse des surfaces qui se fonde sur l'ionisation de niveaux de cœur et l'émission d'un photoélectron [6,7,11]. Cette spectrométrie s'est imposée comme un des outils principaux en analyse de surface, en raison notamment de ses deux atouts majeurs:

- L'analyse quantitative,
- Et l'information sur la nature chimique des éléments.

Principe de la photoémission.

En absorbant un photon, un atome reçoit une quantité d'énergie $h\nu$. Il émet alors un électron afin de conserver son état de stabilité initial. L'électron ainsi éjecté prend la totalité de l'énergie du photon incident. Il se libère de l'atome, puis de la matière et se déplace grâce à une énergie cinétique. En XPS, les photons incidents possèdent généralement une énergie de 1 à 2 KeV.

Les sources X fréquemment utilisées, le magnésium et l'aluminium émettent, par exemple, respectivement à 1253.6 et 1486.6 eV. L'énergie relativement élevée du rayonnement incident provoque l'émission d'un électron appartenant à une couche intérieure de l'atome. Après ce type d'émission, il va rester des atomes ayant une vacance sur l'orbitale d'origine du photoélectron. La désexcitation de cet état ionique peut s'effectuer par émission radiative (fluorescence) ou par transition Auger. Le principe de la conservation de l'énergie permet d'écrire le bilan énergétique suivant, lors de l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$:

$$h\nu = E \text{ cinétique} + E \text{ liaison} + W \text{ travail de sortie}$$

$h\nu$: Energie incidente du faisceau de rayon X.

$E_{\text{cinétique}}$: Energie cinétique de l'électron à la sortie de l'échantillon.

E_{liaison} : Energie de liaison de l'électron dans l'atome.

W : Travail de sortie

La *figure A.VII.1* illustre le principe de la XPS.

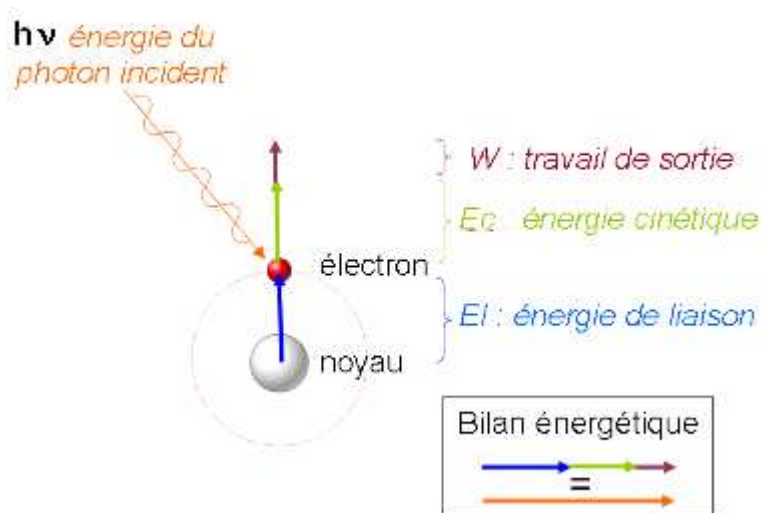


Figure A.VII.1 : Schéma de principe de la technique d'analyse XPS ou ESCA.

Energie du photoélectron

Le photoélectron, comme nous venons de le voir, lorsqu'il possède une énergie cinétique suffisante, quitte la matière. Pour déterminer l'énergie de liaison qu'il avait dans cette matière, nous devons d'abord connaître son énergie cinétique à la sortie. Un système de lentille attire l'électron vers un analyseur hémisphérique. Cet analyseur est constitué de deux plaques, elles mêmes portées à un potentiel. L'électron en entrant dans l'analyseur, est soumis à un champ électrique dont les forces résultantes lui font décrire une trajectoire répondant à l'équation.

$$F = qE = m(V^2/R)$$

F : Force
V : vitesse
R : rayon de la trajectoire
E : champ électrique résultant du potentiel U
m : masse de l'électron
q : charge de l'électron

D'après cette équation, à un champ électrique donné et donc à un potentiel U, correspond une énergie cinétique. L'analyseur hémisphérique se comporte en filtre d'énergie.

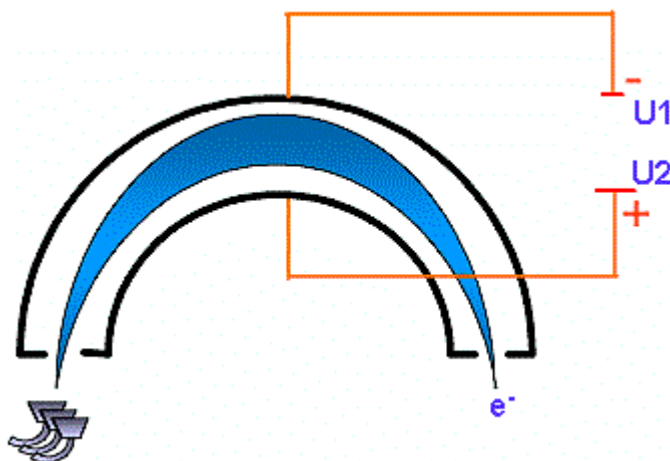


Figure A.VII.2 : Schéma de principe de détermination de l'énergie cinétique [13].

La terminologie utilisée pour indexer les pics XPS se fonde sur la dénomination de l'état quantique du niveau ionisé (notation $1s_{1/2}$, $2s_{1/2}$, $2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$, $3d_{3/2}$, $3d_{5/2}$, $4f_{5/2}$, $4f_{7/2}$, ect...)
[6,11].

L'énergie de liaison est en général comprise entre 200 et 1500 eV. Elle correspond à des profondeurs d'échappement allant de 2 à 10 nm. Les électrons proviennent généralement des couches internes K et L. Celles-ci peuvent subir des déplacements suivant le type de liaison dans lequel se trouve engagé l'atome concerné. Ce déplacement chimique n'est pas toujours

modélisable ni prédictible, à cause des phénomènes de relaxation électroniques complexes. Il faudra donc avoir recours soit à des standards, soit à des tables pour pouvoir interpréter les résultats [12].

A.VII.2 Appareillage :

L'analyse des échantillons a été réalisée en utilisant l'appareil VG Escalab 250 iXL (VG Scientific) équipé d'une source de rayon X $K\alpha_{1,2}$ de radiation monochromatisée à 1486,92 eV.



Figure A.VII.3 : Photo de l'appareil de l'XPS (VG Escalab 250 iXL) utilisé.

Références des annexes :

- [1] D. Landolt, *Traité des matériaux 12, Corrosion et chimie de surface des métaux*, Presse Polytechnique et Universitaires Romandes **1993**.
- [2] L. Dhouibi, *Thèse de spécialité (chimie-physique)*, Faculté des Sciences de Tunis, **1992**.
- [3] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochimie principes, méthodes et applications*, Edition masson, Paris **1983**.
- [4] J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, *Métallurgie du minerais au matériau, Cinquième partie : La corrosion*, Edition Masson, Paris **1998**.
- [5] [http:// www.biophyresearch.com/pdf/ftir.pdf](http://www.biophyresearch.com/pdf/ftir.pdf).
- [6] A. Cornet, J-P. Deville, *Physique et ingénierie des surfaces*, Directeur de collection : J. Philibert, EDS Sciences, **1998**.
- [7] H. Lüth, *Surfaces and interfaces of solid materials*, 3rd Edition Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York **1996**.
- [8] L. Reimer, *Scanning electron microscopy*, Edition Springer Optical Sciences **1985**.
- [9] P. W. Hawkes, *Magnetic Electron lenses*, Edition Springer Topics Curr. Phys., **1982**.
- [10] D.E. Newbury, D.C. Joy, P. Echlin, C.O. Fiory, J.I. Goldstein, *Advanced scanning electron microscopy and X ray microanalysis*, Edition Plenum Press, New York **1986**.
- [11] G. Hollinger, *Techniques de l'Ingénieur*, Tome P3, ISSN 0245-9639, Doc. P 2625, pp. 4-86, **1988**.
- [12] G. Beamson, D. Briggs, *High resolution XPS of Organic Polymers*, The Sienta ESCA 3000 Database, Ed. Wiley, Chicester **1992**.
- [13] <http://www.lasurface.com/xps/niveau2.php?lang=fr>