



HAL
open science

Étude de la corrosion atmosphérique du zinc et zinc-magnésium, en milieu marin

Erwan Diler

► **To cite this version:**

Erwan Diler. Étude de la corrosion atmosphérique du zinc et zinc-magnésium, en milieu marin. Autre [cond-mat.other]. Université de Bretagne occidentale - Brest, 2012. Français. NNT : 2012BRES0004 . tel-00725313

HAL Id: tel-00725313

<https://theses.hal.science/tel-00725313v1>

Submitted on 27 Nov 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE / UNIVERSITÉ DE BRETAGNE OCCIDENTALE

sous le sceau de l'Université européenne de Bretagne

pour obtenir le titre de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BRETAGNE OCCIDENTALE

Mention : Physique
École Doctorale SICMA

présentée par

Erwan DILER

Préparée au Laboratoire de Magnétisme de
Bretagne / Institut de la Corrosion, Brest

Étude de la corrosion atmosphérique du zinc et zinc-magnésium, en milieu marin

Thèse soutenue le

devant le jury composé de :

Kevin Ogle

Professeur, ENSC / Rapporteur

Pierre Lagarde

Directeur de Recherche, Synchrotron SOLEIL / Rapporteur

Bruno Rouvellou

Professeur, Laboratoire de Magnétisme de Bretagne /
Directeur de thèse

Dominique Thierry

Directeur, Institut de la Corrosion / Examineur

Stéphane Rioual

Maître de conférence, Laboratoire de Magnétisme de
Bretagne / Examineur

Benoît Lescop

Maître de conférence, Laboratoire de Magnétisme de
Bretagne / Examineur

Christian Allely

Ingénieur, ArcelorMittal / Invité

“La chaleur dilate les corps. C’est pourquoi les jours sont plus longs en été qu’en hiver.”

Léo Champion

Remerciements

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué à mes travaux et toutes celles qui m'ont soutenu dans cette voie, car au-delà des résultats scientifiques, cette expérience vécue m'a été très enrichissante.

Je remercie particulièrement :

M. Dominique Thierry, Directeur de l'Institut de la Corrosion, pour avoir cru et investi en moi, et ce, malgré le refus de l'ANRT pour l'attribution d'une bourse CIFRE.

M. Bruno Rouvellou, Professeur et Directeur du Laboratoire de Magnétisme de Bretagne, pour la direction de cette thèse et son soutien.

M. Kevin Ogle, Professeur à l'École Nationale Supérieure de Chimie Paris et M. Pierre Lagarde, Directeur de Recherche au Synchrotron SOLEIL à Saclay, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

M. Stéphane Rioual, Maître de Conférences au Laboratoire de Magnétisme de Bretagne et responsable de l'équipe SURFIN (Surfaces et Interfaces), pour également avoir cru et investi en moi, et tout particulièrement pour son encadrement, son optimisme sans faille, et son soutien de qualité.

M. Benoit Lescop, Maître de Conférences au Laboratoire de Magnétisme de Bretagne, pour ses conseils, son soutien, son écoute, mais également pour m'avoir permis d'enseigner pendant deux semestres.

M. Mondher Arfa, Maître de Conférences au Laboratoire de Magnétisme de Bretagne, pour toutes ces discussions si enrichissantes et son soutien.

M. Gilles Nguyen Vien, Maître de Conférences au Laboratoire de Magnétisme de Bretagne, pour sa bonne humeur et la cohésion qu'elle apporte à l'équipe.

M. François Michaud, Ingénieur de Recherche et responsable du Service commun d'analyse par diffraction des rayons X, pour son aide et des solutions apportées lors de l'indisponibilité du diffractomètre du Laboratoire de Magnétisme de Bretagne.

M. Bernard Calvez, Ingénieur d'Étude au Laboratoire de Magnétisme de Bretagne, pour ses conseils et son aide à la fabrication de pièces en tout genre, utilisées dans le dispositif expérimental de cette étude.

M. Claude Calvarin, Technicien et Maître verrier du Département de Chimie de l'UBO, pour sa participation à la réalisation du dispositif de pulvérisation chimique.

Mes collègues de l'Institut de la Corrosion de Brest, pour leur $\tilde{\text{A}}$ paulement, leur conseils, leur accueil et leur bonne humeur.

M. Tony Hauguel, doctorant au Laboratoire de Magnétisme de Bretagne, pour tous ces midi passés à refaire le monde.

Ma famille, particulièrement mes parents qui m'ont encouragé tout au long de ce cursus scolaire, mon amie Fiona qui me supporte et me soutien chaque jour.

Table des matières

1	Introduction et État de l'Art	1
1.1	Introduction	1
1.2	Généralités sur la corrosion	2
1.3	La corrosion atmosphérique	4
1.3.1	Composition de l'air	4
1.3.2	Paramètres climatiques	6
1.4	La synthèse des revêtements	8
1.4.1	Le zinc	8
1.4.2	Le zinc-magnésium	8
1.4.3	Le zinc-magnésium-aluminium	9
1.5	La corrosion atmosphérique des revêtements	10
1.5.1	Le zinc	10
1.5.2	Le zinc-magnésium	10
1.5.3	Le zinc-magnésium-aluminium	13
1.6	Les objectifs de cette étude	14
2	Dispositif expérimental	15
2.1	Introduction	15
2.2	Synthèse des échantillons	15
2.2.1	Le dépôt par pulvérisation chimique de $Zn_{(1-x)}Mg_{(x)}O$	15
2.2.2	Synthèse des alliages de zinc-magnésium	19
2.3	Exposition des échantillons	20
2.3.1	Enceinte climatique	20
2.3.2	Exposition naturelle	22
2.4	Techniques de caractérisation physico-chimique	22
2.4.1	Diffraction de rayon X	22
2.4.2	Spectroscopie des photoélectrons X - XPS	25
2.4.3	Détermination du band gap optique	32

2.4.4	Spectroscopie Infra-rouge à Transformée de Fourier	34
2.4.5	Mesure de la résistivité	38
2.4.6	Mesure du potentiel d'oxydo-réduction	39
2.4.7	Microscopie électronique à balayage et force atomique	41
2.4.8	Analyse Torche à Plasma (ICP)	41
2.4.9	Chromatographie ionique	41
2.4.10	Détermination de la perte de masse	41
3	Étude des oxydes de type $Zn_{(1-x)}Mg_{(x)}O$	43
3.1	Caractérisation Physico-chimique	43
3.1.1	Structure cristalline - DRX	43
3.1.2	Mesure de l'épaisseur des films	46
3.1.3	État de surface - Topographie	47
3.1.4	Mesure du band gap	48
3.1.5	Analyse élémentaire - XPS	50
3.1.6	Détermination de la structure électronique	60
3.1.7	Mesure de la résistivité	62
3.1.8	Mesure de l'angle de Contact	64
3.2	Étude en Solution	65
3.2.1	Électrochimie des semi-conducteurs	65
3.2.2	Mesure du potentiel de circuit ouvert, sous illumination naturelle dans une solution de pH 8,4	68
3.2.3	Analyse de l'état de surface après exposition en XPS	70
3.3	Discussion	74
4	Étude de la corrosion du Zn et ZnMg	77
4.1	Introduction	77
4.2	Caractérisation des échantillons avant exposition	77
4.2.1	Les matériaux	77
4.3	Exposition sans NaCl	85
4.3.1	XPS - zinc sans NaCl	85
4.3.2	XPS - $MgZn_2$ sans NaCl	89

4.3.3	Synthèse des résultats - sans <i>NaCl</i>	94
4.4	Exposition avec NaCl	95
4.4.1	pH de surface	96
4.4.2	Aspect visuel	96
4.4.3	Perte de masse	97
4.4.4	Chromatographie ionique	98
4.4.5	MEB/EDX	99
4.4.6	Spectroscopie Infra-rouge - FTIR	101
4.4.7	Diffraction des rayons X	103
4.4.8	XPS	107
4.5	Discussion	123
4.5.1	Corrosion du zinc	123
4.5.2	Corrosion du zinc-magnésium	126
5	Étude de la corrosion atmosphérique marine du Zn(Mg)(Al)	129
5.1	Introduction	129
5.2	Exposition Naturelle - 6 mois	130
5.2.1	Matériaux et conditions d'exposition	130
5.2.2	Aspect visuel	130
5.2.3	Perte de masse	131
5.2.4	Diffraction des rayons X	132
5.2.5	Microscopie électronique à balayage	134
5.2.6	FTIR	136
5.2.7	XPS	136
5.2.8	Discussion	146
6	Conclusion & Perspectives	149
A	Annexes	153
A.1	Compléments du Chapitre 2	153
A.1.1	Spray Pyrolyse	153

A.1.2	Caractéristiques météorologique et physicochimique du site d'exposition "Brest Base Navale"	154
A.1.3	Diffraction des rayons X	156
A.1.4	Microscopie électronique à balayage	157
A.1.5	Microscopie à force atomique	158
A.1.6	Chromatographie ionique	160
A.1.7	Détermination de la perte de masse	162
A.2	Compléments du Chapitre 3	164
A.2.1	Données de références DRX	164
A.3	Compléments du Chapitre 4	166
A.3.1	MEB-EDX - Avec <i>NaCl</i>	166
A.3.2	DRX - Avec <i>NaCl</i>	166
	Bibliographie	171
	Index	203

Introduction et État de l'Art

1.1 Introduction

L'utilisation et le développement de revêtements anti-corrosion à base de zinc remontent à 1742. Date à laquelle, Paul Jacques Malouin adressait à l'Académie Royale un rapport indiquant que les tôles revêtues par immersion dans le zinc fondu résistaient mieux à la corrosion que les tôles étamées [1]. Cependant en raison d'une toxicité reconnue des sels de zinc, ce n'est qu'en 1836 que Stanislas Sorel put entreprendre la fabrication des revêtements industriels de zinc [2].

Depuis, de nombreux procédés industriels de dépôt de cette couche protectrice de zinc ont été réalisés afin d'obtenir une résistance à la corrosion maximale et une esthétique la plus stable possible. La recherche et le développement de ces revêtements sont motivés par différents facteurs, dont le principal est la réduction des coûts liés aux matières premières. En effet, le développement d'aciers plus résistants mécaniquement, nécessitant moins de matière pour une tenue mécanique égale, s'est accompagné du développement de revêtements de zinc plus fin avec une résistance à la corrosion accrue. Cette réduction, à propriétés égales, possède de sérieux avantages dans de nombreux domaines, que ce soit dans le transport et la construction. Elle permet, par exemple, respectivement de réduire la consommation de carburant et d'alléger les structures métalliques. L'amélioration de la tenue à la corrosion, permet aussi une utilisation plus durable des différentes applications de ces tôles, et donc une réduction du coût et du temps de maintenance. De nos jours, l'aspect économique et écologique se combinent car les volumes de métaux utilisés augmentent avec le temps, suivant une demande toujours croissante puisée dans une quantité finie. En effet, la quantité de minerais exploitable étant limitée, le coût des métaux augmente dans le temps. En outre, tous les métaux dissous par la corrosion et diffusés à l'échelle de la planète sont globalement irrécupérables. Enfin à cela s'ajoute l'aspect esthétique, qui est, pour un bon nombre d'applications, un garant de la qualité et de la valeur de celles-ci.

La résistance à la corrosion des métaux peut être considérée comme un paramètre économique important. Les premiers essais d'amélioration de la résistance à la corrosion par l'ajout de magnésium dans les revêtement de zinc remontent aux années 1960 [3]. De nos jours de nombreux produits commerciaux, apparus fin des années 1990, à base de Zn-Mg et Zn-Mg-Al pour des applications dans le secteur automobile et le bâtiment sont disponibles : Super Dyma[©] $ZnAl_{11\%mas.}Mg_{3\%mas.}Si_{0,2\%mas.}$, ZAM[©] $ZnAl_{6\%mas.}Mg_{3\%mas.}$, Magnelis[©]

$ZnAl_{3,5\%mas.}Mg_{3\%mas.}$, (...). Actuellement, plusieurs sidérurgistes européens développent des revêtements de $ZnMg(Al)$ en utilisant principalement des méthodes de galvanisation à chaud traditionnelle (HDG-*Hot Dip Galvanized*) par immersion dans des bains contenant du zinc, du magnésium [3] et de l'aluminium. En effet la présence de ce dernier, en faible quantité, empêche le magnésium de flamber à cette température. Une seconde méthode consiste en un dépôt physique en phase vapeur [4,5] (PVD-*Physical Vapor Deposition*), soit directement de zinc-magnésium en co-dépôt, soit une couche de magnésium sur un revêtement de zinc galvanisé à chaud ou électro-galvanisé (EG), suivit d'un traitement thermique [4,6].

Dans ce chapitre, nous présenterons des généralités sur la corrosion et notamment la corrosion atmosphérique, ainsi qu'un aperçu des principales techniques de synthèses des revêtements de zinc, zinc-magnésium et zinc-magnésium-aluminium, et des principales études de la corrosion de ces matériaux.

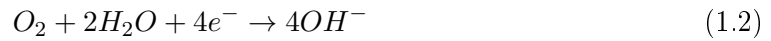
1.2 Généralités sur la corrosion

La corrosion des métaux est un phénomène physico-chimique naturel suivant lequel ceux-ci se dégradent vers un état de la matière plus stable, correspondant à leur état d'origine, leur forme oxydée. La corrosion résulte d'interactions entre les matériaux et leur environnement, entraînant des modifications de propriétés, souvent accompagnées d'une dégradation fonctionnelle : altération des propriétés mécaniques, électriques, optiques, esthétiques, etc. Il existe différentes formes de corrosion, notons parmi les plus importantes [7] :

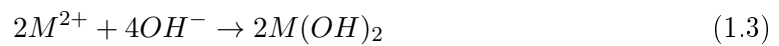
- La corrosion uniforme ou généralisée est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface.
- La corrosion galvanique ou bimétallique, est due à la formation d'une pile entre deux métaux. Le métal ayant le potentiel de corrosion le plus négatif joue le rôle d'anode et subit par conséquent une corrosion accélérée.
- La corrosion cavernieuse est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique.
- La corrosion par piqûres est produite par certains anions, notamment les halogénures et plus particulièrement les chlorures, sur des métaux protégés par des films d'oxyde très minces.
- La corrosion sous contraintes est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique.

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

La corrosion électrochimique comprend deux demi-réactions ; une réaction d'oxydation à l'anode et une réaction de réduction à la cathode. Pour un métal M dans l'eau avec un pH proche de 7, ces demi-réactions de corrosion peuvent être représentées à l'anode et à la cathode par les réactions 1.1 et 1.2.



Ces demi-réactions se produisent au départ sur des anodes et cathodes microscopiques, celles-ci pouvant se développer dans le temps jusqu'à une échelle macroscopique. Les produits issus des demi-réactions 1.1 et 1.2 réagissent dans l'électrolyte pour former des produits de corrosion, qui peuvent précipiter sur la surface, *e.g.* réaction 1.3.



La figure 1.1 présente un schéma explicatif des demi-réactions, de différents flux de matière et de charge mises en jeux lors de la corrosion. Quatre éléments sont nécessaires au mécanisme de corrosion électrochimique : une anode, une cathode, un environnement permettant le mouvement des ions (électrolyte) et enfin, une connexion électrique entre l'anode et la cathode qui permet la circulation des électrons. Si l'un de ces composants est manquant ou désactivé, le processus de corrosion s'arrête. De toute évidence, la maîtrise de ces éléments est fondamentale pour contrôler la corrosion.

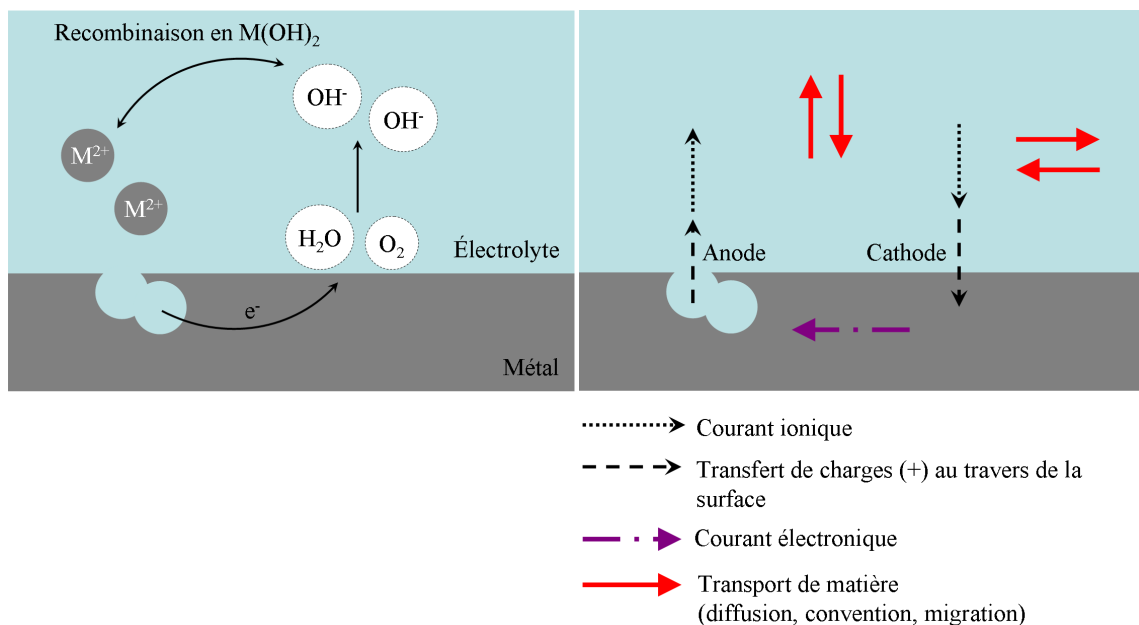


FIGURE 1.1 – Mécanismes de la corrosion électrochimique, d'après [8]

1.3 La corrosion atmosphérique

La corrosion atmosphérique se définit comme le résultat de l'interaction entre un matériau et l'atmosphère naturelle environnante. L'apparente simplicité de la définition ne permet pas de traduire la grande complexité du phénomène, due en partie à la difficulté de reproduire expérimentalement un milieu atmosphérique. En effet, celui-ci est caractérisé non seulement par sa composition chimique, mais aussi par l'ensemble des paramètres climatiques tels que la composition de l'air, les paramètres climatiques, l'humidité relative (HR), la température, les polluants et aérosols qui varient dans l'espace et le temps.

1.3.1 Composition de l'air

Plus de 1400 gaz différents sont présents dans l'air et cependant seulement 14 peuvent affecter le taux de corrosion des métaux lorsqu'ils sont associés à un film d'humidité à l'interface métal/air : NO_2 , SO_2 , HCl , H_2S , CO_2 , NH_3 , O_2 , O_3 , H_2O_2 et $HCHO$. Les principaux polluants en ville et en milieu industriel sont le dioxyde de soufre (SO_2), le sulfure d'hydrogène (H_2S), le monoxyde d'azote (NO) et dans une moindre mesure les H_2S , NH_3 , NO_2 .

Tous ces milieux sont également composés d'aérosols qui sont définis comme des suspensions de particules dans le liquide et/ou l'état solide dans l'air, *e.g.* sels en suspension [9], comme le chlorure de sodium ($NaCl$) en bord de mer. Les aérosols observés provenant de sel de mer et/ou de la poussière du sol représentent la principale contribution des aérosols émis par des sources naturelles. Les particules d'un diamètre supérieur à 2 nm sont accumulées sur les surfaces horizontales et sont généralement éliminées par l'eau de pluie ou de vent. Tandis que les particules plus petites sont généralement plus adhérentes et donc plus difficile à enlever par l'eau de pluie ou le vent.

1.3.1.1 Le dioxyde de soufre - SO_2

Le dioxyde de soufre constitue le gaz le plus corrosif qui se retrouve dans les atmosphères urbaines et industrielles. Ce gaz n'intervient pas ou très rarement en atmosphère marine sauf si il y a en plus des pollutions industrielles. Issu majoritairement de la combustion des énergies fossiles et des émissions naturelles lors d'éruptions volcaniques [10], le dioxyde de soufre est modérément soluble dans l'eau et une fraction significative est absorbée dans les aérosols. Il est ainsi oxydé en ion sulfate SO_4^{2-} , au cours de différentes étapes, selon l'équation 1.4.



Les molécules SO_2 peuvent également réagir avec les radicaux hydroxyles (OH) pour produire de l'acide sulfurique (H_2SO_4) selon l'équation 1.5. Ce dernier soluble, se dissous

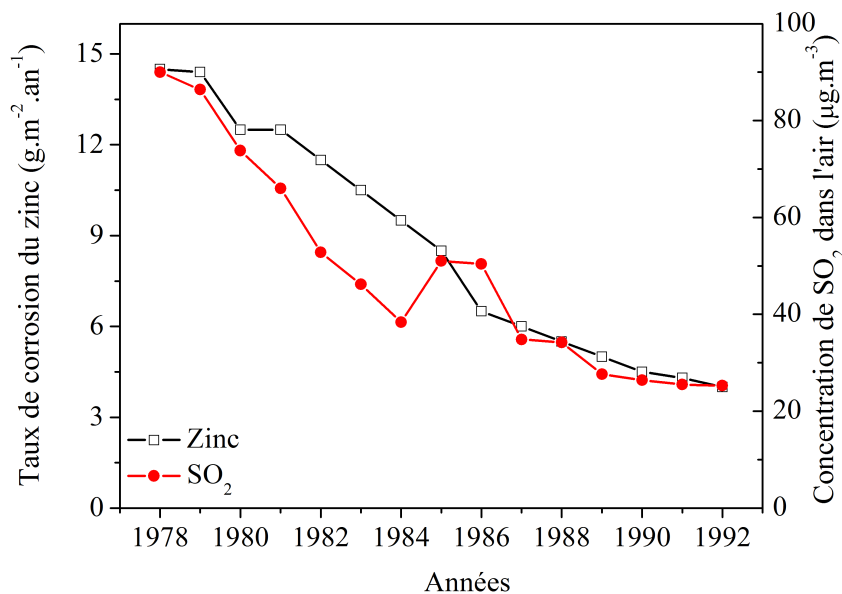
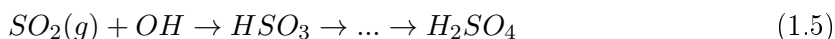


FIGURE 1.2 – Évolution de la concentration en SO_2 et de la vitesse de corrosion du zinc en Europe selon [12]

rapidement en présence d'eau, se dissocie et entraîne la formation de sulfate.



La plupart des auteurs admet que le SO_2 est impliqué dans les mécanismes de corrosion atmosphérique sous sa forme oxydée (H_2SO_4) lorsque la molécule est adsorbée dans l'eau sur la surface d'un métal [11]. La présence de l'acide participe en effet activement à la dissolution du métal par activation des processus anodiques.

Les concentrations moyennes en dioxyde de soufre sont de l'ordre de 1 à 20 $\mu g/m^3$ dans des atmosphères rurales, de 20 à 40 $\mu g/m^3$ dans les zones urbaines et plus de 80 $\mu g/m^3$ en zone industrielle. Cependant, on peut atteindre des concentrations bien plus importantes dans certaines zones industrielles chinoises comme c'est le cas de Qingdao avec plus de 250 $\mu g/m^3$. La teneur en dioxyde de soufre dans l'atmosphère change selon les saisons et est généralement 3 à 4 fois plus importante en hiver qu'en été. Il y a également des fluctuations selon les années en raison des efforts des pays pour réduire les émissions de ce polluant [12].

Il convient cependant de souligner que les émissions de dioxyde de soufre ont très largement décliné en Europe depuis les années 1970 en raison de la diminution de l'utilisation des combustibles fossiles (charbon). Ceci est illustré sur la figure 1.2 qui présente l'évolution du taux de SO_2 dans l'atmosphère et celle de la vitesse de corrosion du zinc. L'impact du SO_2 sur la corrosion de celui-ci diminue donc au cours du temps dans notre région géographique.

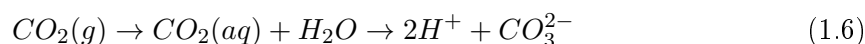
1.3.1.2 Les chlorures - Cl^-

Les chlorures présents dans l'atmosphère particulièrement en bordure de mer constituent des agents corrosifs importants. Issus des aérosols marins, leurs concentrations diminuent lorsque la distance au bord de mer augmente. L'altitude joue également un rôle. Les zones les plus chargées en chlorures sont les bords de mer fortement agités par les vagues. Par exemple, à Brest, à quelques dizaines de mètres de la côte, la déposition moyenne annuelle varie entre 200 et 1000 $mg/m^2/jour$ selon les années et les saisons [13]. Les périodes de fortes dépositions dans cette région sont liées aux fortes tempêtes qui y sévissent en automne et en hiver.

Par ailleurs, le vent peut véhiculer les éléments chlorures relativement loin de la côte, mais la quantité déposée sera fortement influencée par la vitesse du vent, sa direction ainsi que sa fréquence. Outre la distance au bord de mer et le vent, la teneur en chlorure est influencée par la pluie qui dissout les chlorures et lave les surfaces. Cependant, la quantité de chlorures éliminée dépend très largement de la nature et de l'état de surface (métal, revêtement, produit de corrosion..) [11].

1.3.1.3 Le dioxyde de carbone - CO_2

Le dioxyde de carbone est un constituant naturel de l'atmosphère. Il est absorbé par la végétation comme composant de la photosynthèse, principalement lors du printemps de chaque année, puis est absorbé par l'environnement lors de la décomposition de ces végétaux. Un cycle annuel du CO_2 a lieu entre les océans et les végétaux. En effet, lorsque la température augmente la solubilité du CO_2 décroît et l'océan fournit du CO_2 dans l'atmosphère, qui est absorbé par les végétaux. Lorsque la température chute, l'océan absorbe de nouveau le CO_2 . Néanmoins, l'activité humaine produit également du dioxyde de carbone, tout en réduisant la quantité de végétaux. Le cycle est donc hors équilibre et la concentration, de l'ordre de 350 ppm, de CO_2 augmente avec le temps chaque année en moyenne de 0,5 %. En raison de sa bonne solubilité aqueuse, celui-ci est présent dans tous les corps contenant de l'eau. Ainsi, les gouttes d'eau et surfaces humides vont l'absorber relativement facilement et une fraction du CO_2 dissous va engendrer la formation de carbonates (CO_3^{2-}), selon la réaction 1.6



1.3.2 Paramètres climatiques

La corrosivité d'une atmosphère donnée est déterminée par les paramètres chimiques et physiques mentionnés (pour les plus importants) dans le tableau 1.1. Une présentation des paramètres les plus pertinents dans le cadre de cette étude sera faite dans ce paragraphe.

Tableau 1.1 – Paramètres chimiques et physiques importants en corrosion atmosphérique

Paramètres Chimiques	Paramètres Physiques
Quantité d'oxygène	Température
Humidité relative (HR)	Pression atmosphérique
Concentration en SO_2 et H_2S	Vent
Concentration en sel (Cl, \dots)	Irradiation solaire

L'humidification d'une surface par la pluie, la condensation ou le brouillard joue un rôle important dans la corrosion atmosphérique. En présence d'humidité suffisante dans l'air, un film d'eau se forme sur les surfaces, établissant ainsi un milieu électrolytique qui permet aux réactions électrochimiques de se produire. Selon Grossmann, l'humidification de surfaces propres nécessite une humidité relative supérieure à 70% [14]. Par ailleurs, les surfaces contaminées par des gaz ou des aérosols retiennent l'eau à la surface de façon plus durable que sur des surfaces propres. En effet, ceci est lié au pouvoir hygroscopique des sels qui réduisent l'humidité relative critique pour former un film d'électrolyte. Par exemple, la formation d'un électrolyte se situe vers 78% d'humidité relative en présence d'aérosols marins ($NaCl$) alors qu'il est abaissé à 35% en présence de chlorure de calcium ($CaCl_2$), sel utilisé pour le déneigement des routes. .

Les sels déposés sur des surfaces ouvertes peuvent être éliminés par la pluie alors qu'une surface protégée ou son envers ne sera pas lavée et en conséquence conservera ces polluants et un film humide. Les précipitations (intensité, fréquence) auront donc un impact important. La durée pendant laquelle une surface demeure humide est un paramètre important dans la corrosion atmosphérique [15]. Cette période d'humidification et son intensité sont déterminées par les processus d'échange de chaleur entre une surface et l'atmosphère, des différences de température dans la surface ou construction, la vitesse du vent, l'orientation de la surface et sa topographie. Un paramètre important dénommé «*Time of Wetness*» ou durée de persistance de l'humidité est ainsi calculé. Il correspond au temps pendant lequel l'humidité relative est supérieure ou égale à 80% et la température supérieure à 0 ° C et peut varier fortement en fonction de la position géographique.

La condensation est un paramètre non négligeable dans la corrosion. La formation de celle-ci dépend des vitesses de variation de la température et de l'humidité relative. Dans les climats tropicaux humides, la fréquence de condensation est d'une manière générale supérieure à 100 voire 200 jours par an alors qu'en climat froid et tempéré, le nombre de jours avec condensation est inférieur à 100 jours par an. Il faut cependant préciser que le temps de condensation est influencé par les propriétés de surface (présence de polluants, produits de corrosion ...) qui peuvent favoriser, par leur caractère hygroscopique, la condensation.

La température est un paramètre qui affecte la corrosion atmosphérique de différentes manières puisqu'elle influence le taux d'humidité, le *time of wetness* et les phénomènes de

condensation. D'une part, l'augmentation de la température résulte en une augmentation des vitesses des réactions chimiques, électrochimiques et de diffusion. De l'autre, un accroissement de la température a pour conséquence une désorption plus rapide de l'électrolyte de surface et donc une réduction de la durée d'humidification. Enfin, la solubilité des gaz et notamment de l'oxygène ou le dioxyde de carbone diminue quand la température augmente.

1.4 La synthèse des revêtements

1.4.1 Le zinc

La galvanisation est par définition l'action de recouvrir une pièce d'une couche de zinc dans le but de la protéger contre la corrosion. Dans le cas de l'acier, qui possède un potentiel électrochimique plus noble que le zinc, la protection se base sur deux effets. Le premier est une meilleure résistance à la corrosion du zinc, en comparaison de l'acier (fer), en milieu chloré. Le second est la création d'une pile bimétallique $Zn-Fe$ qui engendre une protection électrochimique de l'acier (cathode) au dépend du zinc (anode), dans ce cas sacrificiel. La galvanisation peut se réaliser par différents procédés, les principaux sont détaillés ci-dessous.

- La galvanisation à chaud par immersion (HDG-*Hot Dip Galvanized*). Ce procédé, couramment utilisé dans l'industrie, permet la galvanisation en continu de tôles d'acier à une vitesse linéaire de l'ordre de 200 m/min . Pour des pièces plus complexes, *e.g.* les tiges filetées, une étape de centrifugation à l'aide de paniers est nécessaire.
- L'électro-déposition ou électro-galvanisation (EG) est une méthode qui permet de recouvrir un objet d'une couche métallique en provoquant la réduction d'ions en solution à l'aide d'une différence de potentiel.
- La projection thermique (*thermal spray*) est une technique de traitement de surface par voie sèche.
- La shéardisation (*sherardizing*), est un procédé qui consiste en une diffusion et pénétration du zinc dans l'acier. Pour cela, les pièces sont chauffées de 380 à 450 ° C en présence de poudre de zinc. Cette technique permet d'obtenir un revêtement de type alliage fer-zinc de deux couches d'alliage fer-zinc, la couche γ en partie diffusée qui contient 21 à 28% de fer et la couche compacte δ qui renferme 8 à 10% de fer

La résistance à la corrosion des revêtements et matériaux, sera influencée par la méthode utilisée. En effet, celle-ci peut induire différentes structures plus ou moins favorables (joints de grains, tailles des particules, etc) et donc des dispersions dans la résistance à la corrosion.

1.4.2 Le zinc-magnésium

Le terme de "revêtements de zinc-magnésium (ZM)" dans la littérature, englobe différents procédés de fabrication. Des couches de ZM ont été déposées sur de l'acier en PVD par Kawafuku *et al.* [16]. Ce co-dépôt de zinc et magnésium, entraîne la formation d'un

alliage de 90% (massique) de zinc et 10% de zinc-magnésium. Les analyses en diffraction X révèlent la présence de $\eta - Zn$, Mg_2Zn_{11} et $MgZn_2$. L'étude en coupe du matériau traduit une complète inter-diffusion du zinc et du magnésium. Les revêtements de ZM réalisés par Morishita *et al.* [17–19] ont été synthétisés en deux étapes. Le procédé consiste en un électro-dépôt de magnésium sur une couche de zinc électro-galvanisée sur de l'acier. Le tout est suivi d'un traitement thermique à 300 ° C pendant 10 h afin d'entraîner la diffusion du magnésium dans la couche de zinc. Les analyses de diffraction X révèlent la présence de Mg_2Zn_{11} et $MgZn_2$ et une phase de fer-zinc intermétallique $\Gamma' - Fe_5Zn_{21}$. Par ailleurs, les films de ZM étudiés par Hosking *et al.* [6] ont été synthétisés par un dépôt de magnésium en PVD sur une plaque d'acier électro-galvanisée, suivit d'un traitement thermique. Les analyses font apparaître une couche externe de $MgZn_2$ et une couche interne de $\eta - Zn$. Les ZM étudiés par Volovitch *et al.* [20] sont issus d'un dépôt par PVD (évaporation) de zinc-magnésium sur un substrat acier. Leur composition se résume en la présence d'une phase intermétallique de $MgZn_2$. En outre, une méthode de synthèse des ZM, à des fins industrielles, s'appuyant sur une combinaison de la galvanisation traditionnelle et du PVD est proposée par Schumacher *et al.* [21]. L'utilisation de la technique d'épitaxie par bombardement électronique ou évaporation (cellule Knudsen) permet d'obtenir des taux de dépôt de l'ordre de plusieurs $\mu m/s$. Un essai de ligne-pilote de galvanisation couplée à ce procédé de PVD est capable d'atteindre une vitesse linéaire de 60 m/min . Un traitement thermique, post-PVD est requis pour favoriser la diffusion de la couche zinc galvanisée et celle déposée en PVD, dans un intervalle de température de 250 à 400 ° C. Cependant, ce procédé n'atteint pas la vitesse linéaire de 200 m/min [22] des lignes modernes, en continu, de galvanisation à chaud. A cela s'ajoute, l'étude de Prosek *et al.* [23] qui se focalise en revanche sur les alliages de zinc-magnésium, dans un intervalle de 0 à 32% (massique) de Mg . Ceux-ci sont composés, hormis pour le 32% de Mg , dans des proportions différentes de phase $\eta - Zn$, Mg_2Zn_{11} et $MgZn_2$. En effet, le 32% est constitué de $MgZn_2$ et de Mg . A l'échelle industrielle, des revêtements de zinc-magnésium existent. La société ThyssenKrup propose des ZM EcoProtect[©] ($Zn + 1\%$ massique de Mg) déposé par galvanisation à chaud.

Toutes ces études, font apparaître la nécessité de se focaliser directement sur l'étude de la corrosion de phases pures de zinc et zinc-magnésium ($\eta - Zn$, Mg_2Zn_{11} et $MgZn_2$). De plus, cela permet de s'affranchir de l'influence des couplages galvaniques acier-zinc-ZM présents lors de l'exposition des revêtements.

1.4.3 Le zinc-magnésium-aluminium

Depuis les années 1990, des revêtements commerciaux, déposés par galvanisation à chaud, de $Zn-Al-Mg$ (ZMA) sont disponibles, *e.g* Superzinc[©] $ZnAl(5\%_{mas.}) Mg(0,1\%_{mas.})$, Super Dyma[©] $ZnAl(11\%_{mas.}) Mg(3\%_{mas.}) Si(0,2\%_{mas.})$, ZAM[©] $ZnAl(6\%_{mas.}) Mg(3\%_{mas.})$, EcoProtect[©] $ZnAl(1\%_{mas.}) Mg(1\%_{mas.})$, (...). Les échantillons utilisés dans les différentes études détaillées ci-dessous ont été déposés par galvanisation à chaud. Ceux utilisés par Schurz *et al.* [24,25] ont été produits par la société Voestalpine Stahl GmbH (Autriche). Ils

consistent en un revêtement de $7 \mu\text{m}$ contenant du $ZnAl(2\%_{\text{mas.}})Mg(2\%_{\text{mas.}})$. Les ZMA étudiés par Volovitch *et al.* [26] ont été déposés en laboratoire par la société Arcelor Mittal dans des proportions différentes avec $ZnAl(3 - 4\%_{\text{mas.}})Mg(3 - 4\%_{\text{mas.}})$, sur une épaisseur de $8-10 \mu\text{m}$. Enfin Thierry *et al.* [27] se sont intéressés à des revêtements Super Dyma[©] de la société Nippon Steel (Japon) de $14 \mu\text{m}$ de $ZnAl(11\%_{\text{mas.}})Mg(3\%_{\text{mas.}})Si(0,2\%_{\text{mas.}})$.

Les alliages ternaires de $Zn - Al - Mg$ peuvent présenter plusieurs phases possibles [28–32], avec une micro-structure complexe. Ainsi des couplages bi-métalliques peuvent avoir lieu et engendrer des processus de corrosion préférentielle. Néanmoins ces considérations ne rentrent pas dans le cadre de cette étude et seront donc négligés.

1.5 La corrosion atmosphérique des revêtements

1.5.1 Le zinc

La corrosion du zinc en milieu naturel dépend fortement du milieu dans lequel les métaux évoluent. Le tableau 1.2 présente les consommations de zinc mesurées dans différents environnements. Le tableau 1.3 illustre les principaux produits de corrosion du zinc formés en fonction du milieu. Dans les milieux contenant une faible présence de chlorure et de sulfate respectivement, les produits formés sont : zincite ZnO , $Zn(OH)_2$, smithsonite $ZnCO_3$ et hydrozincite $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$. Tandis qu'en présence respectivement importante de Cl^- et SO_4^{2-} , il se forme généralement de la simonkolleite $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ et des hydroxy-sulfates de zinc $Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot nH_2O$. Le schéma 1.3 présente l'évolution de ces produits, en milieu naturel, au cours du temps, en fonction de la présence relative de chlorures et de sulfates.

Tableau 1.2 – Consommation par corrosion atmosphérique de zinc dans différents environnements

Atmosphère	Consommation de zinc mesurée	Ref
Rurale	0,2 à 3 $\mu\text{m}/\text{an}$	[33]
Urbaine	2 à 16 $\mu\text{m}/\text{an}$	[33]
Industrielle	2 à 16 $\mu\text{m}/\text{an}$	[33]
Marine	0,5 à 8 $\mu\text{m}/\text{an}$	[33]

1.5.2 Le zinc-magnésium

Aucune étude à ce jour, à ma connaissance, ne traite de la résistance à la corrosion en milieu naturel d'échantillons sous forme de revêtement ou matériaux de fonderie de zinc-magnésium. Les trois principales études sur la corrosion du $ZnMg$ en milieu atmosphérique

chloré simulé, utilisent des matériaux et des conditions d'exposition distinctes. L'étude de Hosking *et al.* [6] concerne des revêtements sur de l'acier exposés à des cycles de séchage (50% HR, 45 ° C) et d'humidité (100% HR, 35 ° C), entrecoupés d'une pulvérisation d'une solution acide contenant des chlorures (1%_{mas.} de $NaCl$, pH 4,2 avec ajout d'acide sulfurique), pendant une durée de 4 semaines. Ceux-ci ont été exposés avec un angle de 15 ° par rapport à la verticale. L'étude de Volovitch *et al.* [20] concerne également du $ZnMg$ sur de l'acier. Ceux-ci ont été exposés dans des conditions relativement proches de celle d'Hosking *et al.*, suivant un essai standard ECC1. Ce dernier consiste en l'alternance de cycles : humidité (90% HR), séchage modéré (55% HR) et fort (20% HR) à une température constante de 35 ° C, avec la pulvérisation d'une solution acide chlorée (1%_{mas.} de $NaCl$ et pH 4 avec ajout d'acide sulfurique), jusqu'à 70 jours. Les échantillons ont cependant été exposés dans une géométrie particulière de corps creux, avec un angle de 20 ° par rapport à la verticale. L'étude de Prosek *et al.* [23] traite en revanche de différents alliages de $ZnMg$ dans un intervalle de 0 à 32%_{mas.} de Mg , dans des conditions constantes d'humidité et de température (20 ° C, 80% HR), pendant 28 jours. Au préalable de l'exposition les échantillons sont contaminés à hauteur de 1,4 g/m² de Cl .

Ces études, malgré des matériaux, conditions et géométrie d'exposition distinctes font apparaître une meilleure tenue à la corrosion du zinc-magnésium en comparaison du zinc pur. Cependant compte tenu de leurs différences, il est difficile de cerner le rôle exact du magnésium. En effet, les produits de corrosion formés sur la surface sont différents.

Hosking *et al.* et Volovitch *et al.* observent une présence majoritaire d'hydroxy-chlorure de zinc $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ (simonkolleite), structure à laquelle ils attribuent, en accord avec Kawafuku *et al.* [16] un caractère dense, stable et protecteur. La formation privilégiée de celle-ci serait induite par la présence de magnésium, qui modifierait les mécanismes de corrosion. Hosking *et al.* attribuent les modifications des processus de corrosion du zinc pur à la cathode par la précipitation sur celle-ci de $Mg(OH)_2$ suivit de sa carburisation à l'aide du CO_2 présent dans l'air. Les produits de corrosion à base de $Mg_x(OH)_y(CO_3)_z$ limiteraient donc la réduction de l'oxygène sur la cathode et donc les processus de corrosion. Par ailleurs la présence de ceux-ci favoriserait la formation de simonkolleite stable et protectrice à l'anode.

L'étude de Volovitch *et al.* [20] démontre, par des mesures de titration, qu'en présence de Mg^{2+} dans l'électrolyte, le pH à la cathode serait limité à 10,2, contrairement au zinc pur, en raison de la précipitation du $Mg(OH)_2$ au delà de ce seuil. La carburisation préférentielle du $Mg(OH)_2$ en $Mg(CO_3)$ se ferait donc au dépend de celle des produits de corrosion du zinc, favorisant la formation de simonkolleite. Par ailleurs, la présence conjointe de Mg^{2+} et Zn^{2+} en solution lors des mesures de titration, entraîne une courbe légèrement différentes de celle obtenue pour le zinc pur. Les auteurs n'excluent pas la formation de produits combinés de Zn, Mg . Prosek *et al.* [23] démontrent une meilleure tenue du zinc-magnésium, mais également l'absence de simonkolleite dans les produits de corrosion formés, à la faveur d'un hydroxy-carbonate de zinc $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ (hydrozincite), pourtant supposé moins

protecteur.

Dans tous les cas, pour une proportion de magnésium $\leq 16\%_{mas.}$ relativement importante, soit la stoechiométrie correspondant approximativement à la phase $MgZn_2$, aucun produit de corrosion lié au magnésium n'est distinctement observé. Par conséquent, l'hypothèse d'une formation de produits combinants du Zn et du Mg , avec des propriétés physico-chimique modifiées, plus stable, est donc envisagée. En effet, le rayon ionique du Zn et du Mg étant très proche avec 0,60 Å et 0,57 Å [47], une substitution de Zn par du Mg est envisageable. Prosek *et al.* [23] et Hausbrand *et al.* [48] supposent, en accord avec les résultats obtenus par Huang *et al.* [49] que la réduction de la cinétique de corrosion est induite par les propriétés physico-chimiques des produits formés. Ils supposent que les produits à base de Zn, Mg combinés entraînent une chute de la réduction de l'oxygène à la cathode. Ils attribuent ces changements à l'augmentation du band gap des produits créés et que celui-ci est directement associée à leur résistivité. Celui-ci se situerait, dans les premiers stades du mécanisme de corrosion, entre celui du ZnO et du MgO avec 3,4 et 7,7 eV respectivement. Cette hypothèse est confortée par des mesures de courants plus faibles, à potentiel fixé, en solution pour le $ZnMg$ en comparaison du zinc pur. Enfin, une autre étude réalisée par Prosek *et al.* démontre que la corrosion du zinc pur varie fortement en fonction des différents sels utilisés [50]. En effet, celle-ci est divisée par un facteur 2,5 et 9 en utilisant du $CaCl_2$ et $MgCl_2$ respectivement, au lieu du $NaCl$, à concentration de chlorure égale. La présence de $MgCl_2$ induit la formation préférentielle de simonkolleite $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ insoluble et l'absence de carbonate dans les produits de corrosion formés.

1.5.3 Le zinc-magnésium-aluminium

L'utilisation d'alliages d'aluminium et de zinc comme revêtement anti-corrosion, remonte à de nombreuses années, avec très tôt des revêtements industriels de type $ZnAl(5\%_{mas.})$ (Galfan[®]) et $ZnAl(55\%_{mas.}) Si(1,6\%_{mas.})$ (Galvalume[®]). Depuis 35 ans, plusieurs études se sont intéressées aux protections de type zinc-magnésium-aluminium [24–27, 51–55] dans différentes atmosphères, *e.g.* essais de corrosion accélérée et exposition naturelle marine.

L'étude de la corrosion du ZMA montre une meilleure tenue de celui-ci en comparaison du zinc, du zinc-magnésium et zinc-aluminium, avec dans l'ordre de résistance en exposition atmosphérique naturelle marine : ZMA (Super Dyma[®]) $ZnAl(11\%_{mas.}) Mg(3\%_{mas.}) Si(0,2\%_{mas.})$, $ZnAl(5\%_{mas.})$ (Galfan[®]), $Zn Al(55\%_{mas.}) Si(1,6\%_{mas.})$ (Galvalume[®]) et HDG [27]. Les produits de corrosion formés, en fonction des conditions d'exposition, sont soit des hydroxydes bi-couche (LDH - *Layered Double Hydroxides* ($[M_{1-x}^{z+} M_x^{3+}(OH)_2]^{q+} (X^{n-})_{(q/n)} \cdot yH_2O$) ou hydrotalcite de formules $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ [24–26], soit des hydroxy-carbonate de zinc $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ sans Al et Mg .

Le rôle attribué au magnésium dans les processus de corrosion, pour ce type de revêtement reste, à l'instar du zinc-magnésium, assez complexe. Les hypothèses émises sur le rôle de celui-ci dans l'amélioration de la tenue à la corrosion sont la plupart du temps transposées

au ZMA. En effet, Volovitch *et al.* observent également sur le ZMA, une présence accrue, en comparaison du zinc, de simonkolleite $Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$ insoluble et compacte, supposée plus protectrice que l'hydroxy-carbonate de zinc, et pour un stade avancé la présence de $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3.4H_2O$. D'autre part, Schuerz *et al.* [24] distinguent, en plus de la formation de $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3.4H_2O$, deux zones, une riche et une exempt de Mg , avec pour la première une présence importante de carbonate et l'absence de chlore et pour la seconde une présence de carbonate moindre avec du chlore. Dans ce cas le magnésium ne semble pas favoriser la formation de produits chlorés. Enfin Thierry *et al.* [27] observent la formation du couche externe enrichie en zinc, avec la présence d'hydrozincite $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ et non $Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$ en présence de Mg et Cl , contrairement aux hypothèses de Volovitch *et al.* et l'absence de structures liées magnésium et à l'aluminium.

1.6 Les objectifs de cette étude

Les objectifs de cette thèse sont d'apporter des éléments de compréhension quant aux différents scénari de corrosion. Cette étude se focalisera sur des échantillons modèles en premier lieu, puis évoluera progressivement, vers des considérations pratiques et des échantillons industriels. Dans un premier chapitre, cette étude porte sur des films minces de ZnO dopé magnésium, afin d'évaluer l'évolution des paramètres physico-chimiques induit par la présence de Mg , notamment celle du band gap et de son influence sur le transfert de charges. Il s'agit ici de tenter de vérifier les hypothèses émises par Prosek *et al.* [23] et Hausbrand *et al.* [48], quant au lien entre band gap et transfert de charge ou réduction de l'oxygène. La stabilité des films de $Zn_{(1-x)}Mg_{(x)}O$ sera ensuite étudiée en solution suivit d'une discussion sur la pertinence de ces différents paramètres aux regard de celle-ci.

Dans un second chapitre, une étude de la corrosion des phases pures de Zn , Mg_2Zn_{11} et $MgZn_2$, dans des conditions d'exposition constantes, avec et sans $NaCl$, tentera de définir les produits de corrosion formés sur le Zn et $MgZn_2$, ainsi que les processus de corrosion mis en jeu en présence de magnésium, durant les premiers stades de la corrosion. La quantité de chlorure déposé en surface a été déterminée afin de modéliser des conditions de pollution proches de celles rencontrées sur des véhicules lors de l'utilisation de sel de déneigement [23, 56]. Les valeurs de température et d'humidité relativement élevées permettent de simuler des conditions de service agressives, et de se situer notamment au dessus du seuil de déliquescence du $NaCl$ pour maximiser son activité.

Enfin, une troisième partie s'intéressera aux produits de corrosion formés sur des échantillons modèles de zinc, zinc-magnésium, ainsi que sur un revêtement industriel déposé par galvanisation à chaud de zinc-magnésium-aluminium, en exposition naturelle en atmosphère marine à Brest, pendant plusieurs mois. Les résultats obtenus et hypothèses émises dans les chapitres précédents seront utilisés pour tenter de conclure quant à leur pertinence pour ce type d'exposition.

Dispositif expérimental

2.1 Introduction

Dans ce chapitre nous présenterons les matériaux ainsi que les différents dispositifs expérimentaux utilisés au cours de cette étude au Laboratoire de Magnétisme de Bretagne et à l'Institut de la Corrosion. Les techniques de microscopie électronique et à force atomique ont quant à elles été effectuées par la plateforme d'imagerie (PIMM) de l'UBO, et l'Analyse Torche Plasma à l'Institut Pasteur de Lille.

2.2 Synthèse des échantillons

2.2.1 Le dépôt par pulvérisation chimique de $Zn_{(1-x)}Mg_{(x)}O$

Le dépôt par pulvérisation chimique ou spray pyrolyse est un procédé par lequel un film mince est synthétisé grâce à la pulvérisation d'une solution sur une surface chaude. Les différents réactifs utilisés sont sélectionnés afin que les constituants indésirables soient volatiles à la température de déposition. Ce procédé est particulièrement adapté à la synthèse de métaux nobles, oxydes de métaux ou spinelle et des composés supraconducteurs [57]. Dans ce paragraphe, nous détaillerons le principe de cette technique, puis nous définirons les conditions d'élaboration de nos échantillons.

2.2.1.1 Le procédé de déposition

De nombreuses études ont été réalisées ces 40 dernières années sur des films minces déposés par pulvérisation chimique depuis les travaux de Chamberlin et Skarman en 1966 [58] sur le sulfure de cadmium (CdS) : Al_2O_3 [59,60], Bi_2O_3 [61,62], Co_3O_4 [63–66], CuO [67,68], Fe_2O_3 [69], In_2O_3 [70], MgO [71,72], NiO [73], SnO_2 [70,74–78], TiO_2 [79–84], WO_3 [83,85,86], ZnO [87–91], ZrO_2 [92], (...). En plus de sa simplicité et son faible coût, ce procédé possède de nombreux avantages :

(1) Le dopage est grandement facilité puisqu'il suffit d'ajouter un réactif en faible quantité à la solution mère, en y ajustant leur rapport molaire. La littérature regorge de différents types de dopage, par exemple pour le ZnO : Al : ZnO [93–96], F : SnO_2 [97–99],

In : ZnO [100–103], *Mg* : ZnO [104, 105], *Sn* : ZnO [106]; (2) Contrairement à de nombreux procédés de dépôt, il ne requiert pas de cible ou substrat de haute qualité, ni de vide durant le dépôt, ce qui lui permet des applications industrielles. Il est par exemple utilisé dans le traitement de surface de la verrerie par un dépôt d'un film mince de SnO_2 et TiO_2 pour améliorer la résistance mécanique [107]; (3) Le taux de déposition et l'épaisseur du film peuvent être facilement ajustés dans un large domaine, s'affranchissant ainsi des inconvénients majeurs des méthodes chimiques comme le "sol-gel" qui produisent des films avec une épaisseur limitée; (4) Avec une température de fonctionnement située entre 100 et 600 °C, cette technique permet la synthèse de films sur des matériaux plus fragiles; (5) Contrairement aux techniques de haute énergie, comme le dépôt chimique en phase vapeur, elle n'entraîne pas de surchauffe locale préjudiciable pour le film à déposer; (6) Enfin pour la réalisation d'oxyde, la technique étant réalisée sous atmosphère ambiante, les films présentent souvent une meilleure stoechiométrie (métal/oxygène) que leur équivalent obtenu, via des procédés sous vide, sous faible pression partielle d'oxygène.

Vigui et Spitz [108], décrivent quatre différents processus qui peuvent avoir lieu lors du dépôt en fonction de la température. A faible température, les gouttelettes atteignent le substrat, se vaporisent, et laissent derrière elles un précipité sec dans lequel la décomposition a lieu. A température plus haute, le solvant s'évapore avant que celles-ci n'atteignent la surface, le précipité se dépose, puis la décomposition s'effectue. Toujours à température croissante, le solvant s'évapore, le précipité fond puis se vaporise sur la surface, suivi de la décomposition sur la surface. Ce processus est celui recherché, puisqu'il est caractéristique du dépôt par pulvérisation chimique et permet d'obtenir de très bons films. Enfin, à très haute température, le précipité se vaporise avant d'atteindre la surface et la réaction chimique a lieu en phase vapeur, suivi de sa condensation sur la surface.

Afin d'obtenir un dépôt de bonne qualité différents paramètres doivent être ajustés :

Les différents réactifs doivent être solubles et les constituants indésirables de ceux-ci volatiles à la température de dépôt (T). Différents types de solvants sont utilisés lors du dépôt par spray Pyrolyse : Eau [88, 109–114], Méthanol [115], Ethanol [116], des combinaisons Méthanol/Eau [117, 118] ou Ethanol/Eau [103, 119]. Le tableau 2.1 présente les trois types de solvants les plus utilisés, le plus courant étant l'Eau compte tenu de la grande solubilité (S_M) des sels dans celui-ci (cf. NaCl). Cependant, les chaleurs massiques spécifiques (C_m) et températures d'ébullition (T_e) des alcools sont intéressantes puisqu'elles sont plus faibles que celles de l'eau. La solution nébulisée, s'évapore donc plus rapidement au contact de la surface chaude avec ce type de solvant. La concentration absolue des réactifs en solution (C) détermine, pour un angle, une distance et une température de pulvérisation donnée, le taux de dépôt du film.

La température du substrat doit être suffisamment élevée pour que le solvant ainsi que les composés volatiles indésirables s'évaporent. Cependant, plus la température de dépôt est élevée et plus le taux de déposition diminue.

L'angle et la distance de pulvérisation tiennent un rôle important dans la qualité du

Tableau 2.1 – Constantes physicochimiques des solvants

Solvant	T_e (C)	C_m (kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	S_M NaCl [121]
Eau	100	4.182	26.483
Méthanol	65	2.51	1.375
Ethanol	79	2.46	0.055

T_e : température d'ébullition C_m : chaleur massique spécifique

S_M : solubilité massique

dépôt pour un type de pulvérisateur donné. En effet certains types de pulvérisateurs possèdent un dispositif de filtrage de la taille des gouttelettes, afin d'en limiter la taille. On retrouve dans la littérature différentes configurations : pulvérisation verticale vers le bas [109], verticale vers le haut [88], horizontale [120], oblique [114]. Notre choix s'est porté sur une pulvérisation horizontale avec une distance de l'ordre de 50 cm afin de réduire le diamètre des gouttelettes atteignant la surface (cf. figure 2.1).

La buse de pulvérisation définit un intervalle de débit de nébulisation de la solution, ajustable grâce à la pression d'air comprimé. Elle permet également d'obtenir une taille de gouttelettes variable en fonction de ses dimensions.

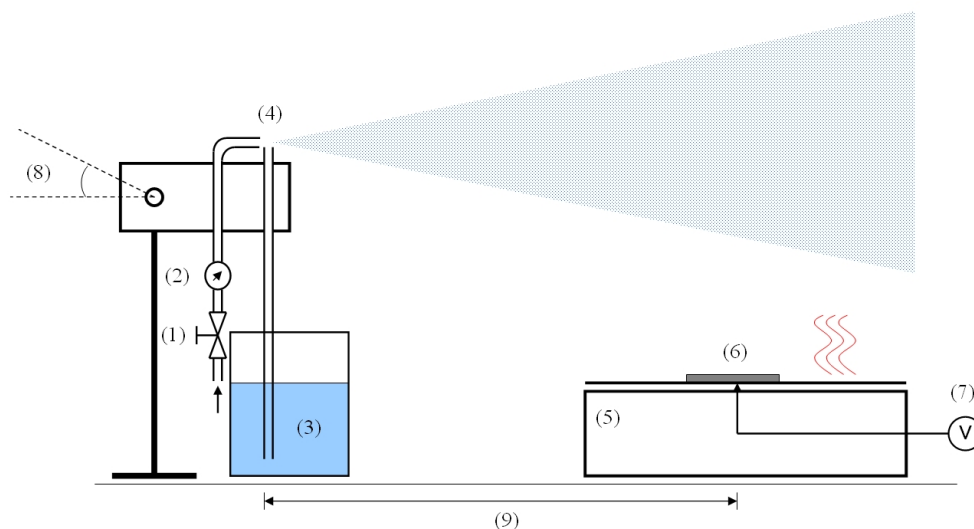
La figure 2.1 présente le dispositif de dépôt. La solution contenant les différents réactifs est nébulisée à l'aide d'une buse en verre : l'air comprimé s'échappe par le tube supérieur et aspire par effet Venturi la solution, la pulvérisant ainsi sur le substrat. Ce dernier est porté à une température donnée à l'aide d'une plaque chauffante contrôlée par un thermocouple.

2.2.1.2 Élaboration des échantillons de ZnO et ZnO dopé Mg

Des échantillons d'oxyde de zinc et d'oxyde de zinc dopé magnésium ont été réalisés à l'aide de ce procédé. Une liste non exhaustive, des différentes conditions de dépôt du ZnO et Zn_(x)Mg_(1-x)O présentes dans la littérature est détaillée en annexe dans les tableaux A.1 et A.2. Pour le ZnO, on peut noter l'utilisation de différents réactifs dans la solution, l'acétate, le chlorure et enfin le pentadionate de zinc, dans leur fréquence d'utilisation respectivement. La concentration de ces sels en solution varie d'une étude à l'autre et dépend fortement de la géométrie du pulvérisateur. On note cependant le faible ajout d'un acide, le plus souvent acide acétique afin de faire descendre le pH de la solution à 4.5 et éviter ainsi la précipitation d'hydroxyde de zinc en solution [122], mais aussi améliorer le taux de déposition [123].

Pour le Zn_(1-x)Mg_(x)O, le réactifs dopant le plus utilisé étant l'acétate de magnésium tétrahydraté à des températures de dépôt allant de 300 à 500 ° C.

Le tableau 2.2 présente les conditions de dépôt ainsi que les réactifs chimiques utilisés dans cette étude. La synthèse du ZnO a été effectuée avec une solution aqueuse de 0,5 mol.l⁻¹ d'acétate de zinc dihydrate (CH₃COO)₂Zn.2H₂O (Alpha Aesar 99.95%) à laquelle



(1) vanne de commande du circuit d'air comprimé, (2) manomètre de contrôle du circuit secondaire, (3) solution chimique à pulvériser, (4) buse de pulvérisation, (5) plaque chauffante, (6) substrat, (7) thermocouple de contrôle, (8) angle de tir, (9) distance de pulvérisation

FIGURE 2.1 – Dispositif de pulvérisation chimique

on ajoute quelques gouttes d'acide acétique pour ajuster le pH à 4.5. Le dopage en magnésium du ZnO s'effectue via l'ajout d'une concentration C_{Mg} d'acétate de magnésium tétrahydrate $(CH_3COO)_2Mg \cdot 4H_2O$ (Alpha Aesar 99.99%) dans la solution initiale. La concentration C_{Mg} est déterminée afin d'obtenir le dopage souhaité : $Zn_{(1-x)}Mg_{(x)}O$ avec $0 \leq x \leq 0,16$. Deux types de substrats ont été utilisés pour le dépôt. Le verre, qui possède un caractère isolant et une bonne tenue en température, ainsi qu'une couche conductrice de 60 nm d'oxyde d'indium dopé étain (ITO) déposée sur du verre (Sigma Aldrich).

Tableau 2.2 – Conditions de dépôt de ZnO et ZnO dopé Mg

Échantillon	Réactif	C (mol)	T (C)	t (min)	Substrat
ZnO	$(CH_3COO)_2Zn \cdot 2H_2O$	0,5	500	30	Verre/ITO
$Zn_{(1-x)}Mg_{(x)}O$	$(CH_3COO)_2Zn \cdot 2H_2O$	0,5	500	30	Verre/ITO
	$(CH_3COO)_2Mg \cdot 4H_2O$	C_{Mg}			

C : concentration molaire

T : température de dépôt

t : temps de dépôt

2.2.2 Synthèse des alliages de zinc-magnésium

Les échantillons de Mg_2Zn_{11} et $MgZn_2$ ont été préparés à l'Institut de Technologie Chimique à Prague en République Tchèque, dans le Département d'Ingénierie des Métaux et de la Corrosion, par le Dr. Jan Serak. (Institute of Chemical Technology, Prague, Department of Metals and Corrosion Engineering). Les conditions de synthèses ont été ajustées selon le diagramme de phase présenté sur la figure 2.2 [124] et le procédé utilisé par Prosek *et al.* [23]. Le zinc a été fondu et un flux de $ZnCl_2$ a été ajouté à la température de $450\text{ }^\circ\text{C}$. Le magnésium a été ajouté à une température de $50\text{ }^\circ\text{C}$ au dessus du point de fusion de l'alliage. Ce dernier, à l'état liquide, a été homogénéisé à l'aide d'un agitateur de graphite et coulé dans un moule de section quadrilobe. Les échantillons conséquemment découpés dans ces barres quadrilobes ont été polis à l'éthanol et stockés en dessiccateur avant analyse.

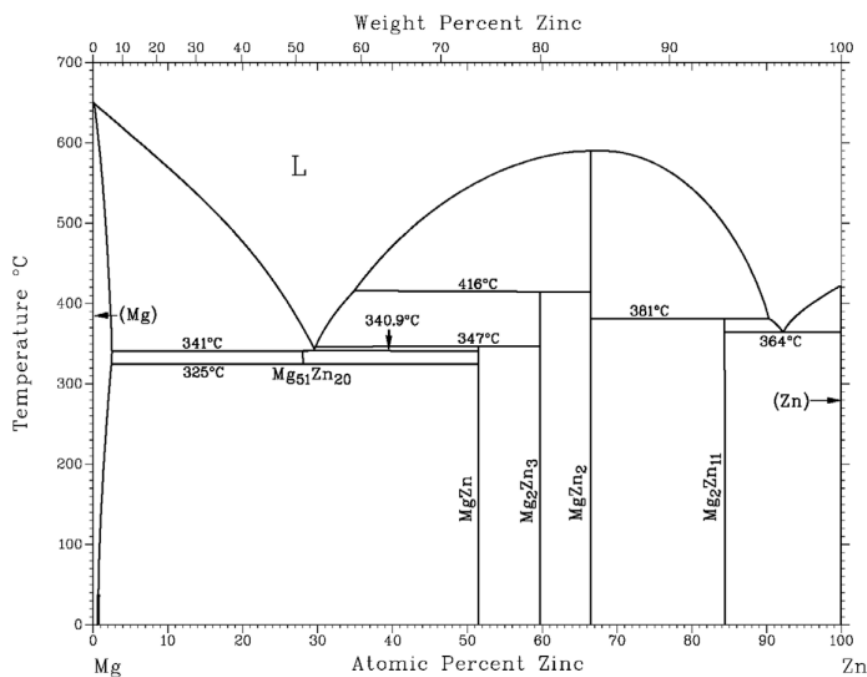


FIGURE 2.2 – Diagramme de phase zinc-magnésium [124]

La figure 2.3 présente la structure métallographique du Mg_2Zn_{11} , révélée à l'aide d'une solution de : 50 g de CrO_3 , 4 g de Na_2SO_4 et 1 l de H_2O . Celui-ci est constitué de Mg_2Zn_{11} et d'intermétalliques Mg_2Zn_{11} entouré de phase eutectique Mg_2Zn_{11} et Zn .

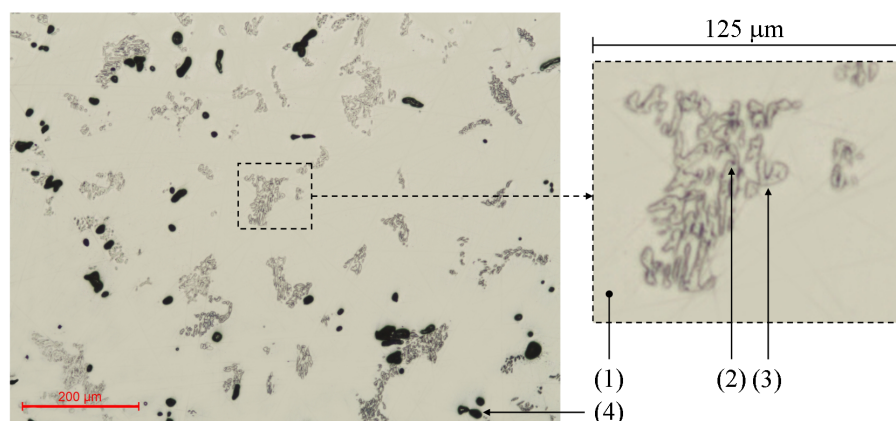


FIGURE 2.3 – Structure métallographique des échantillons de Mg_2Zn_{11} : (1) Mg_2Zn_{11} , (2) intermétalliques de Mg_2Zn_{11} , (3) eutectique $Mg_2Zn_{11} + Zn$ et (4) porosités

La structure du $MgZn_2$ est composée de $MgZn_2$ uniquement, comme l'illustre la figure 2.4. Les deux échantillons font apparaître une certaine rugosité, induite par le procédé de fabrication et caractérisée par des taches noires sur les clichés.

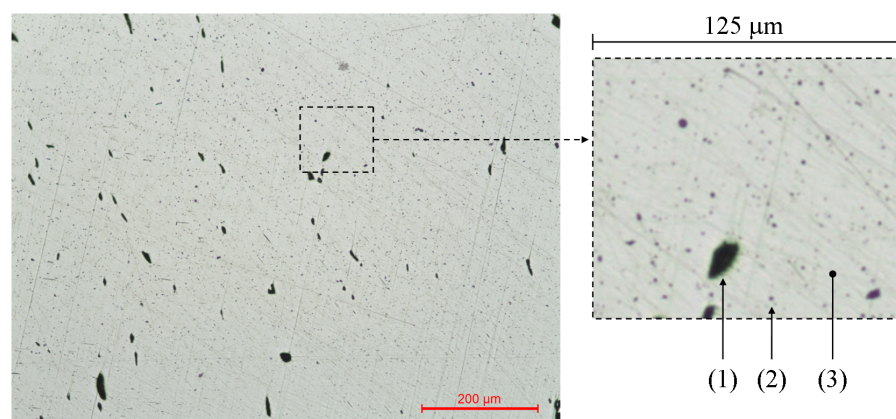


FIGURE 2.4 – Structure métallographique des échantillons de $MgZn_2$: (1) et (2) porosités, (3) $MgZn_2$

2.3 Exposition des échantillons

2.3.1 Enceinte climatique

L'utilisation d'enceintes climatiques dans le domaine de la corrosion est très courant car elles permettent de contrôler les conditions d'exposition : humidité relative, température, UV, brouillard salin, (...) en fonction du temps et de réaliser des cycles plus ou moins com-

plexes et adaptés aux investigations. Dans ce paragraphe nous présenterons succinctement les caractéristiques de celle utilisée lors de cette étude. La figure 2.5 illustre le dispositif utilisé ainsi que le schéma détaillé de celui-ci. Il s'agit d'une enceinte WEISS WK3 340-40 dont les caractéristiques techniques et domaine d'exploitation sont décrit dans le tableau 2.3. La chambre climatique est constituée d'une enceinte fermée, isolée thermiquement, incluant un système de chauffage/refroidissement de l'air, ainsi qu'un système d'humidification/déshumidification. L'air est constamment brassé à l'intérieur de celle-ci afin de minimiser les différences de température dans l'espace et atteindre rapidement les consignes de température et d'humidité requises. De plus les systèmes de régulation de température et d'hygrométrie sont dimensionnés de façon à assurer des vitesses d'adaptation des consignes les plus élevés possibles.

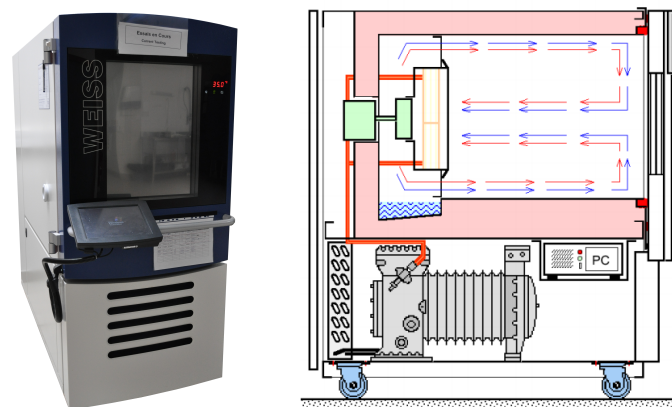


FIGURE 2.5 – Photographie et descriptif de l'enceinte climatique, Institut de la Corrosion, Brest

Tableau 2.3 – Caractéristiques techniques et domaine d'exploitation de l'enceinte climatique WEISS WK3 340-40

Caractéristiques des essais climatiques	Données
Qualité de l'eau	déminéralisée
pH	6 à 7
Plage de température	10 à 95 ° C
Écart de température dans le temps au centre de la zone	$\pm 0,1$ à $\pm 0,3$ ° C
Homogénéité de la température dans l'espace	$\pm 0,5$ à ± 1 ° C
Plage d'hygrométrie	10 à 98% HR
Plage du point de rosé	-3 à 94 ° C
Écart d'humidité dans le temps au centre de la zone	± 1 à ± 3 % HR

HR : humidité relative

2.3.2 Exposition naturelle

Le site d'exposition en atmosphère marine "Brest Base Navale" de l'Institut de la Corrosion est situé sur la jetée Sud de la Base Navale à Brest (France). Les échantillons présentés dans cette étude dans le chapitre 5 ont été exposés entre le 28 Novembre 2010 et le 28 mai 2011. Les caractéristiques physiques du site sont présentées dans le tableau 2.4 et une illustration est présentée sur la figure 2.6. Les paramètres environnementaux et les mesures de corrosivité du site sont présentés en Annexe (A.1.2).



FIGURE 2.6 – Site d'exposition en atmosphère marine de l'Institut de la Corrosion, base navale, Brest

Tableau 2.4 – Caractéristiques physiques du site d'exposition en atmosphère marine "Brest Base Navale", Institut de la Corrosion

Latitude	48 ° 36' Nord
Longitude	04 ° 52' Ouest
Distance à la mer	2 m
Altitude	2 à 3 m selon les marées
Vents dominants	Sud Ouest
Position des pupitres d'exposition	45 ° Sud

2.4 Techniques de caractérisation physico-chimique

2.4.1 Diffraction de rayon X

La diffractométrie de rayons X (DRX) est une technique d'analyse fondée sur la diffraction de ceux-ci sur la matière. Lorsqu'un faisceau de rayon X est diffracté par une famille de plans cristallographiques, il s'en suit un phénomène d'interférences constructives et destructives en fonction de la structure cristallographique considérée, de la longueur d'onde et

de l'angle du faisceau incident. Dans ce paragraphe nous détaillerons le principe sur lequel cette technique repose, les dispositifs expérimentaux utilisés et enfin les notions nécessaires à une analyse qualitative des diffractogrammes mesurés.

2.4.1.1 Principe de la mesure

Le réseau cristallin est constitué de plans parallèles et équidistants appelés plans réticulaires. Les distances interréticulaires, d_{hkl} , *i.e.* les distances entre les plans d'une même famille (hkl) où h,k et l sont les indices de Miller, sont caractéristiques du cristal considéré. Le principe de la mesure est illustré sur la figure 2.7.

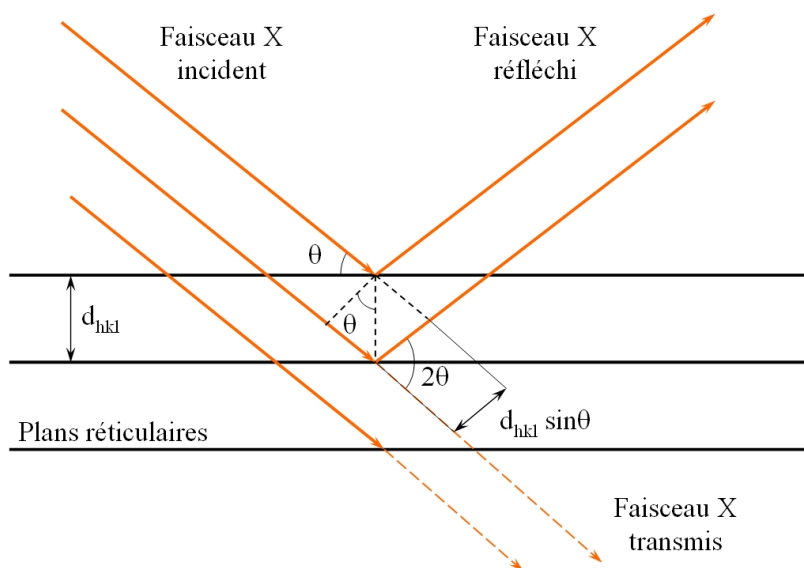


FIGURE 2.7 – Condition de Bragg

Un faisceau monochromatique de longueur d'onde λ est envoyé sur le système cristallin selon un angle incident θ par rapport à la surface de l'échantillon et l'intensité réfléchie (2θ) spéculairement est mesurée. Les interférences sont constructives si elles répondent à la condition de Bragg présente dans l'équation 2.1. Le faisceau incident n'est diffracté que dans certaines directions données par les différentes familles de plans réticulaires (h,k,l).

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

2.4.1.2 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé est représenté sur la figure 2.8.

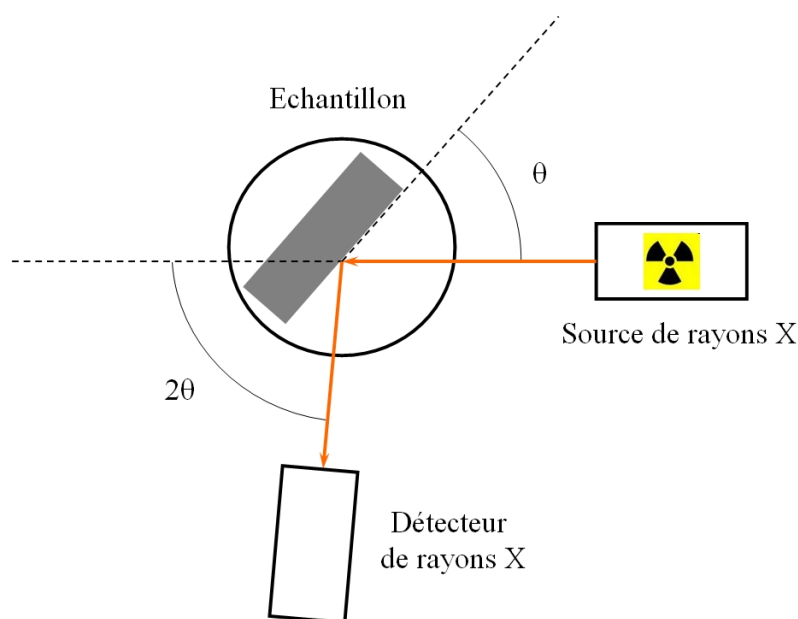


FIGURE 2.8 – Dispositif expérimental de la diffraction X

Il est constitué d'une source X, d'un porte échantillon, d'un détecteur de rayon X et d'un système d'acquisition. La source est fixe tandis que le détecteur et le porte échantillon sont mobiles. Dans cette géométrie dite à balayage $\theta - 2\theta$, quand l'échantillon tourne de θ , le détecteur tourne d'un angle 2θ par rapport au faisceau incident. Cette géométrie permet de sonder uniquement les familles de plans réticulaires parallèles à la surface de l'échantillon et ainsi de mettre en évidence sur des échantillons polycristallins une éventuelle texture, *i.e.* une orientation préférentielle des cristallites suivant la normale la surface de l'échantillon.

La source X est constituée d'une anode en cuivre et d'une cathode en tungstène sous forme de filament. Ce dernier, alimenté en basse tension, émet des électrons qui sont ensuite accélérés en direction de l'anode en cuivre grâce à une tension de quelques kV. Les électrons de hautes énergie arrachent alors des électrons aux atomes de cuivre, entraînant une émission des raies Cu $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ et $K\beta$, de longueur d'onde respectives 1,54060 Å, 1,54439 Å, 1,39222 Å, et intensité relative 100 %, 50 % et 10 % respectivement.

Le détecteur est un scintillateur à gaz, son principe repose sur l'ionisation d'un gaz par les photons. Cette ionisation induit un courant d'électrons directement lié au flux de photons entrant. Une fois l'analyse effectuée, on obtient un diffractogramme représentant l'intensité détectée en fonction de l'angle de détection 2θ .

2.4.1.3 Analyse des diffractogrammes

Plusieurs informations peuvent être obtenues sur le diffractogramme mesuré. A partir de la position des pics de diffraction, il est possible de déterminer les différentes phases cristallines ainsi que la texture de nos échantillons. Les paramètres de maille peuvent être déduits des distances interréticulaires, en fonction du type du réseau de Bravais (cf. figure A.1.3.1 en annexe). Pour un réseau hexagonal (cf. équations A.1 et A.2 en annexe), en considérant le pic de diffraction associé aux plans (002), on obtient la distance interréticulaire d_{hkl} en fonction du paramètre de maille (c) :

$$d_{002} = \frac{c}{2} \quad (2.2)$$

Connaissant la position du pic de diffraction sur le diffractogramme, ainsi que la longueur d'onde de la raie X utilisée, on en déduit le paramètre de maille (c). Une fois celui-ci déterminé on l'injecte dans la formule correspondant à un autre pic de diffraction (ex : (101)), puis on détermine le paramètre (a).

D'autre part, la taille t des cristallites peut être estimée partir de la largeur mi-hauteur des pics de diffraction, $\Delta(2\theta)$, en utilisant la formule de Scherrer [125]

2.4.2 Spectroscopie des photoélectrons X - XPS

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayon X (XPS) est une méthode physique d'analyse chimique. Elle repose sur l'effet photoélectrique découvert par Hertz en 1887 et expliqué par Einstein en 1905 : l'excitation d'un atome par un rayon X peut provoquer l'émission d'un électron. L'échantillon est irradié par des rayons X monochromatiques, ce qui provoque l'ionisation de ses atomes par effet photoélectrique. L'énergie cinétique de ces photoélectrons est mesurée, on obtient le spectre de l'intensité de ceux-ci en fonction de l'énergie. En considérant la conservation d'énergie, on peut alors déterminer l'énergie de liaison de chaque électron émis. La spectroscopie X est une méthode non destructive d'analyse de surface. Sa très grande sensibilité à la surface résulte des faibles valeurs du libre parcours moyen inélastique λ_e des électrons dans la matière. Typiquement, dans la gamme d'énergies électroniques considérées en XPS, ces valeurs sont nanométriques. De ce fait, la technique XPS permet de sonder les premières couches atomiques du matériau étudié. De plus, la valeur des énergies de liaisons associées à chaque électron dépend de l'environnement chimique des éléments photoionisés ainsi que de leur degré d'ionisation. Dans ce paragraphe nous détaillons dans une première partie les processus mis en jeu en XPS, puis dans une seconde partie, le dispositif expérimental développé au laboratoire [126]. Enfin, une troisième partie est consacrée à l'analyse quantitative des spectres mesurés en XPS.

2.4.2.1 Les processus mise en jeu en XPS

D'un point de vue phénoménologique, le processus de photoémission dans un solide peut être décrit par un modèle simple composé de trois étapes distinctes [127], décrites ci-dessous. Bien que ce modèle à trois étapes ne constitue qu'une approximation du processus de photoémission et que d'autres modèles tentent de traiter la photoémission en tant que processus unique, sa validité est bien établie en spectroscopie XPS.

1^{er} étape : *La photoionisation d'un atome* est caractérisée par l'excitation d'un électron, appelé photoélectron, d'un état lié vers un état libre. Pour ce faire, un photon doit être absorbé par le système multiélectronique considéré. Ce processus est essentiellement gouverné par la section efficace de photoionisation σ . Celle-ci dépend de l'élément considéré, de la sous-couche électronique dont est éjecté l'électron, de l'énergie du photon incident ($h\nu$), ainsi que de l'environnement chimique et du degré d'ionisation. Cependant, les orbitales de coeurs initiales et finales sont faiblement affectées par les liaisons chimiques entre l'atome et son environnement chimique, les sections efficaces purement atomiques (degré d'oxydation nul) peuvent être utilisées lors de l'analyse quantitative.

2^{me} étape : *Le transport de l'électron vers la surface* : au cours de cette étape, l'électron peut subir des interactions inélastiques traduites par le libre parcours moyen (lpm) λ_e . Celui-ci se définit par la distance moyenne parcourue par un photoélectron entre deux chocs inélastiques. Il joue un rôle primordial en limitant l'épaisseur d'analyse. D'après la loi d'absorption exponentielle des électrons monocinétiques dans la matière, la profondeur d'analyse est de l'ordre de 3 λ_e . Le lpm dépend de l'énergie cinétique de l'électron et de la nature structurale du matériau étudié [128, 129]. Les valeurs du lpm varient de quelques angströms quelques dizaines d'angströms sur la gamme d'énergie cinétique considérée en XPS (quelques eV quelques milliers d'eV). Ce qui se traduit par une profondeur d'analyse située entre 0.5 et 5 nm.

3^{me} étape : *Transmission travers la surface*. Pour traverser la surface, le photoélectron doit franchir une barrière de potentiel de surface V_0 . Son énergie cinétique est donc réduite de V_0 . Cette étape peut être souvent négligée dans le domaine d'énergie cinétique des électrons mise en jeu en XPS. Cependant, l'énergie de liaison E_l étant référencée au niveau de Fermi E_F , il faut également tenir compte du travail de sortie ou fonction de travail de l'échantillon Φ_e illustré sur la figure 2.9.

En considérant l'énergie cinétique du photoélectron E_0 , le bilan énergétique du processus de photoémission s'écrit alors :

$$h\nu = E_l + \Phi_e + E_0 \quad (2.3)$$

Par ailleurs, dans les conditions expérimentales, l'énergie cinétique du photoélectron mesurée E_c est définie par rapport au niveau du vide du spectromètre. Cependant, le spec-

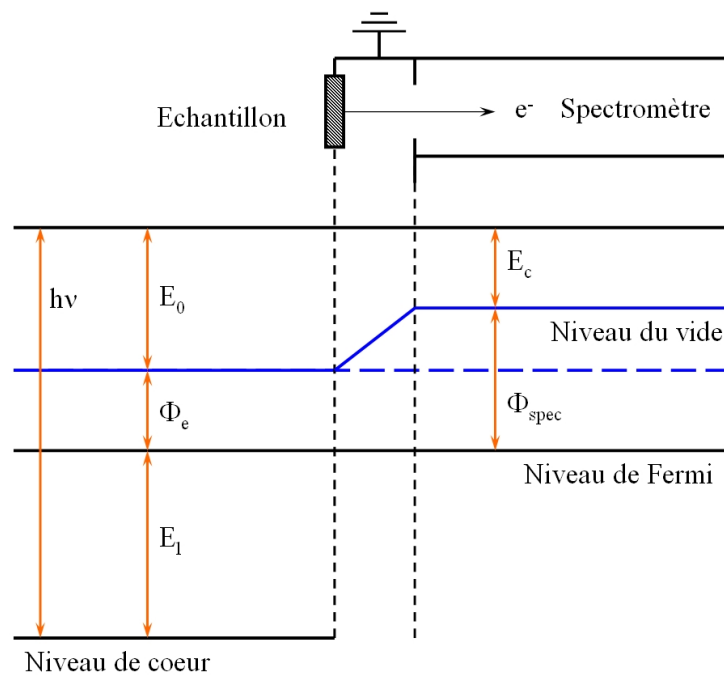


FIGURE 2.9 – Diagramme d'énergie en XPS, cas d'un échantillon métallique en équilibre thermodynamique avec le spectromètre

tromètre et l'échantillon étant en contact électrique, leurs niveaux de Fermi s'égalisent et le bilan énergétique s'écrit finalement :

$$h\nu = E_l + \Phi_{spec} + E_c \quad (2.4)$$

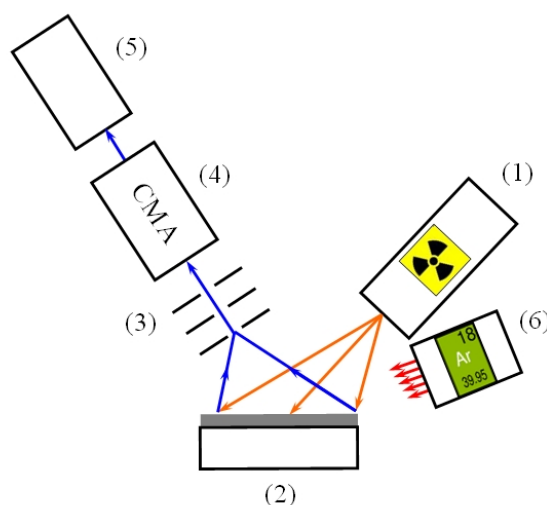
où Φ_{spec} désigne le travail de sortie du spectromètre. Pour déterminer l'énergie de liaison, il suffit ainsi de procéder à une calibration des énergies de liaison en utilisant par exemple la raie du carbone $C(1s)$ à 284.6 eV [130].

2.4.2.2 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental de la chambre d'analyse est représenté sur la figure 2.10. Il est constitué d'une source X, d'un porte échantillon, d'un système de focalisation électronique, un spectromètre, un détecteur d'électrons et un dispositif d'abrasion ionique.

La source X utilisée est, non monochromatique, à deux anodes : aluminium et magnésium.

Elle permet de travailler avec l'une ou l'autre source de rayon X : Al $K\alpha$ 1486,6 eV et Mg $K\alpha$ 1253,6 eV. L'émission de photons X, est obtenue par le bombardement d'une des deux anodes par des électrons énergétiques. Le spectre d'émission de celle ci



(1) source X, (2) porte échantillon, (3) système de focalisation électronique,
(4) spectromètre CMA, (5) détecteur à électrons, (6) dispositif d'abrasion ionique

FIGURE 2.10 – Dispositif expérimental de la spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

Tableau 2.5 – Caractéristiques de la source X

Elément	Raie d'excitation	$\alpha_{1,2}$	α_3	α_4	α_5	α_5
	Energie (eV)	1486.6	1495.3	1496.9	1503.9	1506.9
<i>Al</i>	Intensité relative	100	8	4	0.5	0.5
	Largeur mi-hauteur (eV)	0.85				
	Energie (eV)	1253.6	1263.1	1265.1	1273.1	1275.1
<i>Mg</i>	Intensité relative	100	6	3	0.4	0.3
	Largeur mi-hauteur (eV)	0.70				

est constitué d'un fond continu en énergie constituant le rayonnement de freinage de Bremsstrahlung, ainsi que de raies d'émissions caractéristiques des anodes utilisées. La source n'étant pas complètement monochromatique, elle émet une raie principale $K\alpha$, ainsi que des raies moins intenses. Ceci a pour effet l'apparition de pics satellites qui interfèrent avec le pic principal sur le spectre XPS. Le tableau 2.5 présente les caractéristiques des différentes raie d'émission pour les sources aluminium et magnésium : énergie des raies en (eV), intensité relative et largeur mi-hauteur (eV). L'axe central de la source de rayon X est fixé à 5° par rapport à la normale à l'échantillon étudié. Le faisceau X irradie environ 1 cm^2 de surface.

Le système de focalisation électronique est constitué d'un assemblage de lentilles électrostatiques qui focalisent les électrons émergents de l'échantillon sur l'entrée du spectromètre.

Le **spectromètre** utilisé est un analyseur dispersif de type cylindrique miroir (CMA pour Cylindrical Mirror Analyzer). Il est constitué de deux cylindres coaxiaux de rayon R_1 et R_2 . Par établissement d'une différence de potentiel ΔV entre les deux secteurs cylindriques, il se forme un champ électrique qui disperse la trajectoire des électrons incidents en fonction de leur énergie cinétique par rapport une énergie caractéristique de l'analyseur : l'énergie d'analyse E_a , où énergie de passage. Cette énergie peut s'exprimer de la façon suivante en fonction de K la constante de l'analyseur.

$$\frac{E_a}{\Delta V} = \frac{K}{\ln \frac{R_1}{R_2}} \quad (2.5)$$

Ainsi, seuls les électrons ayant une énergie donnée E_a traversent l'analyseur et atteignent la fente de sortie où ils sont détectés.

Le **détecteur d'électron** placé après la fente de sortie est un channeltron. Il joue le rôle de multiplicateur d'électrons en créant des électrons secondaires. Le dispositif est ensuite relié à un dispositif d'acquisition piloté par Labiew[©].

Le **dispositif d'abrasion ionique** permet de nettoyer la surface d'un échantillon mais surtout d'effectuer des décapages progressifs et contrôlés de la surface, offrant ainsi une possibilité d'analyse physico-chimique en profondeur. Le gaz utilisé est de l'argon. Les conditions d'utilisation du canon à ions ont été optimisées lors de la thèse de M. Salou [131] afin d'obtenir un décapage homogène de la surface. Les taux de décapages dépendent des éléments considérés et doivent être pris en compte lors d'une analyse quantitative. Au cours de cette étude les conditions d'abrasion resteront fixes : énergie des ions argon incidents 1.5 KeV, flux $20 \mu A.cm^{-2}$, incidence 80° par rapport à la normale à l'échantillon.

La figure 2.11 présente le dispositif utilisé au laboratoire. La technique XPS requiert un dispositif sous ultravide, correspondant à une pression résiduelle de 10^{-9} - 10^{-10} mbar. Pour atteindre ces conditions, deux étapes de pompages sont nécessaires. Un pompage primaire, assuré par des pompes mécaniques, qui garanti un vide de l'ordre de 10^{-2} mbar, couplé à un pompage secondaire, le tout permettant d'obtenir les conditions d'ultravides souhaitées. Trois types de pompes sont alors utilisées : une pompe turbomoléculaire, une pompe ionique ainsi qu'une pompe sublimation de titane. Parallèlement, un étuvage de l'enceinte va limiter le taux de pollution puisqu'il permet de dégazer les parois de la chambre d'analyse et d'en extraire l'eau résiduelle. Par ailleurs, un système de vannes et le sas d'introduction garantissent une mise en place de l'échantillon sans remise à l'air de la chambre d'analyse.

2.4.2.3 Spectres XPS et analyse quantitative

Un spectre obtenu en spectroscopie de photoélectrons X est caractérisé par un ensemble de raies. Dans cette section, nous allons exposer ces différentes origines de celles-ci. A titre d'illustration, nous présentons sur la figure 2.12 un spectre mesuré sur un échantillon de ZnO .

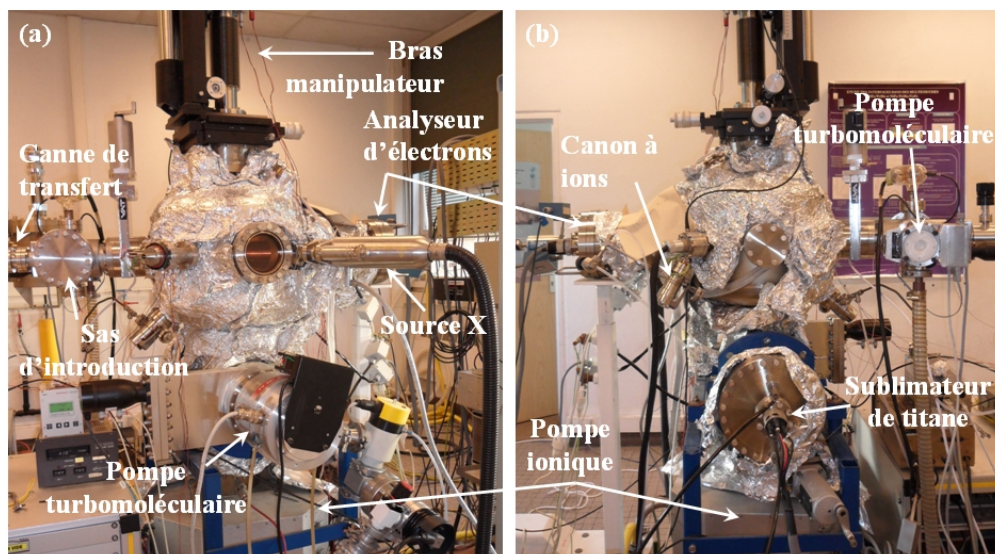


FIGURE 2.11 – Photographie du dispositif expérimental XPS : (a) vue de face, (b) vue arrière

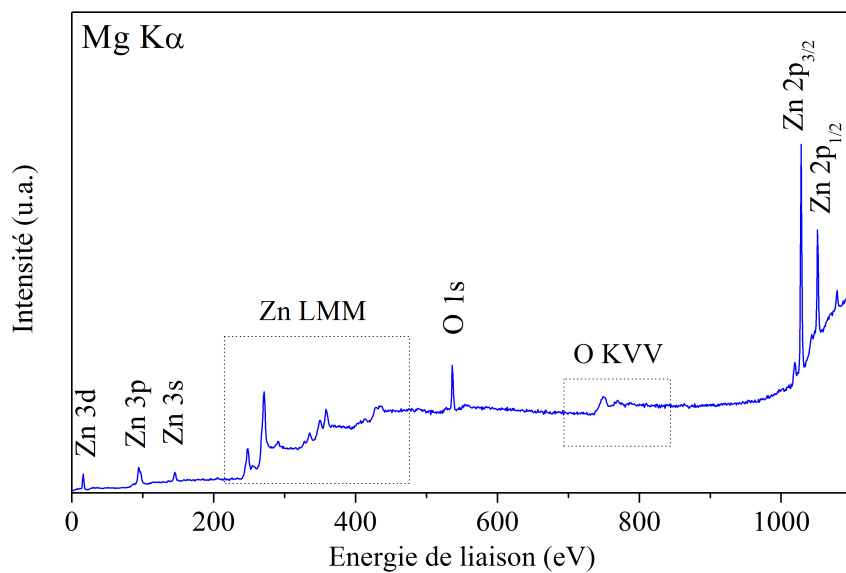


FIGURE 2.12 – Spectre large du ZnO

Parmi l'ensemble des raies d'un spectre XPS on distingue :

Les pics principaux associés aux photoélectrons primaires. Ces électrons n'ayant pas subi de collision inélastique, la seule connaissance de la position des pics principaux sur le spectre en énergie de liaison permet d'identifier les éléments constituant l'échantillon. Leur largeur résulte de la convolution de la largeur naturelle du niveau de coeur considéré, de la largeur de la raie X et de la résolution en énergie du spectromètre. Notons que les photoélectrons ayant subi quelques collisions viennent également contribuer à cet élargissement. Les pics principaux sont généralement symétriques sauf dans le cas des métaux de transition du fait de la présence d'électrons de conduction.

Les raies dues à la désexcitation par transition Auger . Immédiatement après l'éjection d'un photoélectron, l'atome émetteur se trouve dans un état excité de durée de vie limitée et doit relaxer. Un électron d'une couche externe vient alors combler le trou. L'énergie en excès est alors dissipée soit par l'émission radiative d'un photon X, soit par l'émission non radiative d'un électron d'une couche supérieure, l'électron Auger. Ce type de transition met en jeu trois niveaux d'énergie et ne dépend pas de la valeur de l'énergie du photon incident $h\nu$. Cette propriété implique qu'en changeant de source X, les raies issues des désexcitations Auger sur un spectre en énergie de liaison vont changer de position contrairement celles des photoélectrons, rendant ainsi leur identification aisée sur le spectre.

Les raies satellites ont diverses origines. La non monochromaticité de la source peut conduire à une réplique, de très faible intensité, des pics principaux du côté des faibles énergies de liaisons. Parmi ces raies satellites, un atome peut subir une ionisation accompagnée d'une excitation électronique. Les électrons de valence de l'atome émetteur peuvent alors réaliser des transition vers un état inoccupé lié (transitions dites "shake-up") ou appartenant au continuum d'états libres (transitions dites "shake-off"). Ces transitions conduisent respectivement des pics secondaires et une bande continue du côté des hautes énergies de liaisons du pic principal. Puisqu'elles impliquent un processus moins probable, les raies satellites sont d'intensité plus faible que celles des pics principaux.

Un fond continu dû principalement à l'émission d'électrons secondaires, *i.e.* des électrons ayant subis un grand nombre de collisions inélastiques mais qui possèdent néanmoins une énergie cinétique suffisante pour être éjectés de la surface. La distribution en énergie de ces photoélectrons se concentre du côté des hautes énergies de liaisons (basses énergies cinétiques).

Une fois les différents pics identifiés, la seconde étape consiste en la détermination des concentrations atomiques relatives. En effet, l'aire contenue sous chaque pic est proportionnelle au nombre de photoélectrons détectés. Il est ainsi possible de remonter aux concentrations des différents éléments chimiques présents la surface de l'échantillon. L'intensité I_N des photoélectrons mis par un élément N dans une matrice peut s'écrire [131] :

$$I_N = kAFT_N\sigma_N D_N \lambda_N \quad (2.6)$$

où k est une constante caractéristique du spectromètre utilisé, F , le flux de photons incidents, A , l'aire de l'échantillon analysé. Ces trois facteurs sont indépendants de l'élément N considéré. Tandis que les paramètres T_N et λ_N qui représentent respectivement, le facteur de transmission de l'analyseur et le libre parcours moyen de l'élément N , sont dépendant de l'énergie cinétiques des photoélectrons. Enfin, σ_N caractérise la section efficace de photoionisation pour un niveau de coeur et D_N , la densité de l'élément N dans la matrice.

Un profil de concentration en profondeur peut être obtenu en alternant les phases d'analyse et d'abrasion. Rappelons que la technique d'abrasion peut entraîner des décapages préférentiels d'un élément par rapport un autre, le rendement de pulvérisation peut ainsi être pris en compte dans le calcul des concentrations relatives.

Dans cette thèse, la détermination de l'intensité des pics à été effectuée partir du logiciel de simulation de spectre CasaXPS[®]. Il permet, une fois la ligne de base définie, de décomposer un spectre XPS en une série de spectres élémentaires, de telles sortes que la contribution totale reproduise le spectre expérimental. L'énergie de liaison, la largeur mi-hauteur, l'intensité et le profil de la raie sont ajustables grâce au logiciel afin d'obtenir une bonne reproduction du spectre expérimental en fonction de ses différents pics élémentaires le constituant.

Pour certains éléments, comme le zinc et le magnésium, il est possible de mesurer conjointement les transitions principales et Auger. Cela permet ainsi de tracer des diagrammes bidimensionnel en fonction des énergies de liaisons et cinétiques de chaque élément. En effet, selon Wagner *et al.* [132], un tel diagramme permet de caractériser la structure électronique, car pour un élément donné la distance énergétique entre le pic principal et Auger reste constante et est caractéristique de l'espèce présente. Cette information, indépendante des positions absolues des énergie, permet de discriminer aisement la présence de certains oxy/hydroxyde bien connus dans la littérature.

2.4.3 Détermination du band gap optique

La structure de bande d'un semi-conducteur, caractérisée principalement par son band gap, est un paramètre déterminant du potentiel d'application du matériau, une connaissance précise de celle-ci est donc nécessaire. Dans ce paragraphe nous détaillerons les processus mis en jeu lors de la mesure du band gap optique, ainsi que le dispositif expérimental utilisé.

2.4.3.1 Principe de la mesure

Pour les métaux, les ondes faiblement énergétiques, peuvent exciter les charges libres du matériau et engendrer ainsi une réflexion et/ou absorption de l'onde incidente par effet

photoélectrique. Cependant, pour les semi-conducteurs, qui ne possèdent pas ou très peu de charges libres (électrons/trous) à température ambiante, celles-ci n'engendrent pas nécessairement ce phénomène. En revanche, les ondes suffisamment énergétiques peuvent libérer les électrons périphériques, les exciter et ainsi engendrer une réflexion et/ou adsorption de l'onde incidente. Ainsi, une fois l'énergie des photons incidents supérieure ou égale au band gap, il s'en suit d'une variation d'intensité de la réflexion et/ou de l'absorption, traduisant la valeur de ce dernier. Ce phénomène se traduira également, pour des échantillons transparents comme le ZnO , par une baisse de l'intensité transmise, une fois l'énergie des photons incidents ($h\nu$) suffisante.

La mesure de la transmittance T , *i.e.* la fraction de l'intensité lumineuse traversant l'échantillon, est définie par l'équation 2.7.

$$T = \frac{I_{transmise}}{I_{incidente}} \quad (2.7)$$

L'intensité transmise dépend de l'épaisseur du film mince d , de son coefficient d'absorption α , ainsi que de l'intensité incidente. Elle est définie par la loi dite de Beer-Lambert :

$$I_{transmise} = I_{incidente} \times e^{-\alpha d} \quad (2.8)$$

On peut ainsi écrire que :

$$T = e^{-\alpha d} \quad (2.9)$$

L'absorbance A est définie comme :

$$A = -\ln(T) = -\ln\left(\frac{I_{transmise}}{I_{incidente}}\right) = \alpha d \quad (2.10)$$

Pour les semi-conducteurs à gap direct, *i.e.* l'énergie la plus haute de la bande de valence et la plus basse de la bande de conduction se trouvent dans la même direction cristallographique, la relation entre le coefficient d'absorption α et l'énergie des photons incident peut s'écrire [133] :

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_G)^{1/2} \quad (2.11)$$

Lorsque $E_G = h\nu$, on obtient $(\alpha h\nu)^2 = 0$, une extrapolation linéaire de la courbe mesurée $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$, ainsi que son intersection avec l'axe des abscisses, nous indique la valeur du band gap E_G . La mesure de la transmittance T d'un film mince semi-conducteur, en fonction de la longueur d'onde, permet donc de déterminer le band gap de celui-ci.

A titre d'illustration la transmittance du substrat en verre est présentée sur la figure 2.13, tandis que le graphique en incrustation présente la détermination graphique du band

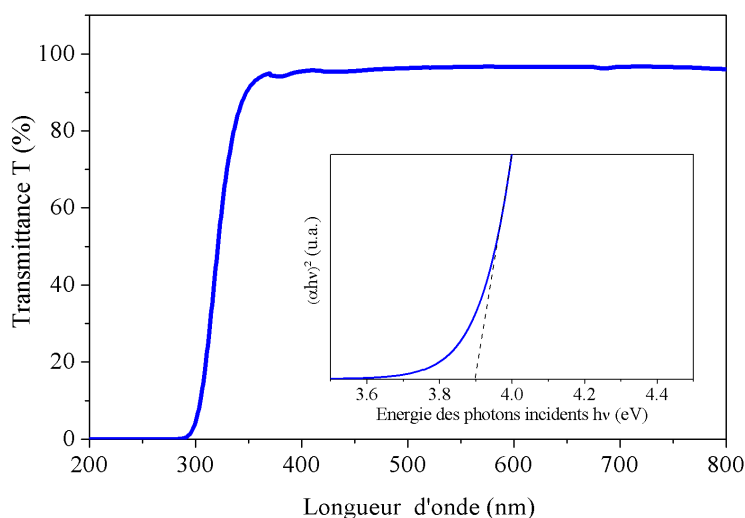


FIGURE 2.13 – Illustration de la transmittance du substrat (verre) et détermination du band gap

gap à 3,89 eV. On peut noter que la valeur de celui-ci est supérieure à celle du ZnO , de l'ordre de 3,3 eV.

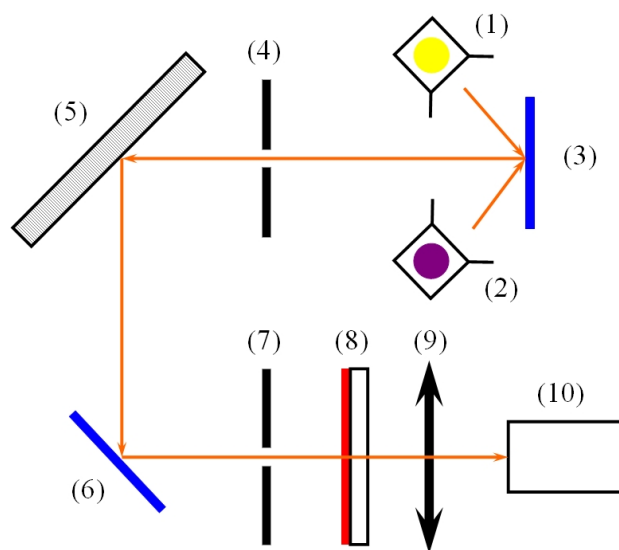
2.4.3.2 Dispositif expérimental

La figure 2.14 présente le dispositif expérimental utilisé, un spectromètre UV/visible Jasco apparatus. Celui-ci est composé d'une double source UV/visible, un dispositif optique de fentes, miroirs et de lentilles, un réseau de diffraction ainsi qu'un photodétecteur.

Les deux faisceaux provenant des sources UV et visible convergent sur un réseau de diffraction au travers d'une fente. Celui-ci permet de sélectionner la longueur d'onde des photons incidents. L'intensité transmise est mesurée à l'aide d'un photodétecteur situé derrière l'échantillon. Au préalable deux mesures de calibration sont réalisées, la première afin d'obtenir l'intensité transmise au travers du substrat (verre) en fonction de la longueur d'onde, la seconde pour la mesure du noir ($T=0$), avec le faisceau coupé. Ces deux lignes de bases permettent de réaliser les corrections numériques nécessaires pour obtenir un spectre représentatif du film mince analysé.

2.4.4 Spectroscopie Infra-rouge à Transformée de Fourier

La Spectroscopie Infra-rouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra Red spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infra-rouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des groupes chimiques présentes dans le matériau. Dans ce



(1) source visible, (2) source UV, (3) et (6) miroirs, (4) et (7) fentes, (5) réseau de diffraction, (8) échantillon, (9) lentille, (10) détecteur

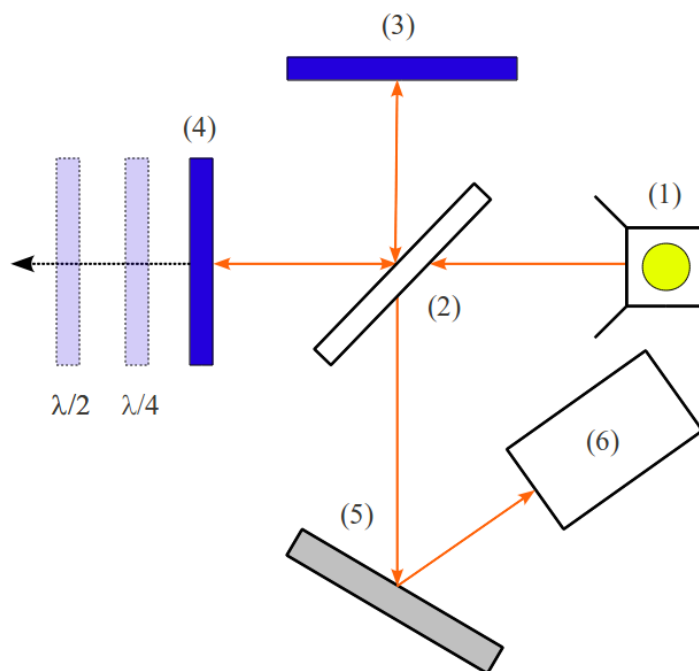
FIGURE 2.14 – Dispositif expérimental de mesure du band gap

paragraphe nous détaillerons le principe sur lequel repose cette technique, puis le dispositif expérimental utilisé pour la mesure et enfin les considérations faites au cours de cette étude pour l'analyse qualitative des spectres.

2.4.4.1 Principe de la mesure

Lorsque la longueur d'onde du faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchi ou transmise. Le domaine infra-rouge entre 4000 cm^{-1} et 250 cm^{-1} ($2,5$ à $40\text{ }\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée, on peut déterminer les modes de vibration actifs en infra-rouge grâce à la Théorie des Groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes ainsi que de leur masse. Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure données va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristique permettant d'identifier le matériau. L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infra-rouge et mesure les longueurs absorbées par le matériau.

La figure 2.15 décrit le schéma du spectromètre. Celui ci est composé d'une source



(1) Source Infrarouge, (2) lame séparatrice, (3) et (4) miroirs,
(5) échantillon, (6) photo-détecteur

FIGURE 2.15 – Spectroscopie à Transformée de Fourier

infra-rouge, de deux miroirs, d'une lame séparatrice semi-transparente, d'un échantillon à analyser et enfin d'un détecteur. Le faisceau infra-rouge provenant de la source IR est dirigé vers l'interféromètre de Michelson. Le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi par deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme, c'est à dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les longueurs d'ondes du faisceau. Celui ci est ensuite converti en un spectre infra-rouge par une transformée de Fourier. On obtient donc un spectre d'absorbance en fonction de la longueur d'onde, ou du nombre d'onde ($1/\lambda$ en cm^{-1}). Les longueurs d'onde absorbées par l'échantillon sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents types de liaisons. La figure 2.16 présente à titre d'illustration des spectres issus de produits de corrosion du zinc, de haut en bas : zincite - ZnO , simonkolleite - $Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$ et hydrozincite $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$

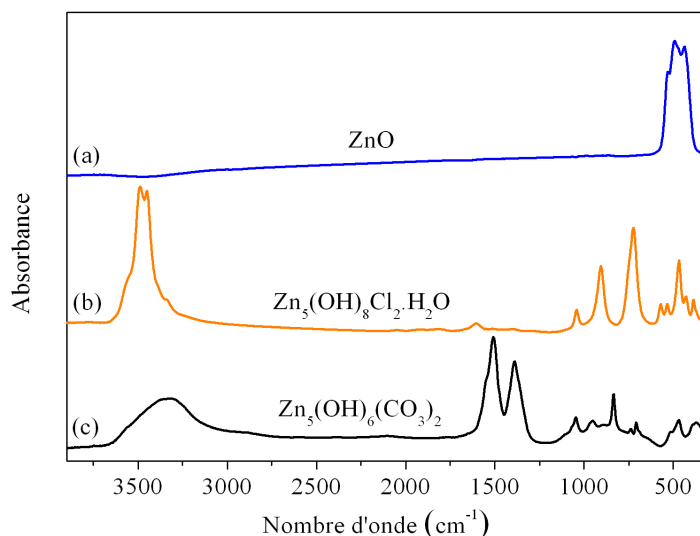


FIGURE 2.16 – Illustration de spectres infra-rouges de produits de corrosion du zinc : (a) zincite - ZnO , (b) simonkolleite - $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ et (c) hydrozincite - $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$

L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption. En mesurant l'aire du signal caractéristique on peut, si on connaît l'épaisseur de la couche, comparer la proportion d'un groupement chimique donné dans plusieurs échantillons ou si on a une composition constante estimer de l'épaisseur des films les uns par rapport aux autres. Pour avoir une mesure absolue, il conviendrait d'étalonner auparavant les couches par une autre technique pour pouvoir établir une relation expérimentale entre intensité du signal et proportion (ou épaisseur). Dans cette étude, les analyses se limiteront à une appréciation qualitative des spectres mesurés, afin de déterminer leur composition, en comparaison avec la littérature ou des spectres de référence réalisés lors de précédents projets à l'Institut de la Corrosion [23, 50].

2.4.4.2 Dispositif expérimental

Les spectres ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre VARIAN Excalibur HE Series, en réflexion, sur un domaine de 4000 à 500 cm^{-1} avec une résolution de 8 cm^{-1} et sont le résultats d'une moyenne de 512 acquisitions consécutives. Au préalable, une calibration de l'appareil est accomplie par la mesure du chemin optique en réflexion sur un échantillon d'or, afin de soustraire aux spectres mesurés la contributions des polluants et différents gaz (O_2 , CO_2 , ...) présents dans l'enceinte du laboratoire.

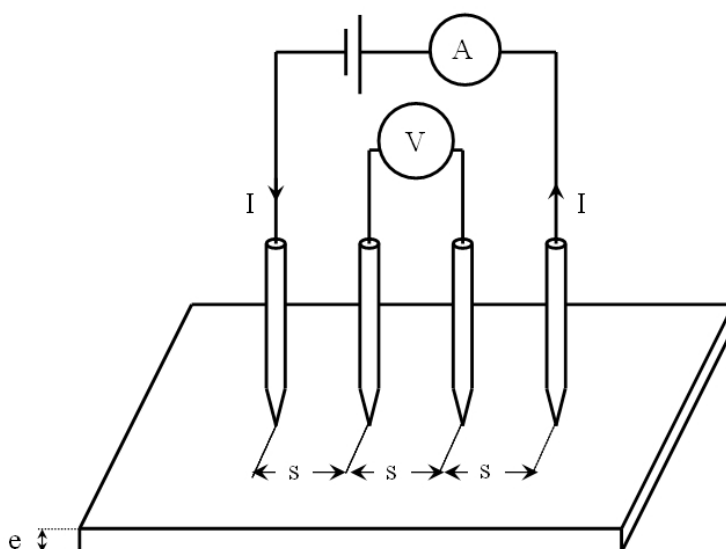


FIGURE 2.17 – Dispositif de mesure 4 pointes

2.4.5 Mesure de la résistivité

La résistivité d'un matériau symbolisée par la lettre ρ , représente sa capacité à s'opposer à la circulation du courant électrique. Elle correspond à la résistance d'une portion de matériau de 1 m de longueur et de 1 m^2 de section; elle est exprimée en $\Omega \cdot \text{m}$. Dans ce paragraphe nous détaillerons le principe de la mesure dites 4 pointes, ainsi que le dispositif expérimental utilisé.

2.4.5.1 Principe de la mesure

La mesure de la résistivité de films minces semi-conducteurs est généralement réalisée à l'aide de la méthode 4 pointes, illustrée sur la figure 2.17. L'avantage de celle-ci est qu'elle permet de s'affranchir des résistances internes, contrairement à un montage deux pointes où les deux contacts servent pour l'application d'une tension et la mesure du courant. La figure 2.17 présente la méthode de mesure 4 pointes. Celle-ci se présente sous la forme de 4 pointes en contact électrique avec un matériau. Les deux électrodes externes servent à l'application d'un courant, tandis que les électrodes internes à la mesure d'une différence de potentiel V .

La circulation d'un courant dans un film mince infini entraîne l'apparition d'un potentiel logarithmique, $\Delta\phi$ en fonction de : I le courant et ρ_f la résistance du film [134]. Dans le cas de la mesure 4 pointes appliquée à un film dont les dimensions sont considérées infinies et la distance s entre les points égale. La différence de potentiel entre les deux points internes est donnée par la relation :

$$\Delta\phi = V = \frac{I\rho_f}{\pi} \ln(2) \quad (2.12)$$

En considérant l'épaisseur du film e , avec $\frac{e}{s} \ll 1$, la résistivité du film ρ est déduite de la relation,

$$\rho \sim \rho_f \cdot e = \frac{V}{I} \cdot e \cdot \frac{\pi}{\ln(2)} \quad (2.13)$$

2.4.5.2 Dispositif expérimental

L'application d'un courant entre les bornes externes est réalisé à l'aide d'une source de tension, ainsi qu'un ampèremètre de précision (Keithley[©] 2000), la mesure de la tension au bornes des électrodes internes s'effectue grâce à un voltmètre possédant une forte impédance d'entrée $> 10G\Omega$ (Keithley 2000). Afin de minimiser les résistances parasites dues aux contacts entre les électrodes et la surface du film mince, des plots d'argents sont déposés sur le film à l'aide d'une colle conductrice à base d'argent et d'un masque. Les mesures sont ensuite effectuées consécutivement à température ambiante et sous lumière contrôlée pour les différents films.

2.4.6 Mesure du potentiel d'oxydo-réduction

Le potentiel d'oxydo-réduction, ou potentiel redox, est une grandeur empirique exprimée en volt et notée E . Ce potentiel est exprimé par rapport à une référence, souvent mesurée par une électrode normale à hydrogène (ENH). Cette mesure est appliquée aux couples d'oxydo-réduction pour prévoir la réactivité des espèces chimiques entre elles. Dans ce paragraphe, nous présenterons la notion de potentiel électrochimique, ainsi que le dispositif expérimental utilisé au cours de cette étude.

2.4.6.1 Principe de la mesure

La mesure du potentiel de circuit ouvert, permet de déterminer la stabilité et/ou l'évolution d'un couple redox, *e.g.* une électrode en contact avec un électrolyte dans le temps. Le potentiel d'équilibre de cette demi-pile dépend de différents paramètres : composition, structure électronique de l'électrode, état de surface, pH, espèces et concentrations respectives en solution, température, longueur d'onde des photons incidents. Lorsqu'un métal ou un semi-conducteur vient en contact avec un électrolyte, les ions et molécules présents en solution peuvent être absorbés sur la surface. On distingue deux types d'absorption en fonction de la nature des liaisons créées. La chemisorption traduit la création de liaisons "fortes" ioniques ou covalentes avec les molécules ou d'ions sur la surface, tandis que la physisorption représente les interactions plus faibles de type électrostatiques (Van der Waals). Pour les métaux, la création d'un oxy/hydroxyde de surface, plus ou moins stable en solution, est

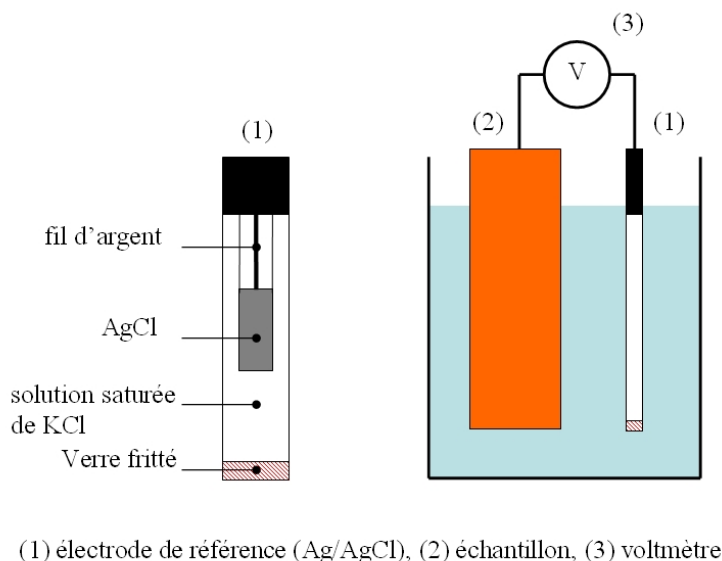


FIGURE 2.18 – Mesure du potentiel d’oxydo-réduction et descriptif d’une électrode de référence (Calomel)

définie par un certain potentiel électrochimique, celui-ci est lié aux différents paramètres physicochimiques décrits ci-dessus. Ainsi, la mesure du potentiel de circuit ouvert permet, en utilisant des diagrammes d’équilibres électrochimiques, *e.g.* Pourbaix *et al.* [135], dans des conditions bien définies de remonter à la composition de la surface et aux domaines de stabilités des oxydes créés.

2.4.6.2 Dispositif expérimental

La mesure d’un potentiel d’oxydo-réduction se fait expérimentalement à l’aide de deux demi-piles. Pour obtenir le potentiel standard d’un couple redox, l’une de ces piles, dite de référence, doit mettre en oeuvre un couple stable et connu. Pour des raisons pratiques des électrodes de référence basée sur couple Hg/Hg_2Cl_2 (Calomel) ou $Ag/AgCl$ sont communément utilisées, leur potentiel étant stable et bien défini par rapport à l’électrode normale à hydrogène. Concrètement, les deux demi-piles sont constituées chacune d’un soluté et d’une électrode, les solutés sont reliés entre eux par un pont salin qui leur permet d’échanger des ions, et les électrodes sont reliées entre elles par un circuit électrique sur lequel est placé un voltmètre. La figure 2.18 présente le dispositif expérimental, ainsi que la composition d’une électrode de référence de type $Ag/AgCl$. Dans cette étude des électrodes $Ag/AgCl$ (Amani Leak-free LF1, Innovative Instruments), couplées à un dispositif de mesure et de collecte de données à forte impédance d’entrée, 8 voies (NKE), ont été utilisées. La mesure de potentiel a été effectuée toutes les 30 secondes, simultanément sur les différents échantillons afin de comparer ainsi directement les résultats.

2.4.7 Microscopie électronique à balayage et force atomique

Les analyses en microscopie électronique balayage (MEB) et microscopie à force atomique (ou AFM pour *atomic force microscope*) ont été réalisées par la plateforme d'imagerie et de mesure en microscopie (PIMM) de l'Université de Bretagne Occidentale (UBO).

La MEB est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Ce dispositif couramment utilisé est décrit en annexe dans la section [A.1.4](#)

L'AFM est un type de microscopie à sonde locale qui permet de visualiser la topographie de la surface d'un échantillon. Cette technique d'investigation est détaillée en annexe dans la section [A.1.5](#).

2.4.8 Analyse Torche à Plasma (ICP)

La spectrométrie par torche à plasma est une méthode physique d'analyse chimique permettant de doser la quasi-totalité des éléments simultanément. Les mesures ont été réalisées par l'Institut Pasteur de Lille, à Ploemeur (56). La méthode consiste à ioniser l'échantillon en l'injectant dans un plasma d'argon ou d'hélium entre 6000 et 8000 ° C, hormis pour l'analyse de molécules organiques, réalisée à plus basse température, plusieurs centaines de degrés. L'échantillon pénètre dans le plasma sous une forme condensée (liquide ou solide), et subit les changements d'états suivants : fusion, vaporisation, ionisation. Les électrons, lors de leur retour à l'état fondamental, émettent des photons X d'énergie caractéristique dont l'intensité est proportionnelle à la concentration d'ions présents.

2.4.9 Chromatographie ionique

La chromatographie à échange d'ions est un type de chromatographie en phase liquide permettant d'isoler une substance chargée électriquement d'un mélange de molécules chargées en solution et d'en déterminer la concentration à l'aide de la conductivité. Les mesures ont été réalisées à l'Institut de la Corrosion à Brest. Les processus sur lesquels se fonde la mesure, ainsi que le chromatographe utilisé sont décrits dans l'annexe [A.1.6.1](#)

2.4.10 Détermination de la perte de masse

La détermination de la perte de masse par voie chimique est une méthode qui permet l'élimination des produits de corrosion formés sur des éprouvettes en métal (ou alliage) après exposition dans un milieu corrosif. Celle-ci est conçue pour éliminer tous les produits de corrosion sans affecter le métal de base. Elle permet de déterminer de façon précise la perte de masse du métal, et de déterminer ainsi l'épaisseur moyenne de matière perdue, dans le cas de corrosion généralisée (non localisée, ex : piqure), en utilisant la densité du matériau.

Dans cette étude celle-ci a été déterminée suivant la norme ISO 8407, à l'aide d'une solution de : 200 g CrO_3 + 10 g $AgNO_3$ + 1 L H_2O . La protocole est détaillé en annexe (cf. [A.1.7](#)).

Étude des oxydes de type

$$Zn_{(1-x)}Mg_{(x)}O$$

L'étude de Prosek *et al.* [23] suppose, en accord avec Hausbrand *et al.* [48], que la meilleure résistance à la corrosion des alliages de zinc-magnésium, en comparaison du zinc pur, pourrait être attribuée aux structures électroniques différentes des produits de corrosion formés. Ils supposent que l'augmentation de la résistivité, qui se traduit par la mesure de courants de corrosion plus faibles, est directement corrélée à l'augmentation du band-gap. Ce dernier, pourrait se situer entre celui du ZnO et du MgO selon sur les résultats de Huang *et al.* [49], avec 3,3 et 7,7 eV respectivement. L'objectif de ce chapitre est de tenter de confirmer ou d'infirmer ces hypothèses, par la synthèse et l'étude de films minces d'oxyde de zinc dopé en magnésium, et de déterminer l'influence du magnésium sur les différents paramètres physicochimiques : composition, structure de bande (électronique), résistivité. Dans un second temps, l'étude de la stabilité des films en solution, nous permettra de discuter de la pertinence, en matière de corrosion, de ces paramètres.

3.1 Caractérisation Physico-chimique

Les conditions de synthèse du ZnO dopé magnésium sont détaillées au chapitre précédent dans la section 2.2.1.1.

3.1.1 Structure cristalline - DRX

La mesure en diffraction de rayon X des films minces de $Zn_{(1-x)}Mg_{(x)}O$ pour x compris entre 0 et 0,16 a été réalisée à l'aide un diffractomètre Brucker ($CuK\alpha$) en configuration $\theta - 2\theta$. Dans ce paragraphe, nous discuterons de la nature structurale du ZnO ainsi que son évolution avec l'ajout de magnésium.

La figure 3.1 présente les diagrammes de diffraction X obtenus sur les films minces de $Zn_{(1-x)}Mg_{(x)}O$.

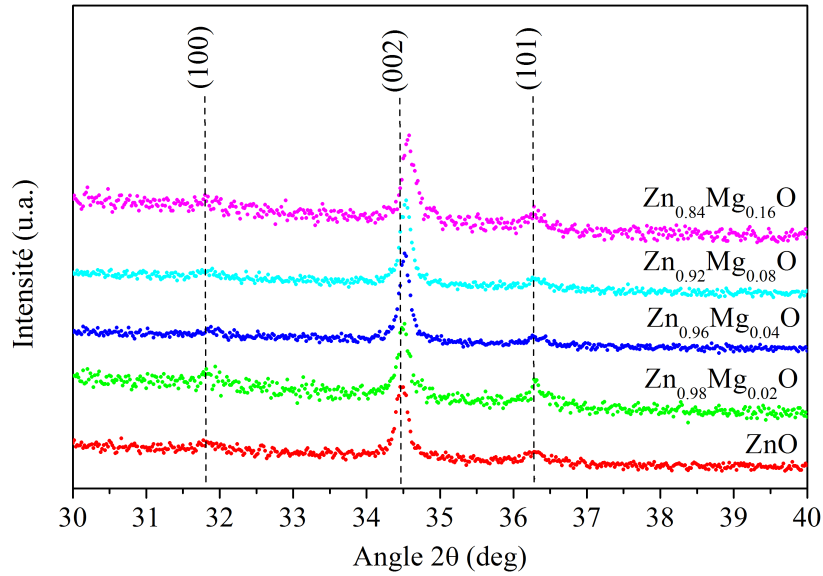


FIGURE 3.1 – Diffractogramme X de $Zn_{(1-x)}Mg_{(x)}O$ avec x compris entre 0 et 0,16

Ils font apparaître des pics de diffraction associés aux plans d'indices de Miller (100), (002) et (101) correspondant à une structure de type hexagonale Würtzite. La contribution principale est associée aux plans d'indice (002), ce qui traduit une orientation préférentielle de l'axe \vec{c} perpendiculairement au plan du substrat. Cette texturation est connue et se retrouve dans la littérature pour des films minces de ZnO , déposés par pulvérisation chimique à une température de dépôt supérieure à 300°C [88, 105, 111, 117, 119, 136, 137], ainsi que pour $Zn_{(1-x)}Mg_{(x)}O$ pour $x \leq 0,2$, obtenus par différentes techniques de dépôt comme l'ablation laser [138, 139], la pulvérisation cathodique [140, 141], l'épitaxie par jet moléculaire [142] et le dépôt chimique en phase vapeur [143]. On note l'absence de pic de diffraction correspondant à la structure cubique Halite du MgO . Ce résultat est là aussi en accord avec les précédentes études, quelque soit le procédé de dépôt. En effet, le seuil de dilution, *i.e.* substitution d'ions Zn par du Mg , couramment observé lors des ces études est de l'ordre de $x \leq 0,3$.

La figure 3.2 présente le pic de diffraction normalisé correspondant aux plans réticulaires d'indices (002) pour $x = 0, 0,8$ et $0,16$ (a), ainsi que son évolution relative en fonction du pourcentage de magnésium présent (b). On observe que l'augmentation de x entraîne un décalage du pic de diffraction (002) vers les hauts angles, traduisant une compression de la structure cristalline. Ce résultat s'explique par la formation d'une solution solide de $Zn_{(1-x)}Mg_{(x)}O$, en accord avec la littérature, indépendamment de la technique de dépôt [104, 136, 138, 143–145]. Cette solution solide à un taux de magnésium relativement élevé ($x = 0,16$) est possible, compte tenu de rayons ioniques très proches entre le Zn et le Mg avec respectivement $0,60 \text{ \AA}$ et $0,57 \text{ \AA}$ [47].

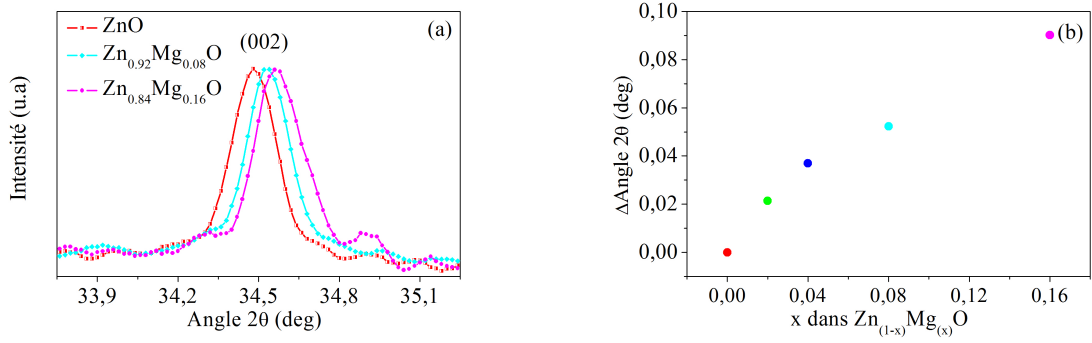


FIGURE 3.2 – Diffractogramme X du pic (002) de $Zn_{(1-x)}Mg_{(x)}O$ avec x compris entre 0 et 0,16 (a), Evolution relative de la position du pic (002) avec x (b)

La condition de Bragg (2.1) nous permet de déterminer les paramètres de maille du ZnO (a) = 3,2544 Å et (c) = 5,2019 Å. Ceux-ci sont en accord avec la littérature comme le présente le tableau 3.1.

Tableau 3.1 – Paramètres de maille du ZnO dans la structure Würtzite

a (Å)	c (Å)	c/a	Ref.
3,2496	5,2042	1,6018	[146] ^a
3,2500	5,2078	1,6022	[147] ^b
3,2498	5,2066	1,6021	[148] ^c
3,2475	5,2075	1,6035	[149] ^d
3,2497	5,206	1,602	[150] ^e
3,286	5,241	1,595	[151] ^f
3,2544	5,2019	1,5984	cette étude

^{a-e} Mesure par DRX

^f Calculs ab-initio (LCAO)

Leur évolution avec le dopage est présentée sur la figure 3.3, on observe que le paramètre (c) diminue avec une variation du même ordre de grandeur que l'étude de Yoshino *et al.* [105] et Zhang *et al.* [104]. On retrouve la même tendance dans celle de Suryanarayana *et al.* [136] mais avec toutefois une valeur plus élevée. En revanche le paramètre (a) reste relativement stable avec l'ajout de magnésium.

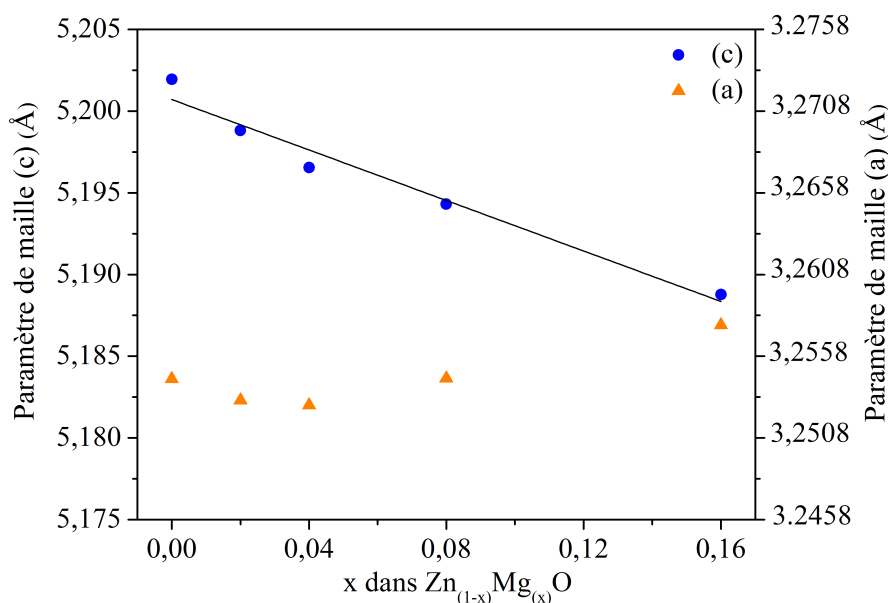


FIGURE 3.3 – Evolution du paramètre de maille (a) et (c) de $Zn_{(1-x)}Mg_{(x)}O$ avec x compris entre 0 et 0,16

La détermination de la taille des particules a été réalisée à l'aide de la formule de Scherrer [125]. Celle-ci varie dans un intervalle de 50 à 70 nm, avec une diminution entre $x = 0,04$ et $0,16$. Ce résultat est là aussi comparable avec Yoshino *et al.* [105] dont la taille des particules obtenues décroît faiblement avec l'ajout de magnésium entre $x = 0$ et $0,15$.

3.1.2 Mesure de l'épaisseur des films

L'épaisseur des films minces a été mesurée par deux voies : gravimétrique et dissolution couplée à une analyse chimique. Ces deux méthodes s'appuient sur la densité du ZnO ($5,606 \text{ g.cm}^{-3}$ [152]), ainsi que son extrapolation pour les couches de type $Zn_{(1-x)}Mg_{(x)}O$ dans l'hypothèse d'une solution solide, en accord avec les résultats obtenus en diffraction X.

La première méthode consiste à peser les substrats avant le dépôt, puis immédiatement après, à l'aide d'une balance GENIUS Sartorius (précision 10^{-5} g). La différence de masse obtenue, connaissant la surface de l'échantillon et la densité du film déposé permet de déterminer l'épaisseur du film. Une variation de masse relative de 10^{-3} g , sur un substrat de $3 \times 3 \text{ cm}$, correspond à une épaisseur de 200 nm de ZnO .

La seconde méthode de mesure repose sur la dissolution par voie chimique du film déposé, à l'aide d'une solution de glycine saturée, conformément à la norme ISO 8407. L'échantillon est immergé dans un volume de solution donné (15 ml) durant 30 min sous agitation ultra-sonore. La solution est ensuite recueillie puis analysée par torche plasma (ICP). La concentration des ions zinc en solution permet de remonter à l'épaisseur du film

déposé.

Ces deux méthodes complémentaires permettent de fixer l'épaisseur des films de $Zn_{(1-x)}Mg_{(x)}O$ à 200 ± 20 nm.

3.1.3 État de surface - Topographie

La topographie et l'état de surface des films de $Zn_{(1-x)}Mg_{(x)}O$ ont été étudiés à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM) et d'un microscope électronique à balayage (MEB).

La figure 3.4 présente l'état de surface en trois dimensions des échantillons de ZnO et $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$. On constate une texturation granulaire des films dopés et non dopés. La taille des particules mesurée, est de 57 et 46 nm pour respectivement ZnO et $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$, en accord avec les résultats obtenus en diffraction X avec l'équation de Scherrer.

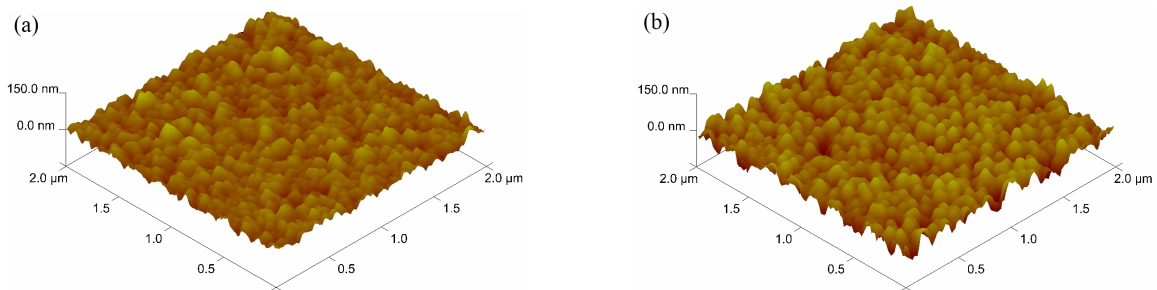


FIGURE 3.4 – Image AFM 3D de l'état de surface : (a) ZnO , (b) $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$

Les rugosités arithmétiques (R_a) obtenues sur des surface géométriques de $4 \mu m^2$ sont de 14 et 21 nm, tandis que les rugosités quadratiques (R_q) sont de 11 et 17 nm, respectivement. On peut donc en déduire que l'ajout de magnésium modifie peu l'état de surface des films.

La figure 3.5 présente la morphologie des films de ZnO (a), $Zn_{0,92}Mg_{0,08}O$ (b) et $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$ (c), sur une surface de $110 \mu m^2$ obtenue en MEB. Ceux-ci présentent des structures granulaires similaires, ainsi qu'une bonne homogénéité à relativement grande échelle.

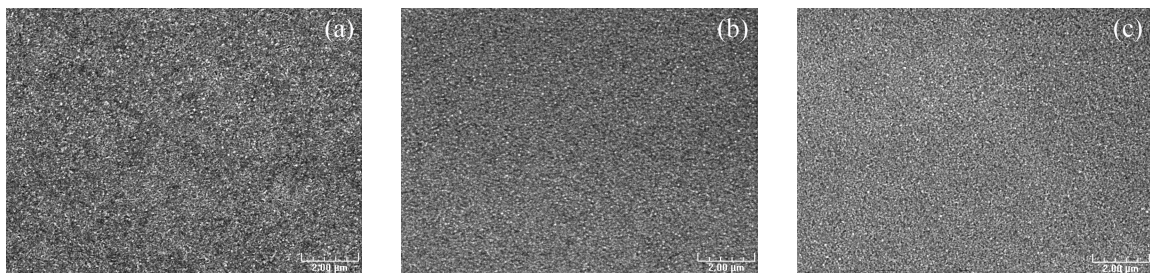


FIGURE 3.5 – Morphologie de la surface : (a) ZnO , (b) $Zn_{0,92}Mg_{0,08}O$, (c) $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$, obtenue en microscopie électronique à balayage

3.1.4 Mesure du band gap

La détermination de la hauteur de la bande interdite, ou band gap, entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction pour les films minces de type $Zn_{(1-x)}Mg_{(x)}O$ avec $0 < x < 0,16$, a été réalisée à l'aide d'un spectromètre UV/visible Jasco.

La figure 3.6 présente les différents spectres de la transmittance du $Zn_{(1-x)}Mg_{(x)}O$ avec x compris entre 0 et 0,16.

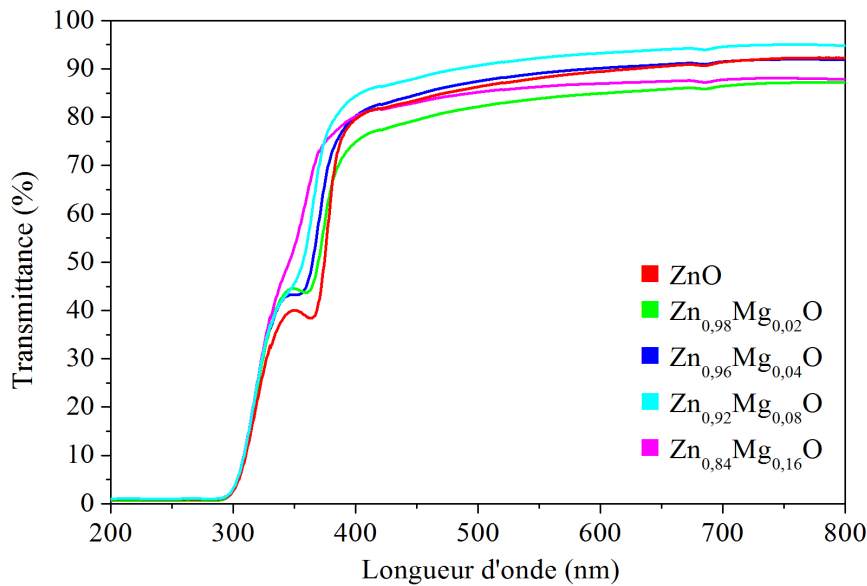


FIGURE 3.6 – Spectre de la transmittance de $Zn_{(1-x)}Mg_{(x)}O$ avec x compris entre 0 et 0,16

On peut noter une transmittance importante ($\geq 80\%$) pour les films dopé ou non, dans l'intervalle 800 à 413 nm (1,5 à 3 eV) correspondant au domaine infra-rouge - ultra-violet proches respectivement, ce qui traduit une bonne transparence et qualité des films. En revanche, aucune tendance particulière quant à l'amélioration de la transmittance avec le dopage en magnésium n'a été noté, contrairement aux résultats obtenus par Ning *et al.* [145] sur des films obtenus par sol-gel. Au delà de 415 nm (3 eV), du côté des courtes longueurs d'onde, la chute de la transmittance traduit la création de paires électrons trous, générées par l'absorption de photons. L'évolution du band gap optique est directement visible sur les spectres présentés avec un décalage de ce seuil vers les faibles longueurs d'onde (hautes énergies) avec l'augmentation du dopage en magnésium. La seconde chute de la transmittance autour de 320 nm est attribuée au band gap du substrat en verre.

La figure 3.8 présente la mise en forme de spectres de transmittance ainsi que l'extrapolation linéaire permettant la détermination du band gap optique. Ces derniers sont présentés sur la figure 3.7 en fonction du dopage.

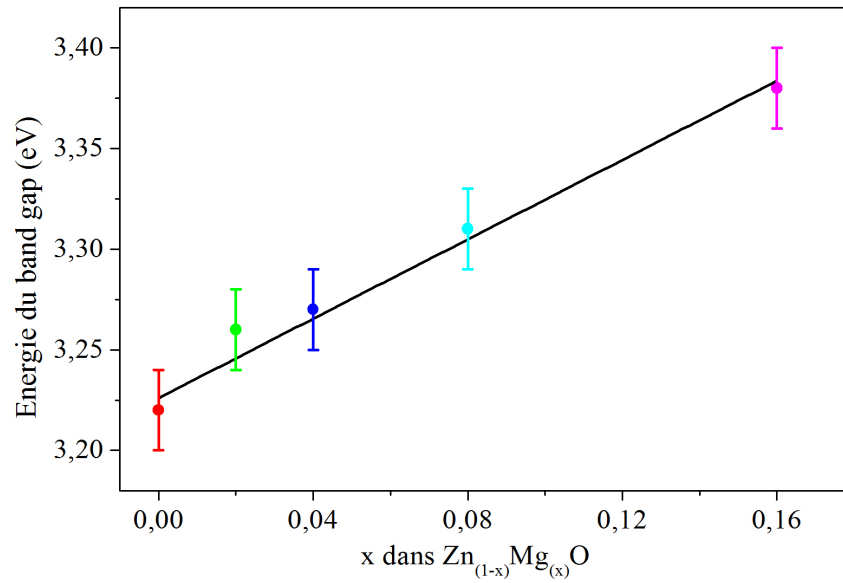


FIGURE 3.7 – Evolution du band gap en fonction du dopage de $Zn_{(1-x)}Mg_{(x)}O$ avec x compris entre 0 et 0,16

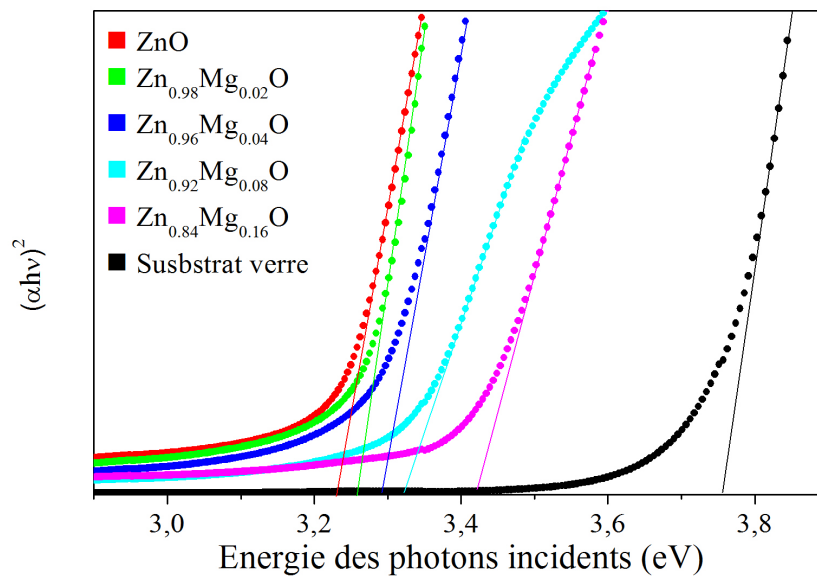


FIGURE 3.8 – Extrapolation du band gap de $Zn_{(1-x)}Mg_{(x)}O$ avec x compris entre 0 et 0,16

La valeur du band gap du ZnO de 3,22 eV est comparable à celles présentes dans la littérature, synthétisées dans le tableau 3.2, en fonction de la technique de dépôt utilisée. On note que l'augmentation du band gap avec le dopage en magnésium est également en

Tableau 3.2 – Conditions de dépôt de ZnO et ZnO dopé Mg

Band Gap (eV)	Technique de dépôt	Ref.
3,17	Spray Pyrolyse	[101]
3,20	Spray Pyrolyse	[104]
3,19-3,24	Spray Pyrolyse	[110]
3,28	Pulvérisation Cathodique DC	[156]
3,30	Sol Gel	[157]
3,30	Pulvérisation Cathodique RF	[158]
3,31	Spray Pyrolyse	[105]
3,32	Sol Gel	[145]
3,22	Spray Pyrolyse	cette étude

accord avec la littérature [47,104,105,136,139,141,153–155]. Cette évolution linéaire conforte l'hypothèse d'une solution solide de $Zn_{(1-x)}Mg_{(x)}O$.

3.1.5 Analyse élémentaire - XPS

L'analyse XPS, décrit dans la section 2.4.2, permet de contrôler la stoechiométrie des films minces, ainsi que d'obtenir des informations sur l'environnement chimique des éléments présents. Celle-ci a été réalisée à l'aide des spectres de niveau de coeur $Zn(2p)$, $O(1s)$, $Mg(1s)$ et $C(1s)$, ainsi que de ceux correspondants aux relaxation Auger $Zn(LMM)$ et $Mg(KLL)$. Afin de limiter les phénomènes de charge, engendrés par le caractère semi-conducteur des échantillons durant le processus de photo-ionisation, les oxydes ont été déposés sur une sous couche conductrice d'ITO et conséquemment reliés à la terre avant l'analyse. La normalisation des énergies de liaison a été réalisée en utilisant l'orbitale $O(1s)$ dans le ZnO à 530 eV [138,159,160].

La figure 3.9 présente les spectres de l'orbitale $O(1s)$ du ZnO et $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$, ainsi que leur modélisation, avant et après 20 min d'abrasion ionique. Les spectres font apparaître un pic principal ainsi qu'une asymétrie du coté des hautes énergies de liaison. La décomposition a été réalisée à l'aide d'une contribution principale associée à $Zn-O$ et une secondaire aux espèces absorbées ($-OH/CO_3$), avec respectivement des énergies de liaisons de 530 et 531,8 eV. Le tableau 3.3 présente les énergies de liaisons utilisées dans la littérature pour des systèmes proches.

Les paramètres de modélisation : position, largeur à mi-hauteur (FWHM), géométrie des pics caractérisée par le rapport Gaussienne/Lorentzienne (G/L), intensités absolue et relatives exprimées en (%) des contributions $Zn-O$ et ($-OH/CO_3$), sont synthétisées dans le tableau 3.4.

On constate que l'intensité globale du $O(1s)$ entre les deux matériaux est relativement

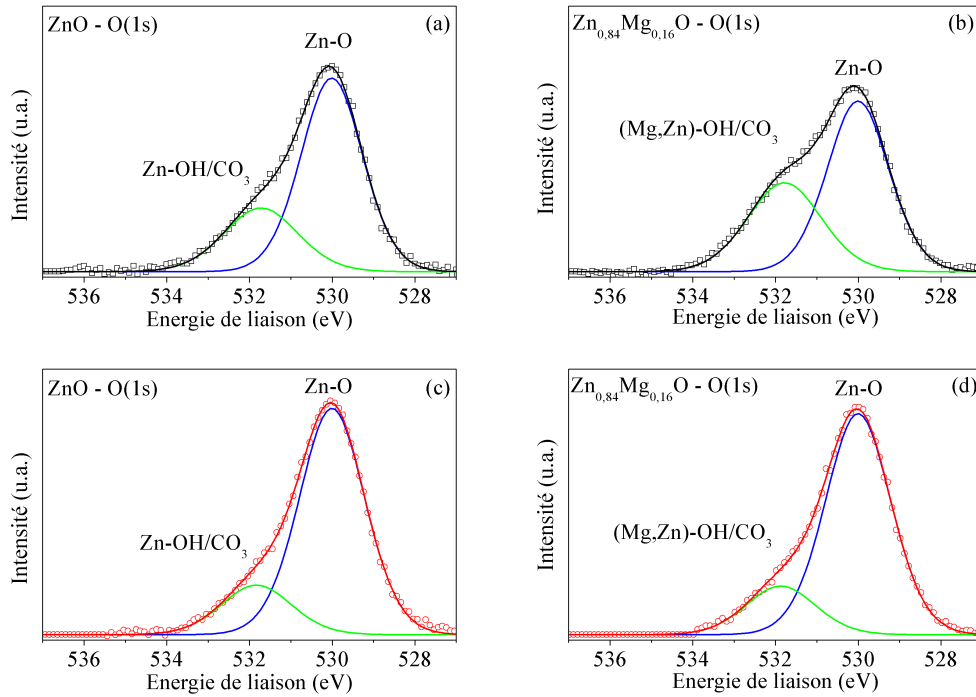


FIGURE 3.9 – Spectres XPS $O(1s)$ du ZnO et $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$, avant et après abrasion ionique (a,c) et (b,d) respectivement

constante en surface et en profondeur. En effet, en surface une quantité légèrement plus importante, de 6%, est présente sur le $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$, tandis qu'en profondeur les intensités sont identiques (0,4%). En revanche, sur la surface du $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$ les liaisons de type OH/CO_3 sont clairement favorisées. En effet, l'intensité des OH/CO_3 est nettement plus importante sur la figure 3.9 (b) par rapport à la 3.9 (a). Ce résultat se traduit par des intensités relatives différentes des O et OH/CO_3 , avec respectivement pour ZnO et $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$, 74/26% et 63/37%. Cependant, les échantillons sont identiques en profondeur avec 81% de O et 19% de OH/CO_3 . On peut donc en conclure que la présence de magnésium dans le film favorise la création de liaisons OH/CO_3 en surface et que celles ci sont présentes également au coeur du matériau, indépendamment du dopage.

La présence d'espèces absorbées est attribuée au caractère hygroscopique de l'oxyde de zinc, et ne peut être évitée que par des techniques de dépôt sans contact avec l'air ambiant [168]. Afin de discriminer la présence de liaisons OH ou CO_3 induite par le magnésium, l'orbitale $C(1s)$ a été analysée, sur le ZnO et $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$, avant et après 20 min d'abrasion ionique. Leurs décompositions sont illustrées sur la figure 3.10. Deux contributions ont été prises en compte : une contribution principale associée au carbone "adventitious" (C_{adv}), issue de la contamination atmosphérique, et une secondaire associée aux carbonates (CO_3) du côté des hautes énergies de liaisons. Le tableau 3.5 présente leurs paramètres de modélisation et intensités respectives.

Tableau 3.3 – Énergies de liaison rencontrés dans la littérature sur l'orbitale $O(1s)$, pour des liaisons de type $Zn - O$ et $Zn - OH/CO_3$

$O(1s)$ (eV) $Zn - O$	$O(1s)$ (eV) $Zn - OH/CO_3$	$C(1s)$ (eV) adventitious	Ref
530	531,5	284,6	[155]
530,5	531,8	284,8	[161]
531	532	284,8	[24]
530	531,8	284,6	[138]
530	531,6	.	[160]
530,2	532,6	284,6	[162]
530,2	531,5	284,6	[163]
530,4	532	285	[164]
530,5	532	284,6	[165]
530,44	531,74	284,6	[166]
530	531,8	284,6	[159]
530,2	531,7	285	[6]
530,1	531,8	284,6	[167]
530	531,8	284,8	cette étude

Les mesures indiquent que l'intensité globale du $C(1s)$ entre les deux matériaux est différente en surface, mais identique et nulle en profondeur. En surface, les intensités révèlent une présence plus importante de carbone de 38% sur le $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$. Cet accroissement se traduit par une augmentation relative du carbone "adventitious" et des CO_3 de 42 et 26% respectivement. Cette augmentation de la contribution des CO_3 , est directement corrélée à celle de la contribution des OH/CO_3 sur l'orbitale $O(1s)$. En outre, le décalage de la contribution des CO_3 du coté des hautes énergies de liaisons, entre 288,4 et 288,8 eV, en présence de magnésium, conforte l'hypothèse de la formation privilégiée de liaisons $Mg - CO_3$ au lieu de $Zn - CO_3$. En effet Hosking *et al.* observe un décalage de 0,5 eV sur le l'orbital $C(1s)$ entre le $ZnCO_3$ et le $MgCO_3$ [6]. On peut donc conclure que le magnésium favorise la présence de carbone en surface et notamment de liaisons $Mg - CO_3$, tandis qu'en profondeur celles-ci sont absentes. De surcroît, la position du carbone "adventitious" à 284,8 et 285 pour le ZnO et le $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$ respectivement, ainsi que leur largeur à mi hauteur de 2 eV confirme la méthode de normalisation à l'aide de la contribution $Zn - O$ à 530 eV sur le $O(1s)$.

La figure 3.11 présente les pics de l'orbitale 2p du Zn dans ZnO et $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$. Cette orbitale est caractérisée par un doublet $Zn(2p_{1/2})$ et $Zn(2p_{3/2})$ dû au couplage spin-orbite. Les intensités relatives des pics correspondent aux deux niveaux énergétiques dégénérés présents, avec respectivement 2 et 4 électrons. Après normalisation en énergie des oxydes grâce à la raie $O(1s)$ à 530 eV, aucune différence significative n'a pu être faite entre les

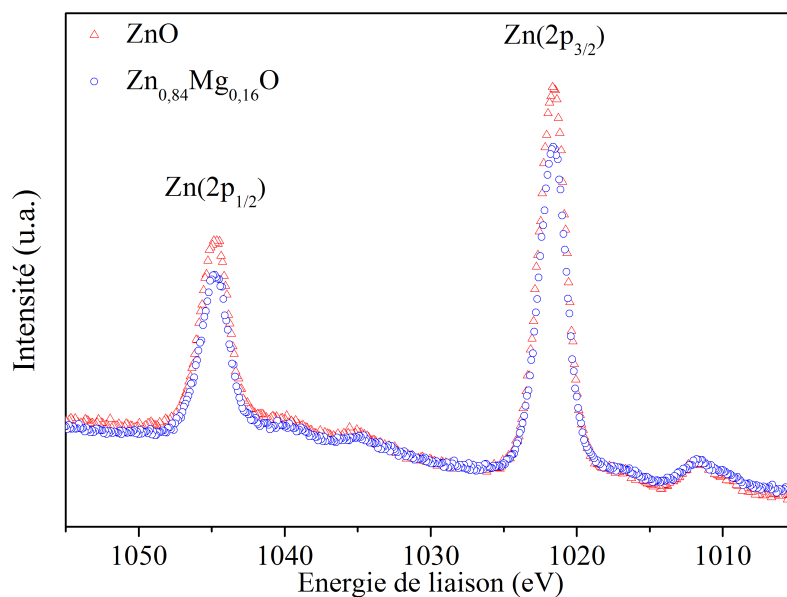
Tableau 3.5 – Paramètres de modélisation du $C(1s)$ dans ZnO et $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$

Structure	Liaisons $O(1s)$	Position (eV)	FWHM (eV)	G/L	I (cps/s)	I_{rel} (%)
Avant abrasion ionique						
ZnO	$C(1s)(C_{adv})$	284,8	2	30	374	74%
ZnO	$C(1s)(CO_3)$	288,4	3	30	130	26%
$Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$	$C(1s)(C_{adv})$	285	2	30	532	76%
$Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$	$C(1s)(CO_3)$	288,8	2,5	30	164	24%

FHWM : largeur à mi hauteur

I : intensité en coups/seconde

G/L : rapport gaussienne/lorentzienne

 I_{rel} : intensité relativeFIGURE 3.11 – Spectre XPS $Zn(2p)$ du ZnO et $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$, avant abrasion

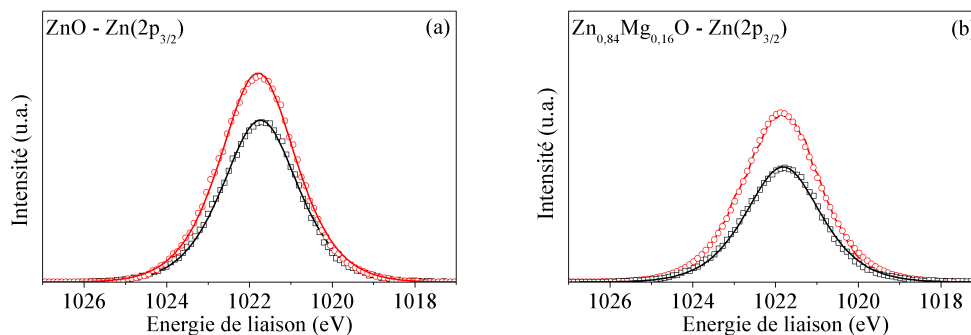


FIGURE 3.12 – Spectre XPS $Zn(2p_{3/2})$ du ZnO (a) et $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$ (b) , avant (\square) et après (\circ) abrasion ionique

Tableau 3.6 – Paramètres de modélisation du $Zn(2p)$ et $Mg(1s)$ dans différentes structures

Structure	Pic	Position (eV)	FWHM (eV)	G/L	Assym.	I (cps/s)
Avant abrasion ionique						
ZnO	$Zn(2p_{3/2})$	1021,8	2,1	60	.	34650
$Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$	$Zn(2p_{3/2})$	1021,8	2,1	60	.	24631
$Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$	$Mg(1s)$	1304,7	2,5	30	.	3858
Après abrasion ionique						
ZnO	$Zn(2p_{3/2})$	1021,8	2,1	60	.	44681
$Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$	$Zn(2p_{3/2})$	1021,8	2,1	60	.	36603
$Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$	$Mg(1s)$	1304,2	2,2	30	.	5927

FWHM : largeur à mi-hauteur I : intensité en coups/seconde

G/L : rapport gaussienne/lorentzienne

Tableau 3.7 – Tableau récapitulatif des énergies de liaison des niveaux de coeur $C(1s)$, $Zn(2p_{3/2})$ et Auger $Zn(L_3M_{45}M_{45})$, dans ainsi que le paramètre Auger modifié α' , présent dans la littérature, sur des surfaces de ZnO

$C(1s)$ (eV)	$O(1s)$ (eV)	$Zn(2p_{3/2})$ (eV)	$Zn(L_3M_{45}M_{45})$ (eV)	α'	Ref
284,6	530,6	1022,1	988,2	2010,3	[165]
284,8	.	1022,1	988,1	2010,2	[169]
285	530,1	1021,6	988,6	2010,2	[167]
285	530,5	1021,6	988,4	2010	[6]
.	530	.	988,6	.	[160]
284,8	531,1	1021,9	989,1	2011	[170]
284,8	530	1021,8	988,6	2010,4	cette étude

α' : paramètre Auger modifié

ture présentés dans le tableau 3.7. La comparaison des intensités des orbitales $Zn(2p_{3/2})$, en profondeur, entre le ZnO et le $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$ est en bon accord avec la stoechiométrie attendue (0,82 contre 0,84 attendu). En revanche, en surface ce ratio tombe à 0,7, le zinc étant partiellement masqué par la présence plus importante de carbonates et de carbone "adventitious" sur le $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$.

La figure 3.13 présente le spectre du $Mg(1s)$ dans le film de $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$ ainsi que sa modélisation associée, avant et après abrasion ionique. A l'instar du $Zn(2p_{3/2})$, la contribution du magnésium augmente avec l'abrasion, conjointement avec la disparition du carbone "adventitious" et des carbonates. La stabilité du ratio $Mg(1s) : Zn(2p_{3/2})$ entre la surface et le coeur de l'échantillon démontre une bonne homogénéité du matériau et permet d'exclure toute prépondérance du Zn ou du Mg en surface. Par ailleurs, les spectres indiquent un décalage du $Mg(1s)$ vers les basses énergies de liaison, entre 1304,7 et 1304,2 eV, avec l'abrasion, ainsi qu'une réduction de la largeur à mi-hauteur de 2,5 à 2,2 eV respectivement. Les paramètres de modélisation utilisés sont résumés dans le tableau 3.6.

Ces variations, en accord avec les résultats précédents, traduisent un changement d'environnement chimique entre la surface et le coeur de l'échantillon, corrélé avec la présence en surface de carbonates, puis leur disparition en profondeur. La comparaison des énergies de liaisons du $Mg(1s)$ avec celles présentes dans la littérature et synthétisées dans le tableau 3.8, révèle la présence de $MgCO_3$ en surface et MgO en profondeur en accord avec la littérature [6, 171–173].

Afin de déterminer plus précisément les espèces présentes, l'analyse des spectres issus des relaxations Auger $Zn(L_3M_{45}M_{45})$ et $Mg(KL_{23}L_{23})$ a été réalisée. La figure 3.14 présente le spectre du $Zn(L_3M_{45}M_{45})$ du ZnO (a) et $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$ (b), avant et après 20 min d'abrasion. Conformément aux résultats obtenus sur les pics issus des orbitales $2p$ du Zn ,

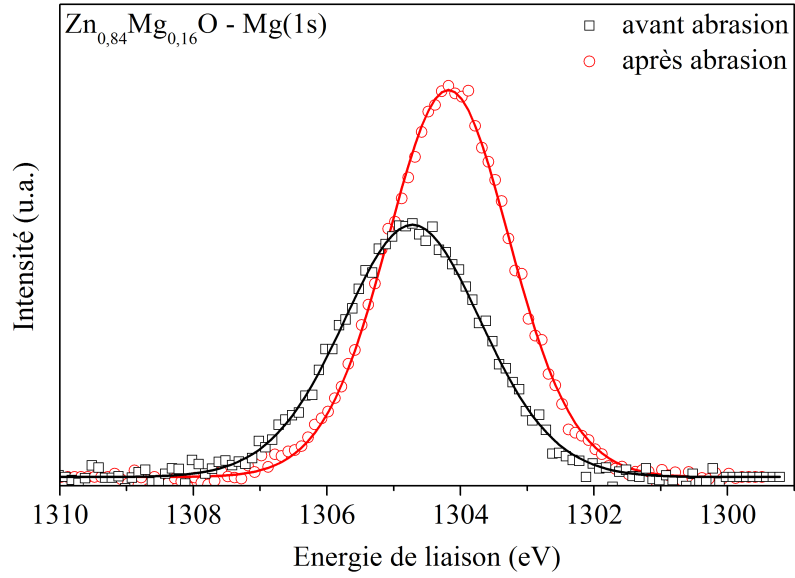


FIGURE 3.13 – Spectre du $Mg(1s)$ dans $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$ ainsi que sa modélisation associée, avant et après abrasion ionique

Tableau 3.8 – Tableau récapitulatif des énergies de liaison des niveaux de coeur $C(1s)$, $Mg(1s)$ et Auger $Mg(KL_{23}L_{23})$, dans ainsi que le paramètre Auger modifié α' , présent dans la littérature

Structure	$C(1s)$ (eV)	$O(1s)$ (eV)	$Mg(1s)$ (eV)	$Mg(KL_{23}L_{23})$ (eV)	α'	Ref.
$Mg - CO_3$.	532,3	1304,7	.	.	[172]
$Mg - O$.	.	1304,2	.	.	[173]
$MgCO_3$	290,1	532,1	1304,6	1179,9	2484,5	[6]
$Mg(OH)_2$.	531	1303,3	1180,2	2483,5	[6]
MgO	.	.	1303,9	1181,3	2485,2	[174]
Mg(1s) Av.	288,8	530/531,8	1304,7	1181,4	2486,1	cette étude
Mg(1s) Ap.	.	530/531,8	1304,2	1181,5	2485,7	cette étude

Av. : avant abrasion ionique

α' : paramètre Auger modifié

Ap. : avant après ionique

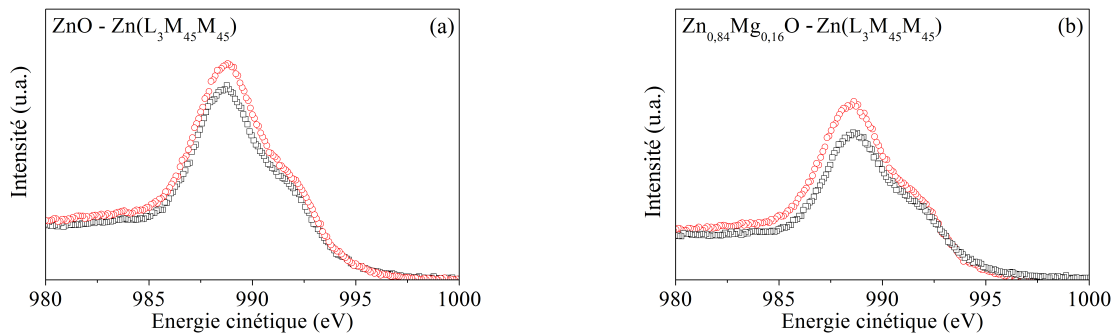


FIGURE 3.14 – Spectre Auger $Zn(L_3M_{45}M_{45})$ du ZnO (a), $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$ (b), avant (\square) et après (\circ) abrasion ionique

seule une variation d'intensité due à la présence de magnésium, est observée. Il est possible de discriminer les espèces et structures présentes, caractérisées par l'écart énergétique entre l'orbitale $Zn(2p_{3/2})$ et le pic Auger $Zn(L_3M_{45}M_{45})$, ou la somme de celle-ci introduite par le paramètre Auger modifié α' ($\alpha' = E_{Zn(2p_{3/2})} + E_{Zn(L_3M_{45}M_{45})}$). Ces énergies ont été reportées sur un diagramme de Wagner, permettant une comparaison rapide avec les différentes études de la littérature, sur la figure 3.15. Compte tenu qu'aucune différence n'a pu être faite entre les films minces de ZnO dopé ou non magnésium en terme d'énergie de liaison en surface et en profondeur, celles-ci apparaissent comme un point unique sur le diagramme. Les énergies obtenues, détaillées dans le tableau 3.7 sont en accord avec ceux présents dans la littérature. La présence de Zn , $Zn(OH)_2$, $ZnCO_3$ et $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ est distinctement exclue, compte tenu de leur position.

La figure 3.16 présente le spectre du $Mg(KL_{23}L_{23})$ dans le film de $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$, avant et après abrasion ionique. Les énergies de liaisons au regard de la littérature, résumées dans le tableau 3.8, traduisent la présence de MgO [174] et $Mg(OH)_2$ [6] en faible proportion. En effet, en considérant la position des OH/CO_3 , à 531,8 eV au lieu de 531 eV observé par Hosking *et al.* sur $O(1s)$, la contribution du $Mg(1s)$ correspondante se situe donc à 1304,1 eV.

L'analyse du $Mg(1s)$ fait apparaître une importante variation entre la surface et le coeur du matériau avec la présence de $MgCO_3$ et de $MgO/Mg(OH)_2$ respectivement. Ces résultats sont contradictoires à première vue, mais peuvent s'expliquer par un libre parcours moyen (lpm) des électrons différents entre le $Mg(KL_{23}L_{23})$ et le $Mg(1s)$. En effet, dans une matrice de ZnO leur lpm respectif étant de 2,23 et 0,72 nm, le $Mg(1s)$ est plus sensible aux effets de surface que l'Auger [129, 176]. Nous pouvons donc en conclure que la présence de $MgCO_3$ est un phénomène de surface et que le $MgO/Mg(OH)_2$ présent en profondeur traduit bien la présence d'une solution solide de $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$. En outre, les positions des $Mg(1s)$ et $Mg(KL_{23}L_{23})$ ont été reportées sur un diagramme de Wagner sur la figure 3.17 et leur α' comparé à ceux de la littérature 3.8. Compte tenu des effets de surface, l'espèce présente apparaît donc en surface indéterminée et en profondeur proche du MgO [174].

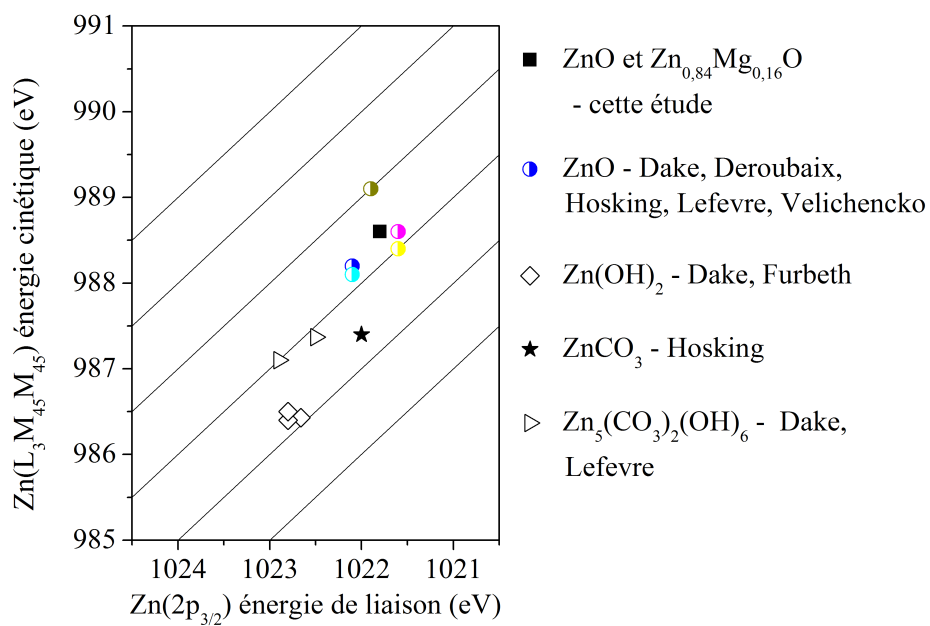


FIGURE 3.15 – Diagramme de Wagner, distance entre les pics $Zn(2p_{3/2})$ et $Zn(L_3M_{45}M_{45})$ pour ZnO et $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$, au regard de la littérature : Dake [169], Deroubaix [165], Furbeth [175], Hosking [6], Lefevre [167], Velichenko [170]

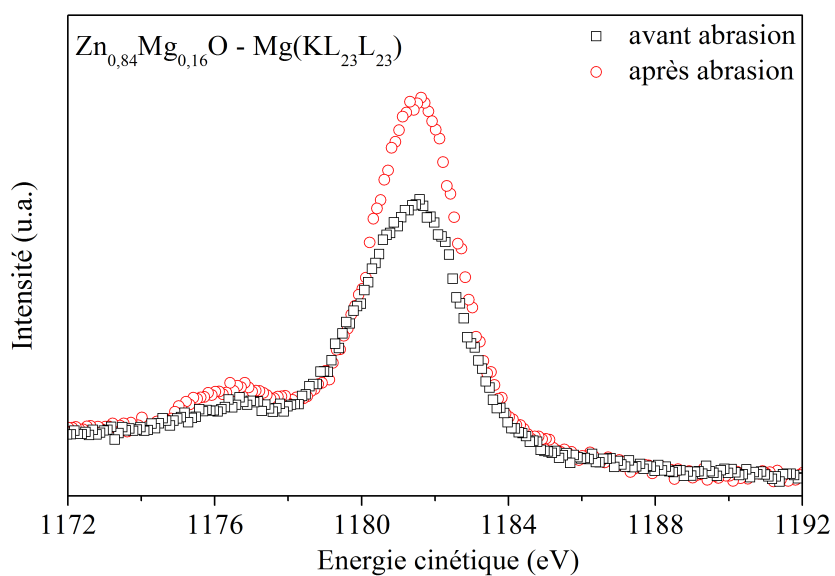


FIGURE 3.16 – Spectre $Mg(KL_{23}L_{23})$ dans $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$ avant et après abrasion ionique

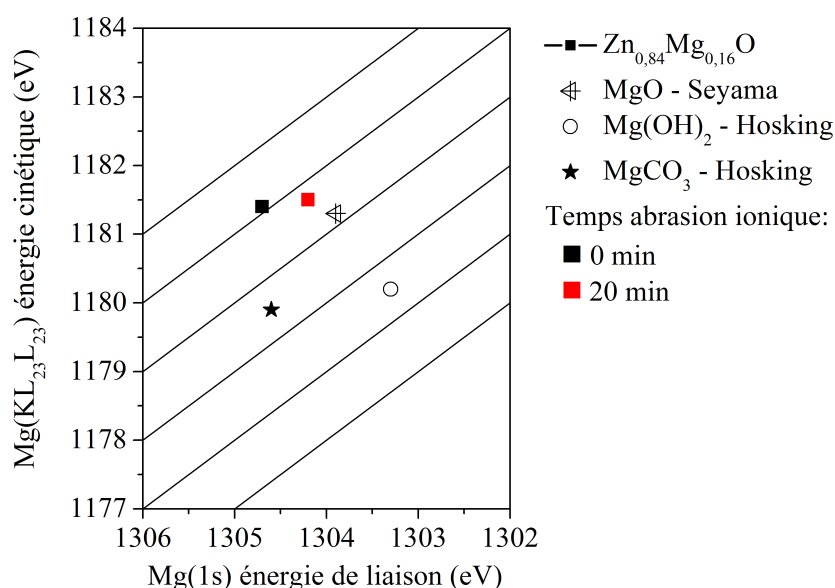


FIGURE 3.17 – Diagramme de Wagner du $Mg(1s)$ et $Mg(KL_{23}L_{23})$ pour $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$, avant et après abrasion ionique, Hosking [6], Seyama [174]

3.1.6 Détermination de la structure électronique

La structure électronique, ou structure de bande, est une représentation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide. Elle permet de comprendre ses propriétés physiques. La position des niveaux de coeur, de la bande de valence E_{BV} peuvent être déterminés en XPS, la hauteur du band gap E_{BG} et donc de la bande de conduction E_{BC} par spectroscopie d'absorption dans le domaine UV/visible. Dans ce paragraphe nous déterminerons la structure électronique du ZnO et $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$ après 20 min d'abrasion ionique. Pour cela, nous avons considéré que l'énergie de liaison de l'orbitale de coeur $O(1s)$ située à 530 eV correspondant à la liaison $Zn - O$ [159, 160, 167, 177] reste inchangée avec l'ajout de magnésium pour $x < 0,16$ [138], en accord avec les résultats précédents.

La figure 3.18 présente le spectre XPS de l'orbitale $Zn(3d)$ et de la bande de valence. La position du $Zn(3d)$ et l'énergie E_{BV} de la bande de valence ne sont pas identique pour ZnO et $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$. E_{BV} a été déterminée comme étant le milieu de la pente montante correspondant aux premiers électrons détectés.

Les énergies de liaisons des orbitales $Zn(2p_{3/2})$, $Zn(3d)$, $O(1s)$ et E_{BV} ont été reportées sur le diagramme 3.19. A cela, s'ajoute les mesures de band gap réalisées dans le paragraphe 3.1.4, avec pour ZnO et $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$, 3,22 et 3,38 eV respectivement.

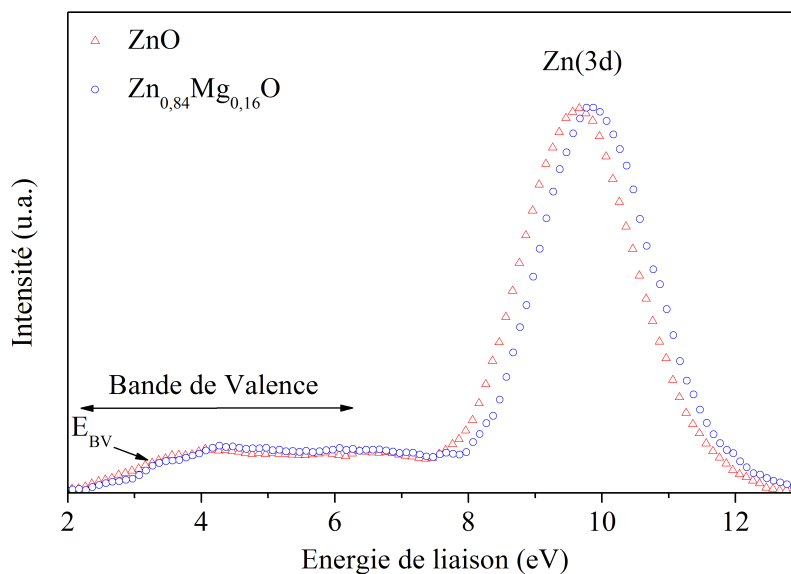


FIGURE 3.18 – Spectre XPS du $Zn(3d)$ et de la bande de valence E_{BV} dans une structure de ZnO et $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$

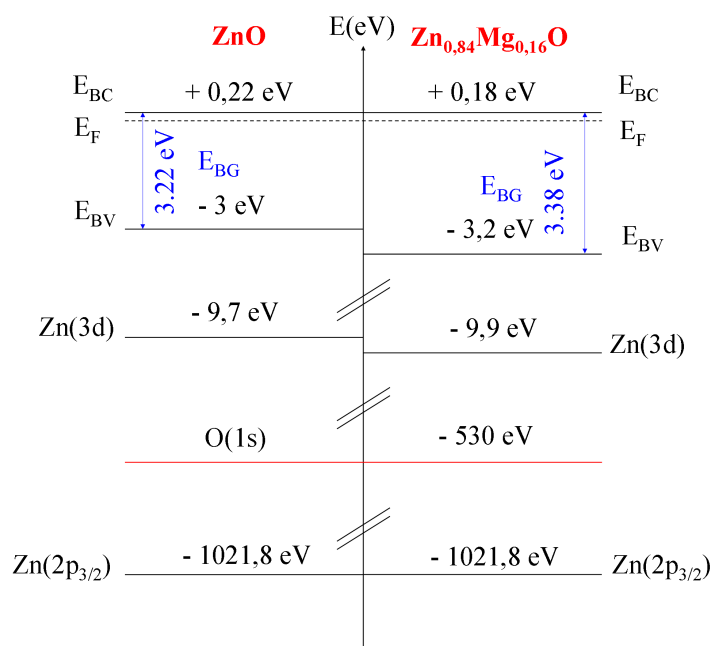


FIGURE 3.19 – Diagramme de la structure de bande du ZnO et $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$, référencé à l'aide du niveau $O(1s)$

Le diagramme 3.19 indique que les films de ZnO et $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$ sont des semi-conducteurs fortement dopés n, avec un décalage entre leur niveau de Fermi et leur bande de

conduction très faible, considérée comme égale compte tenu des incertitudes sur la mesure, de 0,22 et 0,18 eV respectivement. Néanmoins, on observe un recul de la bande de valence, ainsi que de l'orbitale $Zn(3d)$ vers les basse énergies de liaisons pour le $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$ de 0,2 eV, conjointement avec l'augmentation du band gap. Ces résultats indiquent que les films de $Zn - O$ et $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$ devraient posséder des propriétés de transport (résistivité) très proches, compte tenu du positionnement de leur niveau de Fermi.

3.1.7 Mesure de la résistivité

La résistivité d'un matériau représente sa capacité à s'opposer à la circulation du courant électrique. Ce paramètre est important dans les différents processus de corrosion, toujours basés sur des cinétiques de transfert de charges. La résistivité a été mesurée à l'aide de la méthode 4 points, détaillée dans la section 2.4.5.

La figure 3.20 présente l'évolution de la tension mesurée en fonction du courant appliqué sur un film de ZnO sous illumination ambiante. Les résultats indiquent clairement le caractère ohmique de la réponse du film, permettant l'extrapolation de la mesure courant-tension en résistivité suivant l'équation 2.13.

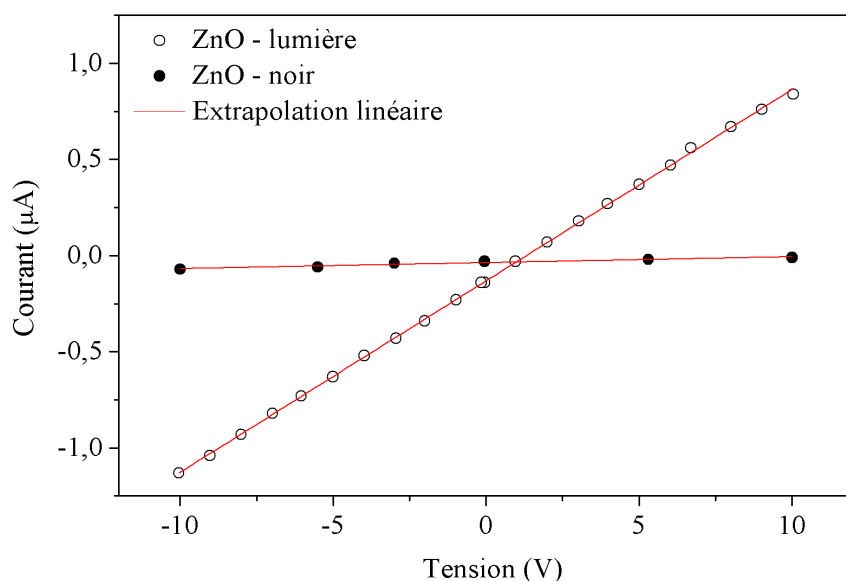


FIGURE 3.20 – Évolution de la courbe courant tension pour un film mince de ZnO , en fonction de la lumière incidente

La figure 3.21 présente les mesures obtenues sur des films de $Zn_{(1-x)}Mg_{(x)}O$, d'une épaisseur de 200 ± 20 nm, pour x compris entre 0 et 0,16. Les résultats indiquent clairement une augmentation de la résistivité des film avec l'ajout de magnésium entre 725 et $4,5 \cdot 10^5 \Omega.cm$, soit un facteur environ 600, entre ZnO et $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$. Une tendance similaire

entre $4,5$ et $10^4 \Omega.cm$, soit un facteur $2,2 \cdot 10^3$ a été mesuré par Yoshino *et al.* [105] sur des échantillons déposés par spray pyrolyse à $500^\circ C$. Cette évolution est, à première vue, en désaccord avec les structures électroniques déterminées précédemment. En effet, même si le band gap augmente entre ZnO et $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$, avec $3,22$ et $3,38$ eV respectivement, la distance entre leur niveau de Fermi et la bande de conduction reste relativement constante. Nous devrions donc obtenir une résistivité très proche pour le ZnO et le $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$. Or, celle-ci augmente considérablement avec la présence de magnésium.

Les oxydes du types ZnO sont connus pour être applicables dans le domaine des capteurs de gaz, leur résistivité dépendant de l'adsorption de molécules sur la surface [178–180]. La comparaison des résultats est délicate, entre des mesures réalisées sous ultra-vide en XPS et à l'air ambiant pour la résistivité.

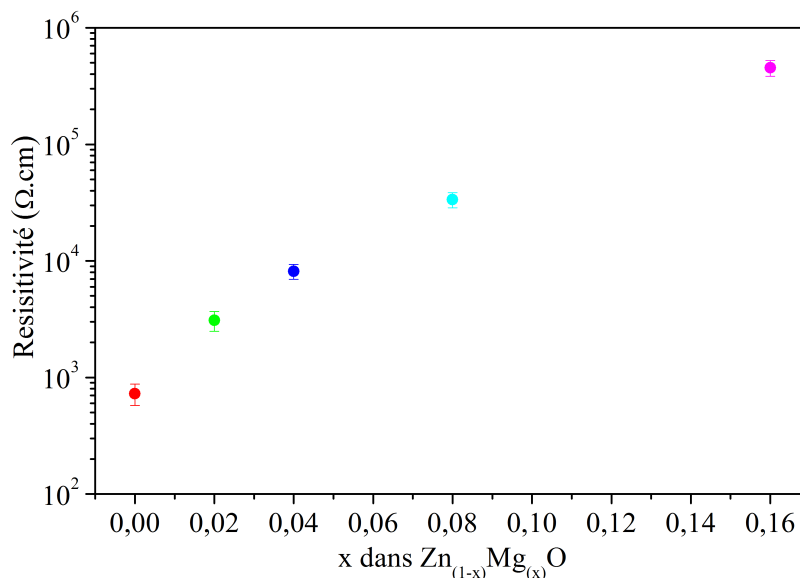


FIGURE 3.21 – Évolution de la résistivité avec le dopage en magnésium - $Zn_{(1-x)}Mg_{(x)}O$, sous lumière ambiante

Les analyses XPS montrent par ailleurs que sur le $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$ des effets de surface apparaissent, notamment avec la formation de liaisons $Mg - CO_3$, ceux-ci peuvent donc influencer le nombre de porteurs de charge en surface. Des mesures de résistivité sous ultra-vide (10^{-9} mbar), font apparaître des valeurs de résistivité nettement plus faibles que celle mesurée dans l'air. A cela s'ajoute des effets photo-sensibles et photo-catalytiques du ZnO [181–184] et du $Zn_{(1-x)}Mg_{(x)}O$ [139] due à son band gap situé dans le domaine de l'ultra-violet. En effet, la figure 3.20 présente une mesure équivalente dans le noir, avec une forte variation de la conductivité induite par la présence de lumière. Le dispositif XPS, induit également une forte chute de la résistivité lors de la mise en route de la source X.

Nous ne pouvons donc conclure si il existe ou non une variation de la résistivité in-

trinsèque entre le ZnO et le $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$, compte tenu des différents effets énoncés ci-dessus qui rendent cette mesure complexe. Cependant la structure électronique observée dans le paragraphe précédent fait apparaître une distance entre leur niveau de Fermi et la bande de conduction relativement proche. Les différences observées à l'air entre le ZnO et le $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$ sont donc fort probablement imputables à la formation de liaisons OH/CO_3 en surface induite par la présence de magnésium et notamment de $Mg - CO_3$ en accord avec les mesures XPS.

3.1.8 Mesure de l'angle de Contact

Afin de mettre en évidence et de tenter de comprendre les mécanismes induits par l'absorption de lumière par le $Zn_{(1-x)}Mg_{(x)}O$ en surface, une mesure de l'angle de contact a été réalisée. Celle-ci rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité. La méthode consiste à mesurer l'angle de la tangente du profil d'une goutte déposée sur le substrat, avec la surface. Elle permet également de mesurer l'énergie de surface du liquide ou du solide [185].

Les mesures ont été réalisées à l'aide de goutte d'eau déminéralisée, ainsi qu'un dispositif KRUSS Easy Drop. La figure 3.22 illustre l'influence de l'illumination (UV) sur le caractère hydrophobe de la surface. En effet, après un 48h dans le noir, le ZnO présente un caractère hydrophobe avec un angle de $120^\circ \pm 10$, tandis qu'après 1h d'exposition aux UV la surface devient hydrophile avec un angle de $6^\circ \pm 3$. Aucune différence n'a été observée entre le ZnO et le $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$.

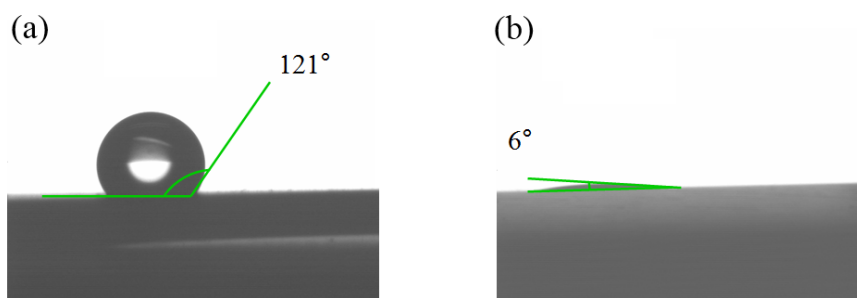


FIGURE 3.22 – Illustration de l'angle de contact du ZnO après 48h dans le noir (a) et après 1h d'irradiation UV (b)

Cet effet, réversible, a déjà été observé sur différents oxydes : TiO_2 [182, 186–188], ZnO [182, 185, 189, 190], Fe_2O_3 [191], SnO_2 [182], WO_3 [182] (etc). Celui-ci est induit par la création de paires électrons/trous sous irradiation UV. Les trous migrent vers la surface et créent des lacunes d'oxygène. Ces sites vacants, en contact avec une molécule d'eau, entraînent la dissociation de celle-ci et se traduit, à l'échelle macroscopique par le caractère hydrophile de la surface et un angle de contact très faible. En revanche, dans le

noir, les lacunes se combent, et la surface présente un caractère hydrophobe et donc un angle de contact élevé. Le caractère photo-catalytique du ZnO et ZnO dopé, est d'ailleurs utilisé pour la dégradation de différentes molécules comme le bleu de méthylène [182] et celle des nitrates lors du traitement des eaux usées [192]. Ces effets illustrent la variation de la résistivité observé entre le noir et un éclaircissement.

3.2 Étude en Solution

3.2.1 Électrochimie des semi-conducteurs

Les mesures électrochimiques des semi-conducteurs présentées dans ce paragraphe sont succinctes. Seuls les éléments utiles à la compréhension des mécanismes développés par la suite, sont détaillés.

3.2.1.1 Interface métal/électrolyte et semi-conducteur/électrolyte

Une électrode métallique est considérée, suivant les conditions de polarisation, comme une source infinie d'électrons. La charge superficielle de l'électrode se trouve donc confinée dans une épaisseur beaucoup plus petite que celle de la couche d'Helmutlz ou double couche électrique, comme le présente la figure 3.23. La différence de potentiel $\Delta\phi$ qui s'instaure entre l'électrode et l'électrolyte s'établit dans ce cas presque exclusivement dans la solution, dans la double couche électrique.

Dans le cas d'un semi-conducteur, le nombre de porteurs de charges est beaucoup plus faible et la charge se répartit au sein du matériau sur une épaisseur non négligeable, typiquement de quelques dizaines d'Angströms, appelée zone de charge d'espace (ZCE). La quasi totalité de la différence de potentiel s'établit cette fois dans l'électrode. Comme pour la double couche électrochimique, la ZCE est assimilable à une capacité.

3.2.1.2 Transfert de charge au travers de la jonction semi-conducteur/électrolyte

La différence de potentiel, qui s'établit dans un semi-conducteur en contact avec un électrolyte conduit à une courbure des bandes de conduction et de valence. Trois cas, schématisés sur la figure 3.24 sont possibles :

- L'équilibre électrochimique est tel qu'aucune différence de potentiel n'apparait entre l'électrode et la solution ou l'électrode est polarisée de telle manière que cette différence soit nulle : les bandes sont "plates", comme l'illustre la figure 3.24 (a). Le potentiel pour lequel cette situation est observée est appelé potentiel de bande plate E_{BP}
- Pour un semi-conducteur de type n (p), l'électrode est polarisée anodiquement (cathodiquement). Les porteurs majoritaires (électrons pour le type n et trous pour le

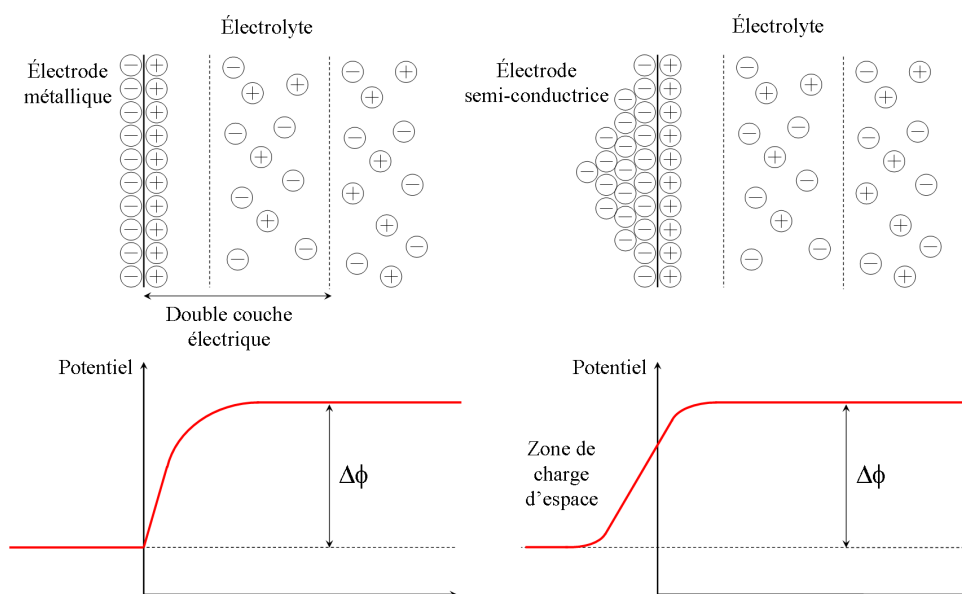


FIGURE 3.23 – Représentation schématique de l'interface métal/électrolyte (gauche) et semi-conducteur/électrolyte (droite)

type p) sont séparés de l'interface avec l'électrolyte par une zone de déplétion et ne peuvent donc participer aux réactions électrochimiques. Le semi-conducteur est dit alors en situation d'appauvrissement, tel que l'illustre la figure 3.24 (b).

- Pour un semi-conducteur de type n (p), l'électrode est polarisée cathodiquement (anodiquement). Les porteurs majoritaires s'accumulent sur la surface de l'électrode. L'établissement d'un courant entre celle-ci et l'électrolyte est possible. Les éventuelles réactions chimiques sont possibles. Le semi-conducteur est dit alors en situation d'accumulation, comme le présente le schéma sur la figure 3.24 (c).

La différence entre l'énergie des bords de bandes de conduction ou de valence (E_{BCS} et E_{BVS}) et celle des bandes au sein du matériau (E_{BC} et E_{BV}) est appelée courbure de bande.

La situation d'appauvrissement interfaciale, figure 3.24 (b), est très utile pour caractériser la nature d'un semi-conducteur (n ou p). En effet, dans une telle configuration de charge, la capacité d'interface C vérifie la relation de Mott-Schottky :

$E - E_{BP}$ représente la courbure de bande du semi-conducteur. Le tracé de $1/C^2$ en fonction du potentiel appliqué conduit donc à une droite de coefficient directeur positif pour un semi-conducteur de type n et négatif de type p.

La figure 3.25 présente la mesure de Mott-Schottky de la jonction électrolyte semi-conducteur du ZnO et $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$ dans le noir ($f = 1$ kHz). Les résultats démontrent clairement le caractère semi-conducteur de type n des deux matériaux, caractérisé par le

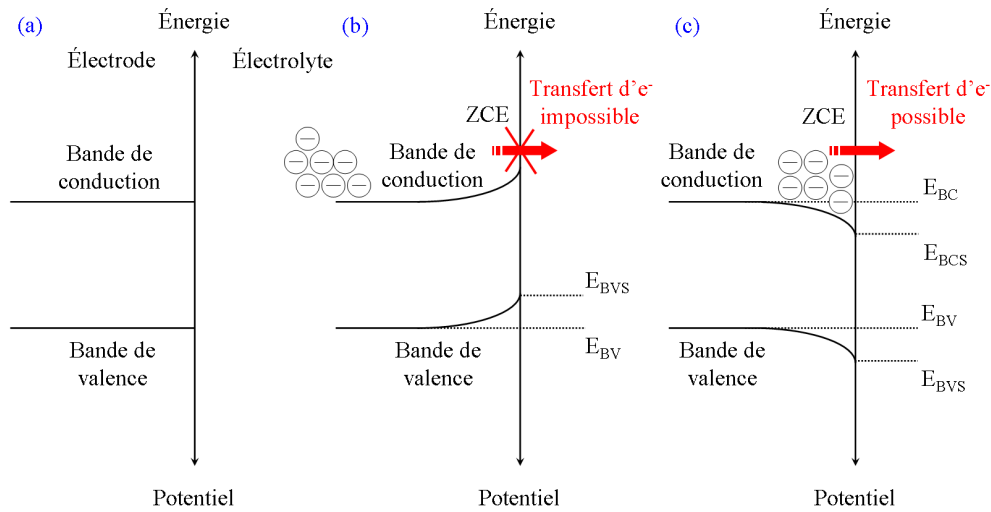


FIGURE 3.24 – Différents états de courbure de bande possible pour un semi(conducteur de type n en contact avec un électrolyte : bande plate (a), appauvrissement de la ZCE (b), enrichissement de la ZCE (c)

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_{DC}^2} + \frac{2}{e\epsilon_r\epsilon_0 N} \left(E - E_{BP} - \frac{kT}{e} \right) \quad (3.1)$$

C_{DC} : Capacité de la double couche

ϵ_r : Constante diélectrique relative du matériau

ϵ_0 : Constante diélectrique du vide

N : Densité de porteurs de charge

E_{BP} : Potentiel de bande plate

coefficient directeur positif des courbes [193]. De plus, celles-ci font apparaître un pente différente, plus faible pour le $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$. Ce résultat pourrait indiquer, en accord avec les mesures de résistivité, une présence plus faible de porteurs pour le $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$ et/ou une variation de la permittivité relative du $Zn_{[x]}Mg_{[1-x]}O$ avec l'ajout de magnésium. Néanmoins, en supposant celle-ci constante, on observe uniquement une réduction d'un facteur 1,8 de la densité de porteur de charge entre ZnO et $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$. Les géométries et la quantité de matériau intégré sont différentes, avec d'une part, une surface d'intégration de $1,2 \text{ cm}^2$ et une mesure au travers de l'interface en solution et, d'autre part, une mesure ponctuelle et transversale selon la longueur de l'échantillon (4 pointes), respectivement. Ces résultats traduisent la complexité du paramètre de résistivité en fonction du type et des conditions de la mesure.

Le potentiel de bande plate, caractérisé par la régression linéaire coupant l'axe des abscisses, de -430 et -385 mV (± 15 mv) (vs $Ag/AgCl$) respectivement, indique que les niveaux de Fermi des deux matériaux sont très proches, avec un écart relatif de 45 mV

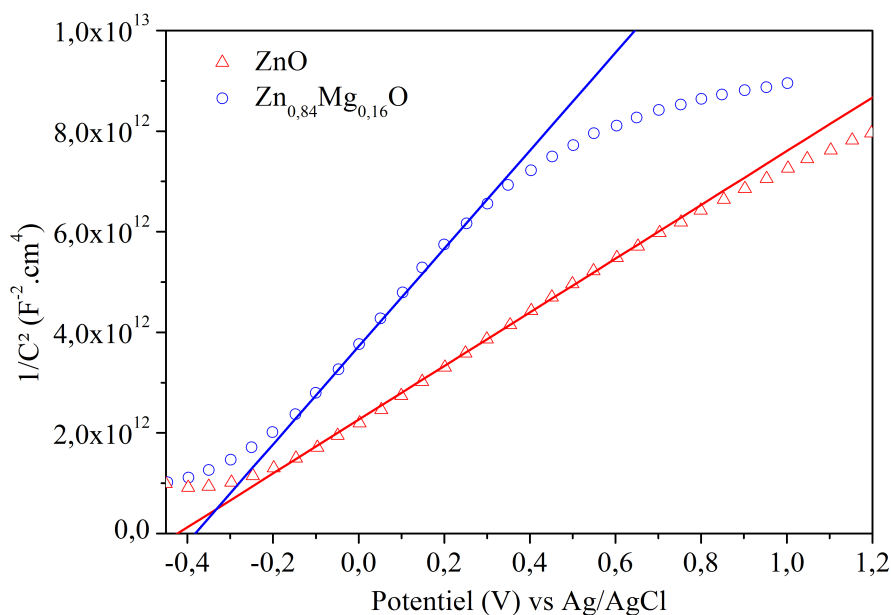


FIGURE 3.25 – Courbe courant-potential ZnO et $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$, dans le noir

(0,045 eV). Ce résultat est en accord avec la structure électronique déterminée dans la section 3.1.6. Par ailleurs, on constate sur des mesures équivalentes, réalisées sous éclaircissement (non présentées), un décalage du potentiel de bande plate du ZnO et $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$ vers les bas potentiel de l'ordre de 20 mV, ainsi qu'une légère réduction de leur coefficient directeur respectif. Ce phénomène traduit le décalage du niveau de Fermi induit par la création de paires électrons/trous et donc l'augmentation de la densité de porteurs de charge N .

3.2.2 Mesure du potentiel de circuit ouvert, sous illumination naturelle dans une solution de pH 8,4

La mesure du potentiel de circuit ouvert, permet de déterminer la stabilité et/ou l'évolution d'un couple redox, *i.e.* une électrode en contact avec un électrolyte (cf. 2.4.6). De plus, son évolution dans le cas de matériaux semi-conducteurs soumis à une irradiation de longueur d'onde proche de leur band gap, permet de déterminer le type de dopage présent (n ou p). En effet comme le présente la figure 3.26, la jonction semi conducteur de type n avec un électrolyte comprenant un couple oxydo/réducteur entraîne une courbure de bande positive des bandes de valence E_{BV} et de conduction E_{BC} , due à l'égalisation du niveau de Fermi E_F avec le couple oxydo/réducteur présent en solution.

L'absorption d'un photon, d'énergie $h\nu$ proche de la hauteur du band gap E_{BG} (absorption simple ou combiné), entraîne la création d'une paire électron/trous en surface. Les porteurs de charges créés sont alors séparés par le champ local, induit par la courbure des bandes. Les électrons migrent vers le coeur du matériaux et les trous vers la surface. Ces

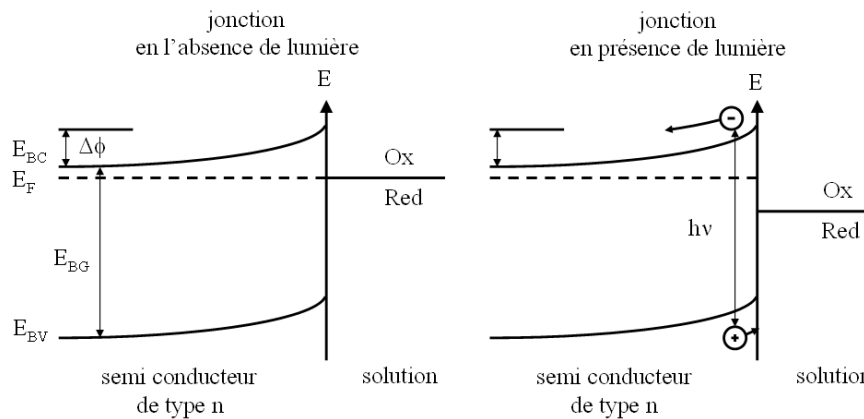


FIGURE 3.26 – Évolution de la jonction semi-conducteur de type n - électrolyte avec l'absorption de photon d'énergie $h\nu$ proche du band gap E_{BG}

derniers réagissent alors avec le réducteur présent en solution, entraînant une variation de l'équilibre, qui se traduit par une chute du potentiel mesuré [194]. Un phénomène similaire apparaît pour des semi conducteurs de type p, mais cependant avec une augmentation du potentiel mesuré, sous éclaircissement.

La récente utilisation du potentiel libre de circuit ouvert (*Open Circuit Potential - OCP*), en solution, comme indicateur de la détérioration de matériaux photo-actifs, proposé par Straka *et al.* [195], nous a incité à étudier la stabilité de nos films de ZnO et $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$ en solution, en fonction des cycles jour/nuit, d'irradiation solaire. Une solution tampon de pH 8,4 ($0,05\text{ M } Na_2B_4O_7 + 0,1\text{ M } H_3BO_3$) a été utilisée pour ces mesures, valeur pour laquelle la dissolution du ZnO est relativement faible. Les échantillons ont été préalablement déposés sur une couche conductrice d'ITO afin de limiter les chutes ohmiques. Puis immergés, leur potentiel a été mesuré à l'aide d'une électrode de référence $Ag/AgCl$, en fonction de temps et de l'irradiation solaire. Le dispositif de mesure a été présenté sur la figure 2.18.

Dans le noir, aucune différence notable n'est observée entre le ZnO et le $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$ en terme de potentiel, proche de 35 mV vs $Ag/AgCl$, en accord avec les résultats obtenus en Mott-Schottky. La figure 3.27 (a) présente l'évolution du potentiel du ZnO et $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$ entre 8 jours et 27 jours d'expositions cyclique jour/nuit. La figure 3.27 (b) présente les mesures réalisées sur des échantillons équivalents, mais exposés les 5 premiers jours dans le noir, puis le temps restant aux cycles naturels jour/nuit. L'exposition à la lumière entraîne une chute du potentiel d'environ 330 mV , traduisant le caractère semi-conducteur de type n des deux films, en accord avec les résultats précédents. On note, de plus, que malgré un band gap légèrement supérieur pour le ZnO dopé magnésium, le nombre de paires électrons/trous générées, caractérisé par l'évolution du potentiel entre les cycles jour/nuit est sensiblement le même entre les deux types de films. Après plusieurs jours d'expositions, la figure 3.27 (a) montre clairement une réduction de l'amplitude de

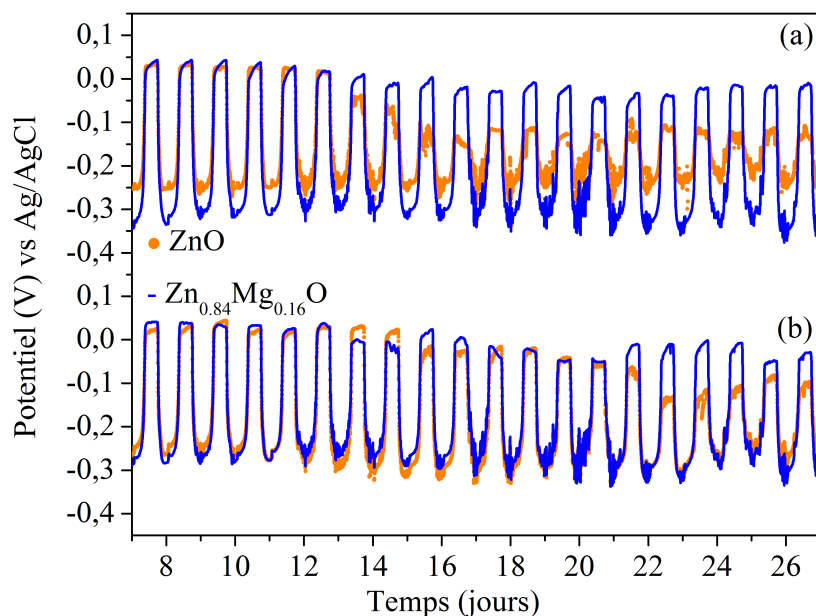


FIGURE 3.27 – Évolution temporelle du potentiel de circuit ouvert du ZnO et $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$ dans une solution tampon de pH 8,4, en fonction de l'éclairement naturel, (a) 27 jours d'alternance jour/nuit, (b) 5 jours dans le noir, suivit de 22 jours d'alternance jour/nuit

l'OCP du ZnO en comparaison au $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$.

La figure 3.27 (b) présente des résultats similaires, mais cependant avec un décalage de 5 jours, période pendant laquelle les échantillons n'ont pas été exposés à la lumière. Ces résultats mettent en évidence d'une part, une meilleure stabilité du $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$ au regard du ZnO et d'autre part, la présence d'une dégradation du ZnO induite par l'absorption de lumière. En effet plusieurs études ont montrées que la corrosion du zinc était accélérée en présence de lumière (UV) [196–198] qui améliore la réduction de l'oxygène sur le ZnO [199].

3.2.3 Analyse de l'état de surface après exposition en XPS

Dans le paragraphe précédent nous avons démontré la meilleure stabilité du $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$ au regard du ZnO face à la corrosion. Afin de déterminer les modifications induites par cette exposition, ainsi que leur évolution en profondeur, les échantillons de ZnO et $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$ ont été examinés en XPS après 27 jours d'immersion et de cycles jour/nuit. Les spectres des orbitales $O(1s)$, $Zn(2p)$, $Mg(1s)$, $C(1s)$, ainsi que la fonction de travail ont été mesurés, après différents temps d'abrasion ionique.

La figure 3.28 présente les orbitales $O(1s)$ du ZnO et $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$ en fonction du

Tableau 3.9 – Paramètres de modélisation du $O(1s)$ dans ZnO et $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$ après 27 jours d’immersion dans une solution de tampon Borique pH 8,4

Orbitale	Type de liaison	Position (eV)	FWHM	G/L
$O(1s)$	$Zn - O$	530	$2,0 \pm 0,1$	30
$O(1s)$	$Mg, Zn - OH/CO_3$	531,8	$2,1 \pm 0,1$	30
$O(1s)$	H_2O	533,3	$2,1 \pm 0,1$	30

temps d’abrasion, ainsi que leurs modélisations associées. Celles-ci ont été réalisées à l’aide des paramètres utilisés précédemment lors de l’étude des films minces avant exposition, synthétisés dans le tableau 3.9. Néanmoins, une contribution supplémentaire a été ajoutée à 533,3 eV traduisant la présence d’eau adsorbée, en accord avec l’étude de Beccaria *et al.* [200]. Les résultats démontrent que la surface, indépendamment du dopage, est enrichie en liaisons de type OH/CO_3 ainsi qu’en H_2O et que l’intensité relative de celles-ci décroît en profondeur, conjointement avec la croissance de celle associée aux $Zn - O$. Néanmoins, la présence d’eau adsorbée semble plus importante, de l’ordre de 10%, sur le film de $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$, comme le présente la figure 3.29 (a). Ce qui pourrait traduire un caractère plus hygroscopique de ce dernier, induit par la présence de magnésium.

L’évolution relative des contributions O et OH/CO_3 , exprimées en (%), présentée sur la figure 3.29 (b), démontre à l’instar des résultats obtenus sur les échantillons avant exposition, une présence plus importante de liaison OH/CO_3 sur la surface, induite par le magnésium. En revanche au coeur du matériau le ZnO et le $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$ sont similaires et proche de leur structure initiale, hormis la faible présence d’ H_2O induite par leur immersion.

La figure 3.30 présente l’évolution des orbitales $Zn(2p_{3/2})$, $Mg(1s)$ et $C(1s)$ équivalentes, après exposition. L’absence de carbonate sur le $C(1s)$ dès la surface, permet d’attribuer la contribution à 531,8 eV observée précédemment sur l’orbitale $O(1s)$ aux liaisons de type OH . En effet, celles-ci sont favorisées par les conditions d’exposition avec d’une part un pH légèrement alcalin de 8,4, d’autre part l’immersion de l’échantillon en solution. La croissance des intensités des $Zn(2p_{3/2})$ et $Mg(1s)$ en profondeur est attribuée à la disparition et la réduction progressive du carbone "adventitious" et des contributions H_2O et OH . Les énergies de liaisons du $Zn(2p_{3/2})$ sont stables avec l’abrasion ionique et très proches de celle observées avant exposition, avec 1021,7 eV. En revanche, le $Mg(1s)$ présente des énergies de liaisons plus basses évoluant entre 1304,3 en surface et 1304,1 en profondeur. Ce décalage du côté des basses énergies est en accord avec l’absence de CO_3 à la faveur des OH et du O .

La figure 3.31 présente l’évolution de la fonction de travail, énergie nécessaire pour extraire les électrons du matériau au travers de la surface, du ZnO et $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$, après 0 et 64 min d’abrasion ionique.

Les résultats indiquent que, d’une part, celle du $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$ est supérieure à celle

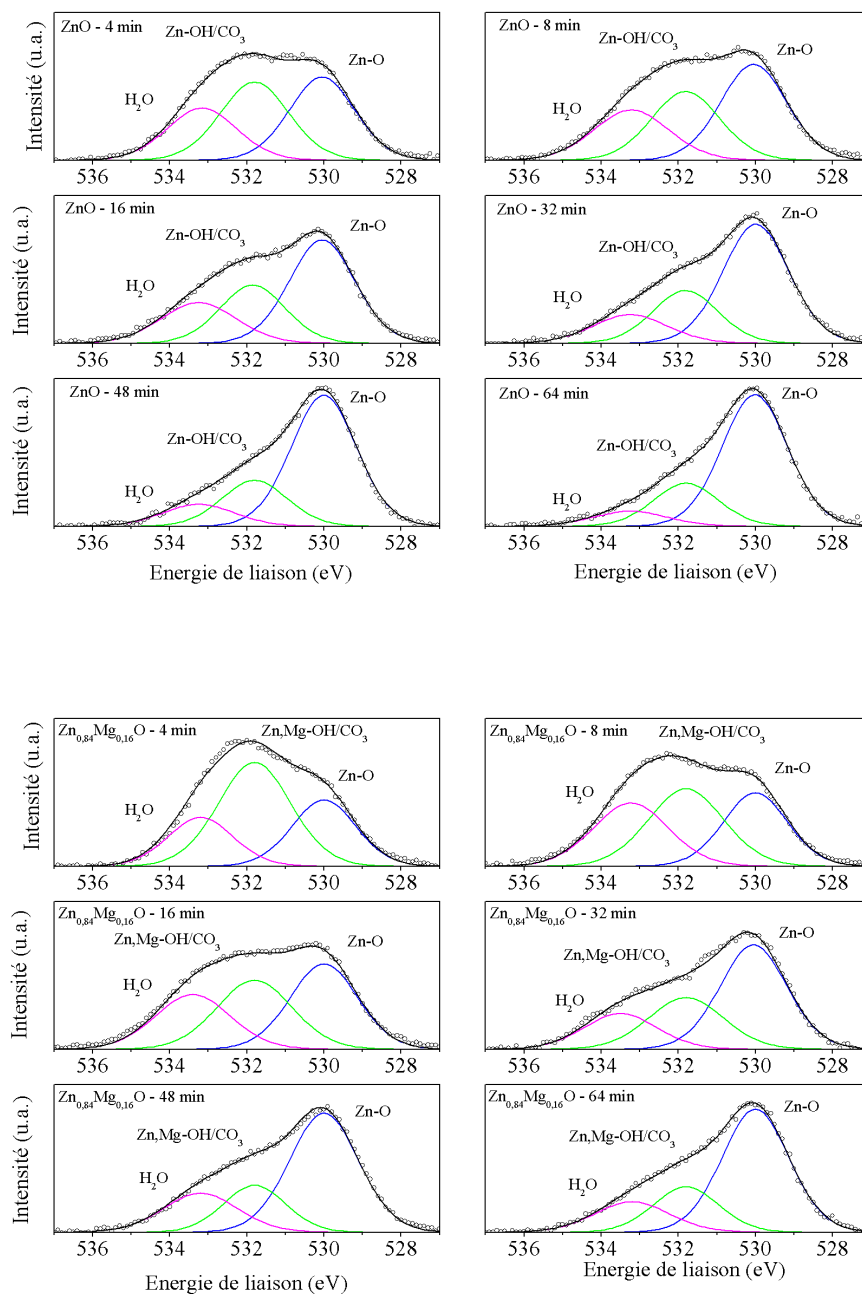


FIGURE 3.28 – Spectres XPS $O(1s)$ du ZnO (haut) et $Zn_{0.84}Mg_{0.16}O$ (bas) après 27 jours d’immersion dans une solution de tampon Borique pH 8,4, en fonction du temps d’abrasion ionique

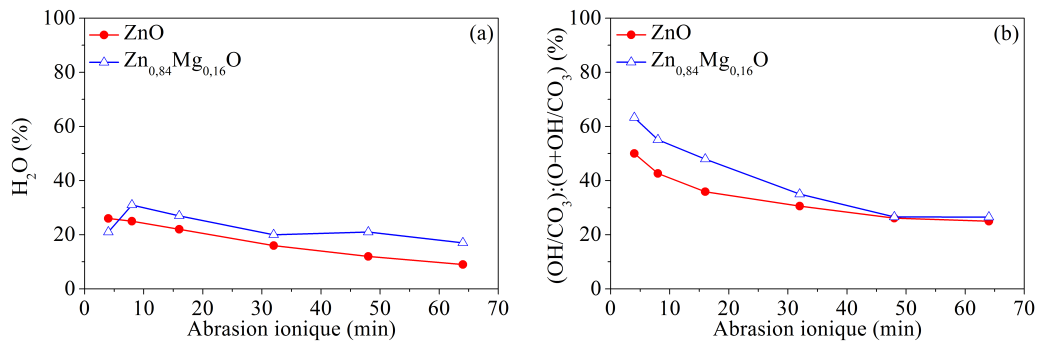


FIGURE 3.29 – Évolution de la quantité d'eau absorbée exprimée (%) (a) et du rapport $(OH/CO_3):(O+OH/CO_3)$ (%) (b), en fonction du temps d'abrasion ionique, pour ZnO et $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$ après 27 jours d'immersion dans une solution de tampon Borique pH 8,4

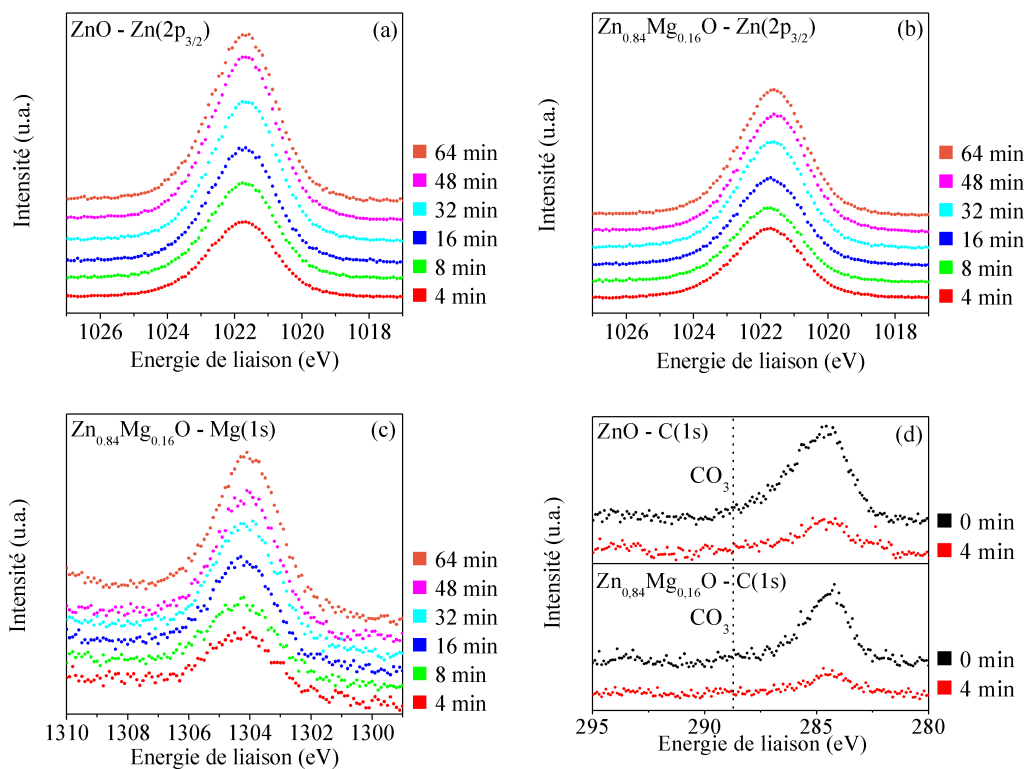


FIGURE 3.30 – Spectre du $Zn(2p_{3/2})$ (a) et $Mg(1s)$ (b) dans $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$ après 27 jours d'immersion dans une solution de tampon Borique pH 8,4, en fonction du temps d'abrasion ionique

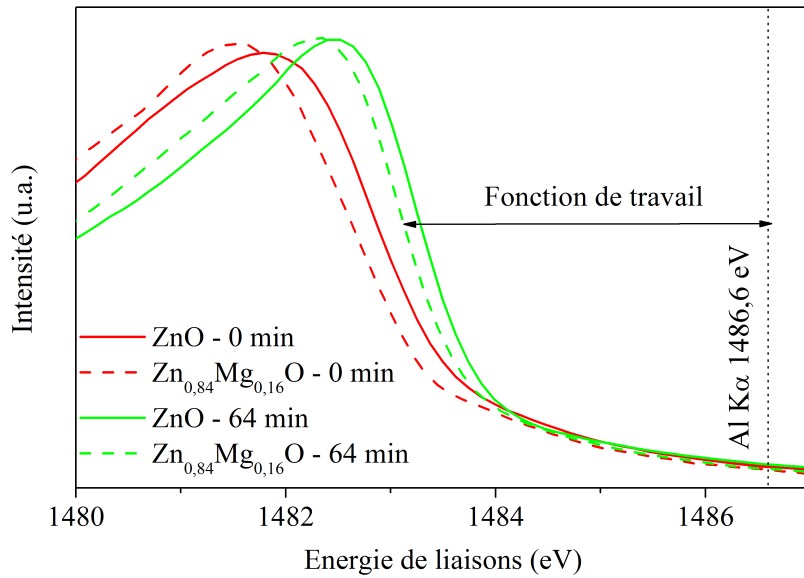


FIGURE 3.31 – Évolution de la fonction de travail du ZnO et $Zn_{(0,84)}Mg_{(0,16)}O$ en fonction du temps d’abrasion ionique

du ZnO en surface et dans le coeur du matériau et, d’autre part, que indépendamment de l’échantillon elle diminue avec l’abrasion ionique. Une corrélation peut être directement faite avec la présence de OH et/ou H_2O importants en surface, puis leur diminution en profondeur. Ce résultat est en accord avec la présence accrue de OH sur le $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$ au regard du ZnO qui se traduit ici par une fonction de travail plus importante. L’augmentation de cette dernière entre le ZnO et $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$ peut expliquer la meilleure stabilité et l’augmentation de la résistivité mesurée en présence de magnésium.

3.3 Discussion

La synthèse et caractérisation des films de $Zn_{(1-x)}Mg_{(x)}O$ a permis de mettre en évidence l’influence du magnésium, en substitution, pour $0 \leq x \leq 0,16$. Les résultats indiquent clairement que le magnésium modifie d’une part la structure du matériau avec une diminution du paramètre de maille (c), rendant celle-ci plus compact, ce qui est un premier atout en terme de résistance à la corrosion [20]. D’autre part le magnésium modifie la structure électronique du $Zn_{(1-x)}Mg_{(x)}O$ avec un recul de la bande de valence, qui se caractérise par une augmentation du band gap. Néanmoins, la distance entre le niveau de Fermi et la bande de conduction, relativement constante indépendamment du dopage, semble exclure l’hypothèse émise par Prosek *et al.* [23], selon laquelle le band gap et la résistivité seraient directement liés. Cette dernière, semble être le paramètre le plus pertinent, induit par l’ajout de magnésium, dans une problématique liée aux mécanismes de corrosion, qui dépendent

fortement des transferts de charge. Cependant, comme nous l'avons montré de nombreux facteurs influent sur la résistivité du matériau, en particulier la lumière et l'adsorption de molécules. Cette étude a clairement démontré la susceptibilité du magnésium, à former des liaisons OH/CO_3 en fonction des conditions extérieures et que celles-ci influent directement sur la résistivité du matériaux. De plus, cette étude a également montré que la présence de OH (et/ou H_2O) augmentait la fonction de travail et participait probablement aussi à la réduction du transfert de charge au travers de la surface. Enfin, celle-ci a révélée que l'ajout de magnésium engendre une stabilité accrue du $Zn_{(0,84)}Mg_{(0,16)}O$ face à la photo-corrosion, dans une solution de pH 8,4.

Étude de la corrosion du Zn et ZnMg

4.1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons tenter de comprendre le rôle du magnésium dans la corrosion de phases pures de zinc et zinc-magnésium, en présence ou non de chlorures. Les conditions d'exposition ont été définies afin d'étudier les premiers stades de la corrosion. La quantité de chlorure déposée en surface a été déterminée dans le but de modéliser des conditions de pollution proches de celles rencontrées sur des véhicules lors de l'utilisation de sel de déneigement [23, 56]. Les valeurs de température et d'humidité relativement élevées permettent de simuler des conditions de services agressives, et de se situer notamment au dessus du seuil de déliquescence du $NaCl$ pour maximiser son activité. Nous avons tout d'abord étudié les échantillons avant exposition, puis après exposition sans $NaCl$ et enfin dans des conditions similaires en présence de $NaCl$.

4.2 Caractérisation des échantillons avant exposition

L'étude des échantillons avant exposition permet de vérifier la composition, la structure cristalline, ainsi que l'état de surface initial des différents alliages utilisés au cours de cette étude. Les résultats obtenus serviront de points de comparaison, avec ceux obtenus sur les échantillons ayant subi une corrosion. Les échantillons ont été préalablement dégraissés à l'heptane, polis à l'éthanol jusqu'au grain 1200 au carbure de silicium, puis stockés en dessiccateur avant analyse.

4.2.1 Les matériaux

Le zinc (99,995 %) utilisé au cours de cette étude, provient de la société RHEINZINK. Il se présente sous une forme de plaque de 10 x 15 cm et 0,8 mm d'épaisseur. Les échantillons de phases pures de zinc-magnésium, Mg_2Zn_{11} et $MgZn_2$, ont été synthétisés selon le procédé décrit dans le paragraphe 2.2.2. Ils se présentent sous la forme de barre quadrilobe de 26 cm^2 , découpés en tranches, avec une épaisseur de l'ordre de 5 mm.

4.2.1.1 Analyse élémentaire - MEB/EDX

Les échantillons ont été analysés en microscopie électronique à balayage à l'aide du module d'analyse élémentaire X (EDX). La figure 4.1 présente la morphologie de la surface après polissage et l'analyse élémentaire X associée, pour le Mg_2Zn_{11} et le $MgZn_2$.

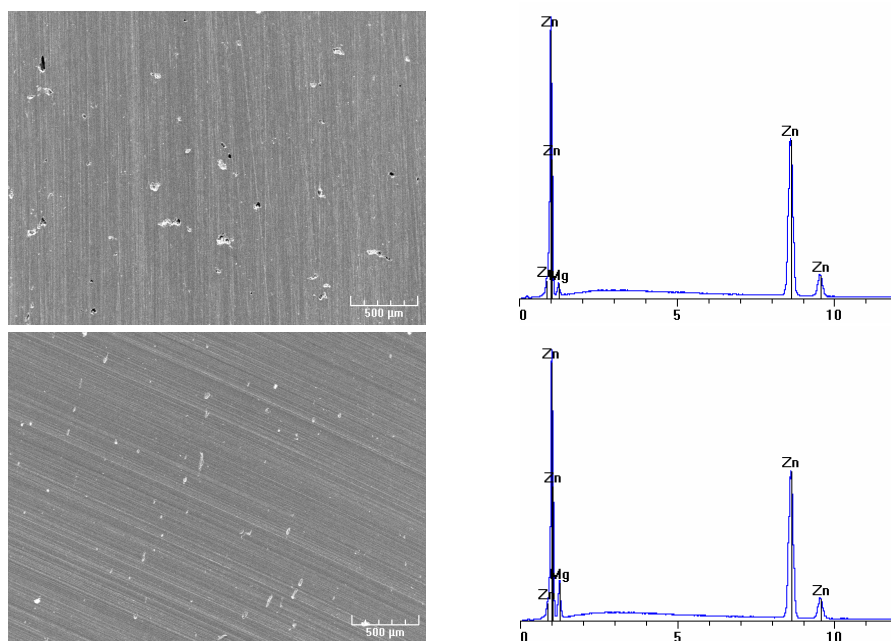


FIGURE 4.1 – Morphologie et analyse élémentaire MEB/EDX, échantillon de Mg_2Zn_{11} et $MgZn_2$ avant exposition

Les phases pures de zinc-magnésium, possèdent une porosité, non nulle. La quantification de celle-ci a été réalisée à l'aide d'un microscope optique Leica DM 2500M et d'une analyse de contraste à l'aide du logiciel Leica. Les matériaux présentent donc une porosité de 2,8 % et 3,8 % pour respectivement Mg_2Zn_{11} et $MgZn_2$. Néanmoins, la cartographie élémentaire, non présentée, traduit bien le caractère homogène des matériaux, avec une stoechiométrie très proche de celle attendue avec $15 \pm 1\%$ et $33 \pm 1\%$ de Mg pour respectivement Mg_2Zn_{11} et $MgZn_2$.

4.2.1.2 Analyse structurale - DRX

Les figures 4.2, 4.3 et 4.4 présentent les diagrammes de diffraction X du Zn , Mg_2Zn_{11} et $MgZn_2$ respectivement. Ceux-ci font apparaître des structures hexagonale Würtzite [201], cubique ($Im\bar{3}$) [202] et hexagonale Lave ($P6_3/mmc$) [203] respectivement, avec des tailles de particule de 250, 410 et 160 nm. Ces dernières ont été déterminées à l'aide de la formule de Scherrer [125] et des pics de diffraction situés respectivement à $43,26^\circ$, $43,63^\circ$ et $45,45^\circ$.

Les paramètres de maille (a) et (c) du zinc ont été déterminés expérimentalement à

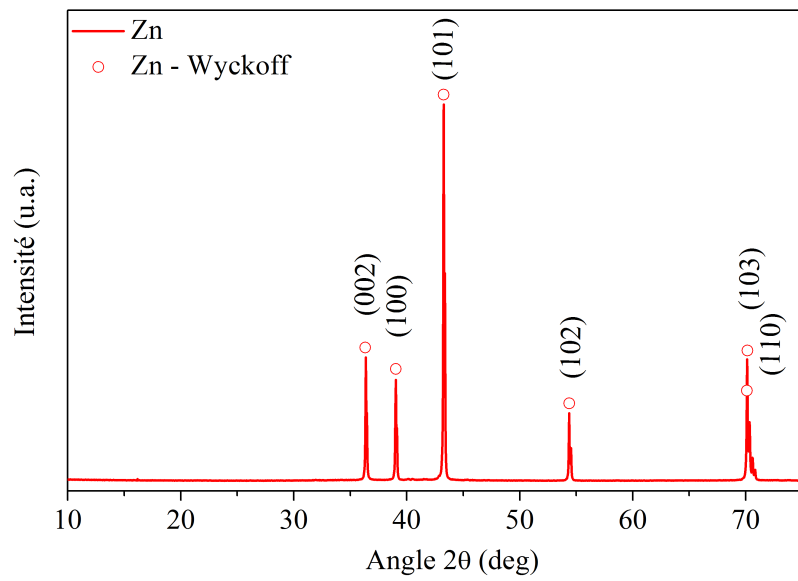
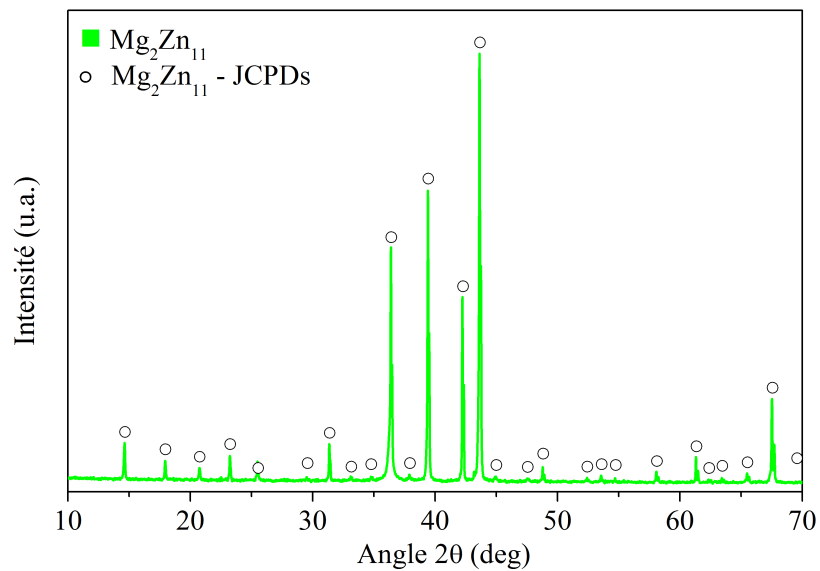


FIGURE 4.2 – Spectre de diffraction X du zinc, au regard de la littérature [201]

FIGURE 4.3 – Spectre de diffraction X du Mg_2Zn_{11} au regard de la littérature JCPDs [202]

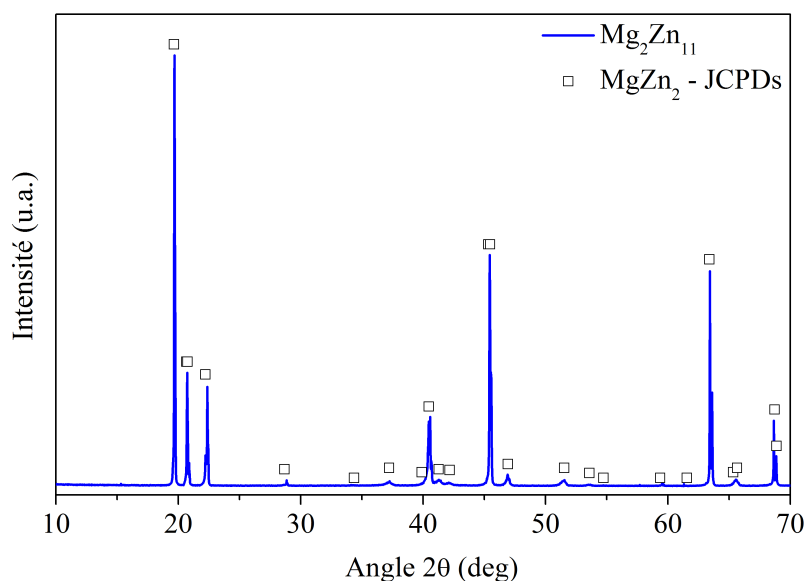


FIGURE 4.4 – Spectre de diffraction X du $MgZn_2$ [203]

l'aide de la formule de Bragg 2.1 et des positions des pics de diffraction (100) et (002), avec pour valeurs respectives 2,662 et 4,936 Å. Ces valeurs sont comparables à celles présentes dans la littérature avec 2,670 et 4,966 Å pour (a) et (c) respectivement [204]. Concernant les zinc-magnésium, les paramètres de maille du Mg_2Zn_{11} et $MgZn_2$ n'ont pas été déterminés expérimentalement, en l'absence de l'indexation des pics par les indices de Miller (h,k,l). Néanmoins, la littérature nous donne (a) = 8,55 Å [205, 206] pour le Mg_2Zn_{11} et (a) = 5,16-5,22 Å et (c) = 8,49-8,56 Å [205] pour le $MgZn_2$. Les différents diffractogrammes font apparaître uniquement les phases attendues dans les différents échantillons avec des orientations préférentielles, qui diffèrent en fonction de la zone d'analyse.

4.2.1.3 Analyse élémentaire - XPS

L'étude en spectroscopie XPS du Zn et $MgZn_2$ a permis de vérifier leur composition exacte ainsi que leur structure électronique, sous forme métallique. Préalablement, une abrasion ionique de 90 min a été effectuée afin de minimiser l'oxygène présent en surface due à l'oxyde natif, ainsi que le carbone "adventitious". Ce dernier, provient d'une fine couche de matière carbonée se trouvant généralement sur la surface de la plupart des échantillons exposés à l'air. Une analyse XPS complète sur l'intervalle compris entre 0 et 1300 eV a révélée, conformément aux attentes, la présence de zinc, de magnésium, de carbone et d'oxygène en très faible quantité. Plusieurs régions énergétiques ont été sélectionnées : celles correspondant aux orbitales $Zn(2p)$, $Mg(1s)$, $O(1s)$ et $C(1s)$ et aux relaxation Auger $Zn(LMM)$ et $Mg(KLL)$. La calibration en énergie de tous les spectres obtenus s'est faite à l'aide de la raie $C(1s)$ "adventitious" caractérisée par une énergie de liaison de 284,8 eV [207].

La figure 4.5 (a) présente les spectres de l'orbitale $Zn(2p)$. Celui-ci est composé du doublet $Zn(2p_{1/2})$ et $Zn(2p_{3/2})$ situés à respectivement 1044,8 et 1021,7 eV, ainsi qu'une structure satellite, composée de deux pics dans l'intervalle [1037-1028] eV. Ces structures et positions sont caractéristiques du zinc métallique.

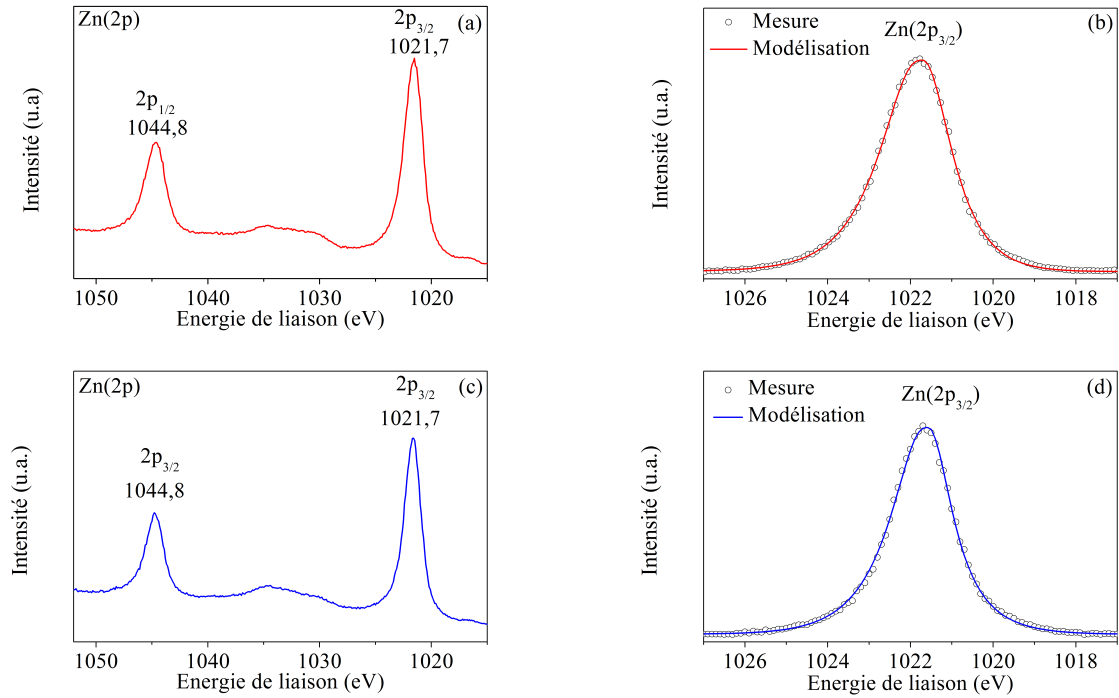


FIGURE 4.5 – Spectre XPS et modélisation du $Zn(2p)$ et $Zn(2p_{3/2})$ dans Zn (a,b) et $MgZn_2$ (c,d) métallique avant exposition

La modélisation associée au $Zn(2p_{3/2})$ est présentée sur la figure 4.5 (b). Les paramètres d'ajustement sont détaillés dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1 – Paramètres de modélisation du $Zn(2p_{3/2})$, échantillons de Zn et $MgZn_2$ métallique avant exposition

Structure	Pic	Position (eV)	FWHM	G/L	Asym.
Zn	$Zn(2p_{3/2})$	1021,7	1,6	80	1,8
$MgZn_2$	$Zn(2p_{3/2})$	1021,7	1,4	80	1,8

FWHM : largeur à mi-hauteur G/L : gaussienne/lorentzienne

Le pic du Zn métal à 1021,7 eV, est caractérisé par une largeur à mi-hauteur de 1,6 eV ainsi qu'une légère asymétrie. De façon analogue, la figure 4.5 (c,d) présente les spectres du $MgZn_2$. Les paramètres d'ajustement sont également présentés dans le tableau 4.1. Ces derniers indiquent une position et une asymétrie identiques au Zn pour le $MgZn_2$, avec

cependant une largeur à mi-hauteur légèrement plus faible.

La figure 4.6 présente le spectre XPS de la relaxation Auger du $Zn(L_3M_{45}M_{45})$ du Zn et du $MgZn_2$. A l'instar des résultats observés sur le $Zn(2p_{3/2})$, aucune différence n'apparaît entre les spectres. La structure électronique de l'atome de zinc des échantillons de Zn et $MgZn_2$ métallique est donc identique. La figure 4.7 présente la position du zinc métallique sur le diagramme de Wagner, en comparaison de la littérature.

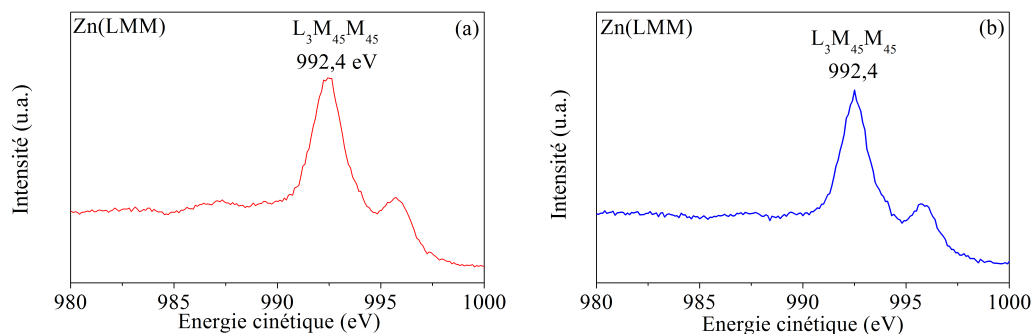


FIGURE 4.6 – Spectre XPS de la relaxation Auger $Zn(L_3M_{45}M_{45})$, du Zn (a) et $MgZn_2$ (b) métallique avant exposition

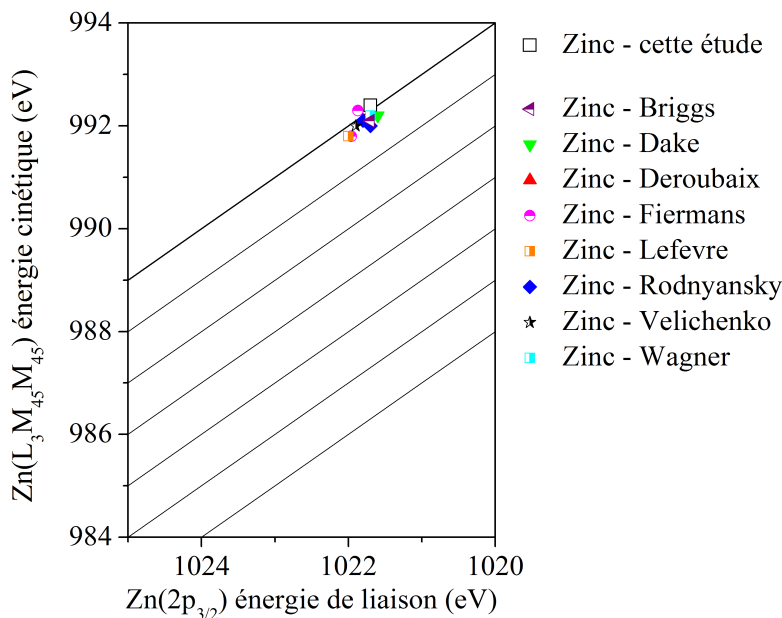


FIGURE 4.7 – Diagramme de Wagner du zinc, énergie de liaison et cinétique du $Zn(2p_{3/2})$ et $Zn(L_3M_{45}M_{45})$ respectivement, au regard de la littérature : Briggs [208], Dake [169], Deroubaix [165], Fiermans [209], Lefevre [167], Rodnyansky [210], Velichenko [170], Wagner [211]

Le détail des positions obtenues pour les pics $Zn(2p_{3/2})$ et $Zn(L_3M_{45}M_{45})$, ainsi que le paramètre Auger modifié α' correspondant, sont présentés dans le tableau 4.2. Les résultats indiquent un bon accord entre la littérature et cette étude.

Tableau 4.2 – Tableau récapitulatif des énergies de liaison des niveaux de coeur $C(1s)$, $Zn(2p_{3/2})$ et Auger $Zn(L_2M_{45}M_{45})$ et paramètres Auger modifiés α' présents dans cette étude et dans la littérature, sur des surfaces de zinc métallique

$C(1s)$ (eV)	$Zn(2p_{3/2})$ (eV)	$Zn(L_2M_{45}M_{45})$ (eV)	α'	Ref.
284,6	1021,8	992,1	2013,9	[165]
284,8	1021,6	992,2	2013,8	[169]
284,8	1021,8	992,1	2013,9	[210]
284,8	1021,7	992	2013,7	[210]
284,6	1021,7	992,2	2013,9	[211]
.	1021,96	991,8	2013,76	[209]
.	1021,7	992,1	2013,8	[208]
.	1021,87	992,3	2014,17	[209]
284,8	1021,9	992	2013,9	[170]
284,9	1022	991,8	2013,8	[167]
.	1021,7	992,4	2014,1	cette étude

α' : paramètre Auger modifié

La figure 4.8 (a) présente le spectre du niveau de coeur $Mg(1s)$ et sa modélisation associée. Cette dernière a été réalisée à l'aide de deux contributions, une première du côté des basses énergies de liaison à 1304,3 eV associée au magnésium métallique et une seconde au MgO à 1305,7 eV. Les paramètres d'ajustements sont présentés dans le tableau 4.3. La position du Mg métallique, située à 1304,3 eV diffère de la position du magnésium métallique présent dans la littérature à 1303,3 eV. Cet effet pourrait s'expliquer par un transfert de charge entre les atomes de Zn et de Mg , qui possède une électronégativité distincte, dans le $MgZn_2$, suivant la théorie de Miedema [212]. La présence de 36% d'oxyde sur le spectre s'explique par, d'une part la susceptibilité du Mg à s'oxyder, cela même sous ultra-vide et d'autre part un libre parcours moyen très faible. En effet, l'étude de Huang *et al.* [213], présente un écart de 1,3 eV entre le Mg métallique et le MgO , ainsi qu'une présence importante, de l'ordre de 40%, d'oxyde sur le $Mg(1s)$ après une exposition du métal à 2 L (1 L = 1,33.10⁻⁶ mbar.s). Or, en considérant une pression de travail dans cette étude de 1.10⁻⁹ mbar pendant 30 min, temps d'acquisition du spectre, cela correspond à 1,4 L. Par ailleurs, dans une matrice de $MgZn_2$ le libre parcours moyen du $Mg(1s)$ et $Zn(2p_{3/2})$ étant respectivement de 0,7 nm et 1,2 nm, l'influence relative de la surface pour le $Mg(1s)$ est donc plus importante [129, 176]. Une faible présence d'oxygène perturbe donc fortement celui-ci.

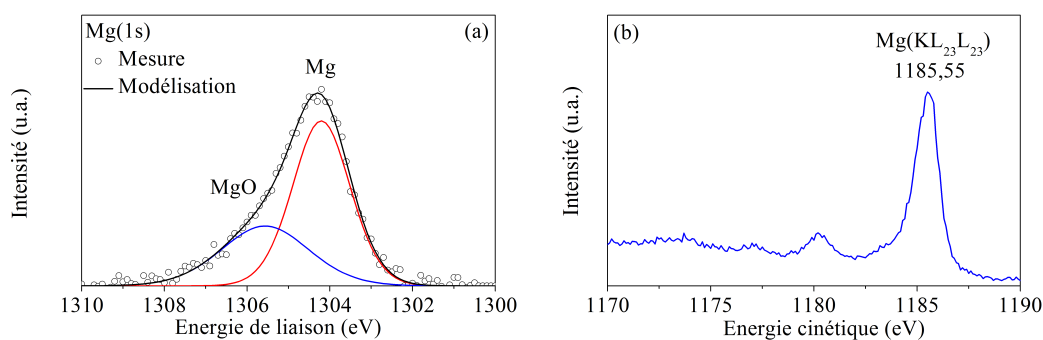


FIGURE 4.8 – Spectre XPS du $Mg(1s)$ (a) et $Mg(KL_{23}L_{23})$ (b) sur un échantillon de $MgZn_2$ métallique avant exposition

Tableau 4.3 – Paramètres de modélisation du $Mg(1s)$ dans un structure $MgZn_2$

Structure	Pic-Intensité	Position (eV)	FWHM	G/L	Asym
$MgZn_2$	Mg (64%)	1304,3	1,6	30	0
$MgZn_2$	MgO (36%)	1305,7	2,5	30	0

FWHM : largeur à mi-hauteur G/L : gaussienne/lorentzienne

Asym : paramètre d'asymétrie

La figure 4.8 (b) présente le spectre Auger du $Mg(KL_{23}L_{23})$ du $MgZn_2$ à 1185,55 eV. Aucune contribution liée à l'oxygène, n'apparaît sur celui-ci et ceci en raison d'un libre parcours moyen de 2,3 nm nettement plus important que pour le $Mg(1s)$ [129, 176]. Son énergie est proche de celle observée dans la littérature, comme le présente le tableau 4.4. Le spectre du $Mg(KL_{23}L_{23})$ est donc plus caractéristique du métal que le $Mg(1s)$. Le paramètre Auger modifié α' de 2489,85 apparaît donc relativement élevé au regard de la littérature. Ceci pourrait s'expliquer par une modification du Mg de le $MgZn_2$.

Tableau 4.4 – Tableau récapitulatif des énergies de liaison des orbitales $Mg(1s)$ et Auger $Mg(KL_{23}L_{23})$ et le paramètre Auger modifié α' dans $MgZn_2$, au regard de la littérature

Structure	$Mg(1s)$ (eV)	$Mg(KL_{23}L_{23})$ (eV)	α'	Réf.
Mg	1303,2	1185,6	2488,8	[214]
Mg	1303,2	1185,5	2488,7	[215]
Mg	1303,8	1185,5	2489,3	[216]
Mg	1303	1185,3	2488,3	[217]
Mg	1303,3	.	.	[213]
$MgZn_2$	1304,3	1185,55	2489,85	cette étude

α' : paramètre Auger modifié

4.3 Exposition sans NaCl

Des échantillons de Zn (25 cm^2), Mg_2Zn_{11} et $MgZn_2$ (26 cm^2) ont été exposés à une température de 35°C et une humidité relative de 80% pendant 4 jours. Au préalable ils ont été polis à l'éthanol afin de limiter l'initiation de la corrosion durant la préparation de la surface. A l'aide de différentes feuilles abrasives de carbure de silicium, une rugosité de $R_a = 160\text{ nm}$ (rugosité arithmétique) et $R_q = 200\text{ nm}$ (rugosité quadratique) ont été obtenues. Les échantillons ont ensuite été immergés dans un bain d'éthanol durant 10 minutes sous agitation ultra-sonore, pour leur ôter toutes poussières engendrées par le polissage, puis conséquemment séchés et entreposés dans un dessiccateur durant 48 heures.

Lors de cette exposition de 4 jours, les effets de corrosion se sont avérés très faibles. La figure 4.9 présente l'aspect visuel des échantillons, après exposition. La faible corrosion induite par cette exposition est ici clairement visible, puisque l'aspect de ceux-ci est identique avant et après exposition. Seule la technique XPS a permis d'obtenir des informations discriminantes.



FIGURE 4.9 – Aspect visuel, de gauche à droite, des échantillons de Zn , Mg_2Zn_{11} et $MgZn_2$ - exposés à 80% HR 35°C pendant 4 jours

4.3.1 XPS - zinc sans NaCl

La figure 4.10 présente l'évolution du spectre $O(1s)$ en profondeur, ainsi que sa décomposition à l'aide des contributions situées à 530 et 531,8 eV, correspondant aux liaisons de type $Zn - O$ et $Zn - OH/CO_3$. La quantité d'oxygène globale, illustrée sur la figure 4.11 (a), diminue avec l'abrasion ionique, ce qui pourrait traduire une faible épaisseur des produits de corrosion. Par ailleurs, l'analyse de l'orbitale $C(1s)$ (non présentée) a révélée uniquement la présence de carbone "adventitious" à 284,9 eV (FWHM = 1,8) et non de carbonates à plus haute énergie de liaison. La présence de CO_3 dans la contribution associée aux OH/CO_3 sur $O(1s)$ à 531,8 eV, peut être considérée comme négligeable et le pic à 531,8 eV est donc essentiellement attribué aux liaisons OH . La proportion de OH , exprimée en % de l'intensité globale du $O(1s)$, est présentée sur la figure 4.11 (b). On constate que la surface est riche en hydroxydes et que cette proportion diminue en profondeur, à la faveur

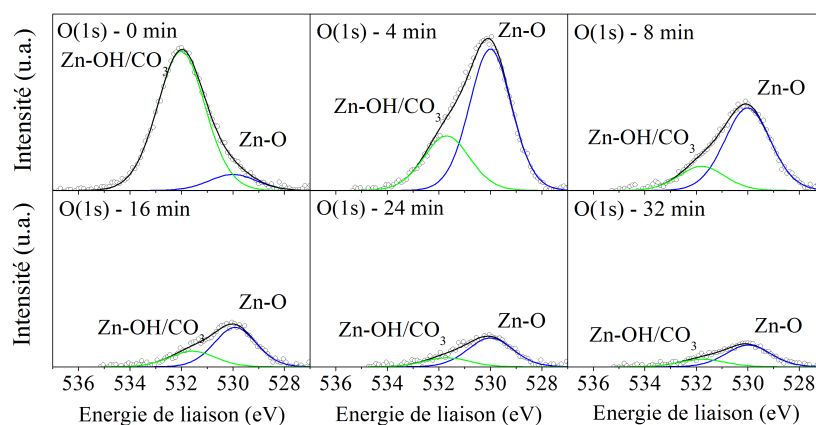


FIGURE 4.10 – Spectre XPS - zinc après exposition (80% HR, 35 ° C, 4 jours), évolution de l'orbitale $O(1s)$ en fonction du temps d'abrasion ionique et des contributions associées aux $Zn - O$ et $Zn - OH/CO_3$ à 530 et 531,8 eV respectivement

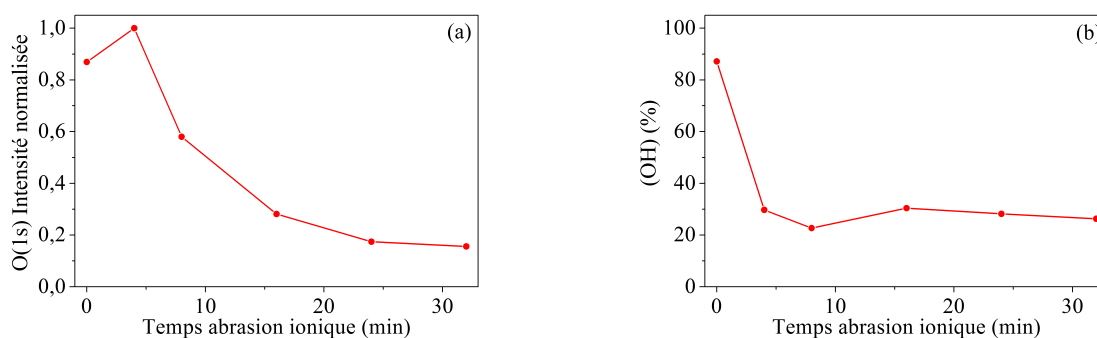


FIGURE 4.11 – Évolution normalisée de l'intensité de l'orbitale $O(1s)$ (a) et pourcentage de OH/CO_3 présents exprimé en (%) (b), en fonction du temps d'abrasion ionique

du $Zn - O$, pour se stabiliser autour de 28%.

La figure 4.12 présente l'évolution du $Zn(2p_{3/2})$ (a) et $Zn(L_3M_{45}M_{45})$ (b) en profondeur. L'analyse des pics Auger montre l'apparition et la croissance du zinc métallique après 4 min d'abrasion ionique à 993 eV. Ce résultat, conjointement avec la baisse de l'oxygène observée sur la figure 4.11 (a), permet de déterminer l'épaisseur minimale de produits de corrosion, après 4 jours. Elle est de l'ordre de 2 nm, compte tenu de l'estimation du taux d'abrasion de 0,5 nm/min. La position du $Zn(2p_{3/2})$ fait apparaître un fort décalage du côté des basses énergies de liaison entre la surface et le coeur du matériau. Les valeurs de 1022,3 et 1021,1 eV peuvent être associées aux produits de corrosion et au métal respectivement. Cependant, la position du pic métallique avant exposition à 1021,7 eV (cf. 4.2), fait apparaître un décalage de celui-ci de 0,6 eV du côté des basses énergies de liaisons. Cet effet illustre le problème de référencement des énergies lors de l'apparition de plusieurs produits de corrosion sur

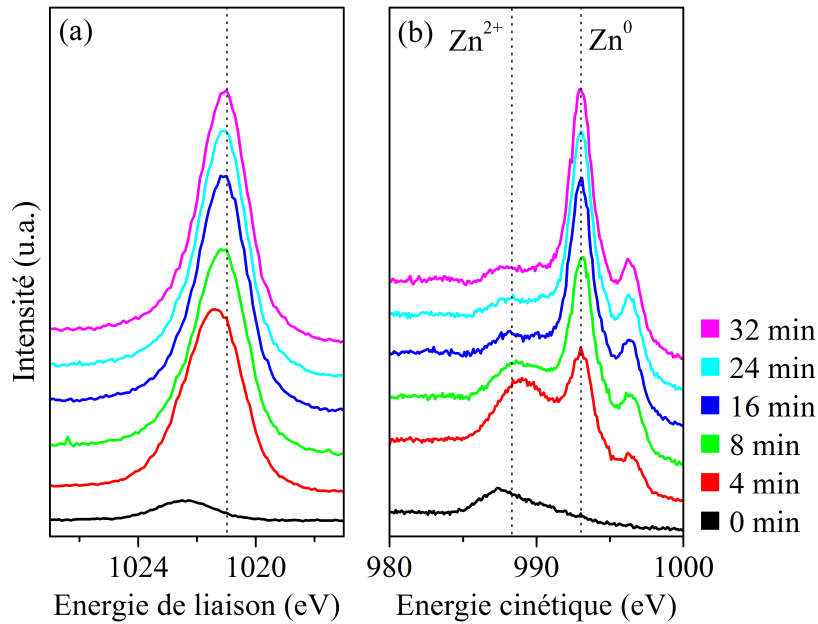


FIGURE 4.12 – Spectre XPS - zinc après exposition (80% HR, 35 °C, 4 jours), orbitale $Zn(2p_{3/2})$ (a) et $Zn(L_3M_{45}M_{45})$ (b) en fonction du temps d'abrasion

la surface. En effet, la conservation de l'énergie (équation 4.1) doit être considérée afin de corriger les énergies de liaison de la fonction de travail ou travail d'extraction de la surface.

$$h\nu = E_l + \Phi_e + E_0 \quad (4.1)$$

Expérimentalement la correction appliquée aux spectres, inclut la fonction de travail Φ_e (intrinsèque au matériau), ainsi que de possibles effets de charge C . Une correction de 5,8 eV a été appliquée en surface et en profondeur afin de fixer l'énergie de l'orbitale $O(1s)$ à 530 eV et celle du carbone "adventitious" à 284,8 eV. Cette correction de 5,8 eV est supérieure à celle appliquée sur le zinc métallique avant exposition, qui est de 4,9 eV, car elle est liée aux produits de corrosion. Ainsi la méthode de normalisation, associée aux produits de corrosion, entraîne un décalage de la position du zinc métallique du côté des basses énergies de liaison. Néanmoins, le paramètre Auger modifié du métal obtenu, $\alpha' = 2014,1$, indépendant de toute charge et/ou référencement, lève toute ambiguïté quant à la présence de zinc métallique, au regard de la littérature (cf. tableau 4.2).

Une décomposition de l'orbitale $Zn(2p_{3/2})$, présentée sur la figure 4.13, a été réalisée entre 0 et 8 min à l'aide de deux contributions. La première est associée aux produits de corrosion avec des paramètres libres (largeur à mi-hauteur et position) et une géométrie fixe ($G/L = 30$). La seconde liée au métal, située à 1021,1 eV, a été modélisée à l'aide des paramètres déterminés avant exposition (cf. tableau 4.1). La modélisation fait apparaître,

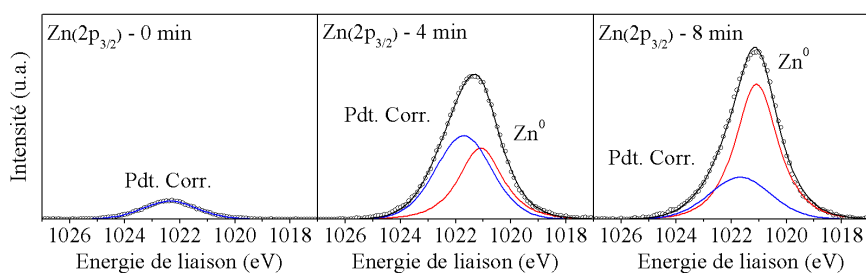


FIGURE 4.13 – Évolution de l'orbitale $Zn(2p_{3/2})$ avec l'abrasion ionique, entre 0 et 8 min, ainsi que sa décomposition associée, avec une contribution liée aux produits de corrosion (Pdt. Corr.) et une seconde au zinc métallique (Zn^0)

en accord avec celle du $O(1s)$, une augmentation de la contribution métallique au dépend de celle issue des produits de corrosion en profondeur. Les positions des pics Auger et photoélectron ont été reportées sur un diagramme de Wagner, sur la figure 4.14, et comparées à celles de la littérature.

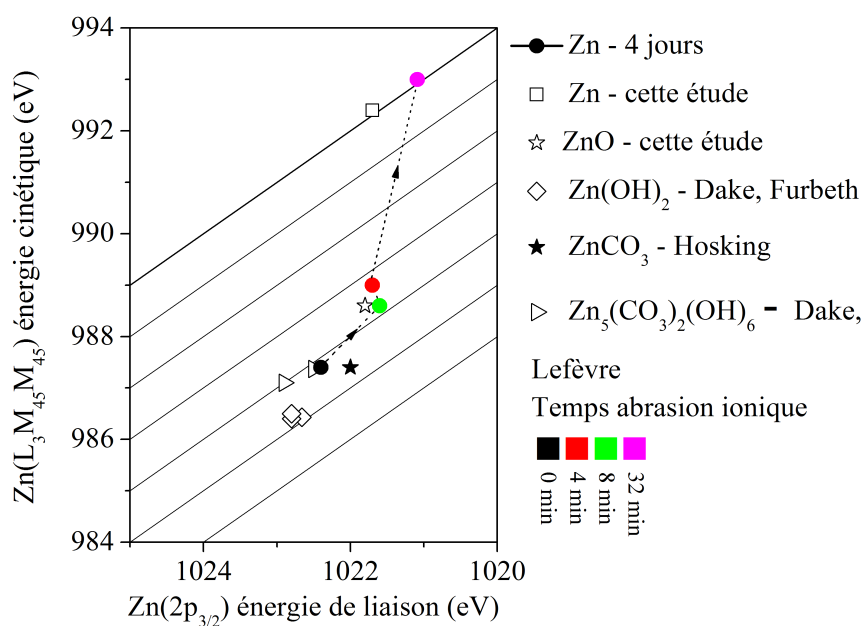


FIGURE 4.14 – Spectre XPS - zinc après exposition (80% HR, 35 ° C, 4 jours), orbitale $Zn(2p_{3/2})$ (a) et $Zn(L_3M_{45}M_{45})$ (b) en fonction du temps d'abrasion, Dake [169], Furbeth [175], Hosking [6], Lefevre [167]

On observe que les produits de corrosion à 0 min, ont une structure proche de celle de l'hydrozincite $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$, tandis que dès 4 min le ZnO devient prédominant, en accord là aussi avec les résultats obtenus sur l'orbitale $O(1s)$. Le désaccord entre l'absence de carbonates sur l'orbitale $C(1s)$ (non présentée) et la présence d'hydrozincite sur le dia-

gramme de Wagner, s'explique par une très faible présence du zinc à 0 min, masqué par le carbone "adventitious".

4.3.2 XPS - $MgZn_2$ sans NaCl

La figure 4.15 présente l'évolution de l'orbitale $C(1s)$ en profondeur. Celle-ci fait apparaître un pic du côté des basses énergies de liaison associé au carbone "adventitious" et un second au carbonates (CO_3).

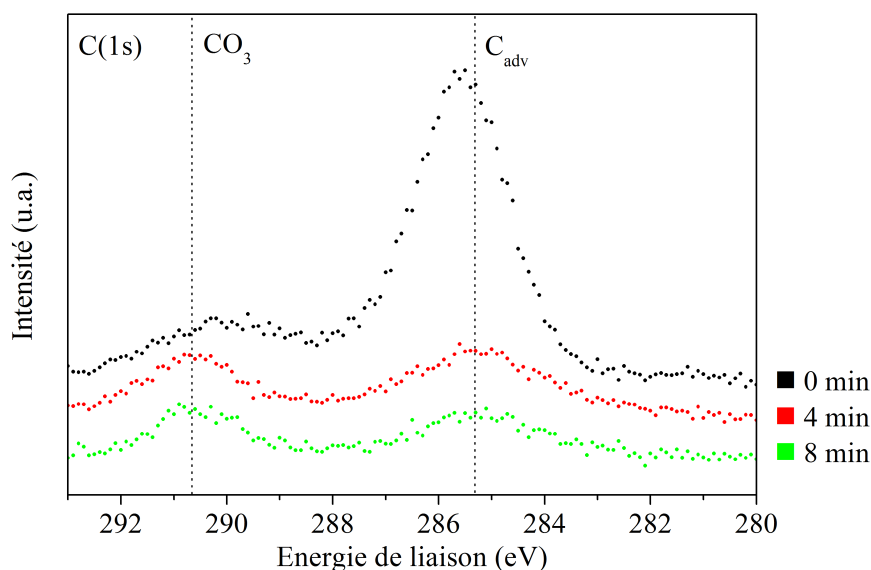


FIGURE 4.15 – Spectre XPS - $MgZn_2$ après exposition (80% HR, 35 ° C, 4 jours), orbitale $C(1s)$ en fonction du temps d'abrasion

Le pic de carbone "adventitious" laisse supposer la présence de produits de corrosion hétérogènes, compte tenu de sa largeur à mi-hauteur de 2,1 eV, au lieu de 1,8 eV sur le zinc pur. La normalisation à l'aide de ce dernier apparaît donc délicate. Une correction proche de celle utilisée pour le zinc pur de 5,9 eV, confortée par la présence de la contribution de $Zn - O$ sur l'orbitale $O(1s)$ à 530 eV a donc été utilisée.

La figure 4.16 présente l'évolution de l'orbitale $O(1s)$ en profondeur, ainsi que sa décomposition à l'aide de contributions situées à 530 et 532,3 eV, correspondant aux liaisons de types $Zn - O$ et $Zn, Mg - OH/CO_3$. Comme le montre, par exemple le spectre à 8 minutes, le pic est parfaitement reproduit par ces deux contributions. Le décalage de + 0,5 eV du côté des hautes énergies de liaisons, observé sur la contribution située à 532,3 eV par rapport aux énergies utilisées précédemment pour le zinc pur, traduit la présence de produits de corrosion hétérogène et différents de ceux présents sur le zinc. Ce décalage traduit donc un effet de charge différentiel et/ou une fonction de travail différente entre les

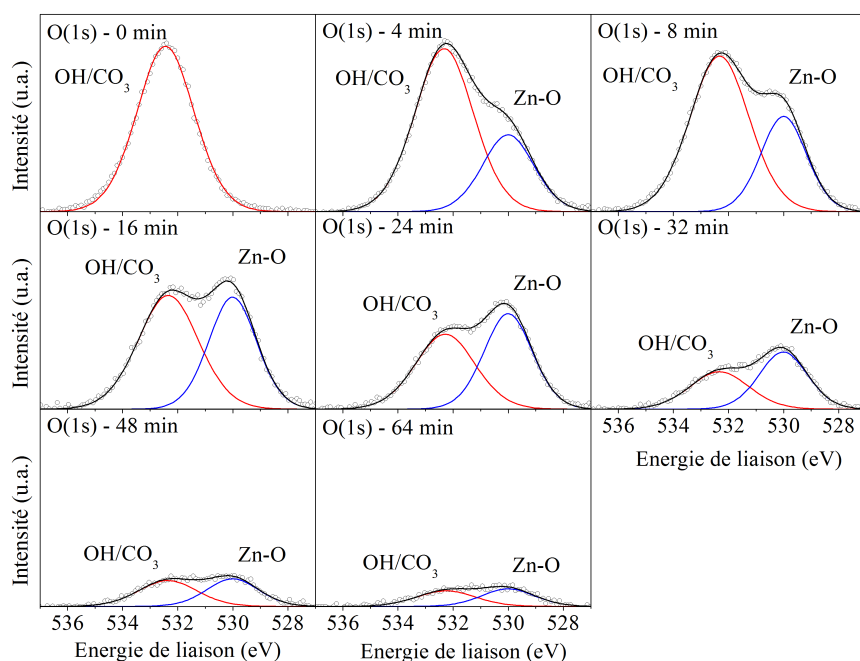


FIGURE 4.16 – Spectre XPS - $MgZn_2$ après exposition (80% HR, 35 ° C, 4 jours), orbitale $O(1s)$ en fonction du temps d'abrasion et des contributions associées aux $Zn-O$ et $Zn, Mg-OH/CO_3$ à 530 et 531,8 eV respectivement

différentes espèces présentes. L'orbitale $C(1s)$, 4.15, est de même décalée de 0,5 eV du côté des hautes énergies de liaisons à 285,3 et 290,6 eV pour le carbone "adventitious" (C_{adv}) et les carbonates (CO_3) respectivement. L'énergie des carbonates, corrigée de 0,5 eV, se situe donc à 290,1 eV, soit une valeur très proche de celle observée par Lefevre *et al.* [167] à 290 eV sur l'hydrozincite $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ et du $MgCO_3$ à 290,1 eV par Hosking *et al.* [6], mais cependant relativement éloignées du $ZnCO_3$ à 289,6 eV [6]. La décomposition de l'orbitale $O(1s)$ fait apparaître une présence importante de OH/CO_3 , suivit en profondeur de l'apparition du ZnO . La proportion relative de OH/CO_3 sur $MgZn_2$, présentée sur la figure 4.17 (b), indique que ceux-ci sont prédominant à la fois en surface et en profondeur, avec une stabilisation autour de 50% au delà de 32 min d'abrasion. La décroissance de l'intensité globale du $O(1s)$, illustrée sur la figure 4.17 (a), traduit une faible épaisseur de produits de corrosion.

L'étude du $Zn(2p_{3/2})$ et $Zn(L_3M_{45}M_{45})$, présentée sur la figure 4.18 (a) et (b) respectivement, met en évidence l'apparition du métal, après 16 min d'abrasion à 1020,9 et 993,2 eV, ce qui correspond à une épaisseur de produits de corrosion minimale de l'ordre de 8 nm. Les énergies mesurées pour le métal sont très proches de celle observées sur le zinc après exposition. La méthode de normalisation, liée aux produits de corrosion, entraîne un décalage du $Zn(2p_{3/2})$ métallique du côté des basses énergies de liaison, ainsi que du $Zn(L_3M_{45}M_{45})$ du côté des hautes énergies cinétiques, en comparaison des mesures faites avant exposition,

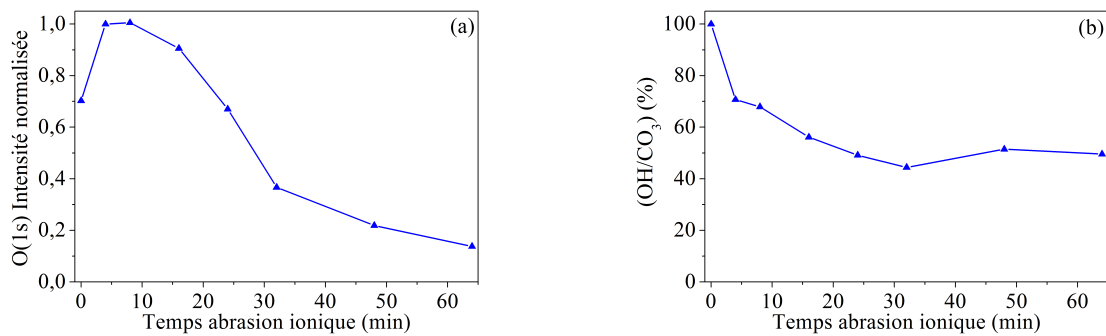


FIGURE 4.17 – Évolution normalisée de l'intensité de l'orbitale $O(1s)$ (a) et quantité de OH/CO_3 présents exprimée en (%) (b), en fonction du temps d'abrasion ionique

avec néanmoins un paramètre α' de 2014,1 caractéristique du métal.

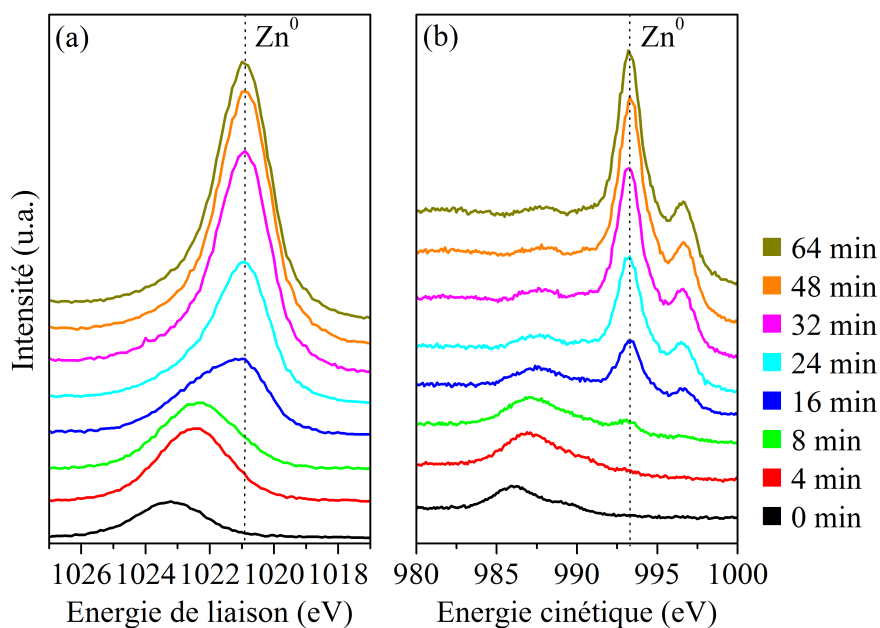


FIGURE 4.18 – Spectre XPS - $MgZn_2$ après exposition (80% HR, 35 ° C, 4 jours), orbitale $Zn(2p_{3/2})$ (a) et $Zn(L_3M_{45}M_{45})$ (b) en fonction du temps d'abrasion

La décomposition du $Zn(2p_{3/2})$ à l'aide d'une contribution métallique et une seconde liée aux produits de corrosion, est présentée sur la figure 4.19. Celle-ci indique clairement la croissance du métal conjointement avec la disparition progressive des produits de corrosion. Les énergies de liaisons associées à ces derniers, apparaissent décalées de l'ordre de 0,5 eV en comparaison de celles observées sur le zinc pur.

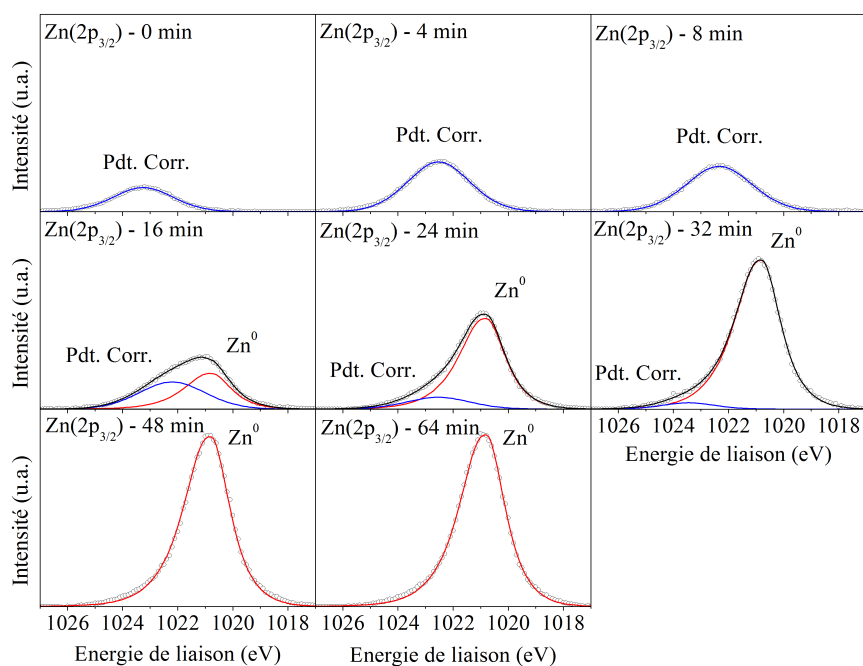


FIGURE 4.19 – Spectre XPS - $MgZn_2$ après exposition (80% HR, 35 ° C, 4 jours), orbitale $Zn(2p_{3/2})$ en fonction du temps d'abrasion

Les positions du $Zn(2p_{3/2})$ et du $Zn(L_3M_{45}M_{45})$, correspondant aux temps d'abrasion de 0, 4, 8, et 16 min, majoritairement composées de liaisons OH/CO_3 , ont été corrigées de 0,5 eV puis reportées sur un diagramme de Wagner. Celles-ci sont comparées à la littérature pour tenter de déterminer les espèces présentes sur la figure 4.20. Les mesures indiquent que l'environnement chimique du Zn corrodé dans $MgZn_2$ est proche à 0 min de la structure du $Zn(OH)_2$, puis après 4 min du carbonate de zinc $ZnCO_3$. La présence d'hydrozincite $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ ne peut être exclue, en accord avec les résultats obtenus sur $C(1s)$, mais apparaît cependant minoritaire. On observe également un décalage du côté des basses énergies de liaison avec l'abrasion ionique et la croissance de la contribution associée au $Zn - O$ sur l'orbitale $O(1s)$. Après 16 min, le point est à mi chemin entre le $ZnCO_3$ et le ZnO , en accord avec les résultats du $O(1s)$. En considérant uniquement les paramètres α' associés à chaque temps d'abrasion, indépendants de la méthode de normalisation et caractérisés sur le diagramme par les diagonales, on obtient une analyse identique. Il est à noter que les résultats obtenus sur le $MgZn_2$ sont différents de ceux observés sur le zinc, avec des énergies de liaisons et cinétiques différentes, et cela même après une correction de 0,5 eV. Ceci s'illustre également par des paramètres α' différents en profondeur, qui traduisent un changement d'environnement chimique du zinc induit par la présence de magnésium. La formation de produits de corrosion à base de zinc et de magnésium uniquement, non combinée, semble donc exclue.

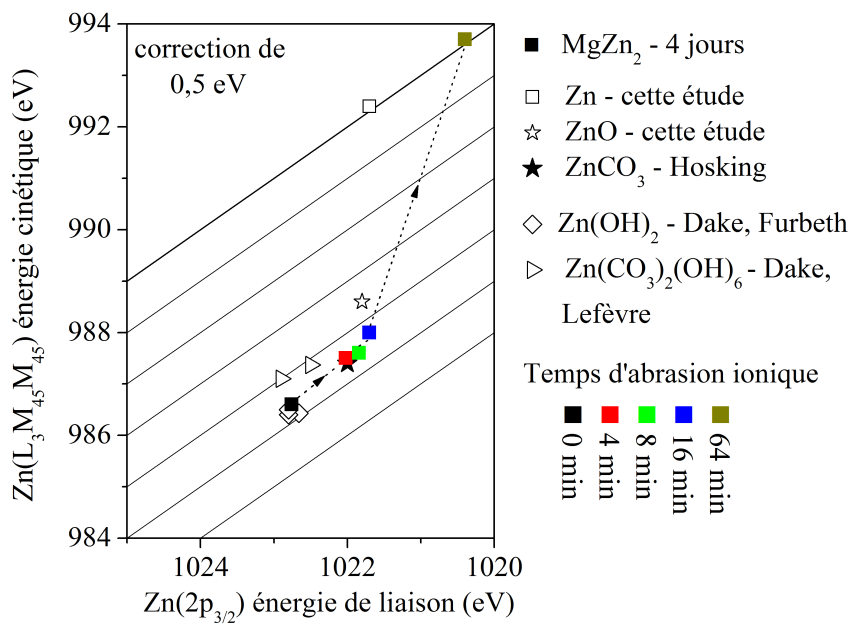


FIGURE 4.20 – Diagramme Wagner - $MgZn_2$ après exposition (80% HR, 35 ° C, 4 jours), Orbitale $Zn(2p_{3/2})$ et $Zn(L_3M_{345}M_{45})$ en fonction du temps d'abrasion (min), au regard de la littérature : Dake [169], Furbeth [175], Hosking [6], Lefevre [167]

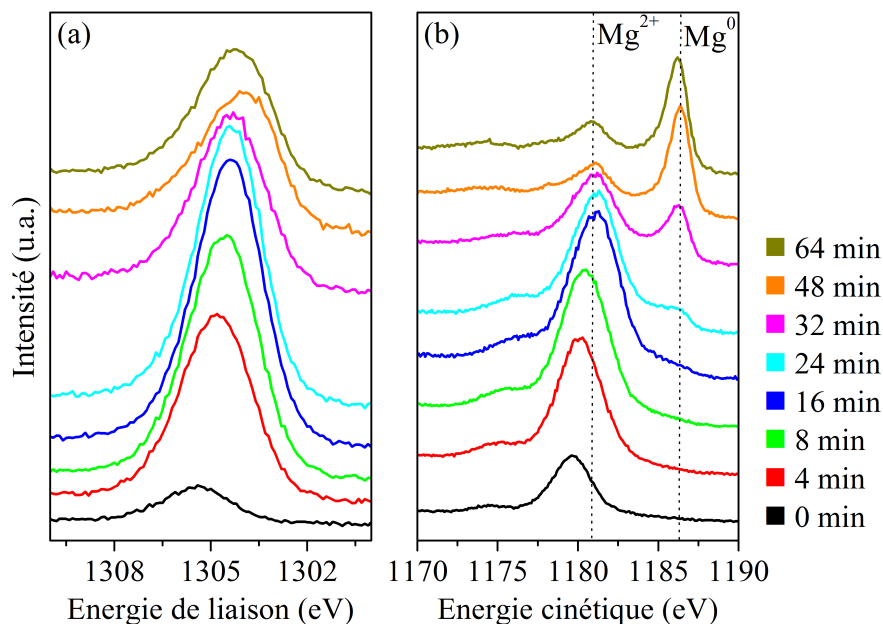


FIGURE 4.21 – Spectre XPS - $MgZn_2$ après exposition (80% HR, 35 ° C, 4 jours), orbitale $Mg(1s)$ (a) et $Mg(KL_{23}L_{23})$ (b) en fonction du temps d'abrasion

La figure 4.21 présente l'évolution des $Mg(1s)$ (a) et $Mg(KL_{23}L_{23})$ (b) en fonction du temps d'abrasion ionique. Celle-ci illustre d'une part la ségrégation du magnésium corrodé en surface entre 0 et 32 min, suivit de l'apparition du magnésium métallique après 32 min, au lieu de 16 min pour le Zn . Enfin, elle fait apparaître la disparition quasi complète du magnésium corrodé au profit du métal entre 32 et 64 min.

Les positions correspondant aux temps d'abrasion durant lesquels il n'y a pas, ou très peu de métal, soit 0, 4, 8, 16 et 24 min, ont été reportées sur un diagramme de Wagner, après une correction de 0,5 eV, sur la figure 4.22.

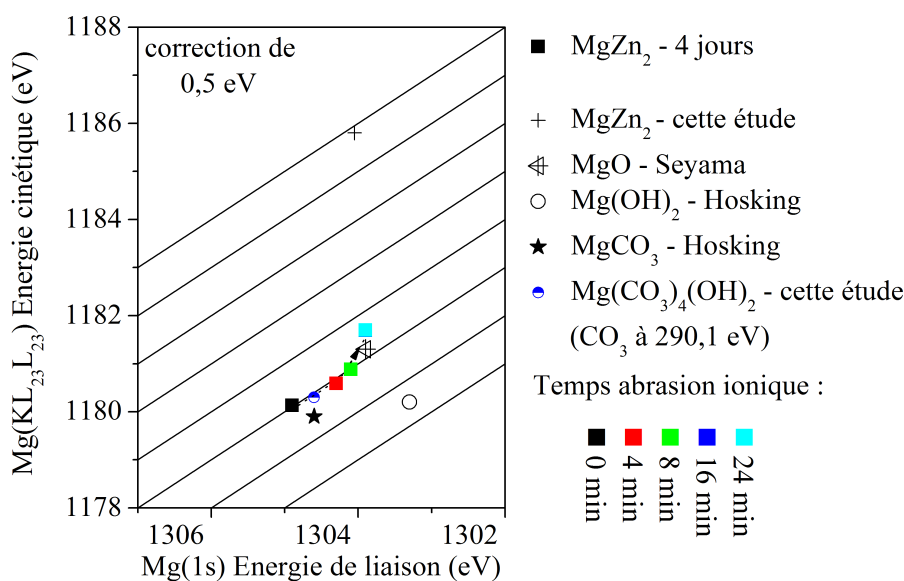


FIGURE 4.22 – Diagramme Wagner - $MgZn_2$ après exposition (80% HR, 35 ° C, 4 jours), orbitale $Mg(1s)$ et $Mg(KL_{23}L_{23})$ en fonction du temps d'abrasion, au regard de la littérature : Briggs [208], Hosking [6], Seyama [174]

Celui-ci indique que le magnésium en surface se trouve dans une structure proche de l'hydromagnésite $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2$ et du $MgCO_3$, tandis qu'en profondeur on se rapproche du MgO observé avant exposition, avec pour cette dernière, un paramètre Auger modifié de 2490,3. L'hydromagnésite $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2$ de référence, présentée sur le diagramme de Wagner, provient de la société Alpha Aesar (n° 33333). La normalisation, à titre comparatif, a été effectuée en fixant les carbonates à 290,1 eV. Le paramètre α' correspondant et indépendant de tout référencement a été déterminé à 2484,9.

4.3.3 Synthèse des résultats - sans $NaCl$

Dans ce paragraphe nous synthétiserons les résultats obtenus, sans détailler les processus de corrosion. Ces derniers seront discutés dans la section 4.5. L'analyse des produits de

corrosion formés dans ces conditions , démontre que :

- (1) La quantité de produits formés sur le zinc est moins importante que sur le $MgZn_2$. Ce résultat est en accord avec ceux observés par Prosek *et al.* [23] en spectroscopie Auger après une exposition de 28 jours à 20 ° C 80% HR entre le Zn et un alliage de zinc-magnésium contenant 2% massique de Mg , où un facteur 3 en terme d'épaisseur de produits de corrosion est observé.
- (2) L'oxydation préférentielle et la ségrégation du Mg dans $MgZn_2$. La ségrégation est constaté également dans l'étude de Prosek *et al.* [23] après exposition (28 jours à 20 ° C 80% HR), mais également sur des échantillons de zinc-magnésium fraîchement polis.
- (3) La susceptibilité du magnésium à former des liaisons de type OH/CO_3 au détriment des O et ce en profondeur. En effet, les produits de corrosion formés sur le $MgZn_2$ sont plus épais et majoritairement composés de OH/CO_3 , avec cependant, à l'instar de ceux observés sur le Zn , la présence de $Zn - O$ et $Mg - O$ en profondeur.
- (4) La nature différente des produits de corrosion formés, avec un décalage de 0,5 eV des énergies de liaisons observées sur le Zn , les OH/CO_3 sur $O(1s)$ et $C(1s)$ en présence de magnésium, conjointement avec une modification du paramètre Auger modifié α' .

Les résultats sont schématisés sur la figure 4.23.

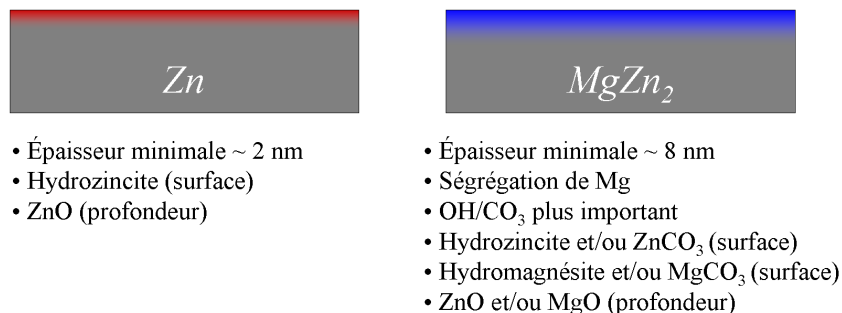


FIGURE 4.23 – Schéma comparatif des produits de corrosion présent sur le Zn et $MgZn_2$ après exposition (80% HR, 35 ° C, 4 jours)

4.4 Exposition avec NaCl

Des échantillons de Zn (25 cm^2), Mg_2Zn_{11} (26 cm^2) et $MgZn_2$ ont été contaminés dans des conditions similaires à l'étude précédente (80% HR, 35 ° C, 4 jours) avec de surcroît une contamination de 1 g/m^2 de chlorure avant exposition. La contamination a été effectuée à l'aide d'une solution saline à base de méthanol, dans laquelle a été dissous 6,3 g de chlorure de sodium ($NaCl$), à hauteur de $26,15\text{ }\mu\text{l/cm}^2$ de solution (1 g/m^2 de Cl), en trois étapes

successives afin d'obtenir un film de $NaCl$ en surface le plus homogène possible. La quantité de chlorure déposée a été vérifiée par des mesures de gravimétrie. Les échantillons ont été pesés une première fois, après la mise en place de l'adhésif sur la face arrière et une période de stockage de 48h en dessiccateur, puis une seconde fois après la contamination et également une période de stockage en dessiccateur de 48h.

4.4.1 pH de surface

La mesure du pH de surface a été réalisée à l'aide d'un pHmètre (Metler Toledo LabX direct pH), ainsi que des sondes plates (Metler Toledo Inlab Surface).

La figure 4.24 présente le pH de surface des échantillons de Zn et $MgZn_2$ pendant 4 jours. Les résultats indiquent clairement un pH plus alcalin pour le $MgZn_2$ au regard du Zn et cela dès la première mesure avec une valeur de 7,5 et 8,5 respectivement. Le pH du $MgZn_2$ reste relativement stable dans le temps avec une moyenne de 8,2, tandis que celui du Zn diminue les premières heures et se stabilise autour de 5,7. La présence de la sonde entraîne une légère augmentation de la corrosion localement. Le pH, mesuré toutes les 15 min, peut être associé à celui des zones anodiques.

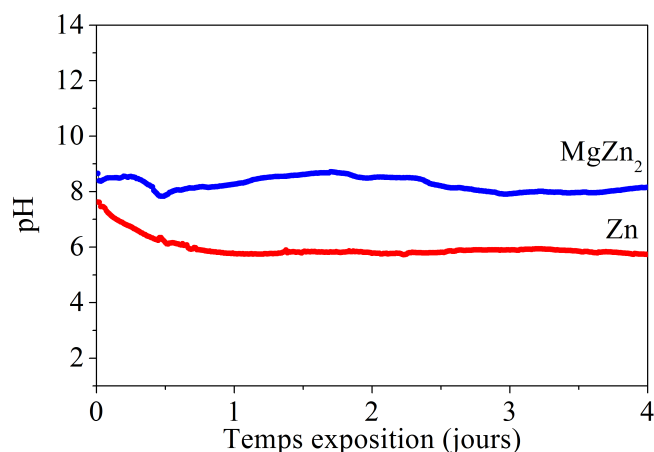


FIGURE 4.24 – pH de surface des échantillons de zinc et $MgZn_2$ durant l'exposition (80% HR, 35 ° C, 1 g/m^2 Cl , 4 jours)

4.4.2 Aspect visuel

La figure 4.25 présente l'aspect des échantillons de Zn , Mg_2Zn_{11} et $MgZn_2$ après exposition. Sur chacun d'entre eux, la présence de produits de corrosion est visible, avec des différences significatives en terme de quantité et de morphologie. Un noircissement des ZM et un blanchissement du zinc est observé, cette tendance restera constante jusqu'à 60 jours d'exposition, en accord avec les résultats obtenus par Prosek *et al.* [23].

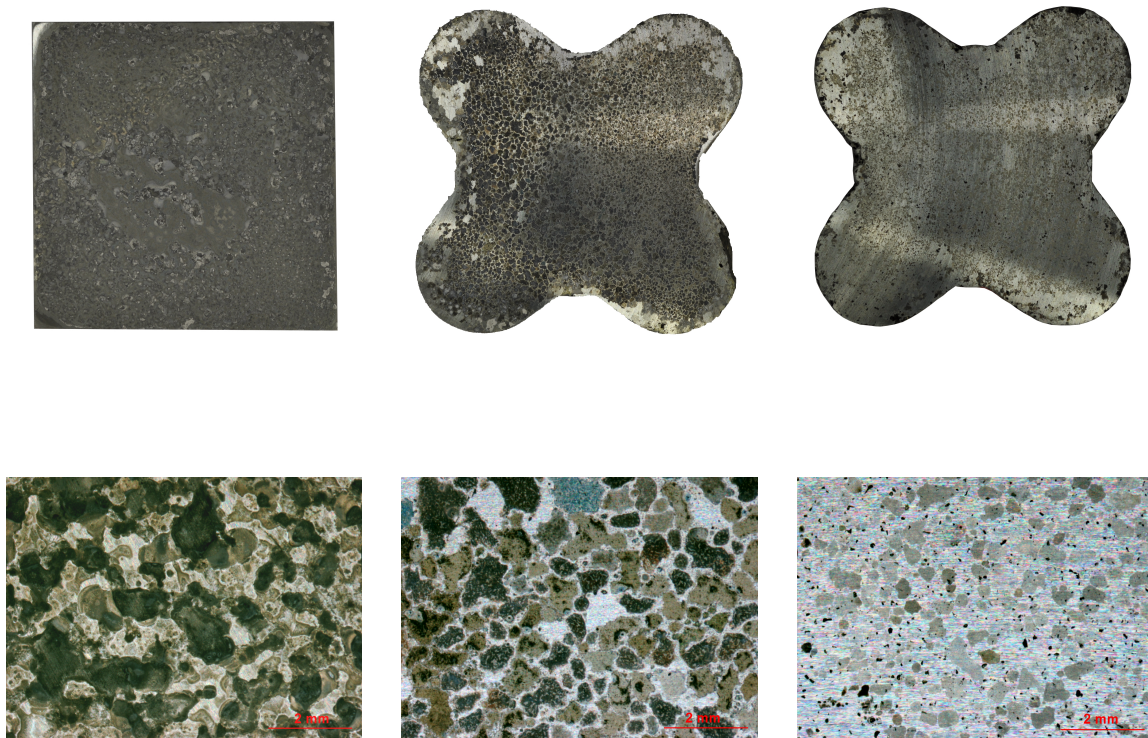


FIGURE 4.25 – Aspect visuel, de gauche à droite, des échantillons de Zn , Mg_2Zn_{11} et $MgZn_2$ - 1 g/m^2 de Cl à 80% HR $35\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 4 jours

4.4.3 Perte de masse

Après 4 jours d'exposition, la corrosion des matériaux a été mesurée à l'aide de la perte de masse (cf. 2.4.10) dans une solution d'acide chromique ($200\text{ g }CrO_3 + 10\text{ g de }AgNO_3 + 1\text{ l }H_2O$), selon la norme ISO 8407. La figure 4.26 présente les pertes de masse du Zn , Mg_2Zn_{11} et $MgZn_2$ (a) ainsi que leur extrapolation en perte matière (b). Les résultats indiquent clairement une meilleure résistance à la corrosion des phases pures de zinc-magnésium avec en ordre croissant de résistance $MgZn_2$, Mg_2Zn_{11} et Zn . Ces résultats sont proches, de ceux obtenus par Prosek *et al.* (80% HR, $25\text{ }^\circ\text{C}$, $1,4\text{ g/m}^2\text{ Cl}$, 28 jours) [23], avec néanmoins dans ces conditions une meilleure tenue du $MgZn_2$.

La figure 4.26 (b) souligne la différence entre la perte de masse et son extrapolation en perte de matière moyenne en utilisant la densité des matériaux. La perte de matière est plus pertinente quant à l'évaluation de l'impact de la corrosion sur les matériaux. La densité des matériaux a été réalisée à l'aide de la méthode introduite par Archimède. En effet, la perte de masse traduit une résistance à la corrosion du $MgZn_2$ accrue, d'un facteur 4,5, en comparaison du Zn , tandis que celui-ci chute à 3 en considérant la perte de matière.

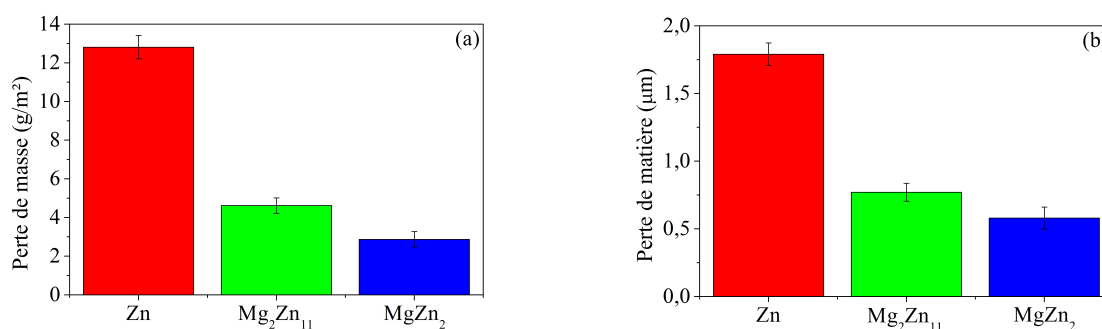


FIGURE 4.26 – Détermination de la corrosion du Zn , Mg_2Zn_{11} et $MgZn_2$ - 1 g/m^2 à 80% HR 35 ° C après 4 jours - Perte de masse (a), Perte de matière moyenne (b)

4.4.4 Chromatographie ionique

Afin d'étudier la cinétique de réaction du $NaCl$ déposé en surface, ainsi que le caractère soluble des produits de corrosion formés, les échantillons de Zn , Mg_2Zn_{11} et $MgZn_2$ ont été rincés après exposition dans une solution de 50 ml d'eau déminéralisée, sous agitation ultrasonore pendant 10 min. La solution a ensuite été analysée par chromatographie ionique (cf. 2.4.9) afin de déterminer la concentration des Zn , Mg , Cl et Na en solution. La figure 4.27 présente l'évolution des concentrations de Na et Cl exprimées en (%) de la contamination initiale, ainsi que celles de Zn et Mg en ppm, présentes dans l'eau de rinçage, après 4 à 30 jours d'exposition. Les résultats indiquent clairement une cinétique différente d'absorption des Cl entre le zinc et les zinc-magnésium, avec une évolution similaire entre les deux phases de zinc-magnésium. En effet, après 4 jours, 70 % des chlorures sont liés aux produits de corrosion du zinc, insolubles, tandis que pour les zinc-magnésium uniquement entre 1 et 4 %. Après 30 jours, une évolution similaire entre les zinc-magnésium est toujours clairement visible, avec 86, 35 et 25% des Cl présents dans les produits de corrosion insolubles formés, pour respectivement le Zn , Mg_2Zn_{11} et $MgZn_2$. Le sodium suit la même tendance et semble se lier de préférence au Zn . Les concentrations de Zn et Mg observées restent stables dans le temps, avec une quantité de Zn après 4 jours de $2,55 \pm 0,15$ ppm indépendamment de l'échantillon, et une quantité de Mg plus importante pour le $MgZn_2$ en comparaison du Mg_2Zn_{11} , avec après 4 jours avec 6,3 et 3,5 ppm respectivement.

La différence observée sur les concentrations de Cl en solution, après 4 jours, entre le Zn et les zinc-magnésium, soulève deux hypothèses quant à son origine. En effet, elle peut soit traduire une réaction moindre des chlorures avec les zinc-magnésium ou soit une réaction équivalente à celle du Zn , mais avec la formation de produits de corrosion associant Zn , Mg et Cl , solubles.

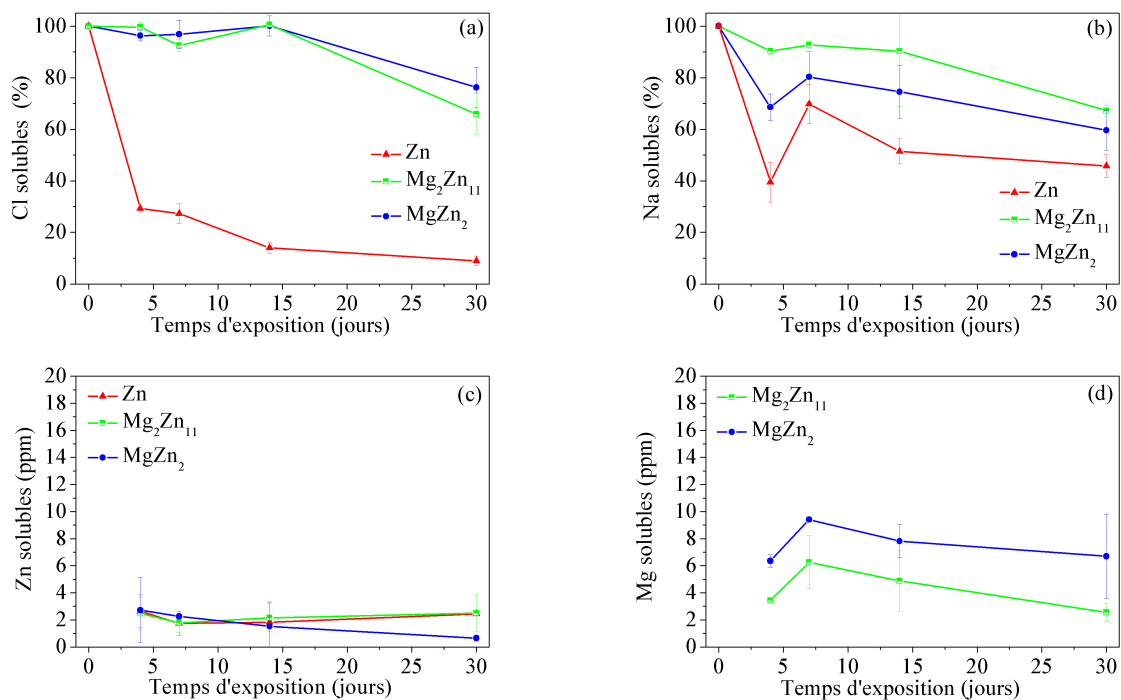


FIGURE 4.27 – Concentration des espèces (%) présentes dans l'eau de rinçage en fonction du temps d'exposition (80% HR 35 °C - 1 g/m² de Cl) sur des échantillons de Zn , Mg_2Zn_{11} et $MgZn_2$: Cl (%) (a), Na (%) (b), Zn (ppm) (c), Mg (ppm) (d)

La seconde hypothèse peut être invalidée en comparant les concentrations de Cl et celles des métaux (Zn , Mg). En effet, dans l'hypothèse d'une formation de produits de corrosion solubles, *e.g.* $MgCl_2$, $ZnCl_2$, les concentrations de métaux devrait être nettement plus importantes. Les mesures indiquent donc une réactivité plus faible des Cl sur les phases de zinc-magnésium en comparaison du Zn . Ceci est à rapprocher de la meilleure tenue à la corrosion des zinc-magnésium observée précédemment en perte de masse.

4.4.5 MEB/EDX

Les produits de corrosion formés ont été étudiés en microscopie électronique à balayage, couplé avec une analyse élémentaire X (EDX), résolue spatialement. Les mesures ont été réalisées sur le zinc et le $MgZn_2$, avant et après rinçage à l'eau.

La figure 4.28 présente l'état de surface du Zn (gauche) et $MgZn_2$ (droite), pour un grossissement de 40, ainsi que les cartographies élémentaires associées, de haut en bas, (O), (Zn) et (Cl) après rinçage. Les résultats montrent une présence de produits de corrosion hétérogènes sur le Zn et le $MgZn_2$, et notamment l'absence de chlorures sur ce dernier. Les cartographies élémentaires font apparaître différentes zones sur les échantillons, schématisées dans le bas de la figure.

Les spectres EDX associés à ces zones, indexées (i), sont présentés en annexe sur la figure

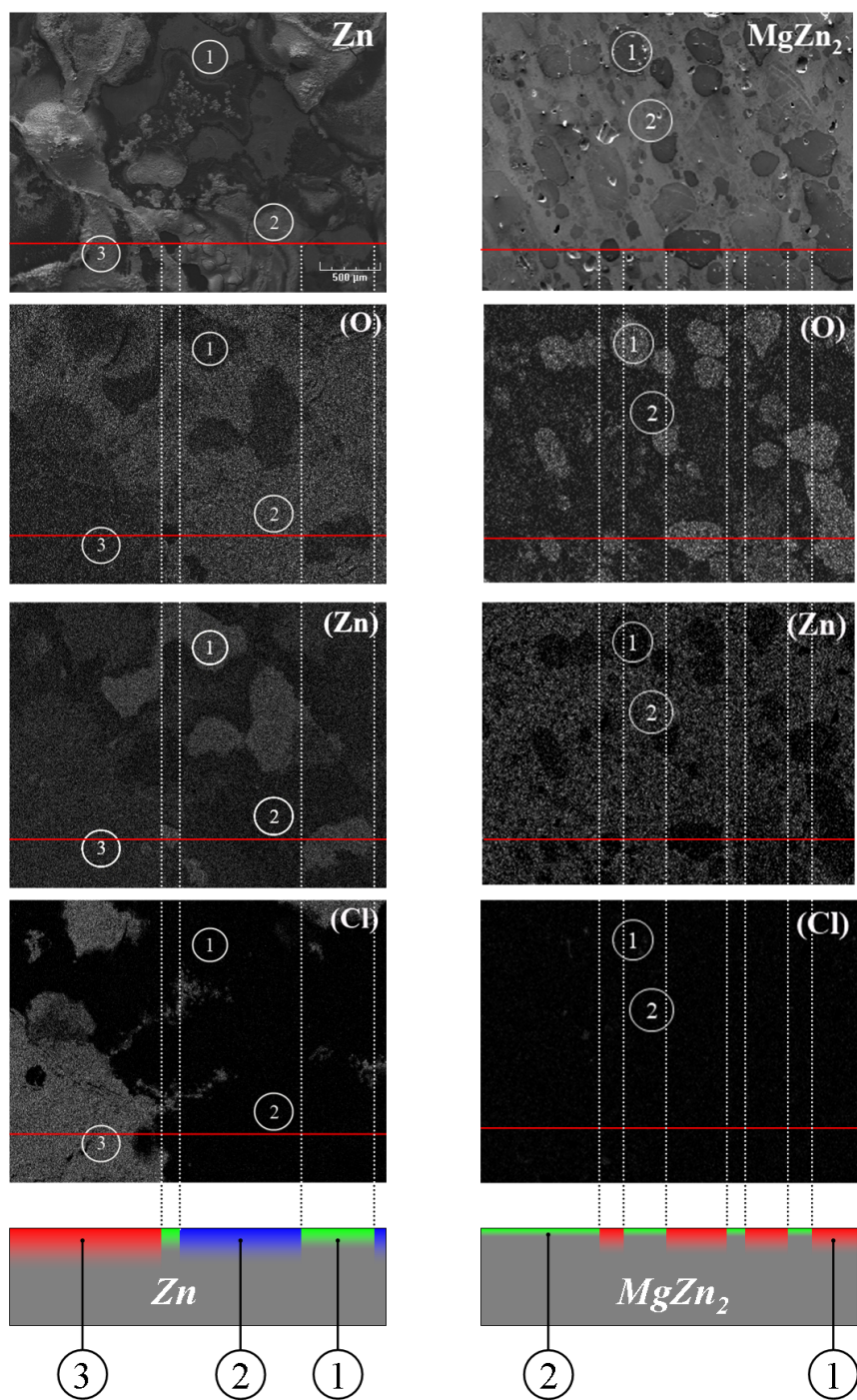


FIGURE 4.28 – Morphologie et cartographie élémentaire MEB/EDX de la surface des échantillons de Zn et $MgZn_2$, après exposition (80% - 35 ° C - 1 g/m^2 de Cl - 4 jours), ainsi que leur décomposition en différentes zones

A.7 et leurs compositions réunies dans le tableau 4.5. Le sodium et le carbone n'ont pas été pris en compte en raison de l'incertitude sur C et du chevauchement de la raie principale de Na avec celle du Zn .

Tableau 4.5 – Composition élémentaire EDX - Zn et $MgZn_2$ sur les différentes zones indexées sur les clichés MEB

Échantillon (zone)	Zn(%)	Mg(%)	O(%)	Cl(%)
$Zn(1)$	86	.	14	0
$Zn(2)$	60	.	39	1
$Zn(3)$	58	.	26	16
$MgZn_2(1)$	54	27	18	1
$MgZn_2(2)$	67	33	<1	0

L'échantillon de zinc présente trois zones remarquables : (1) pauvre en oxygène, sans Cl , (2) riche en oxygène et sans Cl , enfin (3) riche en oxygène avec du Cl . L'oxygène est présent sur toute la surface et évolue entre 14 et 39%. Aucune différence n'a pu être faite entre les analyses avant et après rinçage quant à la répartition des éléments sur la surface. Ceci traduit clairement la présence de produits de corrosion chlorés, insolubles, sur le zinc.

Le $MgZn_2$, après rinçage, ne présente que deux zones remarquables : (1) relativement riche en oxygène et (2) très faible en oxygène (<1%), toutes deux exemptes de Cl . L'absence de Cl , après rinçage est en bon accord avec les résultats obtenus en chromatographie ionique. L'oxygène présent en surface est beaucoup plus faible que celui observé sur le zinc, il évolue entre 1 et 18%, traduisant une quantité de produits de corrosion moindre que sur le zinc, en accord avec les mesures de perte de masse. De plus, l'étude avant rinçage (non présentée) fait clairement apparaître que les zones (1), relativement riches en oxygène, sont fortement concentrées en Cl . Ces derniers, solubles, se retrouvent dans la solution de rinçage, mais ne sont pas liés aux produits de corrosion sur la surface après rinçage.

4.4.6 Spectroscopie Infra-rouge - FTIR

Afin de déterminer les espèces présentes, les échantillons de Zn et $MgZn_2$ ont été analysés en spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR). L'investigation s'est concentrée sur les zones présentées en microscopie électronique à balayage, sur la figure 4.28. Les spectres, mesurés sur un intervalle de $[4000-500] \text{ cm}^{-1}$, sont comparés à ceux de la littérature [23].

4.4.6.1 zinc

La figure 4.29 présente les spectres infra-rouge du zinc et également les spectres de référence de l'hydrozincite $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ et de la simonkolleite $Zn_5(OH)_8Cl_2(H_2O)$ [23].

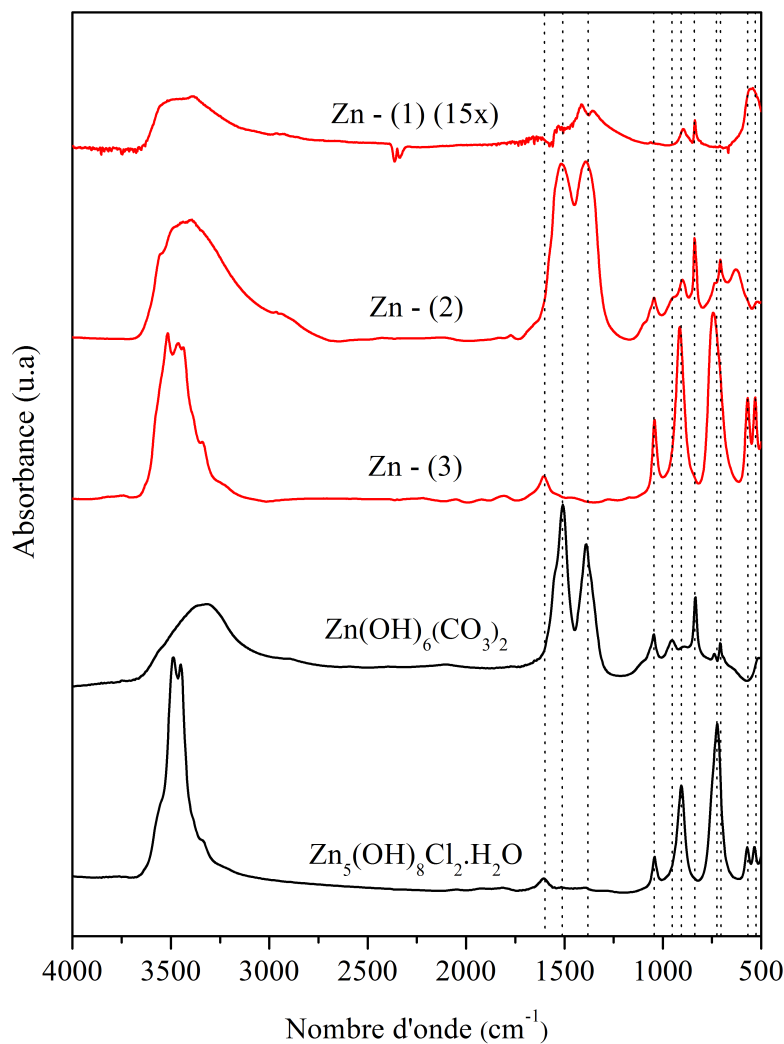


FIGURE 4.29 – Spectres d'absorption infra-rouge du zinc après exposition (80% HR, 35 ° C, 1 g/m² Cl, 4 jours), de zones équivalentes à celles indiquées sur la figure 4.28 obtenue en MEB et de composés de référence : hydrozincite $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ et simonkolleite $Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$

La zone Zn - (1) correspond à une zone pauvre en oxygène en MEB. Celle-ci présente

un spectre d'absorption faible (15x), composé majoritairement d'hydroxy-carbonate de zinc $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$, caractérisée par de faibles contributions à 836 et 893 cm^{-1} , des liaisons CO_3 dans l'intervalle [1250-1600] cm^{-1} , ainsi que des liaisons OH dans l'intervalle [3000-3700] cm^{-1} [218]. Il est à noter que le doublet présent à 2337 et 2363 cm^{-1} correspond à l'absorption du CO_2 présent dans l'air du laboratoire.

La zone $Zn - (2)$, correspondant à une zone riche en oxygène et sans chlorures en MEB, traduit clairement la présence d'hydrozincite $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ [218], avec des pics caractéristiques situés à 707, 737, 837, 890, 949, 1044 cm^{-1} , dans l'intervalle des carbonates deux fortes contributions à 1390 et 1515 cm^{-1} , ainsi qu'un large pic à plus haut nombre d'onde traduisant la présence de liaisons OH .

La zone $Zn - (3)$, zone riche en oxygène avec chlorures en MEB, est composée de simonkolleite $Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$ caractérisée par la présence de pics à 529, 569, 723, 913, 1042 et 1605 cm^{-1} , ainsi que ceux caractéristiques dans l'intervalle [3300-3700] [50].

4.4.6.2 $MgZn_2$

La figure 4.30 présente les spectres infra-rouge du $MgZn_2$, ainsi que ceux de référence de l'hydrozincite $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ et de l'hydromagnesite $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2$.

Les zones $MgZn_2 - (1)$ et $MgZn_2 - (2)$ correspondant à des zones relativement riches et pauvres en oxygène en MEB, sont toutes deux composées d'hydrozincite $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$, caractérisée par des pics d'absorption situés à 533, 703, 740, 833, 946, 1049, 1393 et 1502 cm^{-1} et 705, 836, 947, 1393 et 1502 cm^{-1} respectivement, dans des proportions différentes. En effet le spectre de la zone $MgZn_2 - (2)$ présenté a été multiplié par un facteur 100. Par ailleurs la zone $MgZn_2 - (2)$ est également composée d'hydromagnesite $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2$, déterminée par des pics d'absorption à 589, 853, 879, 1116, 1423 et 1483 cm^{-1} . Néanmoins, la présence de faibles pics à 997, 1025, 1230, 1252 cm^{-1} et 611, 644, 685, 914, 998 et 1023 cm^{-1} sur les zones $MgZn_2 - (1)$ et $MgZn_2 - (2)$ respectivement, laisse supposer la présence d'autres composés minoritaires, indéterminés, probablement associés au magnésium. Leur comparaison avec la littérature [219], nous permet d'exclure la présence de : artinite $Mg_2(CO_3)(OH)_2.3H_2O$, dypingite $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2.5H_2O$, magnésite $MgCO_3$, nesquehonite $Mg(HCO_3)OH.2H_2O$, pokrovskite $Mg_2(CO_3)(OH)2.0 - 5H_2O$, smithsonite $ZnCO_3$ [219].

4.4.7 Diffraction des rayons X

Les échantillons ont été étudiés après exposition en diffraction X. Dans ce paragraphe nous présenterons les diagrammes obtenus en géométrie $\theta - 2\theta$ sur les échantillons de Zn , Mg_2Zn_{11} et $MgZn_2$.

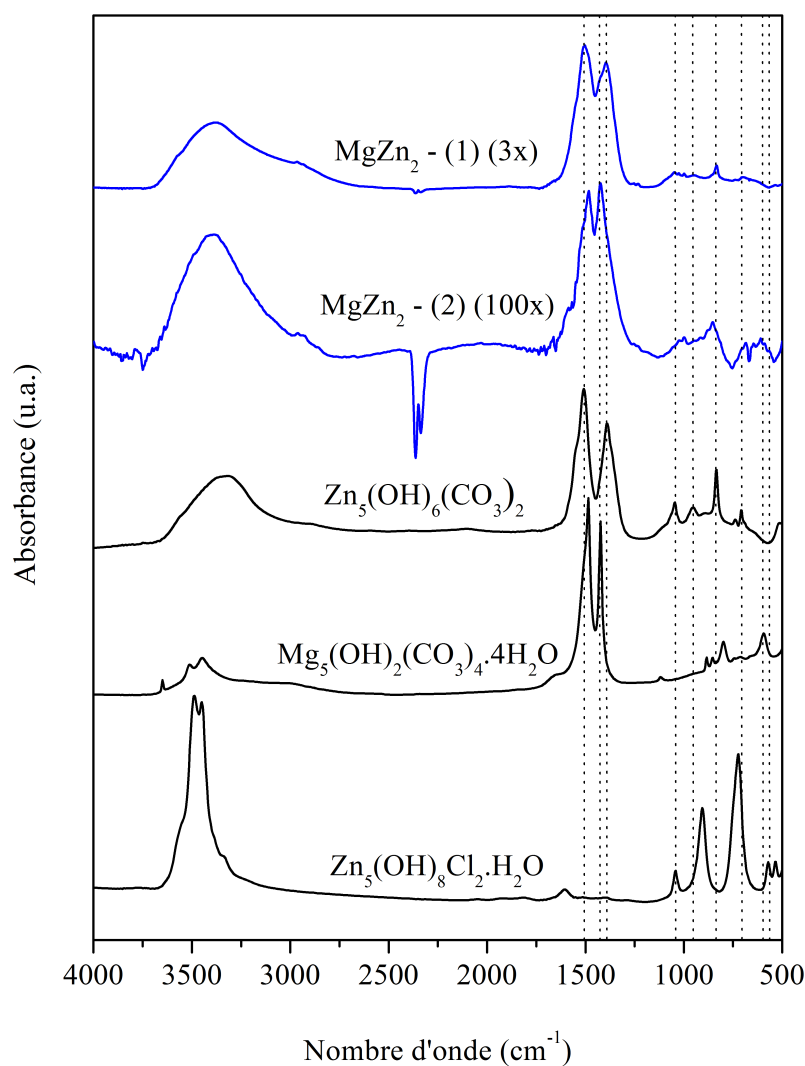


FIGURE 4.30 – Spectres d’absorption infra-rouge du $MgZn_2$ après exposition (80% HR, 35 ° C, 1 g/m^2 Cl, 4 jours), de zones équivalentes à celles indiquées sur la figure 4.28 obtenues en MEB et de composés de référence : hydrozincite $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ et simonkolleite $Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$

4.4.7.1 zinc

La figure 4.31 présente le diagramme de diffraction X obtenu sur un échantillon de zinc avant (a) et après (b) exposition. La caractérisation du zinc avant exposition est détaillée au paragraphe 4.2.1.2. Après exposition, le diagramme, indexé dans le tableau A.11 en annexe, fait apparaître la présence de zinc métallique, simonkolleite $Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$,

et ZnO . Les pics situés à 15,42, 23,22 et 26,1 n'ont pas été référencés, mais néanmoins ceux-ci peuvent être exclus des composés suivants : hydrozincite $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ [220], smithsonite $ZnCO_3$ [221], wulfingite $ZnOH_2$ [222], $Zn(OH)Cl$ [201], $ZnCl_2$ [201] et halite $NaCl$ [223]. L'absence de structure liée à l'hydrozincite $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$, visible en FTIR, indique que ce composé se trouve sous forme amorphe.

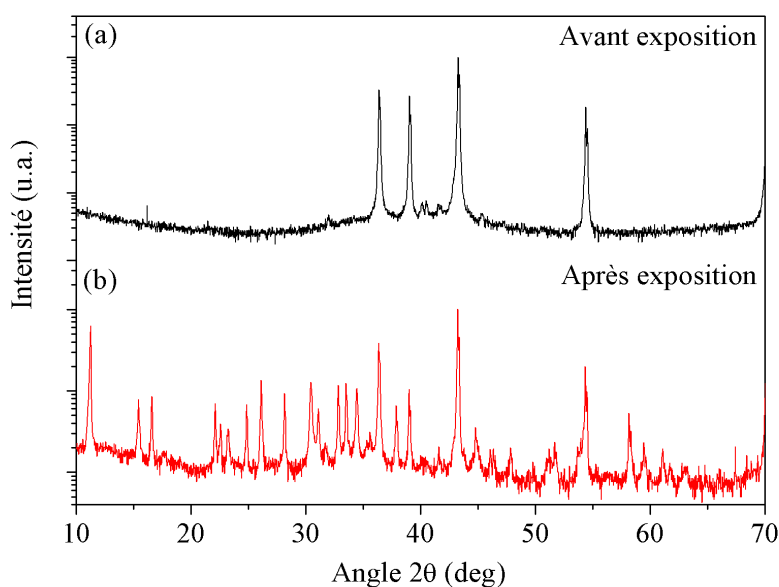


FIGURE 4.31 – Spectre de diffraction X du zinc avant (b) et après (a) corrosion (80% HR, 35 ° C, 1 g/m^2 Cl, 4 jours)

4.4.7.2 Mg_2Zn_{11}

La figure 4.32 présente le diagramme de diffraction X obtenu sur un échantillon de Mg_2Zn_{11} avant (a) et après (b) exposition. La caractérisation de celui-ci avant exposition est détaillée au paragraphe 4.2.1.2. La décomposition du spectre observé après exposition est présenté dans le tableau A.12 en annexe. Les résultats indiquent la présence de Mg_2Zn_{11} métallique, avec en très faible quantité de la simonkolleite $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ [224] caractérisée par la présence d'un pic à 11,18 °.

4.4.7.3 $MgZn_2$

La figure 4.33 présente le diagramme de diffraction X obtenu sur un échantillon de $MgZn_2$ avant (a) et après (b) exposition. La décomposition du spectre, observée après exposition, présentée dans le tableau A.13 en annexe, fait apparaître la présence de $MgZn_2$ et de ZnO . Les résultats obtenus sont en bon accord avec les mesures réalisées en chromatographie ionique et MEB. En effet, contrairement au zinc, aucun composé chloré n'a été

déTECTÉ en surface. La contribution métallique est prédominante. A l'instar du Mg_2Zn_{11} , l'hydrozincite visible en FTIR est également absente, ce qui traduit son caractère amorphe.

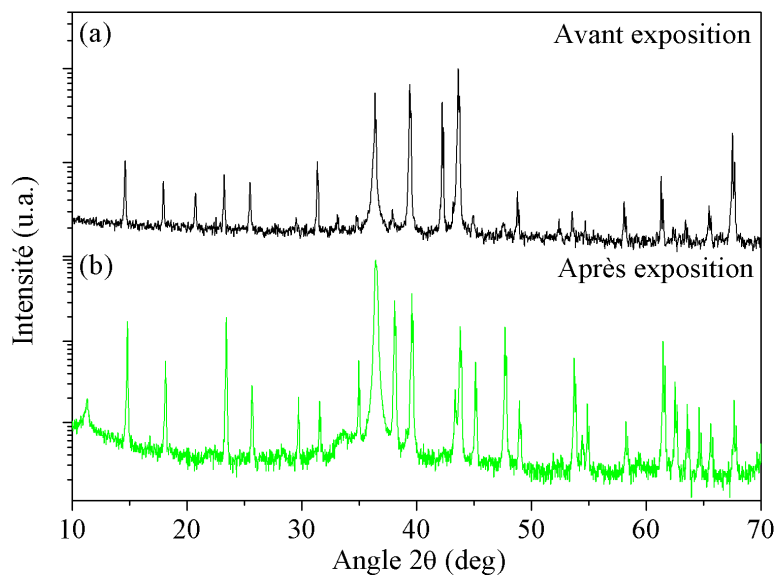


FIGURE 4.32 – Spectre de diffraction X du Mg_2Zn_{11} avant (a) et après (b) corrosion (80% HR, 35 ° C, 1 g/m^2 Cl, 4 jours)

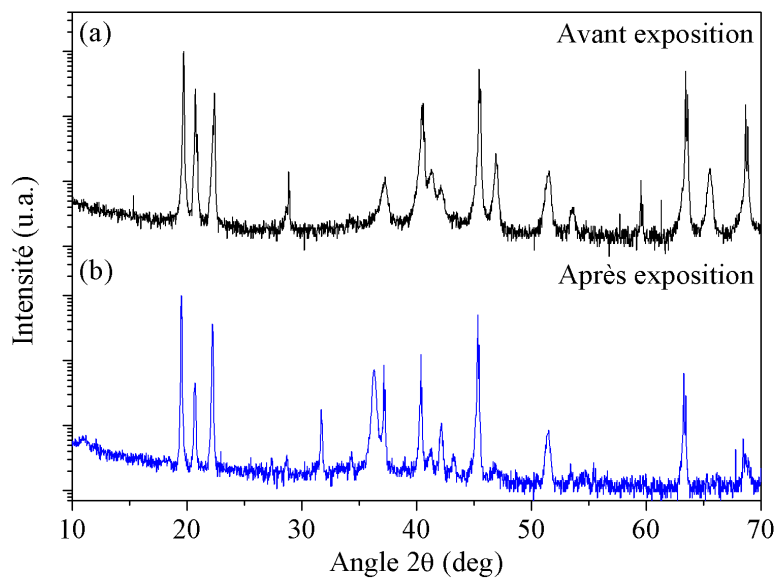


FIGURE 4.33 – Spectre de diffraction X du $MgZn_2$ avant (a) et après (b) corrosion (80% HR, 35 ° C, 1 g/m^2 Cl, 4 jours)

4.4.8 XPS

Les échantillons de Zn et $MgZn_2$ ont été analysés par XPS en profondeur, après exposition et après rinçage. L'analyse élémentaire a été réalisée à l'aide des orbitales : $C(1s)$, $O(1s)$, $Zn(2p_{3/2})$, $Mg(1s)$, $Cl(2p)$ et $Na(1s)$. Le taux d'abrasion ionique est estimé à 0,5 nm/min.

4.4.8.1 zinc

La figure 4.34 présente l'évolution relative de l'intensité normalisée du $Zn(2p_{3/2})$, $O(1s)$, $C(1s)$ "adventitious" et carbonates, en fonction du temps d'abrasion ionique (min). Hormis les cinquante premières minutes où le carbone "adventitious" est présent en quantité importante, masquant partiellement les autres éléments, le film de produits de corrosion est relativement stable en profondeur en terme de Zn , O , CO_3 , ainsi que de Na et de Cl (non présentés) jusqu'à 545 min. La stabilité de l'oxygène en profondeur ainsi que la présence de Cl , CO_3 confirme une épaisseur de produits de corrosion relativement importante, ainsi que la formation de simokolleite et hydrozincite, observée précédemment en DRX, MEB et FTIR. Une étude plus fine, en terme d'énergie de liaison, largeur à mi-hauteur des raies, ainsi que leur évolution en profondeur permet d'obtenir des informations complémentaires sur le type de liaisons et les espèces présentes dans les produits de corrosion.

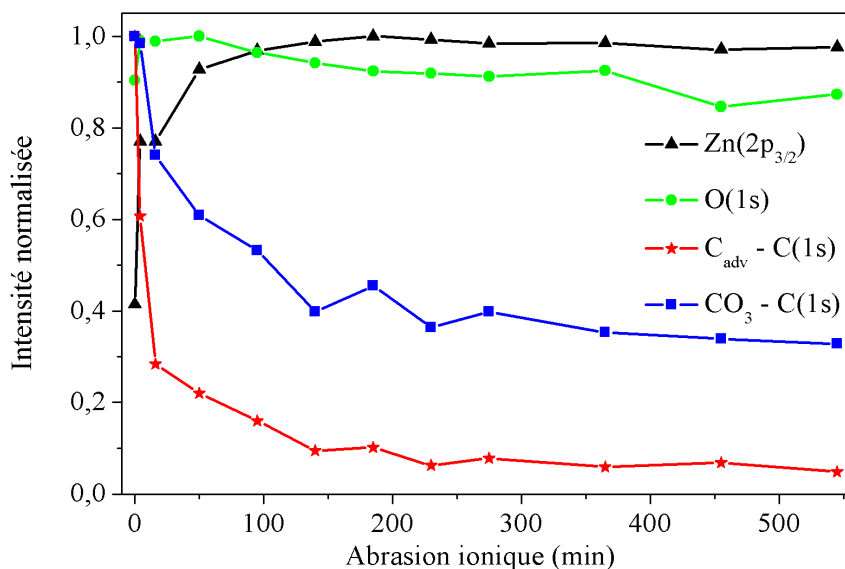


FIGURE 4.34 – Évolution relative normalisée des différents éléments présents sur la surface, en fonction du temps d'abrasion ionique, zinc après exposition (80% HR, 35 ° C, 1 g/m² Cl, 4 jours)

La normalisation des énergies a été réalisée à l'aide du carbone "adventitious" à 284,8 eV. Pour cela une correction de 6 eV a été appliquée sur l'ensemble des spectres. Cette correction est proche de celle utilisée lors de l'étude des produits de corrosion formés sans *NaCl*. L'utilisation de ce facteur correctif est conforté par la présence de la contribution associée aux liaisons $Zn - O$ sur $O(1s)$ à 530 eV.

La figure 4.35 présente l'orbitale $O(1s)$ en fonction du temps d'abrasion ionique, ainsi que sa modélisation. La décomposition a été réalisée à l'aide de deux contributions situées à 530 et 531,8 eV, pour respectivement les liaisons de type $Zn - O$ et $Zn - OH/CO_3$ [138, 159, 160, 167, 225, 226]. Ces énergies ont déjà été utilisées lors de l'étude des produits de corrosion sans *NaCl*. Il est à noter que le référencement à l'aide du carbone "adventitious" à 284,8 eV est compatible avec ces énergies de liaisons. La figure 4.35 indique la prédominance d'hydroxyde et/ou de carbonate de zinc en surface, puis l'apparition et la prédominance d'oxyde de zinc en profondeur. La largeur à mi-hauteur du $Zn - O$ reste constante avec l'abrasion avec une valeurs de $2,0 \pm 0,1$ eV, alors que celle associée aux $Zn - OH/CO_3$ diminue entre 2,7 à 2,1 eV, traduisant la réduction du nombre d'espèces présentes en profondeur. La comparaison des intégrales issues des deux types de liaisons laisse apparaître un ratio $O : OH/CO_3$ stable en profondeur.

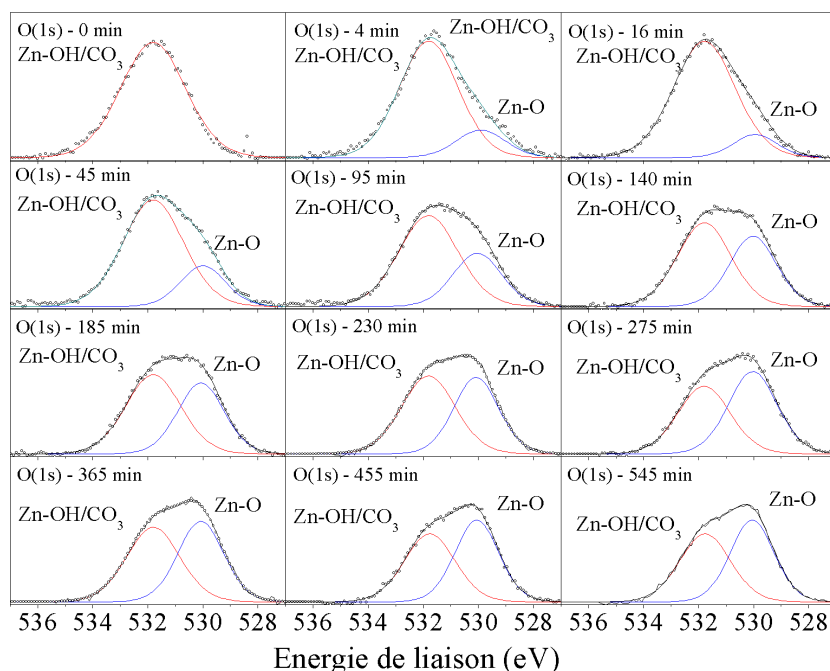


FIGURE 4.35 – Spectre XPS - zinc après exposition (80% HR, 35 ° C, 1 g/m^2 Cl, 4 jours), orbitale $O(1s)$ en fonction du temps d'abrasion et des contributions associées aux $Zn - O$ et $Zn - OH/CO_3$ à 530 et 531,8 eV respectivement

La figure 4.36 présente de façon analogue l'évolution de l'orbitale $C(1s)$. Celle-ci est

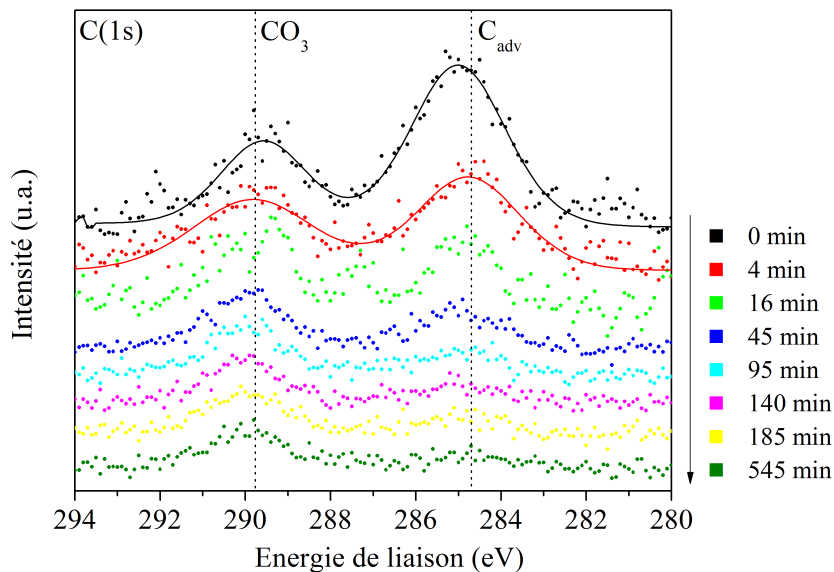


FIGURE 4.36 – Spectre XPS - zinc après exposition (80% HR, 35 ° C, 1 g/m² Cl, 4 jours), orbitale C(1s) en fonction du temps d'abrasion

composée de deux contributions à basse et haute énergie de liaison, associées au carbone "adventitious" et aux carbonates (CO_3), avec des énergies respectives de 284,8 et 289,8 eV. La position observée pour les carbonates est proche de celle du $ZnCO_3$ à 289,6 eV [6] et du $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ à 290 eV [167].

L'évolution relative normalisée de la quantité de carbonates sur C(1s) et celle associée au OH/ CO_3 sur O(1s) est présentée sur la figure 4.37. Les mesures démontrent une évolution relative similaire des deux contributions, avec un rapport constant, hormis pour les deux premiers points où le carbone "adventitious" est important. On peut donc conclure que la réduction de la contribution OH/ CO_3 sur O(1s) est directement liée à la réduction des carbonates en profondeur. Le rapport constant, observé sur la figure 4.37, montre que les produits de corrosion sont majoritairement composés d'hydroxycarbonate de zinc.

L'évolution de l'orbitale $Zn(2p_{3/2})$ est illustrée sur la figure 4.38. Celle-ci présente un décalage, en profondeur, du côté des basses énergies de liaisons, entre 1022,8 et 1021,8 eV, pour respectivement 0 et 545 min d'abrasion ionique. L'évolution de la position du pic, en profondeur, est similaire à celle de la réduction des OH/ CO_3 sur O(1s) et des CO_3 sur C(1s), toutes deux traduisant la chute des hydroxycarbonates. De plus, ce décalage énergétique s'accompagne d'une réduction de la largeur à mi-hauteur du pic entre 2,7 et 2,4 eV entre 0 et 545 min respectivement, indiquant bien la réduction du nombre d'espèces présentes en profondeur. Ce résultat est proche de celui observé sur le zinc sans NaCl qui présentait un décalage entre la surface et le coeur des produits de corrosion de 1022,4 à 1021,6 eV.

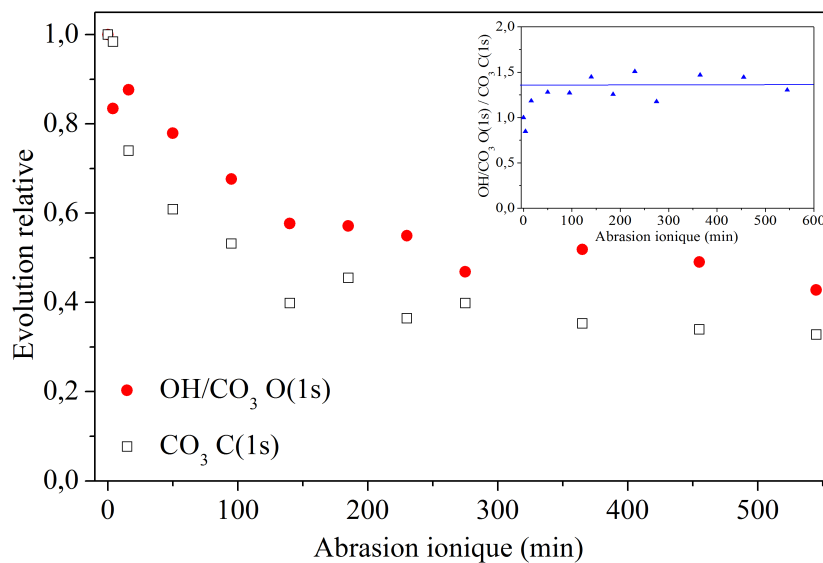


FIGURE 4.37 – Évolution relative du carbonate (CO_3) de l'orbitale $C(1s)$ et de celle associée au OH/CO_3 de $O(1s)$ et évolution du rapport OH/CO_3 de $O(1s)$ / CO_3 de $C(1s)$ (en incrustation)

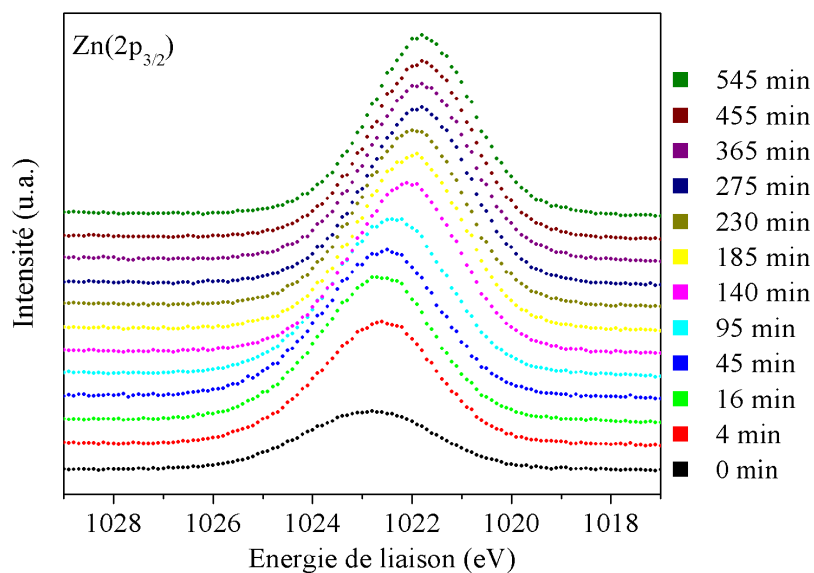


FIGURE 4.38 – Spectre XPS - zinc après exposition (80% HR, 35 ° C, 1 g/m^2 Cl, 4 jours), orbitale $Zn(2p_{3/2})$ en fonction du temps d'abrasion

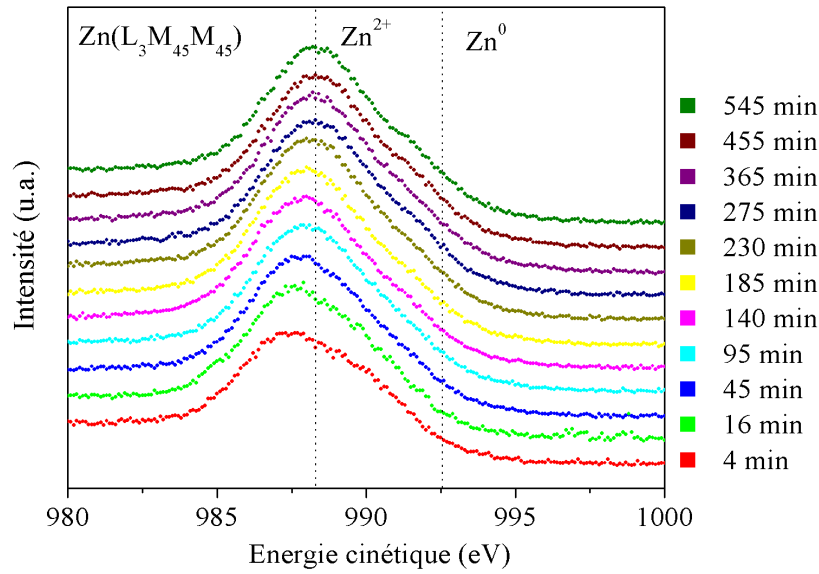


FIGURE 4.39 – Spectre XPS - zinc après exposition (80% HR, 35 ° C, 1 g/m² Cl, 4 jours), transition Auger $Zn(L_3M_{45}M_{45})$ en fonction du temps d'abrasion

La figure 4.39 présente, de façon analogue, l'évolution du $Zn(L_3M_{45}M_{45})$. En effet, ce dernier permet une discrimination rapide de la présence de zinc métallique à 992,4 eV, comme présenté au paragraphe 4.2.1.3. Aucune contribution associée à ce dernier n'a été détectée jusqu'à 545 min d'abrasion, traduisant une épaisseur d'oxyde supérieure à 270 nm. Ce résultat est en adéquation avec la constance de l'intensité globale de l'orbitale $O(1s)$ tout au long de la mesure. De plus, on observe un décalage du $Zn(L_3M_{45}M_{45})$ vers les hautes énergies cinétiques, qui traduit un changement d'espèces en profondeur, également observé précédemment.

Afin de tenter de discriminer les produits de corrosion, ainsi que leur évolution, les énergies des $Zn(L_3M_{45}M_{45})$ et $Zn(2p_{3/2})$ en fonction du temps d'abrasion, ont été reportées sur un diagramme de Wagner, sur la figure 4.40, puis comparées à celles de la littérature. Compte tenu de la présence de multiples composés, l'énergie des pics représentés sur le diagramme correspond au composé majoritaire pour un temps d'abrasion donné. Les résultats indiquent, en accord avec ceux obtenus précédemment, que la surface est composée majoritairement d'hydrozincite $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$, puis de ZnO en profondeur, en accord avec la part croissante de cette contribution sur l'orbitale $O(1s)$. Des résultats similaires ont été observés sur le zinc corrodé sans $NaCl$. Les composés $ZnCO_3$, $Zn(OH)_2$, $ZnCl_2$, s'ils sont présents, apparaissent comme minoritaires. L'absence de référence sur les énergies associées à la simonkolleite $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$, n'a pas permis de déterminer sa présence ou non à l'aide du diagramme de Wagner. Néanmoins, on peut supposer que la structure de l'hydroxychlorure de zinc $Zn_2(OH)_2Cl_2 \cdot H_2O$ déterminée par Hashimoto *et al.* [227] est

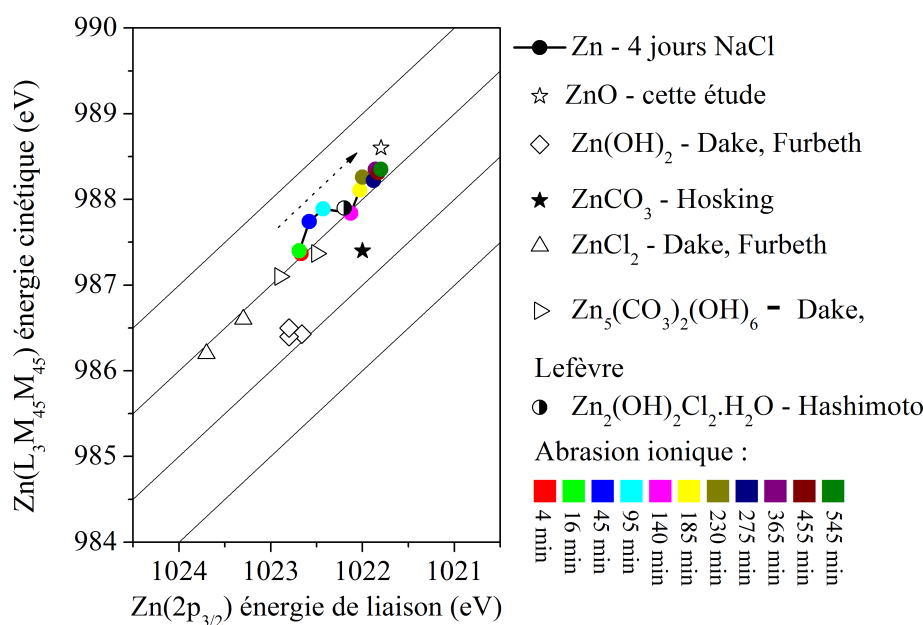


FIGURE 4.40 – Diagramme de Wagner - zinc après exposition (80% HR, 35 ° C, 1 g/m² Cl, 4 jours), en fonction du temps d'abrasion, Dake [169], Diler (cette étude), Furbeth [175], Hashimoto [227], Hosking [6], Lefevre [167]

proche de celle de la simonkolléite. Sa position intermédiaire ne permet pas de l'exclure.

La figure 4.41 présente l'évolution des orbitales $Na(1s)$ et $Cl(2p)$ en profondeur. Les énergies de liaison sont stables au cours du temps d'abrasion avec 1072,1 et 199 eV respectivement. L'asymétrie observée sur le chlore provient de la superposition du doublet $Cl(2p_{1/2})$ et $Cl(2p_{3/2})$. La présence de $NaCl$ en surface et au coeur des produits de corrosion semble peu probable. Le chlore et le sodium dans $NaCl$ possèdent une énergie de liaison plus faible que celle mesurée, avec 197,9-198,4 et 1071,5 eV respectivement [171, 214, 228]. Le $NaCl$ semble donc avoir été complètement dissous dans l'eau de rinçage, avant analyse, conformément aux mesures réalisées en chromatographie ionique. Il apparaît donc évident, au regard des résultats obtenus précédemment (DRX, FTIR, MEB) sur les différentes zones, que les chlorures observés proviennent de la simonkolléite $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ (zone (3)) et que celle-ci est présente dans les produits de corrosion tout au long de la mesure entre 0 et 545 min. La structure dans laquelle évolue le sodium n'a pas été déterminée. Néanmoins, l'énergie du $Na(1s)$ semble exclure la présence de Na_2CO_3 situé à 1071,5 eV [214]. Les carbonates du Na_2CO_3 sont également absents sur le $C(1s)$ leur position se situant à 289,5 eV [229].

Les résultats XPS obtenus sur les produits de corrosion du zinc, au regard de leur répartition schématique horizontale, permet de mettre en évidence la présence de ZnO en surface, jusqu'à la prédominance de celui-ci dans la partie interne du matériau, au détriment de l'hydrozincite. La quantité de chlorure stable en fonction de l'abrasion ionique, traduit

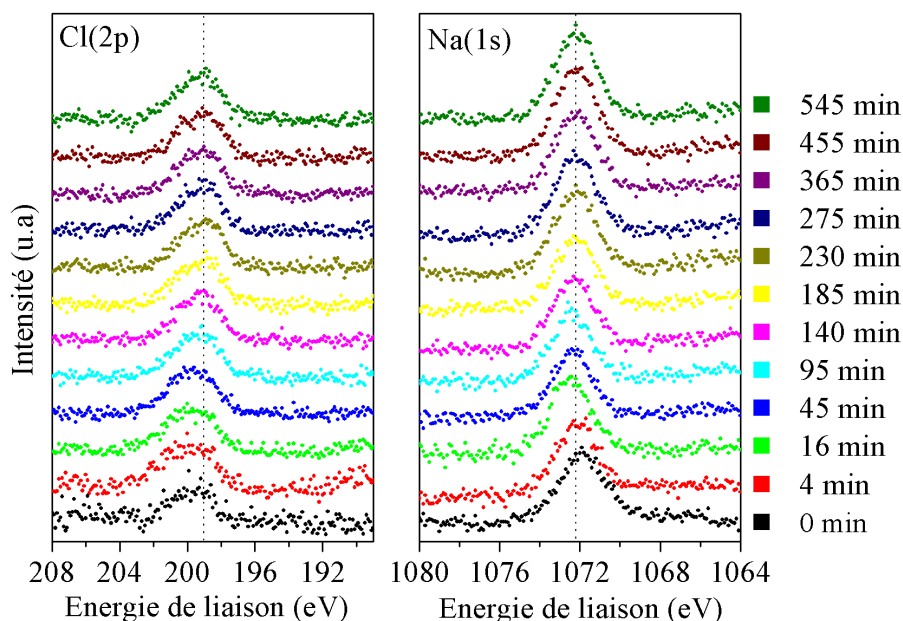


FIGURE 4.41 – Spectre XPS - zinc après exposition (80% HR, 35 ° C, 1 g/m² Cl, 4 jours), Orbitale Cl(2p) et Na(1s) en fonction du temps d'abrasion (min)

la présence de simonkolleite $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ au coeur des produits de corrosion. Ces résultats sont en accord avec les différentes zones indexées en MEB et FTIR, ainsi que les structures déterminées en DRX.

4.4.8.2 $MgZn_2$

La figure 4.42 présente l'évolution relative de la quantité de zinc, magnésium, oxygène, carbone "adventitious" et carbonates (CO_3), en fonction du temps d'abrasion ionique, issue des orbitales $Zn(2p_{3/2})$, $Mg(1s)$, $O(1s)$ et $C(1s)$. Hormis les cinquante premières minutes où le carbone "adventitious" est présent en quantité importante, masquant partiellement les autres éléments, le film de produits de corrosion se décompose en deux zones distinctes. La première, sur la partie externe du matériau entre 0 et 200 min est caractérisée principalement par une ségrégation en magnésium, une diminution de l'oxygène et une augmentation du zinc. La seconde entre 200 et 545 min est elle, caractérisée par une stabilité de tous les éléments présents : Zn , Mg , O et C . Les carbonates et le carbone "adventitious" très présents sur la surfaces, diminuent fortement en profondeur. La présence de Na et Cl (non présentée) n'a été détectée qu'à l'état de trace, conformément aux résultats obtenus en chromatographie ionique sur les eaux de rinçage.

Une corrélation directe avec le schéma de répartition spatiale des produits de corrosion, présenté sur la figure 4.42, indique que sur la partie externe du matériau, avant 200 min, les

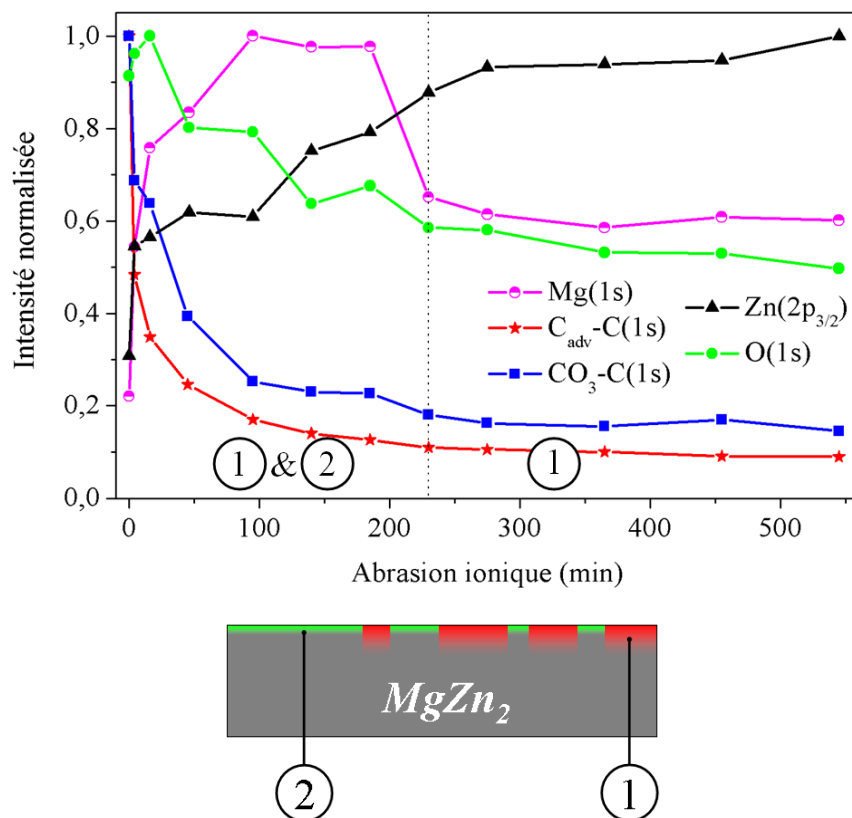


FIGURE 4.42 – Évolution relative normalisée des différents éléments présents sur la surface, en fonction du temps d'abrasion ionique, $MgZn_2$ après exposition (80% HR, 35 ° C, 1 g/m^2 Cl, 4 jours) orbitales O(1s), C(1s) et Zn($2p_{3/2}$) et répartition schématique MEB des produits de corrosion sur le $MgZn_2$

zones (1) et (2) sont visibles, tandis que dans la partie interne il ne reste plus que la zone (1). En effet la zone (2), présentant un film de produits de corrosion très mince, comme l'ont démontrées les mesures élémentaires EDX, avec une présence d'oxygène $< 1\%$, disparaît avec l'abrasion ionique. L'étude détaillée de chacun des éléments en profondeur, présentée dans le paragraphe suivant, en terme d'énergies de liaisons et largeur à mi-hauteur, va permettre d'obtenir des informations sur le type de liaisons et espèces présentes dans les produits de corrosion.

Nous avons déjà montré lors de la corrosion du $MgZn_2$ sans NaCl, que la normalisation des énergies s'avère plus complexe sur les produits de corrosion en présence de magnésium, compte tenu certainement des fonctions de travail différentes des hydroxycarbonates de magnésium par rapport à ceux du zinc ou encore du fait d'effets de charge. Une première approche a consisté en un référencement à l'aide du carbone "adventitious" à 284,8 eV, entraînant une forte correction de l'ordre de 7,2 eV, nettement supérieur à celle utilisée précédemment, ainsi que le décalage de la contribution des liaisons $Zn, Mg - O$ à 528,8 eV au lieu de 530 eV. Une correction de 6 eV, identique à celle appliquée sur l'échantillon de Zn (avec $NaCl$), correspondant à une normalisation des liaisons $Zn, Mg - O$ du $O(1s)$ à 530 eV, a donc été utilisée. Cette procédure permet d'observer l'influence du Mg directement sur les spectres XPS.

La figure 4.43 présente l'évolution de l'orbitale $O(1s)$ en profondeur, ainsi que sa modélisation associée. La décomposition a été réalisée à l'aide des deux contributions utilisées pour le $O(1s)$ du zinc pur à 530 et 531,8 eV, correspondant au $Zn, Mg - O$ et $Zn, Mg - OH/CO_3$ respectivement. Néanmoins, celles-ci n'ont pas permis, à elles seules, de reproduire le spectre expérimental et une troisième contribution située à 533 eV a été utilisée. Afin de déterminer l'origine de cette dernière nous considérerons le $C(1s)$.

L'étude de l'orbitale $C(1s)$, présentée sur la figure 4.44, après 4 et 185 min, a permis de mettre en évidence la présence de carbonates à 291 eV, au lieu de 289,8 eV pour ceux présents sur le zinc pur, soit un décalage de + 1,2 eV. Un comportement similaire a été observé sur les produits de corrosion du $MgZn_2$ en comparaison du Zn sans $NaCl$, avec un décalage moindre de 0,5 eV. Le tableau 4.6 résume les différentes énergies de liaisons des carbonates associés aux Zn et Mg , présents dans littérature. L'énergie de 291 eV est donc trop importante pour être associée à l'une des références. Ce pic peut être attribué à une espèce chimique différente ou résulter d'une augmentation de la fonction de travail et/ou d'une charge différentielle. En corrigeant les énergies de liaisons présentées dans le tableau 4.6 du décalage estimé, on peut associer le pic observé à 291 eV aux $Zn - CO_3$ (+ 1,2 eV) et $Mg - CO_3$ (+0,9 eV) et le pic observé à 533 eV sur $O(1s)$ aux liaisons OH/CO_3 . La largeur à mi-hauteur importante de ce dernier, de $3,2 \pm 0,1$ eV, conforte l'hypothèse de la présence de multiples espèces, *e.g.* $ZnCO_3$ et $MgCO_3$. Le tableau 4.7 détaille les paramètres utilisés pour la modélisation du $O(1s)$.

Notons que la position des carbonates reste fixe en profondeur, ce qui justifie l'application d'un facteur correctif. La figure 4.44 fait également apparaître un pic de carbone

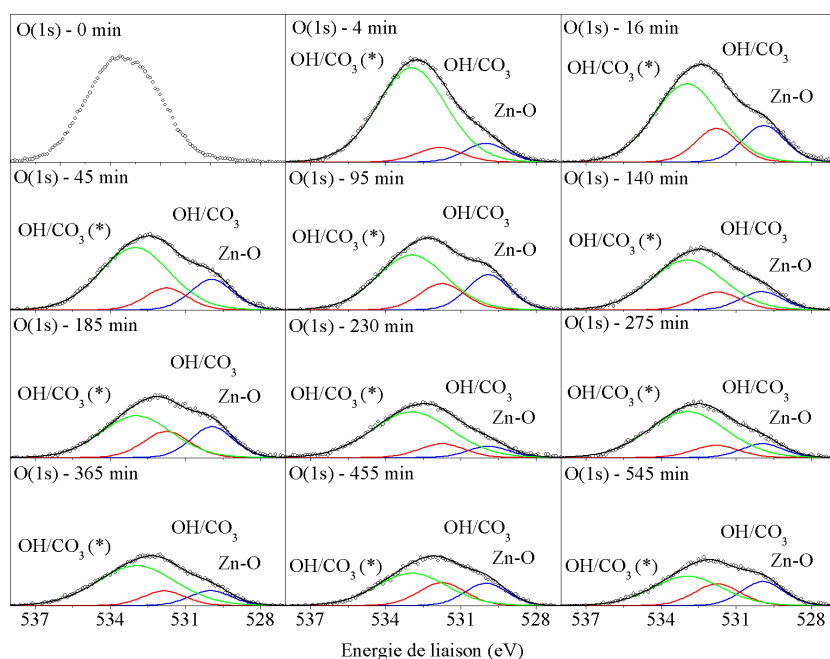


FIGURE 4.43 – Évolution de l'orbitale $O(1s)$ en fonction du temps d'abrasion ionique et sa modélisation associée

"adventitious" large à plus haute énergie de liaison, avec une largeur à mi-hauteur importante de 3,6 eV, au lieu de 2,7 eV sur le zinc, en accord avec la présence de produits de corrosion hétérogènes et donc des corrections différentes pour les différents produits.

La décomposition, sur la figure 4.43, indique une présence prédominante des liaisons OH/CO_3 sur la surface et en profondeur. L'évolution de cette contribution, exprimée en (%), est illustrée sur la figure 4.45 (a).

La proportion de OH/CO_3 sur le $MgZn_2$, comparée aux résultats obtenus sur le Zn , démontre une présence accrue de OH/CO_3 induite par la présence de magnésium. On observe également une réduction des OH/CO_3 entre 0 et 200 min, suivie d'une augmentation puis d'une nouvelle diminution en profondeur. Une comparaison avec les deux zones illustrées sur la figure 4.42, permet d'expliquer cette évolution. En effet, les résultats obtenus sur les produits de corrosion du zinc pur, ont montrés que la contribution du $Zn - O$ augmente en profondeur, au détriment des OH/CO_3 . Celle-ci est donc maximum dans la partie interne des produits de corrosion au contact du métal. L'augmentation du $Zn - O$, et la réduction des OH/CO_3 sur le $MgZn_2$ entre 0 et 200 min, conjointement avec la réduction globale de l'orbitale $O(1s)$ (4.42), traduit la disparition de la zone (2) avec l'abrasion ionique, ne laissant apparaître que la zone (1). Ceci se traduit donc par une réduction de la contribution des OH/CO_3 , suivi d'une augmentation de celle-ci une fois la zone (2) disparue. Enfin, entre 200 et 545 min cette dernière diminue de nouveau, suivant une pente équivalente à

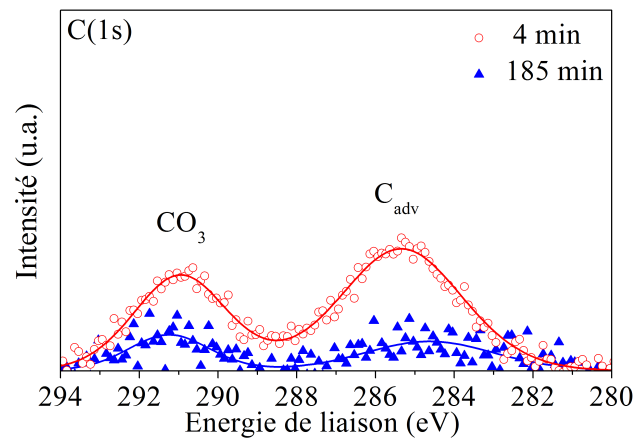


FIGURE 4.44 – Évolution de l'orbitale $C(1s)$ en fonction du temps d'abrasion ionique et sa modélisation associée après 4 et 185 min

Tableau 4.6 – Énergies de références des principaux produits de corrosion du zinc et du magnésium

Espèces - Zn	$O(1s)$ (eV)	$C(1s)$ (eV)	$Zn(2p_{3/2})$ (eV)	$Zn(L_3M_{45}M_{45})$ (eV)	Ref
ZnO	530		1021,8	988,6	cette étude [230]
$Zn - OH/CO_3$	531,8	289,8			cette étude
$ZnCO_3$	531,7	289,6	1022	987,4	[6]
$Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$	532,1	290	1022,4	987,1	[167]
Espèces - Mg	$O(1s)$	$C(1s)$	$Mg(1s)$	$Mg(KL_{23}L_{23})$	Ref
$Mg(OH)_2$	531		1303,3	1180,2	[6]
$MgCO_3$	532,1	290,1	1304,6	1179,9	[6]

Tableau 4.7 – Paramètres de modélisation du $O(1s)$ dans les produits de corrosion du $MgZn_2$ après exposition (80% HR, 35 ° C, 1 g/m² Cl, 4 jours)

Orbitale	Type de liaison	Position (eV)	FWHM	G/L
$O(1s)$	$Zn - O$	530	2 ± 0,1	30
$O(1s)$	$Mg, Zn - OH/CO_3$	531,8	2,1 ± 0,1	30
$O(1s)$	$Zn - OH/CO_3^{(1)}$	533	3,2 ± 0,1	30
$O(1s)$	$Mg - OH/CO_3^{(2)}$	533	3,2 ± 0,1	30

⁽¹⁾ charge différentielle de +1,2 eV

⁽²⁾ charge différentielle de +0,9 eV

FWHM : largeur à mi-hauteur

G/L : gaussienne/lorentzienne

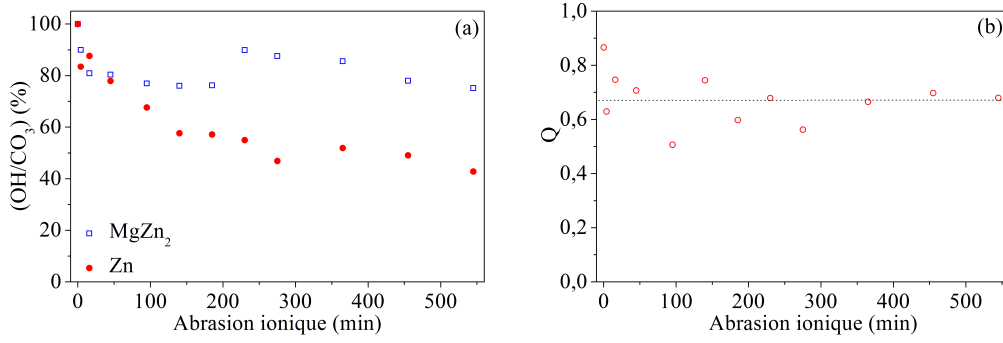


FIGURE 4.45 – Evolution des OH/CO_3 sur $O(1s)$ pour $MgZn_2$ et Zn (a) et évolution du paramètre Q (b), en fonction du temps d'abrasion ionique (80% HR, 35 ° C, 1 g/m^2 Cl, 4 jours)

celle observée sur le zinc.

Afin de déterminer si le magnésium induit la formation préférentielle de liaisons OH ou CO_3 dans les produits de corrosion, le rapport des intensités des carbonates issus du $C(1s)$ sur ceux des (OH/CO_3) sur $O(1s)$ a été effectuée sur le $MgZn_2$ ainsi que sur le zinc pur. Ce ratio est caractérisé par le paramètre Q suivant l'équation 4.2.

$$Q = \frac{\left\{ \frac{(CO_3)_{C(1s)}}{(OH/CO_3)_{O(1s)}} \right\}_{MgZn_2}}{\left\{ \frac{(CO_3)_{C(1s)}}{(OH/CO_3)_{O(1s)}} \right\}_{Zn}} \quad (4.2)$$

La figure 4.45 (b) présente l'évolution de Q en profondeur. Les résultats indiquent que les carbonates sont moins importants dans les produits de corrosion présents sur le $MgZn_2$ que sur le zinc, avec une valeur moyenne de $Q = 0,67 \pm 0,09$. Nous pouvons donc en conclure que le magnésium favorise la formation de liaisons OH . Ce résultat est en accord avec un pH plus alcalin mesuré sur le $MgZn_2$ au regard du zinc.

La figure 4.46, qui présente l'évolution de l'orbitale $Zn(2p_{3/2})$ et de la transition Auger $Zn(L_3M_{45}M_{45})$ en profondeur, traduit l'augmentation globale de la contribution de Zn en profondeur. Cette augmentation est due à l'apparition et la croissance du zinc métallique, après 45 min, à respectivement 1020,9 et 993,3 eV. Ceci confirme la disparition de la zone (2) avec l'abrasion ionique et est compatible avec la réduction globale de l'orbitale $O(1s)$ présentée sur la figure 4.42.

Les énergies du zinc métallique de 1020,9 et 993,3 eV observées ici, diffèrent de celles mesurées précédemment, avant exposition, dans la section 4.2.1.3 avec 1021,7 et 992,4 eV. Elles sont néanmoins identiques à celles observées pour la corrosion du $MgZn_2$ sans $NaCl$. Cette différence provient de la méthode de normalisation utilisée. Le paramètre Auger modifié $\alpha' = 2013,9$, caractéristique du métal (cf. tableau 4.2), reste constant.

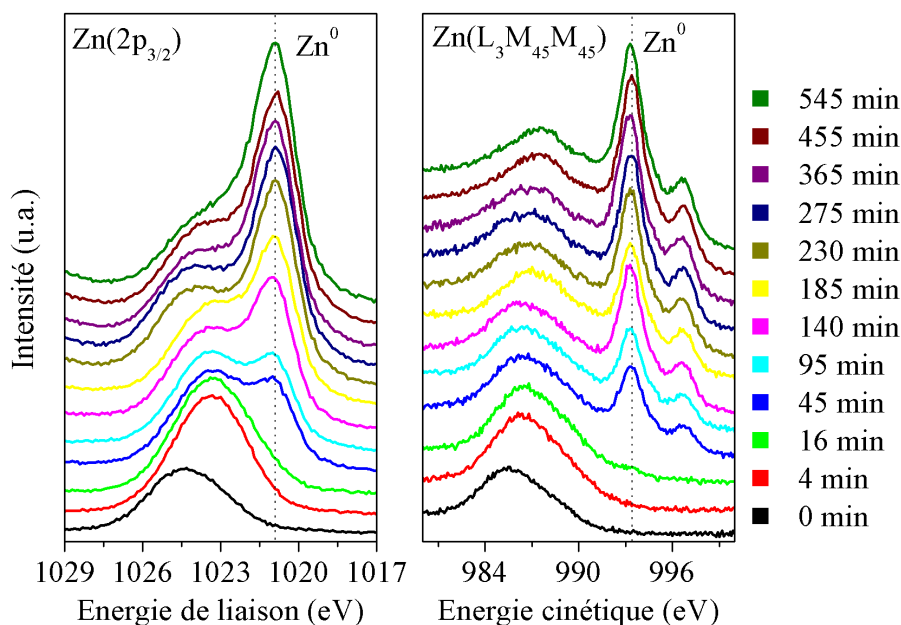


FIGURE 4.46 – Spectre XPS - $MgZn_2$ après exposition (80% HR, 35 ° C, 1 g/m^2 Cl, 4 jours), $Zn(2p_{3/2})$ et $Zn(L_3M_{45}M_{45})$ en fonction du temps d'abrasion

La décomposition de l'orbitale $Zn(2p_{3/2})$ en profondeur, présentée sur la figure 4.47 a été réalisée à l'aide de la contribution métallique à 1020,9 eV et une seconde associée aux produits de corrosion. Les énergies de liaisons sont fortement décalées du côté des hautes énergies en comparaison du zinc et évoluent entre 1023,15 et 1024 eV. Ces différences en énergie prouvent que les produits de corrosion à base de Zn sont différents, en présence de Mg , de ceux observés sur le zinc pur. Le décalage en énergies observé sur le $Zn(2p_{3/2})$, le $O(1s)$ et le $C(1s)$, en présence de magnésium, laisse supposer que ces produits de corrosion correspondent à de l'hydrozincite modifiée, *e.g.* par une substitution du Zn par du Mg , en comparaison de celle présente sur le zinc. En outre, les paramètres d'ajustements font apparaître une décroissance de la largeur à mi-hauteur, de 3,5 à 2,8 eV, traduisant la réduction des espèces présentes en profondeur.

Les positions des contributions liées aux produits de corrosion sur le $Zn(2p_{3/2})$, ainsi que celles des $Zn(L_3M_{45}M_{45})$ correspondant, ont été reportées sur un diagramme de Wagner pour tenter de déterminer les espèces présentes. Une correction de 1,2 eV, afin de tenir compte du décalage observé sur le carbonate de zinc, a été appliquée. Le diagramme de Wagner est illustré sur la figure 4.48. Celui-ci présente deux zones. Entre 4 et 140 min, le Zn apparaît proche des structures du $ZnCO_3$ et de l'hydrozincite $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$, le paramètre α' moyen correspondant est comparable à celui observé sur la figure 4.20 sans $NaCl$, avec 2009,7 et 2009,5 respectivement. Ce décalage du α' semble fortement corrélé à une présence importante de magnésium en surface. En profondeur, quand la contribution

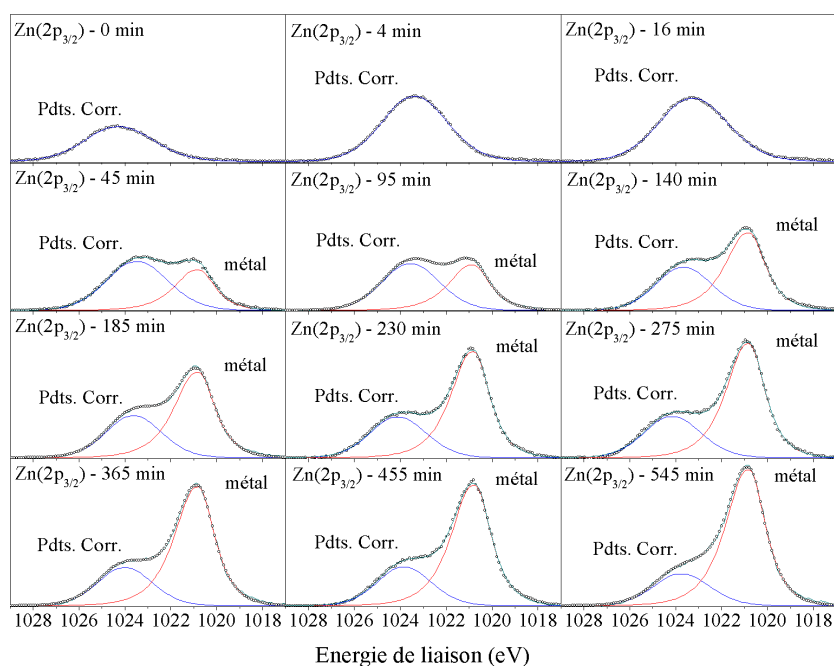


FIGURE 4.47 – Évolution de l'orbitale $Zn(2p_{3/2})$ en fonction du temps d'abrasion ionique, décomposée en fonction de la contribution du zinc métallique et de celle liée aux produits de corrosion, $MgZn_2$ après exposition (80% HR, 35 ° C, 1 g/m^2 Cl, 4 jours)

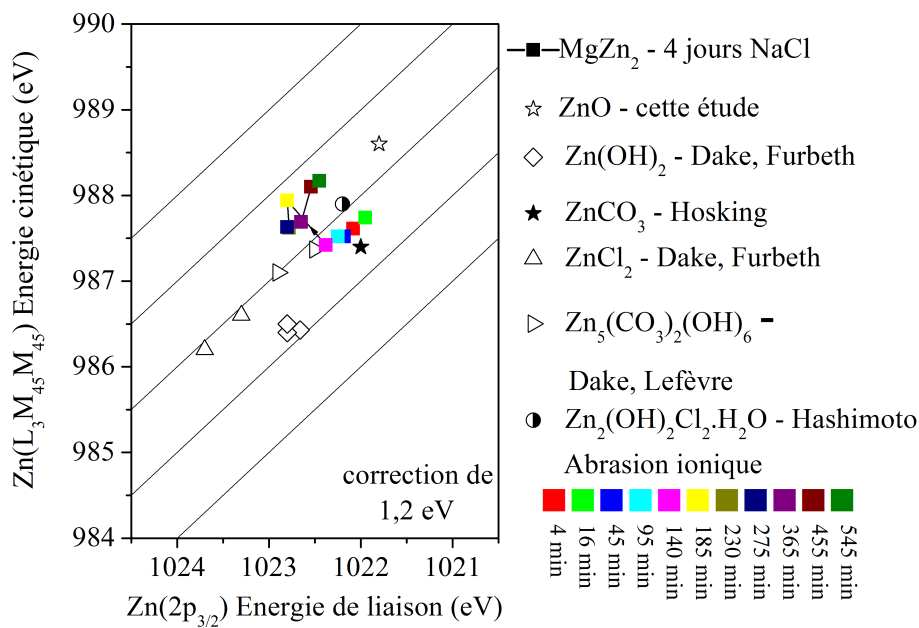


FIGURE 4.48 – Diagramme de Wagner - zinc après exposition (80% HR, 35 ° C, 1 g/m² Cl, 4 jours), en fonction du temps d'abrasion, Dake [169], Furbeth [175], Hashimoto [227], Hosking [6], Lefevre [167]

du magnésium est plus faible, le α' évolue et se caractérise par un changement de diagonale. Celui-ci est comparable à ceux observés sur le zinc pur, avec et sans *NaCl*, avec une valeur de 2010, proche du *ZnO* mais avec cependant un décalage du côté des hautes énergies de liaisons. Le magnésium semble donc influencer la structure électronique du *Zn*.

La figure 4.49 présente l'évolution en profondeur de l'orbitale *Mg*(1*s*) et de la transition Auger *Mg*(*KL*₂₃*L*₂₃). Celles-ci traduisent d'une part la ségrégation du magnésium corrodé sur la surface et d'autre part l'apparition du magnésium métallique. En effet, la contribution du métal apparaît sur le *Mg*(*KL*₂₃*L*₂₃) à 1186,5 eV, ce qui correspond à une contribution située à 1303,4 eV sur le *Mg*(1*s*) en considérant le paramètre Auger modifié du métal ($\alpha' = 2489,85$ eV), déterminé avant exposition (cf. tableau 4.4). L'apparition de cette contribution métallique sur le *Mg*(1*s*) se caractérise par l'apparition d'un épaulement à 1303,4 eV en profondeur entre 230 et 545 min. La contribution principale liée aux produits de corrosion, en l'absence de métal, entre 4 et 185 min, est proche de celle observée sans *NaCl*, avec $1304,8 \pm 0,3$ eV. Néanmoins, d'autres contributions apparaissent du côté des hautes énergies de liaison et se caractérisent par une forte asymétrie et une largeur importante du *Mg*(1*s*).

Compte tenu de la présence de *Mg* métallique à 1303,4 eV et des différentes contributions probables et proches en terme d'énergie : *Mg* – *O*, *Mg* – *OH* et *Mg* – *CO*₃ entrant de la composition globale du *Mg*(1*s*), aucune modélisation du *Mg*(1*s*) n'a été effectuée, les α' ne sont présentés que pour les profondeurs ne comprenant pas (ou très peu) de magnésium métallique. Le tableau 4.8 présente les différents α' en fonction du temps d'abrasion, en

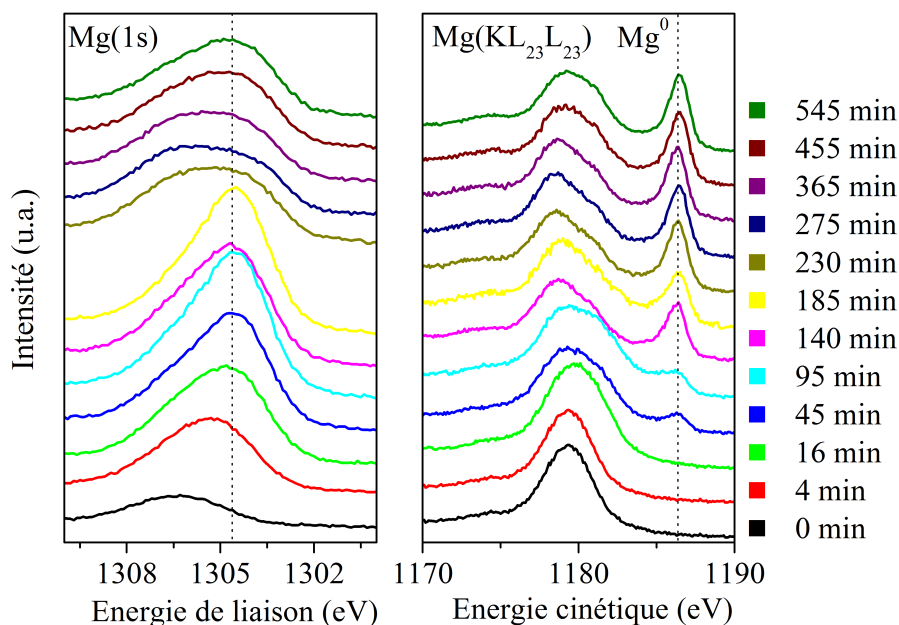


FIGURE 4.49 – Spectre XPS - $MgZn_2$ après exposition (80% HR, 35 ° C, 1 g/m^2 Cl, 4 jours), $Mg(1s)$ et $Mg(KL_{23}L_{23})$ en fonction du temps d'abrasion

comparaison avec la littérature. Les résultats indiquent que l'environnement du magnésium est proche du $MgCO_3$ et $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2$ en surface, puis tends vers le $Mg(OH)_2$ en profondeur. Ce résultat est en accord avec la plus faible proportion de carbonate sur le $MgZn_2$ au regard du zinc (cf. figure 4.45 (b)).

Tableau 4.8 – Paramètre Auger modifiés α' du Mg dans $MgZn_2$ après 4 jours d'exposition avec NaCl, en fonction du temps d'abrasion ionique, en comparaison avec la littérature

Espèces/ Temps abrasion	$Mg(1s)$ (eV)	$Mg(KL_{23}L_{23})$ (eV)	α'	Ref.
4 min	1305,2	1179,4	2484,6	cette étude
16 min	1304,8	1179,8	2484,6	cette étude
45 min	1304,6	1179,5	2484,1	cette étude
MgO	1303,9	1181,3	2485,2	[174]
$Mg(OH)_2$	1303,3	1180,2	2483,5	[6]
$MgCO_3$	1304,6	1179,9	2484,5	[6]
$Mg_5(CO_3)_4(OH)_2$.	.	2484,9	cette étude

α' : paramètre Auger modifié

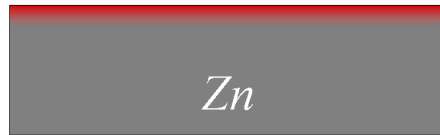
4.5 Discussion

Dans ce paragraphe nous allons confronter les résultats obtenus, après exposition avec et sans *NaCl* aux différents processus de corrosion.

4.5.1 Corrosion du zinc

4.5.1.1 Sans *NaCl*

Les résultats obtenus, sans *NaCl*, sont schématisés sur la figure 4.50. Les produits de corrosion sont composés d'hydrozincite en surface et de *ZnO* en profondeur. L'épaisseur de la couche corrodée est de l'ordre de quelques nanomètres.



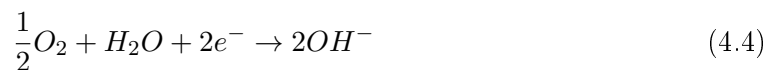
- Épaisseur minimale ~ 2 nm
- Hydrozincite (surface)
- ZnO (profondeur)

FIGURE 4.50 – Schéma des produits de corrosion présents sur le *Zn* après exposition (80% HR, 35 ° C, 4 jours)

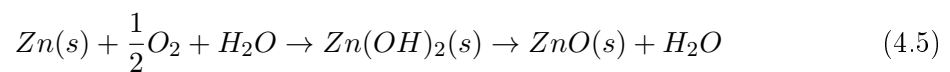
Afin d'expliquer la présence de *ZnO*, on peut considérer l'oxydation du zinc sur les sites anodiques :



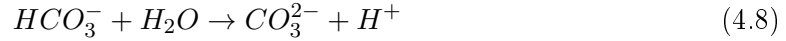
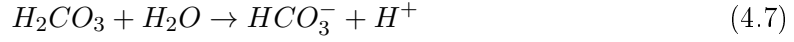
Cette réaction est équilibrée par une réduction de l'oxygène sur les sites cathodiques :



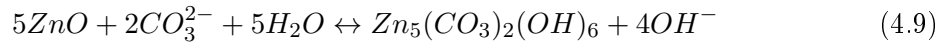
Les cations du zinc (Zn^{2+}) et les anions hydroxydes (OH^{-}) réagissent pour produire du *ZnO* ou *Zn(OH)₂*, selon l'équation 4.5 :



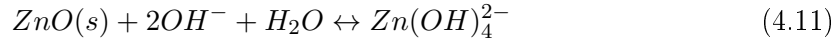
La présence d'hydrozincite $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ dans les produits formés, s'explique par la carbonisation de la surface. En effet, le CO_2 de l'air, typiquement 350 ppm, réagit avec l'électrolyte selon les réactions 4.6-4.8 :



La formation d'hydroxy-carbonate de zinc est alors possible selon les réactions suivantes :



L'alcalinité de la surface est contrôlée par la présence de CO_2 dans l'air et son absorption suivant les réactions 4.6-4.8. En effet, ces dernières produisent des H^+ et par conséquent la carbonisation abaisse le pH entraînant la formation d'hydrozincite $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ stable. Cette diminution du pH limite également la présence de zincates. En effet, pour un pH élevé, la formation d'ions zincates $Zn(OH)_4^{2-}$ (eq. 4.11) peut être engendrée par la réaction suivante :



Ceux-ci peuvent jouer un rôle en gardant la surface de zinc accessible pour la réduction de l'oxygène, en maintenant le processus de corrosion actif. Les résultats obtenus par Falk *et al.* [231] démontrent une augmentation drastique du taux de corrosion du zinc en absence de CO_2 . Par conséquent, le dioxyde de carbone et son absorption sont des facteurs clés des processus de corrosion atmosphérique du zinc.

4.5.1.2 avec NaCl

La figure 4.51 schématise la répartition spatiale des produits de corrosion formés sur le zinc. Trois zones sont remarquables. La première, zone (1), est composée d'hydroxy-carbonate de zinc, d'hydrozincite $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ en surface. L'épaisseur de cette couche de produits est relativement faible, avec une valeur minimale supérieure à 220 nm. La seconde, zone (2), traduit également la présence d'hydrozincite, mais avec une épaisseur plus importante. La troisième zone, notée (3), est composée d'hydroxy-chlorure de zinc et notamment de simonkolleite $Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$. En profondeur, nous observons l'apparition du ZnO .

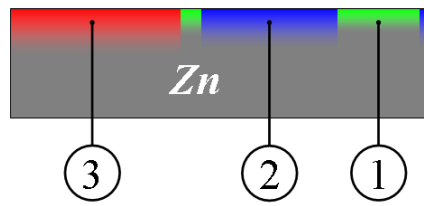
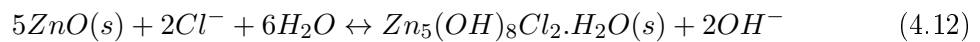


FIGURE 4.51 – Répartition schématique des produits de corrosion sur le zinc, après 4 jours, avec $NaCl$

Les processus décrits en l'absence de chlorures restent valables en leur présence. La formation de ZnO (eq. 4.5) puis sa transformation en hydrozincite $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ (eq. 4.9) est donc en accord avec les mécanismes décrits plus haut. Ces zones (1) et (2) sont donc attribuées à des sites cathodiques.

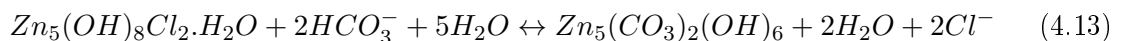
En présence de chlorures, les ions Cl^- migrent vers les sites anodiques, de pH plus faible, où se forme la simonkolleite $Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$ [231–233] (eq. 4.12). La formation de cette espèce sur la zone (3), est en bon accord avec le pH moyen mesuré de 5,7 (cf. 4.4.1).



La réaction 4.12 montre que la formation de simonkolleite libère des ions OH^- . Or, le domaine de stabilité de celle-ci étant situé dans un intervalle de pH [6-8] [232,233], l'alcalinité induite par sa formation doit être neutralisée par une autre réaction, *e.g* à la cathode, à l'aide des réactions 4.11 ou 4.9-4.10 .

La formation de simonkolleite et de ZnO /hydrozincite sur un même échantillon indique clairement la séparation de l'anode et de la cathode sur celui-ci, ainsi qu'un gradient de pH conséquent de l'électrolyte entre les deux sites [234]. A mesure que la corrosion progresse, la dissolution du zinc à l'anode entraîne une corrosion locale et l'augmentation de l'alcalinité qui en découle promeut l'activité des sites cathodiques. Lorsque le pH est trop alcalin, la simonkolleite se détériore et la réaction 4.12 est déplacée vers la gauche. Les chlorures ainsi libérés, augmentent la conductivité de l'électrolyte de surface et accélèrent la corrosion. Ce qui se traduit par des une épaisseur de produits de corrosion, globalement plus importante, que celle observée en l'absence de chlorures.

Il est à noter cependant que la simonkolleite $Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$ peut elle aussi être transformée en hydrozincite $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$, durant la carbonisation de la surface, suivant la réaction 4.13 :



La formation de simonkolleite et d'hydrozincite est donc directement dépendante de

l'alcalinité de la surface, dont l'augmentation déplace les réactions 4.12 et 4.9 vers la gauche, favorisant la formation de ZnO .

4.5.2 Corrosion du zinc-magnésium

4.5.2.1 sans NaCl

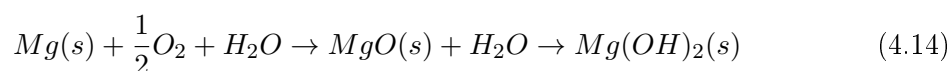
Les résultats sans $NaCl$ sont schématisés sur la figure 4.52. L'épaisseur de la couche corrodée est de l'ordre d'une dizaine de nanomètres. La présence d'hydroxycarbonate de zinc et de magnésium en surface, puis d'oxyde en profondeur, a été observée. Les résultats indiquent une augmentation de nombre de liaisons OH/CO_3 en comparaison des produits formés sur le zinc pur.



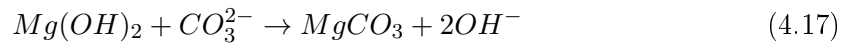
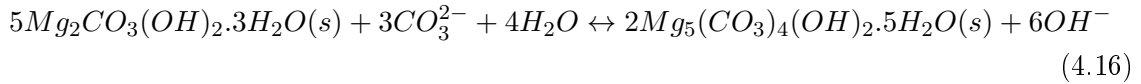
- Épaisseur minimale ~ 8 nm
- Ségrégation de Mg
- OH/CO_3 plus important
- Hydrozincite et/ou $ZnCO_3$ (surface)
- Hydromagnésite et/ou $MgCO_3$ (surface)
- ZnO et/ou MgO (profondeur)

FIGURE 4.52 – Schéma des produits de corrosion présents sur le $MgZn_2$ après exposition (80% HR, 35 ° C, 4 jours)

Les processus de corrosion du zinc entraînant la formation de ZnO et d'hydrozincite ont été détaillés dans le paragraphe précédent. A l'instar du zinc, l'oxydation du Mg sur les sites anodiques est suivit d'une réduction de l'oxygène dissous sur les sites cathodiques (4.4), puis d'une réaction entre les anions hydroxydes (OH^-) et cations de magnésium (Mg^{2+}) formés, suivant la réaction (eq. 4.14) :



L'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$ est plus stable que le MgO en présence d'eau [135, 235]. Sa présence est donc attendue dans nos conditions d'exposition (80% HR). Or, celui-ci n'est pas thermodynamiquement stable en présence de CO_2 [236]. Sous cette pression partielle de dioxyde de carbone, différents carbonates et hydroxycarbonates peuvent se former, comme l'hydromagnésite $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2$ et la Magnésite $MgCO_3$ selon les réactions 4.15-4.17



De que même que pour le zinc, Lindström *et al.* [237, 238] et Jönsson *et al.* [239] ont montré qu'en l'absence de CO_2 , le $Mg(OH)_2$ étant stable, la corrosion du magnésium est nettement plus importante.

Les différents processus énoncés ci-dessus ne tiennent pas compte de l'influence mutuelle entre le Zn et le Mg . Nos résultats montrent qu'en présence de Mg , les produits de corrosion du zinc sont de natures différentes. Une évolution du pH, induite par la présence de Mg , pourrait favoriser, comme nous l'avons vu, la formation d'hydroxycarbonates de Zn et de Mg , au détriment des oxydes. En outre, la formation de produits de corrosion combinant du Zn et du Mg n'est pas exclue.

4.5.2.2 avec NaCl

La figure 4.53 schématise la répartition spatiale des produits formés sur le $MgZn_2$, en deux zones, toutes deux exemptes de Cl et composées d'une couche d'hydroxy-carbonate de Zn et de Mg . L'épaisseur des produits de corrosion formés sur la zone (2) est cependant nettement plus faible. Les produits de corrosion à base de zinc sont de nature différentes en comparaison de ceux observés lors de la corrosion du zinc pur, avec et sans $NaCl$. La présence d'oxyde est également avérée en profondeur.

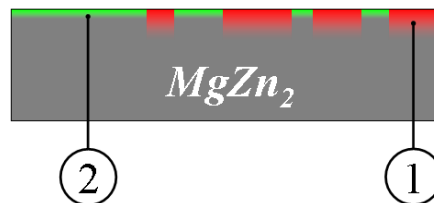


FIGURE 4.53 – Répartition schématique des produits de corrosion sur le $MgZn_2$, après 4 jours, avec $NaCl$

La différence essentielle entre les produits présents sur le Zn et le $MgZn_2$ est l'absence de produit chloré. Les mesures XPS font apparaître une forte ségrégation du Mg sur la

surface. Ceci se traduit par une présence supérieure de cations dans les eaux de rinçage. Les Mg^{2+} présents dans l'électrolyte, en quantité relativement importante, précipitent en $Mg(OH)_2$ lorsque le pH atteint 10,2 [20] et limitent l'alcalinité de surface à ce seuil. Par ailleurs, la mesure du pH de surface (cf. 4.4.1), caractéristique des zones anodiques où le pH est le plus faible, indique une valeur moyenne de 8,2. Par conséquent, le pH évolue dans un intervalle de [8,2-10,2], en dehors du domaine de stabilité de la simonkolleite, qui est de [6-8] [232]. Ceci explique donc clairement l'absence observée de la simonkolleite sur le zinc-magnésium. En revanche, ce pH favorise la formation d'hydrozincite $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ (eq. 4.13), plus stable à pH élevé [233]. Par extension, les zones (2) sont donc les zones cathodiques, caractérisées par une faible présence d'oxygène.

Plus généralement, la présence accrue de liaisons OH , induite par le Mg , qui se caractérise par une alcalinité de surface plus importante, engendre une modification des produits de corrosion formés. En présence relativement importante de Mg , notamment en surface, le paramètre Auger modifié et les énergies de liaisons différent de celles observées sur le zinc pur. Deux hypothèses principales peuvent être à l'origine de ces variations. La première est l'évolution de la stoechiométrie de l'hydrozincite $Zn_x(OH)_y(CO_3)_z$ en faveur des OH et la seconde, la formation d'hydrozincite modifiée de type $Zn_xMg_y(CO_3)_2(OH)_6$, à l'instar des résultats observés sur le $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$. Ceux-ci présentent des effets de charge différentielle et/ou des augmentations de fonction de travail par rapport à ceux présent sur le zinc pur. Ces deux variations, même si elles sont difficilement décomposables, participent à l'amélioration de la barrière que sont les produits de corrosion. En effet, ces deux paramètres réduisent le processus de transfert de charge au travers de la surface et donc limitent la réduction de l'oxygène sur ceux-ci.

Étude de la corrosion atmosphérique marine du Zn(Mg)(Al)

5.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que les produits de corrosion formés sur le zinc-magnésium étaient différents de ceux présents sur le zinc pur, mais également dépendaient des conditions d'exposition. Ces résultats sont cohérents avec ceux trouvés dans la littérature [6, 20, 23].

En effet, Hosking *et al.* [6] et Volovitch *et al.* [20] exposent leur échantillons à des cycles de séchage et d'humidité, auquel viennent s'ajouter des phases de pulvérisation de solution saline acide (pH 4 et 4,2 respectivement), avec une exposition des coupons non horizontale (20 ° et 15 ° par rapport à la verticale respectivement). Dans ces conditions d'exposition, le magnésium est lessivé au fur et à mesure, laissant uniquement apparaître la présence de simonkolleite en surface après de nombreux cycles. En revanche, les conditions d'exposition du chapitre précédent et celles de Prosek *et al.* [23], horizontales et sans pulvérisation de solution saline, limitent le lessivage du *Mg*, favorisent l'alcalinité de surface et donc la formation d'hydrozincite.

Par ailleurs, une autre étude de Prosek *et al.* [50] sur la corrosion des aciers revêtus de zinc en présence de différents sels : *NaCl*, *CaCl₂* et *MgCl₂*, démontre une amélioration de la tenue à la corrosion en présence, en ordre décroissant, de *Mg*, *Ca* et *Na*. Une exposition horizontale (80 % HR, 20 ° C, 28 jours) a également été utilisée. Cette amélioration est corrélée au pH de précipitation d'hydroxydes sous forme solide, de 10,2 pour le *Mg(OH)₂* [20], 11,4 pour le *Ca(OH)₂* [240] et l'absence de précipitation pour le *NaOH* à pH 14. Ce résultat conforte l'hypothèse selon laquelle le rôle joué par le magnésium est principalement de confiner le pH dans un domaine où les produits de corrosion du zinc sont relativement stables. Ce confinement du pH dépend donc directement de la quantité de magnésium présent dans l'électrolyte de surface. C'est d'ailleurs ce que confirment les mesures réalisées sur les eaux de rinçages, dans le chapitre précédent.

A la différence de ces études de corrosion atmosphérique, les mesures de courant/potentiel réalisées par Prosek *et al.* [23] en solution (0,1 M *NaCl*, pH 7) font apparaître, à l'aide de la mesure de la résistance de polarisation, une vitesse de corrosion de 0,15 et 0,10 mm/an

pour respectivement Zn et $ZnMg$ avec 1 à 8% massique de Mg . Cette amélioration de 35% seulement de la résistance à la corrosion dans ces conditions, en comparaison du facteur 10 observé dans des conditions atmosphériques entre le Zn et $MgZn$ avec 8% massique de Mg , s'explique par le volume de l'électrolyte qui peut être considéré comme infini, entraînant une concentration de Mg^{2+} très faible.

Dans ce chapitre, afin de s'écarter progressivement des conditions "modèles" utilisées dans le chapitre 4. Nous présenterons une étude réalisée sur des échantillons de zinc, zinc-magnésium et zinc-aluminium-magnésium, exposés entre 7 jours et 6 mois en atmosphère naturelle marine, à Brest. L'objectif est de mettre en exergue le rôle du Mg dans ce type de conditions, et notamment dans une géométrie qui favorise le rinçage de la surface par les précipitations.

5.2 Exposition Naturelle - 6 mois

5.2.1 Matériaux et conditions d'exposition

Des échantillons de Zn , Mg_2Zn_{11} , et zinc-magnésium-aluminium (ZMA) ont été exposés pendant 6 mois, avec un angle de 45° par rapport à la verticale, sur le site de la base navale de Brest. Les conditions d'exposition sont présentées dans la section 2.3.2, tandis que les données météorologiques et physicochimiques du site sont détaillées en Annexe (2.3.2). Dans une optique d'utilisation industrielle, le choix des matériaux s'est porté sur le zinc-magnésium, et notamment la phase Mg_2Zn_{11} . En effet, celle-ci possède des propriétés mécaniques plus intéressantes que le $MgZn_2$, car elle est moins cassante. Concernant l'échantillon de ZMA , le choix s'est porté sur un revêtement, de $11 \mu m$ d'épaisseur, déposé par galvanisation à chaud sur une plaque d'acier. La composition de celui-ci étant $Zn Mg(1,5\%_{mas.}) Al(1,5\%_{mas.})$, il sera noté " $ZMA1,5$ ".

5.2.2 Aspect visuel

La figure 5.1 présente l'aspect visuel des échantillons (2x2 cm) après 7 jours, 1, 3 et 6 mois d'exposition. Les photographies font apparaître une forte ressemblance entre les échantillons, avec la présence de produits de corrosion relativement homogènes. Néanmoins, sur le Zn et le Mg_2Zn_{11} on note un ternissement de la surface, tandis que sur le $ZMA1,5$ celle-ci blanchit avec le temps d'exposition. Par ailleurs, la partie basse des échantillons semble contenir une quantité de produits plus importante que celle du haut. Cela est dû à l'angle d'exposition, au ruissellement de l'eau de pluie et à la stagnation. La précipitation de polluants et produits solubles est donc privilégiée dans la partie basse des échantillons durant les phases de séchage de la surface.

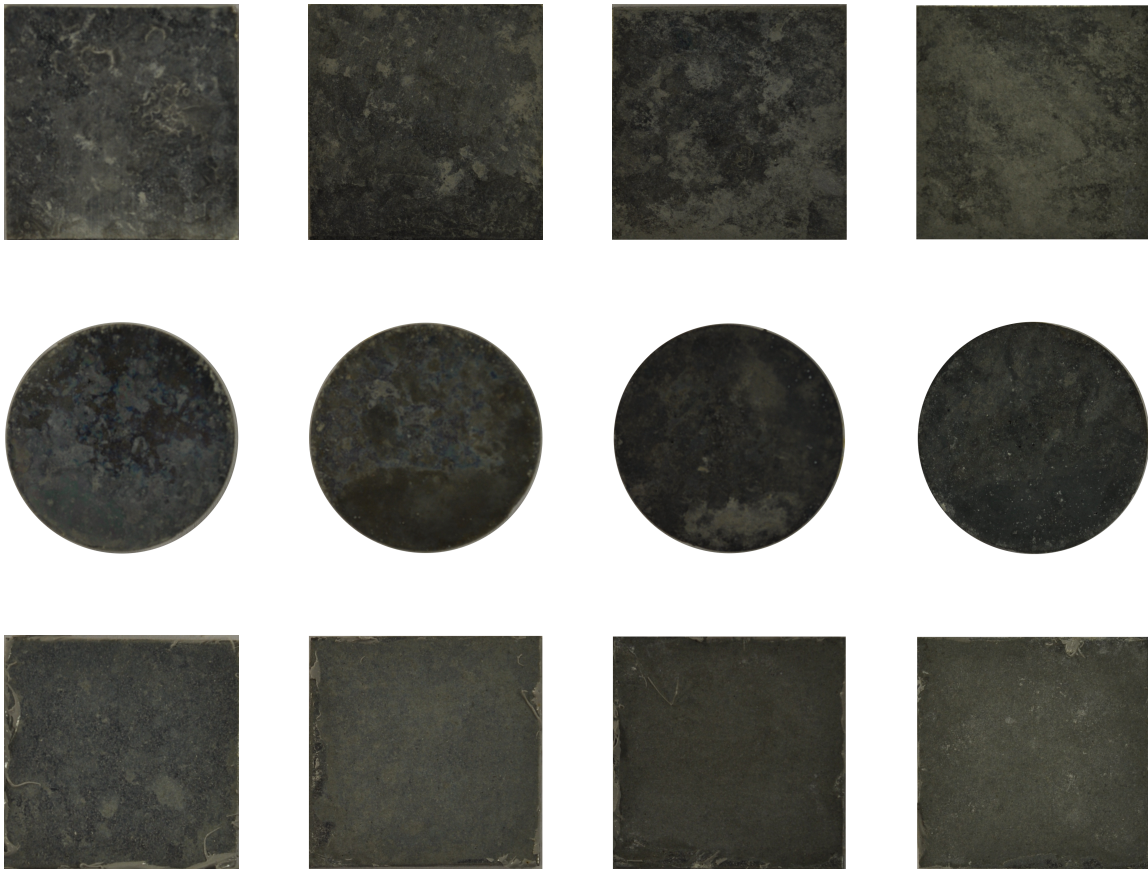


FIGURE 5.1 – Illustration des échantillons exposés en milieu naturel atmosphérique marin, de haut en bas : Zn , Mg_2Zn_{11} et $ZMA1,5$, de gauche à droite : 7 jours, 1, 3 et 6 mois

5.2.3 Perte de masse

La mesure de la perte de masse des échantillons, présentée sur la figure 5.2 a été effectuée après 7 jours, 1, 3 et 6 mois d'exposition à l'aide d'une solution identique à celle utilisée précédemment (200 g CrO_3 + 10 g de $AgNO_3$ + 1 l H_2O), selon la norme ISO 8407.

Les pertes de masse indiquent une résistance accrue à la corrosion du $ZMA1,5$ en comparaison du Zn au bout de 6 mois. Les mesures de perte de masse du Mg_2Zn_{11} n'ont pas permis de déterminer la vitesse de corrosion de ce matériau. En effet, compte tenu de leur fragilité et des faibles masses mesurées, les résultats obtenus sont entachés d'une grande incertitude.

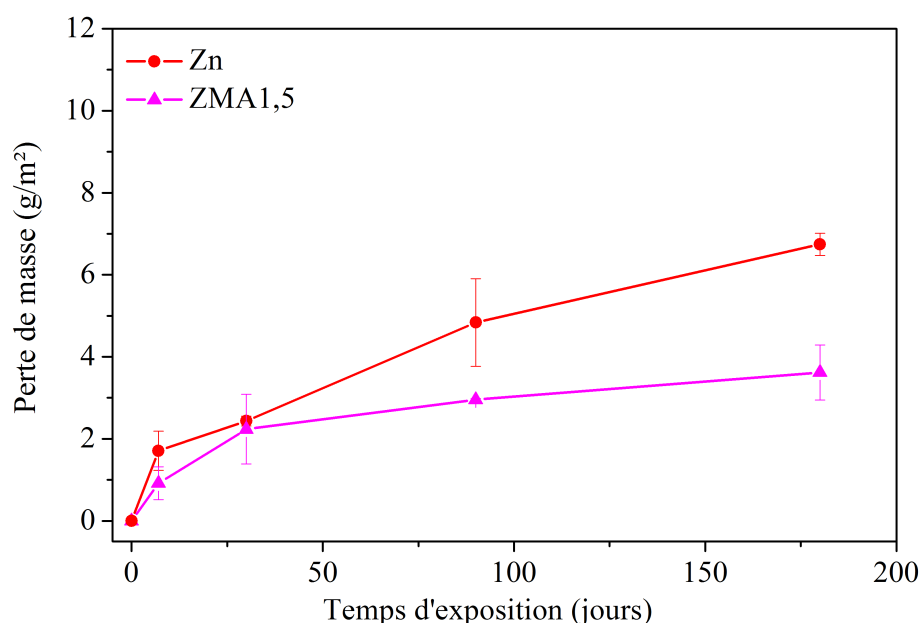


FIGURE 5.2 – Perte de masse en fonction du temps d’exposition, pour les échantillons de Zn, Mg_2Zn_{11} et ZMA1,5

5.2.4 Diffraction des rayons X

Les mesures de diffraction par rayons X ont été effectuées uniquement après 6 mois d’exposition, afin d’obtenir une épaisseur et une structuration des produits de corrosion suffisante. La figure 5.3 présente les diagrammes de diffraction X obtenus sur les échantillons de Zn (a), Mg_2Zn_{11} (b) et ZMA1,5 (c), avant et après exposition. Les spectres font tous apparaître, après exposition, un large pic à $13,05^\circ$, traduisant une structure faiblement cristalline associée au plans d’indices (002) de l’hydrozincite $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ [220]. Cette largeur importante du pic pourrait traduire la présence de petits grains non orientés cristallographiquement ou encore de défauts. L’hydrozincite, présente en XPS et FTIR dans le chapitre précédent était absente en DRX, traduisant soit son caractère amorphe, soit sa trop faible épaisseur. Par ailleurs, la simonkolleite $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot (H_2O)$ est absente des produits formés en atmosphère naturelle, contrairement aux résultats obtenus précédemment, et ce malgré la présence de chlorures induite par les conditions d’exposition. De plus, l’absence de pic dans l’intervalle $[11,2; 11,7]$ permet d’exclure les composés complexes bicouches (LDH - *Layered Double Hydroxyde*) : $MgAlCO_3 - LDH$, $ZnAlCO_3 - LDH$ et $Zn_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ [26, 241, 242].

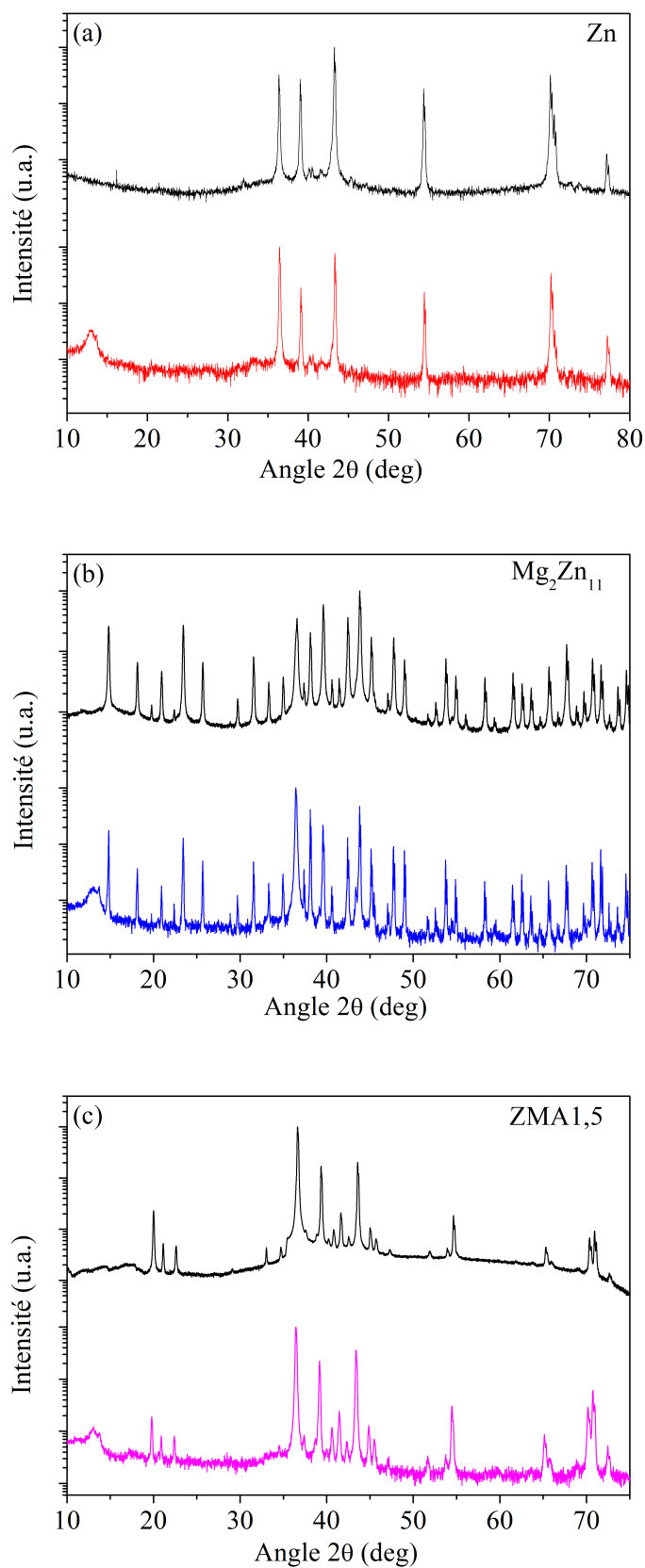


FIGURE 5.3 – Spectres de diffraction X du Zn (a), Mg_2Zn_{11} (b) et $ZMA1,5$ (c), avant (haut) et après (bas) 6 mois d'exposition naturelle en atmosphère marine, Base navale, Brest

5.2.5 Microscopie électronique à balayage

Les échantillons de Zn , Mg_2Zn_{11} et $ZMA1,5$ ont été analysés après 6 mois d'exposition en MEB/EDX. La figure 5.4 présente la morphologie et la cartographie élémentaire de la surface des échantillons, pour un grossissement de 40. Les résultats de l'analyse quantitative de ces zones sont synthétisés dans le tableau 5.1. Ceux-ci font apparaître une répartition relativement homogène des produits de corrosion sur la surface des trois échantillons.

Tableau 5.1 – Composition élémentaire EDX - Zn , Mg_2Zn_{11} et $ZMA1,5$, après 6 mois d'exposition, correspondant aux clichés de la figure 5.4

Éléments/ Échantillons	O (%)	Zn (%)	Cl (%)	S (%)	Mg (%)	Al (%)
Zn	27,2	69,3	1,4	2,1	.	.
Mg_2Zn_{11}	29,5	64,3	1,8	2	2,4	.
$ZMA1,5$	31,9	53,8	4	6,3	0,4	3,5
	(% _{mas.})	(% _{mas.})	(% _{mas.})	(% _{mas.})	(% _{mas.})	(% _{mas.})
Zn	8,6	89,1	1	1,3	.	.
Mg_2Zn_{11}	9,7	86,5	1,3	1,3	1,2	.
$ZMA1,5$	11,4	78,6	3,2	4,5	0,2	2,1

L'analyse quantitative indique une quantité d'oxygène relativement proche pour les trois échantillons, avec cependant une présence croissante dans l'ordre Zn , Mg_2Zn_{11} et $ZMA1,5$. L'analyse du chlore montre que celui-ci est essentiellement présent sur le $ZMA1,5$. Néanmoins, malgré la présence importante de chlorures dans l'environnement, la quantité de Cl est faible pour tous les échantillons. La formation de produits de corrosion chlorés est donc marginale.

La présence de soufre est plus importante que celle de Cl sur tous les échantillons. Il provient des sulfates naturellement présent dans les aérosols marins. Une tendance similaire à celle du chlore est visible, avec une quantité de soufre sur le Zn et Mg_2Zn_{11} très proche, et plus importante sur le $ZMA1,5$. La cartographie révèle également une corrélation spatiale du Cl et du S sur $ZMA1,5$. Ceci pourrait s'expliquer par la formation de produits de corrosion contenant les deux éléments, *e.g.* $NaZn_4Cl(OH)_6SO_4 \cdot 6H_2O$ [45].

Enfin l'analyse du Mg et Al fait apparaître une faible proportion de Mg sur la surface par rapport à la stoechiométrie initiale, avec pour le Mg_2Zn_{11} une chute d'un facteur 4,9 du rapport $Mg : Zn$ de 15,4 à 2,4% de Mg . Cette disparition du magnésium est également visible sur le $ZMA1,5$ avec un facteur de 7,5, avec 1,5 et 0,2 %_{mass.}. Par contre, la quantité d'aluminium apparaît plus importante que la stoechiométrie initiale avec 2,1 %_{mas.} mesuré ici, au lieu de 1,5 %_{mas.} initialement. Néanmoins la précision de l'analyse élémentaire X étant supérieure à cette variation, aucune hypothèse ne peut être émise, quant à une éventuelle ségrégation de l'aluminium.

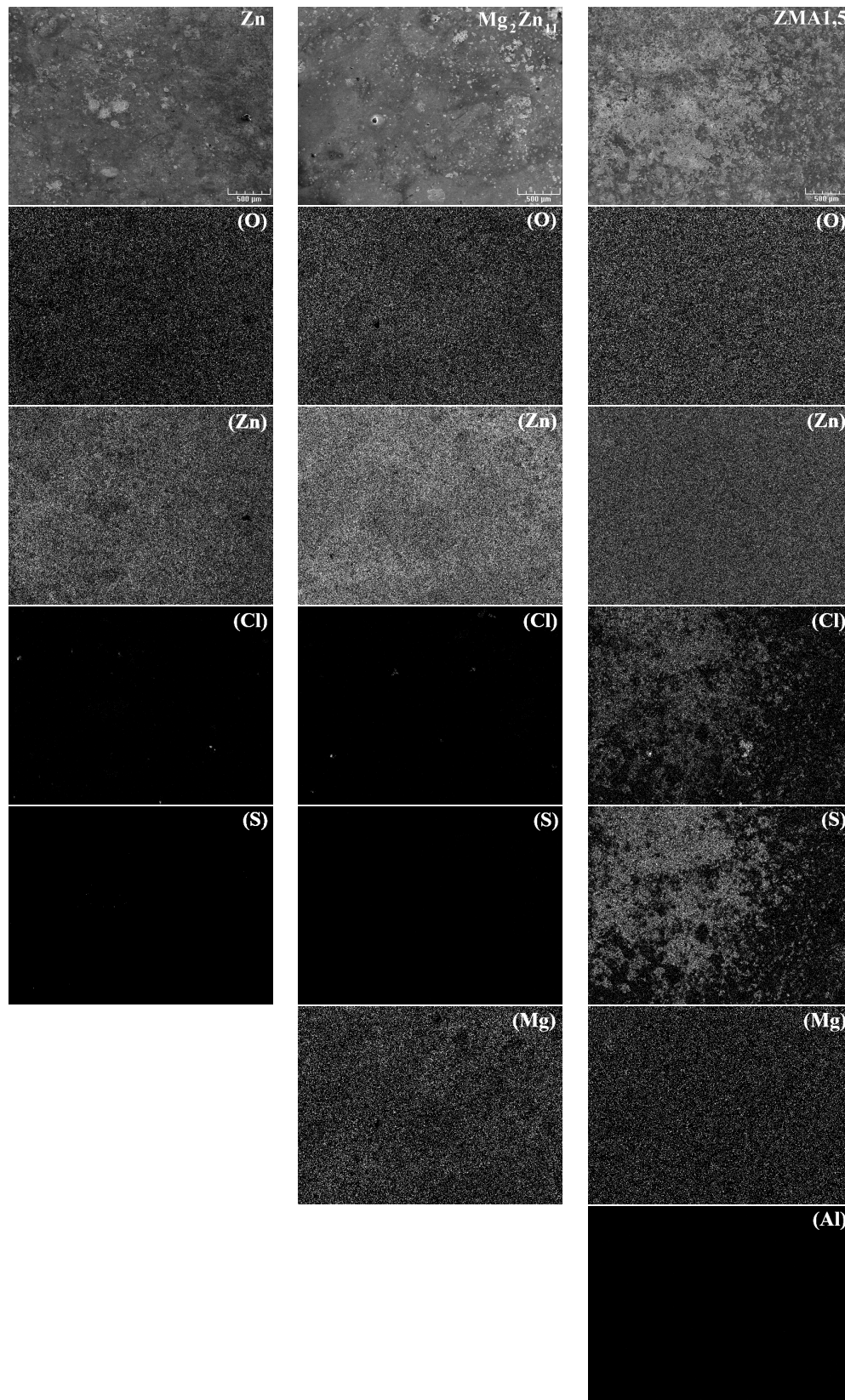


FIGURE 5.4 – Morphologie et cartographie élémentaire MEB/EDX de la surface des échantillons de Zn , Mg_2Zn_{11} et $ZMA1,5$, après 6 mois d'exposition

5.2.6 FTIR

La figure 5.5 présente les spectres infra-rouges obtenus sur des échantillons de Zn (a), Mg_2Zn_{11} (b) et ZMA1,5 (c), après 7 jours, 1, 3 et 6 mois d'exposition. Les résultats indiquent, en accord avec ceux du DRX, que la seule structure présente est l'hydrozincite $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$, dont les pics caractéristiques sont situés à : 706, 737, 829, 946, 1041, 1383, 1502 et 1550 cm^{-1} . Ces spectres sont proches de ceux observés en FTIR dans le chapitre précédent. Aucun pic caractéristique de la simonkolleite $Zn_5(OH)_8Cl_2(H_2O)$ n'a été détecté, en accord avec les résultats observés en DRX, elle peut donc être exclue des produits de corrosion formés.

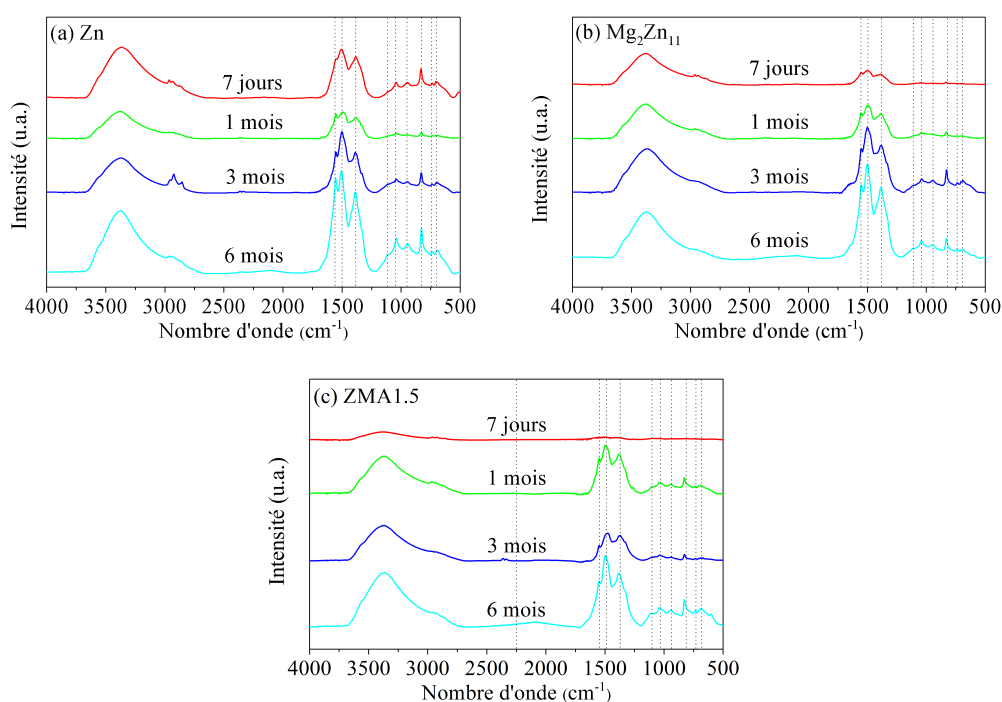


FIGURE 5.5 – Spectres d'absorption infra-rouge (FTIR) du Zn (a), Mg_2Zn_{11} et ZMA1,5 (c), après 7 jours, 1, 3 et 6 mois d'exposition naturelle en atmosphère marine, Base navale, Brest

5.2.7 XPS

Une analyse XPS a été réalisée en profondeur sur les échantillons de Zn, Mg_2Zn_{11} et ZMA1,5.

Les résultats obtenus dans les chapitres précédents démontrent que la normalisation à l'aide du carbone "adventitious" peut s'avérer délicate en présence de produits de corrosion hétérogènes. Les résultats obtenus ici n'échappent pas cette règle. La normalisation a donc été réalisée en tenant compte de la position du pic d'oxyde sur le spectre du $O(1s)$ et du

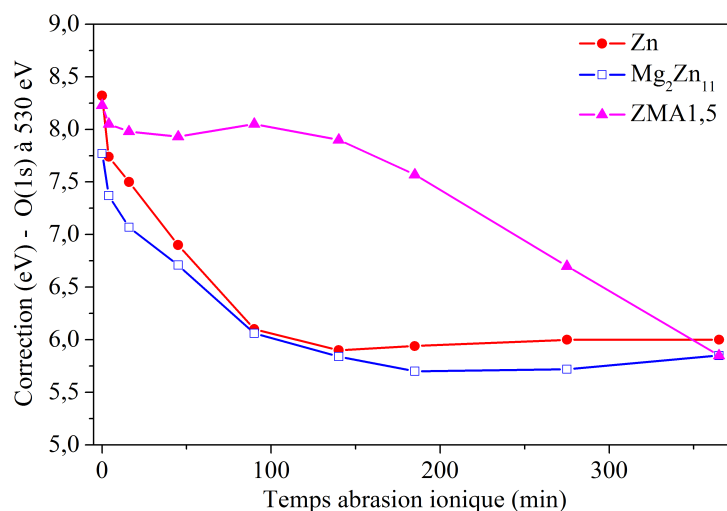


FIGURE 5.6 – Correction appliquée pour la normalisation au $O(1s)$ à 530 eV en fonction de l'abrasion ionique, échantillons de Zn , Mg_2Zn_{11} et $ZMA1,5$, après 6 mois d'exposition

carbone "adventitious" sur $C(1s)$.

Contrairement au chapitre précédent, une correction variable a été utilisée avec l'abrasion ionique. Elle est présentée sur la figure 5.6. Les résultats indiquent une correction et une évolution très proche entre le Zn et Mg_2Zn_{11} , avec une diminution de la correction en profondeur, suivit d'une stabilisation de celle-ci en profondeur autour de 5,9 V, valeurs très proche de celle utilisée dans le chapitre précédent. Néanmoins, la correction du $ZMA1,5$ diffère fortement de ces deux premiers, avec une stabilisation à une valeur forte, suivit d'une diminution en profondeur.

La figure 5.7 présente l'évolution du $O(1s)$ ainsi que sa décomposition, associée aux oxydes (O) et OH/CO_3 à 530 et 531,8 eV respectivement, pour le Zn , Mg_2Zn_{11} et $ZMA1,5$, après 4, 45, 140 et 365 min d'abrasion ionique. Elle présente également l'évolution de la quantité des OH/CO_3 exprimée en (%). Les échantillons de Zn et Mg_2Zn_{11} ont une évolution très proche. En revanche, la proportion de OH/CO_3 sur le $ZMA1,5$ est nettement supérieure. Cette singularité du $ZMA1,5$ a déjà été observée, figure 5.6, sur les corrections d'énergies appliquées. De plus, pour la modélisation du $ZMA1,5$, une troisième contribution, faible, du côté des basses énergies de liaison à 528 eV a été utilisée. Celle-ci, indéterminée, semble associée au liaisons O également, mais dans un produit de corrosion minoritaire possédant une fonction de travail et/ou une charge relativement faible. Cette contribution disparaît en profondeur après 365 min d'abrasion.

La figure 5.8 présente l'évolution de l'orbitale $C(1s)$ et sa décomposition, associée au carbone "adventitious" et carbonate (CO_3) après 4, 45, 140 et 365 min d'abrasion ionique. Les modélisations montrent que la contribution correspondant au C_{adv} est proche de 284,8

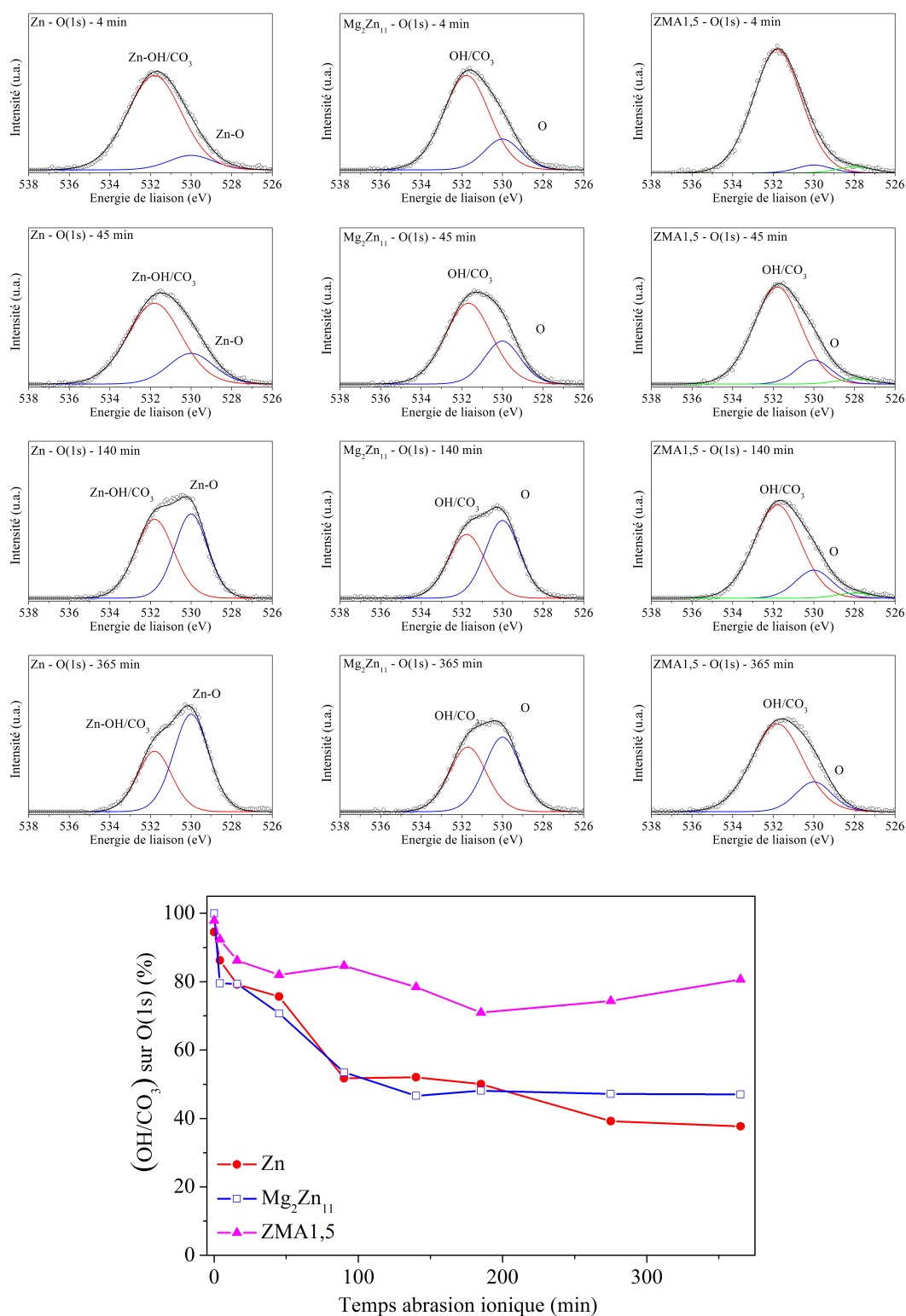


FIGURE 5.7 – Évolution de l'orbitale $O(1s)$ et de sa décomposition associée aux liaisons O et OH/CO_3 en profondeur pour, de gauche à droite, le Zn , Mg_2Zn_{11} et $ZMA1,5$, après 4, 45, 140 et 365 min d'abrasion ionique (haut), évolution de la quantité de liaisons OH/CO_3 en profondeur, exprimée en (%) (bas), après 6 mois d'exposition

eV pour les trois échantillons. Une troisième contribution, également associée au carbone "adventitious", du côté des basses énergies de liaison, a été utilisée pour la modélisation du *ZMA1,5*. Celle-ci, faible et décalée de l'ordre de 3 eV du côté des basses énergies, semble liée à la contribution à basse énergie de liaison également présente sur le *O(1s)* du *ZMA1,5* à 528 eV. Ces résultats illustrent la difficulté de normalisation compte tenu de la présence de plusieurs pics et de la largeur à mi-hauteur importante du carbone "adventitious".

La présence de carbonates, caractérisée par la contribution du côté des hautes énergies de liaisons, est visible sur tous les échantillons et en profondeur. Les énergies de liaisons des carbonates sont identiques indépendamment de l'échantillon, à $289,6 \pm 0,1$ eV, hormis entre 0 et 16 min, où la quantité de contaminants atmosphériques est forte. Cette énergie de liaison est identique à celle observée par Hosking *et al.* [6] pour le $ZnCO_3$ à 289,6 eV et proche du $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ observé par Lefevre [167] à 290 eV, ou encore du $MgCO_3$ à 290,1 eV de Hosking *et al.* [6]. Notons que le pic de carbonate à 291 eV observé dans le chapitre précédent n'est pas visible ici. La figure 5.8 montre également l'évolution des CO_3 en profondeur. Les courbes indiquent une évolution similaire entre les trois échantillons, avec une prédominance des carbonates en surface, puis leur diminution en profondeur.

La figure 5.9 présente l'évolution du $Zn(2p_{3/2})$ en profondeur, pour le *Zn*, Mg_2Zn_{11} et *ZMA1,5*. L'intensité du pic de $Zn(2p_{3/2})$ augmente avec l'abrasion ionique mais cependant dans des proportions différentes. Sur la surface, la quantité de zinc est partiellement masquée par le carbone "adventitious". Ce dernier disparaissant avec l'abrasion, on observe une augmentation, puis une stabilisation du zinc en profondeur. Pour le Mg_2Zn_{11} et *ZMA1,5*, l'intensité du $Zn(2p_{3/2})$ se stabilise à une valeur plus faible que celle du zinc pur, compte tenu de la présence de magnésium et d'aluminium. La première zone de stabilisation de la quantité de zinc sur le *ZMA1,5*, entre 45 et 140 min, correspond à la présence relativement importante de carbone "adventitious" observé figure 5.8.

Sur le *Zn* et Mg_2Zn_{11} l'énergie de liaison et la largeur à mi-hauteur du $Zn(2p_{3/2})$ diminuent en profondeur et sont comparables à celles du *Zn* pur dans le chapitre 4 en présence de *NaCl*. Néanmoins, pour le *ZMA1,5*, le pic du $Zn(2p_{3/2})$ apparaît décalé du côté des hautes énergie de liaisons, en accord avec une présence accrue de liaisons OH/CO_3 . Sa largeur à mi-hauteur reste stable en profondeur, avec une valeur de $2,7 \pm 0,1$ eV, traduisant la présence de composés multiples.

Les énergies des $Zn(2p_{3/2})$ et $Zn(L_3M_{45}M_{45})$, pour les échantillons de *Zn*, Mg_2Zn_{11} et *ZMA1,5*, ont été reportées sur des diagrammes de Wagner, sur les figures 5.10, 5.11 et 5.12 respectivement, afin de tenter de déterminer les espèces présentes en profondeur.

Pour le *Zn*, le diagramme fait apparaître, en accord avec les résultats obtenus dans le chapitre précédent, une évolution du $Zn(2p_{3/2})$ le long de la diagonale. La surface est composée majoritairement d'hydrozincite $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ et la partie interne de ZnO . Cela est conforté par la réduction des CO_3 en profondeur sur le *C(1s)*, ainsi que des OH/CO_3 sur le *O(1s)*. Les positions des points sur le diagramme de Wagner du Mg_2Zn_{11} montrent

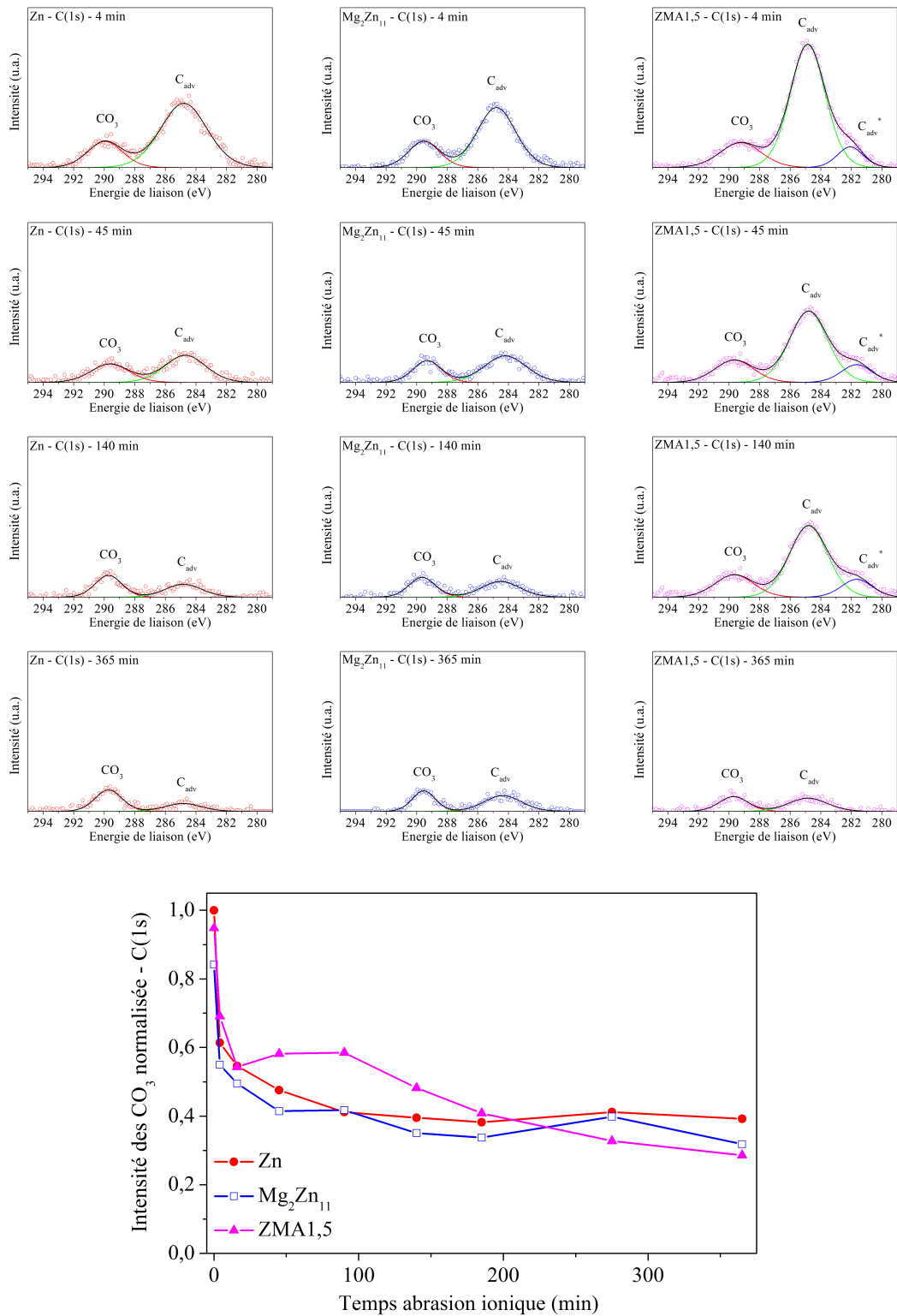


FIGURE 5.8 – Évolution de l'orbitale $C(1s)$ et de sa décomposition associée aux carbone "adventitious" et carbonate (CO_3) en profondeur pour, de gauche à droite, le Zn , Mg_2Zn_{11} et $ZMA1,5$, après 4, 45, 140 et 365 min d'abrasion ionique (haut), évolution normalisée de la quantité de CO_3 sur $C(1s)$, avec l'abrasion ionique (bas), après 6 mois d'exposition

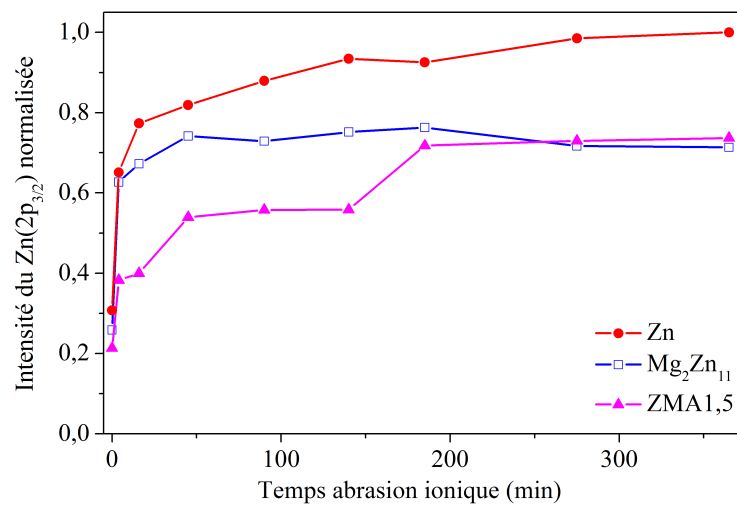
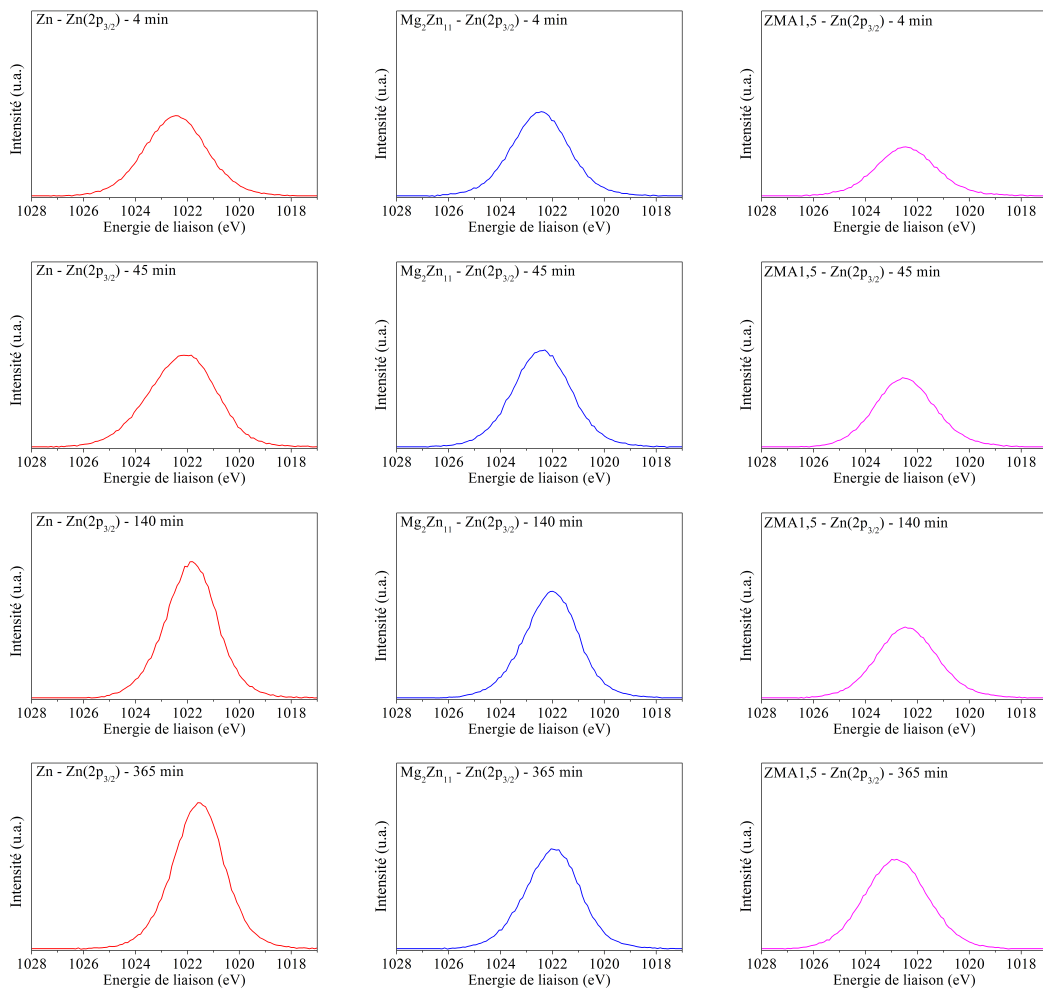


FIGURE 5.9 – Évolution du $Zn(2p_{3/2})$ après 4, 140 et 365 min d'abrasion, pour le Zn , Mg_2Zn_{11} et $ZMA1,5$ (haut), évolution de l'intensité normalisée du $Zn(2p_{3/2})$ (bas), après 6 mois d'exposition

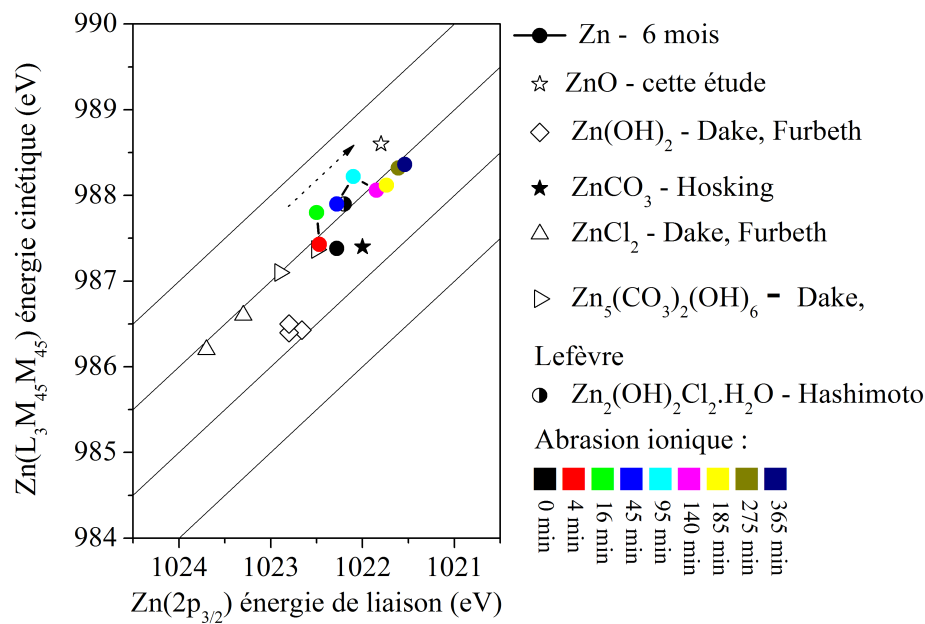


FIGURE 5.10 – Diagramme de Wagner - *Zn* après 6 mois d'exposition naturelle, en fonction du temps d'abrasion (min), Dake [169], Furbeth [175], Hashimoto [227], Hosking [6], Lefevre [167]

une évolution similaire à celle du *Zn* avec l'abrasion. Enfin le diagramme du *ZMA1,5* fait apparaître également cette évolution, mais cependant à une échelle différente en profondeur. En effet, la présence d'hydrozincite $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ est observée en surface, mais celle-ci reste stable entre 0 et 185 min d'abrasion, sans réduction des énergies de liaisons avec l'abrasion ionique. Cette stabilité est à rapprocher des singularités du *ZMA1,5* en terme de correction appliquée (figure 5.6) et de la quantité d'hydroxyde importante observée figure 5.7.

Les figures 5.13 et 5.14 présentent les spectres du $Mg(1s)$ et du $Mg(KL_{23}L_{23})$ sur le Mg_2Zn_{11} et le *ZMA1,5* respectivement. Elles indiquent que l'augmentation du *Mg*, en profondeur, est nettement plus faible pour le Mg_2Zn_{11} que pour le *ZMA1,5*. Après 365 min, l'intégrale des deux pics $Mg(1s)$ fait apparaître une quantité plus importante, d'un facteur 1,5, de magnésium sur le *ZMA1,5* en comparaison du Mg_2Zn_{11} , alors que le rapport initial est de 0,25.

Une comparaison de l'évolution du $Mg(1s)$ avec celle des CO_3 sur $C(1s)$ permet de constater que l'augmentation de magnésium intervient conjointement avec la baisse des carbonates. Ce constat est valable à la fois sur le Mg_2Zn_{11} et *ZMA1,5*. Nous pouvons donc en déduire que le magnésium ne forme pas majoritairement de liaisons $Mg - CO_3$. Les carbonates sont donc principalement liés au *Zn*.

Les énergies de liaisons du $Mg(1s)$ entre 4 et 365 min sur le Mg_2Zn_{11} sont stables en profondeur avec une position de $1304,5 \pm 0,1$ eV. Seule une réduction de la largeur

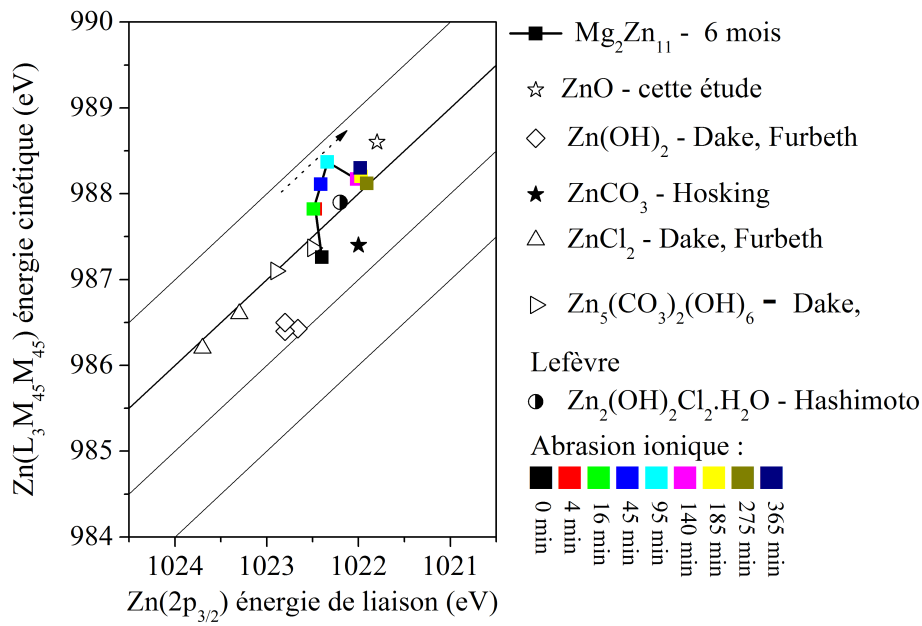


FIGURE 5.11 – Diagramme de Wagner - Mg_2Zn_{11} après 6 mois d'exposition naturelle, en fonction du temps d'abrasion (min), Dake [169], Furbeth [175], Hashimoto [227], Hosking [6], Lefevre [167]

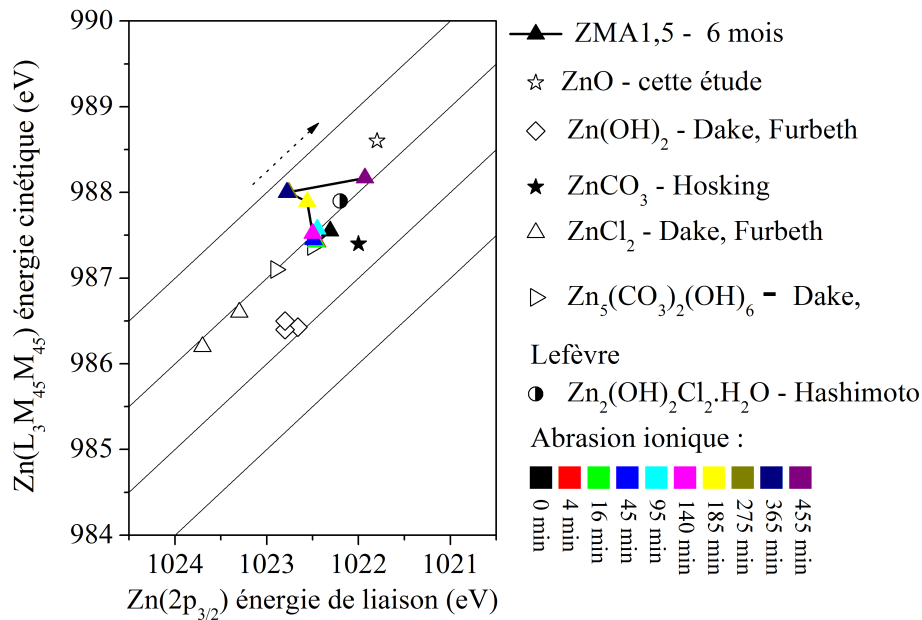


FIGURE 5.12 – Diagramme de Wagner - $ZMA1,5$ après 6 mois d'exposition naturelle, en fonction du temps d'abrasion (min), Dake [169], Furbeth [175], Hashimoto [227], Hosking [6], Lefevre [167]

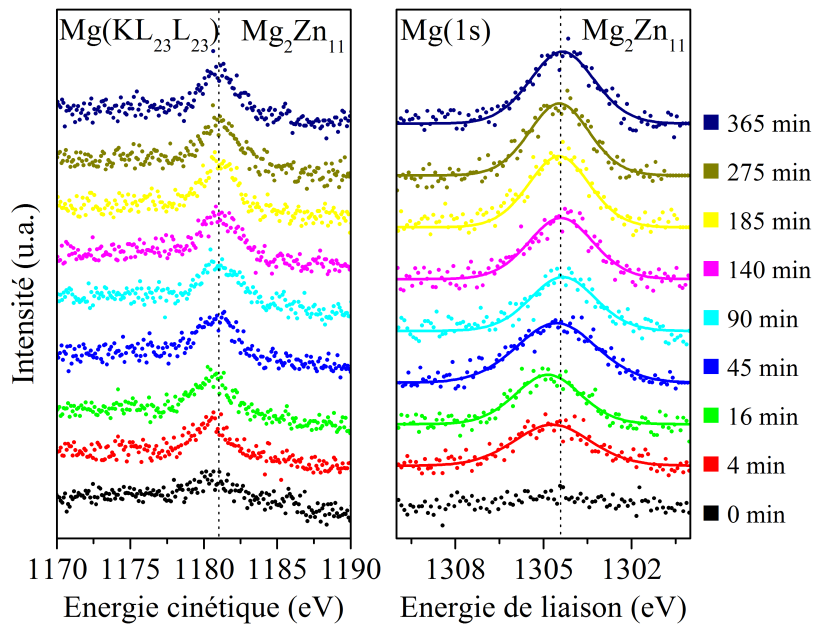


FIGURE 5.13 – Évolution du $Mg(KL_{23}L_{23})$ et $Mg(1s)$ en fonction du temps d'abrasion ionique, pour le Mg_2Zn_{11} , après 6 mois d'exposition

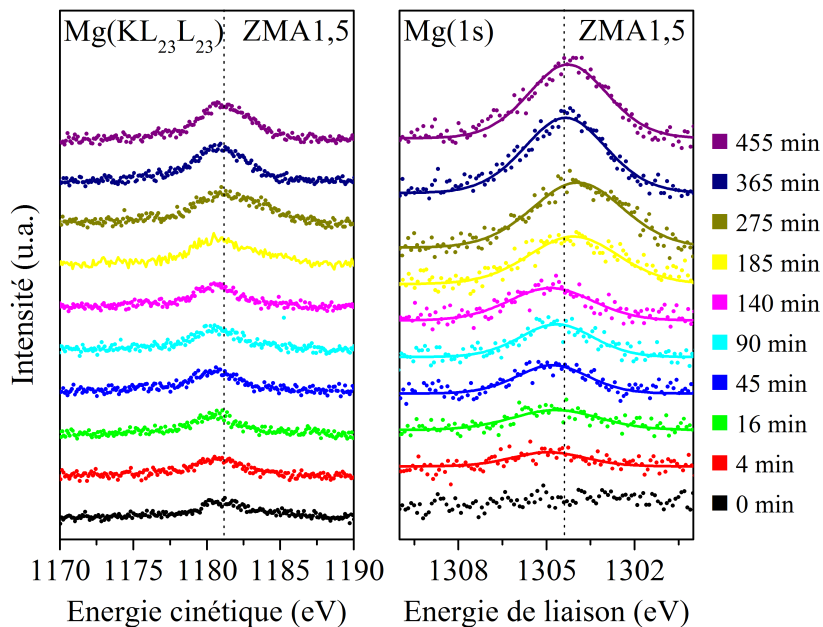


FIGURE 5.14 – Évolution du $Mg(KL_{23}L_{23})$ et $Mg(1s)$ en fonction du temps d'abrasion ionique, pour le $ZMA1,5$, après 6 mois d'exposition

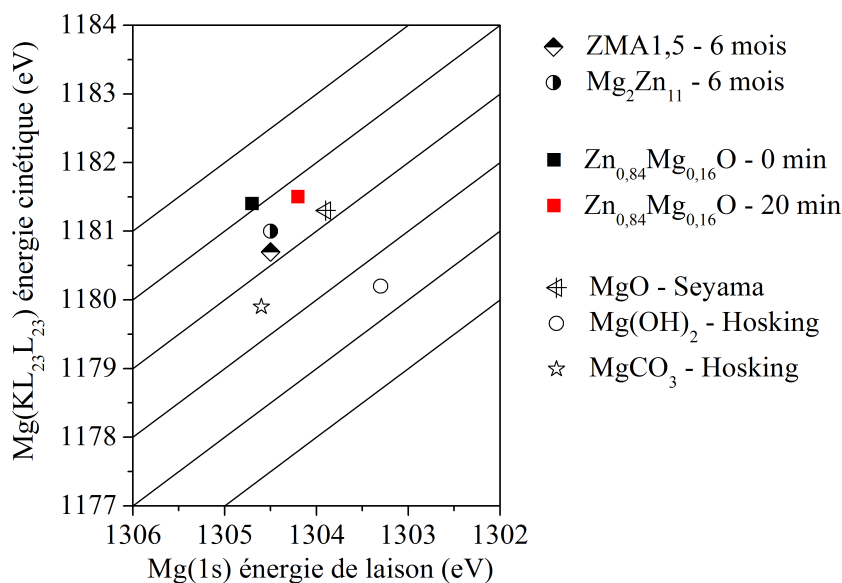


FIGURE 5.15 – Diagramme de Wagner des positions moyennes du Mg_2Zn_{11} et $ZMA1,5$, en comparaison avec la littérature : Hosking [6], Seyama [174] et les résultats obtenus au chapitre 3 de cette étude

à mi-hauteur en entre 3,2 et 2,4 eV, traduit la réduction du nombre d'espèces présentes en profondeur. L'analyse du $Mg(KL_{23}L_{23})$, présentée sur la figure 5.13, révèle également cette stabilité en profondeur avec une énergie cinétique de 1181 eV. Ces énergies, reportées sur un digramme de Wagner sur la figure 5.15 et le calcul du paramètre Auger modifié α' d'une valeur de 2485,5, indiquent que l'environnement chimique du Mg est proche de celui du MgO . En effet, les résultats obtenus par Seyama *et al.* [174] ont montré que le MgO se situait à 1303,9 eV et 1181,3 eV sur le $Mg(1s)$ et le $Mg(KL_{23}L_{23})$ respectivement, soit un α' de 2485,2 très proche de celui obtenu ici. Par ailleurs, le α' mesuré est également proche de celui obtenu dans le chapitre 3, consacré au $Zn_{(1-x)}Mg_{(x)}O$ (c.f. tableau 3.8). De plus, la réduction de la largeur à mi-hauteur du $Mg(1s)$ sur le Mg_2Zn_{11} de 3,2 à 2,5 eV avec l'abrasion, traduit également la réduction du nombre d'espèces présentes en profondeur et donc la présence majoritaire de liaisons $Mg-O$ qui tend vers celle observée sur le $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$ après abrasion.

Les énergies de liaison du $Mg(1s)$ mesurées sur le $ZMA1,5$ entre 4 et 465 min présentent une dispersion plus importante que sur le Mg_2Zn_{11} avec néanmoins une position moyenne identique de $1304,5 \pm 0,4$ eV. Cette dispersion se caractérise également par une largeur à mi-hauteur plus importante, qui évolue entre 3,6 et 3 eV, sans tendance particulière. Cet élargissement peut être attribué à la présence d'aluminium et donc à des produits de corrosion plus hétérogènes. Les positions du $Mg(KL_{23}L_{23})$, présentée sur la figure 5.14, sont plus stables que celle du $Mg(1s)$ avec une énergie de $1180,7 \pm 0,2$ eV. Les énergies

moyennes ont été reportées sur le diagramme de Wagner, sur la figure 5.15. Le α' de 2485,2 est proche de celui observé sur le Mg_2Zn_{11} , traduisant également la formation de liaisons $Mg-O$ dans une structure de MgO [174] ou dans des structures plus complexes combinant Zn et Mg , voire Al , comme par exemple le $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$ étudié précédemment.

5.2.8 Discussion

L'étude de Volovitch *et al.* [26], réalisée dans des conditions d'exposition qui favorisent le lessivage des produits formés, fait apparaître pour le ZMA la présence d'un processus dissolution préférentielle du Zn et Mg par rapport à Al dans les premiers stades de la corrosion en solution pour un pH relativement neutre. Pour de faibles temps d'exposition, les processus de corrosion du ZMA sont comparables à ceux du $ZnMg$. Les calculs réalisés par Volovitch *et al.* [26] à l'aide du logiciel de modélisation Hydra-Medusa[©], montrent que le Mg^{2+} va se lier préférentiellement aux sulfates SO_4^{2-} et carbonates CO_3^{2-} qui vont ensuite précipiter sur la surface. Ainsi la quantité de SO_4^{2-} et de CO_3^{2-} , disponibles dans l'électrolyte de surface, favoriserait la formation et la stabilité de la simonkolleite $Zn_5(OH)_8Cl_2(H_2O)$, supposée plus protectrice que l'hydrozincite $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$.

Nos résultats font apparaître l'absence de simonkolleite dans les produits de corrosion formés, et cela sur les différents échantillons : Zn , Mg_2Zn_{11} et $ZMA1,5$, après 6 mois d'exposition. Seule l'hydrozincite est présente dans les produits de corrosion et ce malgré une nette amélioration de la résistance à la corrosion du $ZMA1,5$. Il semble donc que l'hypothèse de Volovitch *et al.* [20] ne soit pas suffisante pour expliquer le rôle joué par le magnésium dans les processus de corrosion. Des résultats similaires ont été observés par Prosek *et al.* [23] et Thierry *et al.* [27], dans des conditions d'exposition relativement proches : la présence de Mg n'entraîne pas la formation de simonkolleite malgré une amélioration de la tenue à la corrosion. Dans notre étude, le comportement similaire du Zn et Mg_2Zn_{11} s'explique par la faible présence de magnésium en surface sur le Mg_2Zn_{11} . La ségrégation du Mg observée dans le chapitre 4, couplée à une exposition non horizontale dans le cas présent, entraîne la disparition du magnésium, probablement lessivé par précipitations.

Le Mg est principalement sous la forme de liaisons $Mg-O$ dans le Mg_2Zn_{11} et le $ZMA1,5$. Ce dernier, présente une singularité avec, d'une part, une quantité de liaisons OH accrue, d'autre part, la formation d'hydroxycarbonate de zinc décalé du côté des hautes énergies de liaisons. Ceci laisse envisager la présence d'un hydroxycarbonate de zinc différent de ceux formés sur le Zn et Mg_2Zn_{11} . Cette hypothèse est en accord avec les résultats observés dans le chapitre 4, où la meilleure tenue à la corrosion du $MgZn_2$ s'accompagnait d'une modification de la structure électronique de l'hydroxycarbonate de zinc, avec une quantité de OH supérieure. Concernant les carbonates formés et présents en surface, ils sont clairement liés au Zn et non au Mg après 6 mois d'exposition naturelle. L'hypothèse émise par Volovitch *et al.* [26] sur la dissolution des carbonates de magnésium en surface est en accord avec nos résultats. Cependant, ce processus ne semble pas limiter la formation

d'hydrozincite.

La formation de simonkolleite et d'hydrozincite est un processus complexe et semble liée à la concentration en chlore. En effet, pour le Zn , la présence de simonkolleite est observée (chapitre 4) ou pas (chapitre 5), suivant les conditions d'exposition. La formation de simonkolleite observée par Volovitch *et al.* [20,26] pourrait être due à la forte teneur en $NaCl$ utilisée dans cette étude. En présence de Mg , la discussion présentée dans le chapitre 4, sur le pH, devrait rester valable. Le confinement de pH induit par la présence de magnésium, favoriserait également la formation d'hydrozincite, instable en dessous d'un pH 7,2 (20 ° en présence de 350 ppm de CO_2) [243] et limiterait la formation d'ions zincates $Zn(OH)_4^{2-}$. L'efficacité de confinement serait directement lié au Mg disponible, et devrait donc diminuer dans le temps, en raison de la disparition des produits formés par les précipitations. Ceci expliquerait la réduction de la corrosion du $ZMA1,5$, où le Mg est présent en quantité plus importante.

Conclusion & Perspectives

L'objectif de cette étude était d'apporter des éléments de compréhension quant au rôle joué par le magnésium dans l'amélioration de la résistance à la corrosion des alliages de zinc-magnésium.

L'hypothèse émise par Prosek *et al.* [23] et Hausbrand *et al.* [48] sur la formation de ZnO dopé magnésium durant les premiers stades de la corrosion sur ces alliages, ainsi que l'augmentation du band gap et donc de la résistivité de ces produits en comparaison du ZnO , a été étudiée dans le chapitre 3. Notre étude a permis de mettre en évidence la formation possible de produits de corrosion alliant zinc et magnésium. La synthèse et la caractérisation des films minces de solution solide de $Zn_{(1-x)}Mg_{(x)}O$ démontrent que l'ajout de magnésium influe sur : la réduction du paramètre de maille, l'augmentation de la résistivité, l'augmentation de la fonction de travail et l'amélioration de la stabilité en solution pour un pH de 8,4.

La réduction du paramètre de maille et l'augmentation de la résistivité avec le dopage, soit une amélioration de la compacité et du caractère isolant en comparaison du ZnO , font du $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$ un oxyde potentiellement plus protecteur [20], en accord avec l'amélioration de la résistance à la corrosion des alliages de zinc-magnésium. L'augmentation de la fonction de travail, également observée avec le dopage, conforte ces résultats.

Les hypothèses de Hausbrand *et al.* [48] et Prosek *et al.* [23], quant à l'augmentation de la résistivité induite par celle du band gap avec le dopage, n'ont pu être complètement infirmées. Néanmoins, cette étude a permis de mettre en lumière la complexité du lien entre le band gap et la résistivité, le premier paramètre étant intrinsèque au matériau et le second fortement influencé par l'état de surface et l'environnement extérieur : molécules adsorbées, présence de lumière, (...). Nous avons montré que le magnésium forme en surface préférentiellement des liaisons OH/CO_3 .

L'étude de ces films en solution et notamment en présence de lumière, a montré que le $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$ est plus stable que le ZnO pour un pH de 8,4. Ce résultat se révèle pertinent quant à une possible amélioration de la résistance à la corrosion. Une étude systématique, avec et sans lumière, en fonction du pH et du dopage pourrait être envisagée, afin de définir les domaines de stabilité de ces films. Des films homogènes pourraient être déposés en PVD (*Physical Vapor Deposition*) sous forme de revêtement, cette méthode étant une alternative prometteuse au stade industriel pour le traitement de surface. De plus, le $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$ à l'instar du ZnO , est transparent et permet ainsi de conserver l'aspect initial du substrat.

Dans le chapitre 4, l'étude des produits de corrosion formés sur le zinc et les phases pures de zinc-magnésium en laboratoire a montré que ceux-ci, avec et sans $NaCl$, sont nettement plus complexes et hétérogènes que les films modèles de $Zn_{(1-x)}Mg_{(x)}O$. Néanmoins, la présence de ZnO et MgO , en profondeur, ne permet pas d'exclure la formation de $Zn_{(1-x)}Mg_{(x)}O$. L'influence du magnésium, quant à l'amélioration de la résistance à la corrosion, d'un facteur 3 entre le Zn et le $MgZn_2$, semble être principalement due au confinement du pH dans un intervalle [8,2-10,2]. Celui-ci favorise la formation et la stabilisation de l'hydrozincite $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ au détriment de la simonkolleite $Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$. Ce résultat permet d'exclure l'hypothèse, émise par Hosking *et al.* [6] et Volovitch *et al.* [20], selon laquelle la formation privilégiée de simonkolleite en présence de magnésium serait à l'origine de la réduction de la corrosion sur les zinc-magnésium au regard du zinc. Cette espèce est supposée plus protectrice et plus stable que l'hydrozincite.

L'augmentation de l'alcalinité de surface, induite par le Mg , se traduit également par une présence accrue de OH dans les produits formés. La comparaison de la structure électronique du Zn , avec et sans magnésium, fait apparaître une influence nette de ce dernier, sans pour autant permettre de déterminer clairement si, cela est induit par la formation de produits combinant Zn et Mg ou uniquement par l'augmentation du nombre de liaisons OH et une stoechiométrie différente. Ceci se traduit en XPS par des décalages simultanés des énergies de liaisons sur les différents éléments. Cet effet pourrait s'expliquer par l'apparition de charge différentielle et/ou une augmentation de la fonction de travail de ces espèces créées en comparaison de celles présentes sur le zinc pur.

L'interprétation des résultats obtenus en XPS dans le chapitre 4 est complexe, compte tenu de la forte hétérogénéité spatiale des produits de corrosion formés. En effet, le dispositif XPS présent au laboratoire, ne dispose pas d'une résolution spatiale suffisante pour réaliser une étude de chaque zone indépendamment. Une technique de spectroscopie présentant une bonne résolution spatiale permettrait d'obtenir des informations plus précises.

Enfin, l'étude des produits formés en exposition naturelle marine sur le Zn , Mg_2Zn_{11} et $ZMA1,5$ a mis en évidence la disparition du Mg de la surface, après 6 mois d'exposition sur les différents échantillons, en corrélation avec la réduction de la proportion des liaisons OH sur le Zn , Mg_2Zn_{11} . Il semblerait que cette disparition soit imputable aux conditions d'exposition qui favorisent le lessivage de la surface, *id est* une géométrie d'exposition non horizontale (45°) combinée aux intempéries, telles que : la pluie, le vent, (...). Une telle disparition du magnésium, pourrait être, à l'avenir, quantifiée par la mise en place de récupérateur d'eau de pluie, placé en aval de chaque échantillon, couplé à une analyse en chromatographie ionique. Cependant, les échantillons de Zn , Mg_2Zn_{11} ne font apparaître aucune différence en terme de produits de corrosion, effet de charge et/ou évolution de la fonction de travail et proportion de OH/CO_3 . En effet, seule l'hydrozincite $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ apparaît clairement dans les produits de corrosion. La quantité de Mg présente en surface et en profondeur sur le Mg_2Zn_{11} ne semble pas être suffisante pour modifier les produits formés. L'absence de simonkolleite $Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$ des produits

formés, démontre une fois de plus que la formation de celle-ci n'est pas favorisée par le magnésium dans ces conditions d'exposition.

Les produits de corrosion observés sur le *ZMA1,5* sont à première vue identiques à ceux du *Zn* et du *Mg₂Zn₁₁*. En effet, seule l'hydrozincite est présente, et cela malgré une perte de masse plus faible d'un facteur 1,8. Néanmoins, les mesures XPS ont démontré que la proportion de *OH* était nettement plus importante sur celui-ci, conjointement avec une augmentation des effets de charge et/ou de la fonction de travail et une présence relativement plus importante de magnésium. Cependant les *Mg* semblent majoritairement liés aux *O* et non aux *OH/CO₃*. La présence d'aluminium semble donc, d'une part, limiter la dissolution du *Mg* et, d'autre part, favoriser la formation de liaisons *OH* et donc de produits de corrosion plus protecteurs, en accord avec les résultats observés dans les trois chapitres expérimentaux précédents.

Cette étude fait apparaître que le rôle du magnésium est de favoriser l'alcalinité de surface et ainsi le nombre de liaisons *OH* dans les produits de corrosion. Cette alcalinité semble fortement dépendante de la quantité de *Mg* disponible en surface, et donc des conditions d'expositions. Ceci se traduit par la formation de produits de corrosion du zinc possédant une fonction de travail et/ou une résistivité plus importante, ce qui limite les transferts de charges dans le matériau, et donc la cinétique de corrosion.

Annexes

A.1 Compléments du Chapitre 2

A.1.1 Spray Pyrolyse

Tableau A.1 – Synthèse des conditions de dépôts de ZnO par Spray Pyrolyse

Réactifs	Solvant	C(mol)	T(° C)	Ref.
Zn Acetate + a.a.	Methanol	0,08	400	[115]
Zn Acetate	H_2O	0,1	450	[110]
Zn Acetate	H_2O -Ethanol (1-1)	0,6	400	[119]
Zn Acetate	H_2O	0,1	370	[114]
Zn Acetate	H_2O -Ethanol (1-3)	0,1	320	[103]
Zn Acetate	Methanol	0,025	470-510	[245]
Zn Acetate + a.a.	H_2O -Isop. Al. (2-3)	.	220-430	[246]
Zn Acetate + a.a.	H_2O -Isop. Al. (3-1)	0,1	390	[247]
Zn Acetate + a.a.	H_2O -Methanol (1-3)	0,2	450	[118]
Zn Acetate + a.a.	H_2O -Methanol (1-2,6)	0,4	400 – 525 ¹	[117]
Zn Acetate +a.a.	H_2O	0,1-0,4	210-440	[88]
Zn Acetate	H_2O	0,1	340-420	[137]
Zn Chlorure + a.a.	H_2O	0,05	450	[111]
Zn Chlorure + HCl	H_2O	0,1	600	[109]
Zn Pentadionate + a.a.	H_2O -Methanol (1-2,6)	0,4	400-525	[117]

a.a : acide acétique

C : concentration molaire

Isop. Al. : Isopropyl Alcool

T : température de dépôt

¹ : recuit 1h-400 ° C-vide

Tableau A.2 – Synthèse des conditions de dépôts de $Zn_{(1-x)}Mg_{(x)}O$ par Spray Pyrolyse

Réactifs	Solvant	C(mol)	T(° C)	x	Ref.
Zn Acetate + HCl Mg Acetate	Méthanol	0,1	300	$0 \leq x \leq 0,4$	[136]
Zn Acetate + HCl Mg Acetate	H_2O	0,5	400	$0 \leq x \leq 0,27$	[104]
			500	$0 \leq x \leq 0,3$	[105]

C : concentration molaire

T : température de dépôt

x : dans $Zn_{(1-x)}Mg_{(x)}O$

A.1.2 Caractéristiques météorologique et physicochimique du site d'exposition "Brest Base Navale"

Le site d'exposition en atmosphère marine "Brest Base Navale" de l'Institut de la Corrosion est situé sur la jetée Sud de la Base Navale à Brest (France). Les conditions d'exposition des échantillons et la localisation du site sont détaillé dans la section 2.3.2. Dans ce paragraphe nous détaillerons les données météorologique et physicochimique caractéristiques du site, puis détaillerons les différentes méthodes utilisées pour la mesure de celles-ci.

Les paramètres environnementaux sont rassemblés dans le tableau A.3, ainsi que la corrosivité des matériaux de référence A.4, mesurées au cours de l'année 2010.

La température, l'humidité relative et l'ensoleillement sont mesurés par Météo France sur la station de Lanvéoc. Le dépôt en chlorure est déterminé mensuellement selon la norme ISO 9225. La mesure de chlorure est effectuée en laboratoire par ionométrie par une électrode sélective à chlorure. Les précipitations sont collectées mensuellement par un pluviomètre situé à 200 m du bord de mer. Le pH, la conductivité et la concentration en chlorures sont ensuite mesurés en laboratoire.

La corrosivité d'un site d'exposition atmosphérique est déterminée selon la norme ISO 9223 en fonction des matériaux de référence en acier au carbone, zinc, cuivre et aluminium. Il existe cinq classes de corrosivité comme le présente le tableau A.4. Des plaques de dimensions 150x100 mm de chaque matériau ont été exposées à 45 ° Sud, sur le site de la base navale du 21 octobre 2009 au 2 novembre 2010 (3 plaques par matériaux). Aux terme de l'exposition un décapage chimique (c.f. 2.4.10) à été réalisé selon la norme ISO 8407 pour en déduire une perte de masse. Les résultats obtenus, ainsi que la corrosivité déduite en fonction des matériaux sont présenté dans le tableau A.5.

Période	Données atmosphériques					Précipitations			
	T_m (° C)	HR (%)	ToW (h)	Ens. (h)	Dep. Cl^- ($mg/m^2, jr$)	Préc. (mm)	pH	Cl^- (mg/dm^3)	Cond. (mS/m)
11/10	8,8	89	613	86	4707	206	5,1	17	7
12/10	4,7	87	534	72	3212	90	5,5	14	6
01/11	7,0	89	599	63	404	75	5,1	25	10
02/11	9,0	92	601	50	1524	114	5,7	25	8
03/11	9,3	83	500	171	69	15	6,6	27	16
04/11	13,6	78	384	239	19	19	6	13	10
05/11	13,6	79	406	209	84	15	6,8	94	46

T_m : température moyenne $\pm 0,5$ ° C

HR : humidité relative

ToW : durée pendant laquelle HR $\geq 80\%$ et T > 0 ° C

Ens. : ensoleillement

Dep. Cl^- : Déposition de Chlorure

Préc. : Précipitations

Cl^- : Concentration de chlorures - ISO 10304

Cond. : Conductivité à 20°C - EN 27888

Tableau A.3 – Paramètres environnementaux du site d'exposition en atmosphère marine "Brest Base Navale", Institut de la Corrosion, Novembre 2010 - Mai 2011

Catégorie de corrosivité	Acier $g/m^2, an$	Zinc $g/m^2, an$	Cuivre $g/m^2, an$	Aluminium $g/m^2, an$
C1 - Très Faible	<10	<0,7	0,9	Négligeable
C2 - Faible	10 - 200	0,7 - 5	0,9 - 5	< 0,6
C3 - Moyen	200 - 400	5 - 15	5 - 12	0,6 - 2
C4 - Élevé	400 - 650	15 - 30	12 - 25	2 - 5
C5 - Très Elevé	650 - 1500	30 - 60	25 - 50	5 - 10

Tableau A.4 – Classification de corrosivité des sites d'exposition en fonction de la norme ISO 9223, pour des échantillons d'Acier, Zinc, Cuivre et Aluminium

		Acier	Zinc	Cuivre	Aluminium
		$g/m^2, an$	$g/m^2, an$	$g/m^2, an$	$g/m^2, an$
Vitesse de	(g/m^2)	747 ± 55	$12,7 \pm 1,3$	$42,0 \pm 4,4$	$1,19 \pm 0,1$
Corrosion	$(\mu m/an)$	95 ± 7	$1,8 \pm 0,2$	$4,7 \pm 0,5$	$0,44 \pm 0,04$
Cat. de Corrosivité		C5	C3	C5	C3

Tableau A.5 – Mesure et classification de la corrosivité du site d'exposition en atmosphère marine "Brest Base Navale", Institut de la Corrosion, 2010

A.1.3 Diffraction des rayons X

A.1.3.1 Les réseaux de Bravais

Le français Auguste Bravais définit, en 1848, à partir des différentes combinaisons des éléments de symétrie cristalline, 32 classes de symétrie, qui elles-mêmes se répartissent en 14 types de réseaux (il n'existe pas d'autre façon de disposer des points dans l'espace, afin de réaliser un réseau ou une maille, de manière à ne laisser aucun volume libre entre les réseaux). Les 14 réseaux de Bravais sont des expansions des 7 formes primitives de cristaux. La figure A.1 présente ces 14 types de réseaux et la figure A.2 les différents paramètres de maille (a, b, c) et les angles entre ceux-ci (α, β, γ).

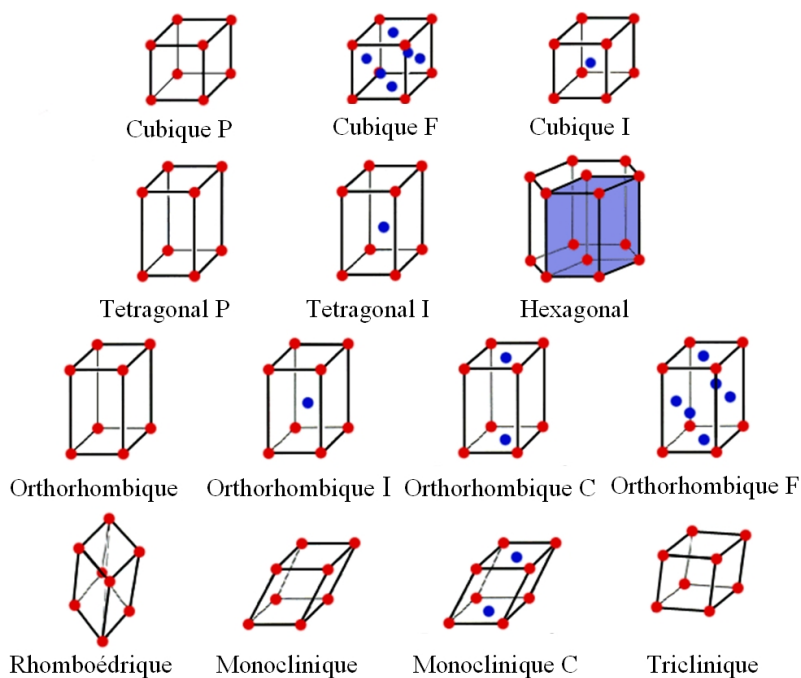


FIGURE A.1 – Les 14 types de réseaux de Bravais

Système	Caractéristiques	Réseaux de Bravais	Symbole
Cubique	3 axes égaux à angle droit : $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple Cube centré Faces centrées	P I F
Quadratique (ou tétragonal)	3 axes à angle droit : $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple Centré	P I
Orthorhombique	3 axes inégaux à angle droit : $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple Centré Bases centrées Faces centrées	P I C F
Rhomboédrique	3 axes égaux également inclinés : $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Simple	R
Hexagonal	2 axes coplanaires égaux à 120° . Le 3 ^{ème} axe à angle droit : $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \gamma = 120^\circ$	Simple	P
Monoclinique	3 axes inégaux : $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	Simple Bases centrées	P C
Triclinique	3 axes inégaux : $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Simple	P

FIGURE A.2 – Les paramètres des 14 réseaux de Bravais

$$d_{hkl} = \frac{1}{\|\vec{H}\|} = \frac{1}{\sqrt{\vec{H}^T \cdot G_r \cdot \vec{H}}} \quad (\text{A.1})$$

G_r tenseur métrique du réseau réciproque

$\vec{H} = h\vec{a}_r + k\vec{b}_r + l\vec{c}_r$ le vecteur normal à un plan de la famille (hkl)

\vec{H}^T la transposée du vecteur \vec{H}

$$d_{hkl} = \sqrt{\frac{1}{\frac{4(h^2+hk+k^2)}{3a^2}} + \frac{l^2}{c^2}} \quad (\text{A.2})$$

A.1.4 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Elle est fondée sur les travaux de Max Knoll et Manfred Von Ardenne dans les années 1930, le MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon analysé, qui réémet différents types de particules. Le principal avantage du MEB est son pouvoir de résolution. En effet, celui ci est directement lié la longueur d'onde des particules incidentes, pouvant atteindre de 1 à 10

nm. Dans ce paragraphe nous présenterons le principe de la mesure, suivi d'un descriptif du dispositif expérimental utilisé au cours de cette étude.

A.1.4.1 Principe de la mesure

Lorsque des électrons suffisamment énergétiques pénètrent dans un échantillon solide, ils subissent un certain nombre d'interactions, aussi bien inélastiques qu'élastiques, qui produisent des électrons rétrodiffusés, des électrons secondaires et un rayonnement X.

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons (primaires) renvoyés vers la source après avoir subis des interactions élastiques avec les noyaux atomiques et inélastiques avec les électrons orbitaux du solide. Leur énergie est proche de celle du faisceau incident. L'émission rétrodiffusée provient d'une zone de quelques centaines de nanomètres de profondeur.

Les électrons secondaires résultent principalement de l'ionisation des atomes du solide étudié. Ces électrons de faible énergie ($\leq 50\text{eV}$) proviennent des couches situées proximité de la surface (épaisseur d'échappement entre 1 et 10 nm).

Le rayonnement X provient de la désexcitation de certains atomes.

Lors du balayage de la surface par un fin faisceau d'électrons incidents, les électrons secondaires et rétrodiffusés sont recueillis sélectivement par des détecteurs. Les premiers fournissent une information d'ordre topographique, tandis que les seconds mettent évidence les contrastes chimiques de l'échantillon.

Nous avons également utilisé l'analyse par dispersion des rayons X (EDX). Dans ce cas, ce sont les photons X issus des transitions K et L des atomes de l'échantillon qui sont exploités. On obtient une analyse semi-quantitative des éléments présents en fonction de l'énergie et de l'intensité des raies X détectées, sur une profondeur de l'ordre du micromètre.

A.1.4.2 Dispositif expérimental

Les observations ont été effectuées sur un microscope HITACHI S-3200N, de la plateforme d'imagerie et de mesure en microscopie (PIMM) de l'Université de Bretagne Occidentale (UBO), utilisé sous vide en mode classique avec une tension d'accélération de 15 keV. Certains échantillons ont été métallisés par une fine couche d'or préalablement à la mesure, afin de limiter les effets de charge de surface dus aux flux électroniques.

A.1.5 Microscopie à force atomique

Le microscopie à force atomique (ou AFM pour atomic force microscope) est un type de microscopie à sonde locale qui permet de visualiser la topographie de la surface d'un échantillon. Elle a été introduite par Binnig *et al.* [248] en 1986. Son principe est basé sur

les interactions interatomiques à courte portée (quelques angströms) entre une pointe et la surface d'un échantillon. Son pouvoir de résolution latérale est de 30 Å et vertical inférieur à 1 Å. Cette technique permet d'obtenir des images tridimensionnelle de la topographie de surface. Dans ce paragraphe nous présenterons dans une première partie les principes qui régissent la microscopie à force atomique, ainsi qu'une description du dispositif expérimental utilisé au cours de cette étude.

A.1.5.1 Principe de la mesure

Le principe de l'AFM est basé sur les interactions entre atomes, la figure A.3 présente l'énergie potentiel d'interaction dite de Van der Waals entre deux atomes en fonction de leur distance relative (r). La microscopie à force atomique utilise trois différents modes de mesure en fonction de la distance pointe surface. Dans la configuration dite "tapping" la pointe vient directement au contact de la surface, l'interaction est de type répulsive (principe d'exclusion de Pauli). Dans le second mode, dit "non contact" la pointe réagit uniquement avec de faibles forces attractive. Le troisième mode est un mode intermédiaire plus complexe dit "contact intermittent".

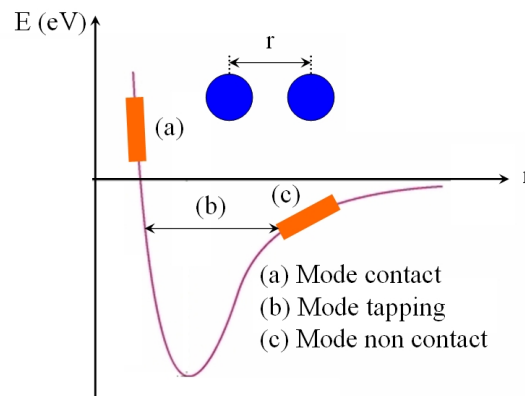
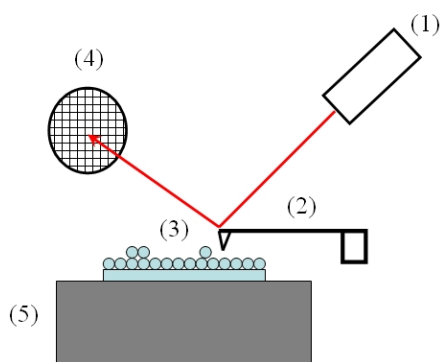


FIGURE A.3 – Interaction de type Van der Waals en fonction de la distance interatomique

La figure A.4 présente le principe du microscope. Une pointe très fine fixée à l'extrémité d'un levier se déplace sur la surface d'un échantillon, à l'aide de matériaux piézoélectriques asservis et fixés au porte échantillon. L'interaction pointe-surface entraîne une courbure du levier qui est mesurée grâce à la déflexion du spot laser réfléchi sur celui-ci et détecté sur un capteur de position.



(1) source laser, (2) levier et pointe, (3) échantillon,
(4) capteur de position, (5) porte échantillon

FIGURE A.4 – Principe de fonctionnement du microscope à force atomique

A.1.5.2 Dispositif expérimental

Les mesures ont été effectuées sur un microscope Veeco NanoScope V et une pointe RTESP à base de Silicium dopé Phosphore, de la plateforme d'imagerie et de mesure en microscopie (PIMM) de l'Université de Bretagne Occidentale (UBO).

Les rugosité arithmétiques et quadratiques, R_a et R_q , se définissent respectivement, par les moyennes arithmétiques et quadratiques de la hauteur des points de mesures par rapport au plan moyen.

A.1.6 Chromatographie ionique

A.1.6.1 Principe de la mesure

Le schéma A.5 présente le principe de la mesure. La solution contenant les ions à analyser est diluée dans une phase mobile ou solution appelée éluant et envoyée, à l'aide d'un dispositif de pompage, sur une phase stationnaire solide chargée, appelée colonne. Celle-ci interagit avec les ions en solution et échange ses propres ions/molécules avec ceux de la solution. Elle permet de séparer les molécules chimiques en fonction de certaines de leurs propriétés respectives (taille, polarité, hydrophilie, affinité, contenu en métaux...). Les molécules sortiront ainsi de la colonne à différents temps, appelés temps de rétention, suivant leurs interactions avec la phase stationnaire et la phase mobile. Leur concentration sera déterminée par le détecteur, à l'aide d'une mesure de conductivité.

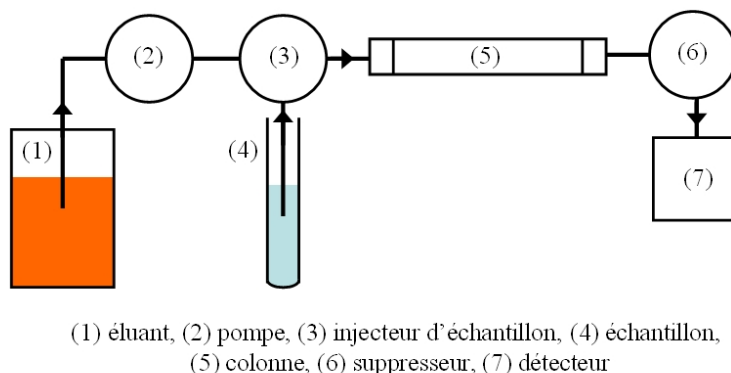


FIGURE A.5 – Principe de mesure de la chromatographie ionique

- Les phases stationnaires utilisées en chromatographie à ions sont soit des résines échangeuses d'ions synthétiques, soit des matériaux polymériques de masse molaire élevée qui contiennent de nombreux groupements fonctionnels ioniques par molécule. En chromatographie à ions, une phase stationnaire peut contenir soit des groupements fonctionnels anioniques (A.4), soit cationiques (A.3).
- La force de l'éluant en chromatographie ionique est déterminée comme suit : plus un éluant contient des ions, plus l'ion d'intérêt va éluer rapidement. Par exemple, si celui-ci est un anion, augmenter la force de l'éluant aura effet d'augmenter le nombre relatif d'anions provenant de l'éluant pour faire compétition à l'anion d'intérêt, limitant ainsi son adsorption.
- Un détecteur de conductivité est souvent utilisé avec ce type de chromatographie. Une colonne de neutralisation de l'éluant est habituellement combinée à ce type de détecteur afin de supprimer la conductivité de l'éluant sans toutefois affecter celle de l'ion d'intérêt. Ceci permet d'obtenir une sensibilité accrue et d'analyser ainsi de plus faibles concentrations.



A.1.6.2 Dispositif expérimental

L'appareil utilisé au cours de cette étude est un METROHM Compact IC 761, la résolution des colonnes, en fonction des éléments est détaillée dans le tableau A.6. Les mesures ont été réalisées deux fois consécutivement, sur trois échantillons équivalents.

Tableau A.6 – Résolution des colonnes, en fonction des éléments, dispositif de chromatographie ionique

Élément	Résolution (ppm)	Type de colonne
Cl	< 1	METROSEP A SUPP5
Mg	< 1	METROSEP C 2 250/4.0
Zn	< 1	METROSEP C 2 250/4.0

A.1.7 Détermination de la perte de masse

La détermination de la perte de masse par voie chimique est une méthode qui permet l'élimination des produits de corrosion formés sur des éprouvettes en métal (ou alliage) après exposition dans un milieu corrosif. Celle-ci est conçue pour éliminer tous les produits de corrosion sans affecter le métal de base. Elle permet de déterminer de façon précise la perte de masse du métal, et de déterminer ainsi l'épaisseur moyenne de matière perdue, dans le cas de corrosion généralisé (non localisé, ex : piqure), en utilisant la densité du matériau.

A.1.7.1 Principe de la mesure

La norme ISO 8407, utilisée dans cette étude, préconise des solutions de décapage adapté au type de métal (ou alliage) présent, ainsi qu'une méthode de détermination graphique. Le tableau A.7 présente les solutions proposées par celle-ci pour les alliages de magnésium et de zinc. La solution prescrite pour le zinc et ses alliages a été retenue dans cette étude compte tenu de la présence majoritaire de celui-ci dans les matériaux étudiés (Zn , Mg_2Zn_{11} et $MgZn_2$).

Tableau A.7 – Méthodes chimiques de décapage destinées à éliminer les produits de corrosion

Matériau	Produits Chimiques	Durée	Température
Magnésium et alliages de Magnésium	200 g de trioxyde de Chrome (CrO_3)	1 min	20 à 25 ° C
	10 g de nitrate d'argent ($AgNO_3$)		
Magnésium	20 g de nitrate de Baryum ($Ba(NO_3)_2$)		
	Eau distillé 1 L		
Zinc et alliages de	200 g de trioxyde de Chrome (CrO_3)	1 min	20 à 25 ° C
	10 g de nitrate d'argent ($AgNO_3$)		
	Eau distillé 1 L		

La méthode consiste en l'immersion des matériaux, après exposition, sous agitation ultra-sonore, dans une solution (200 g CrO_3 + 10 g $AgNO_3$ + 1 L H_2O) pendant un temps

donné. Puis l'échantillon est rincé dans l'eau distillée, puis l'éthanol, et consécutivement séché et pesé. A chaque temps correspond une masse de l'éprouvette différente, à laquelle on retranche la masse initiale (avant exposition). Enfin une courbe de l'évolution relative de la masse est tracée en fonction du temps de décapage. A cette dernière on soustrait la moyenne de trois courbes similaires, obtenus sur des échantillons non corrodés, pour s'affranchir de l'éventuelle agressivité de la solution chimique. Enfin, une régression linéaire est réalisée afin de déterminer la perte de masse, une fois que l'évolution en fonction du temps de décapage est stable. L'ordonnée à l'origine de celle-ci donne la perte de masse de l'éprouvette. A titre d'illustration la figure A.6 présente une courbe obtenue sur un échantillon de zinc, après exposition.

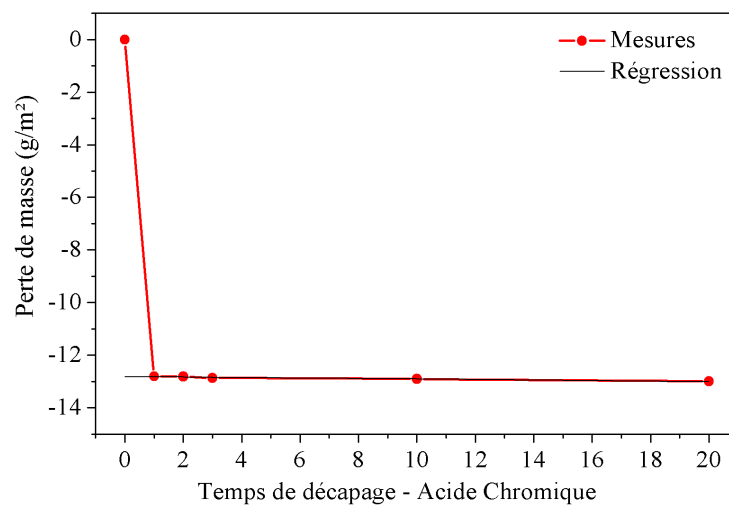


FIGURE A.6 – Détermination de la perte de masse, échantillon de zinc dans une solution d'acide chromique

2θ	Intensité	h	k	l
31.80	52.55	1	0	0
34.47	39.77	0	0	2
36.29	100.00	1	0	1
47.60	21.60	1	0	2
56.65	31.17	1	1	0
62.94	28.09	1	0	3
66.45	4.24	2	0	0
68.03	23.70	1	1	2
69.16	12.05	2	0	1
72.68	1.99	0	0	4
77.05	3.74	2	0	2
81.51	2.02	1	0	4
89.74	7.92	2	0	3

Tableau A.8 – Indexation et intensité relative des pics du diffractogramme X de la structure Würtzite du ZnO [147]

A.2 Compléments du Chapitre 3

A.2.1 Données de références DRX

2θ	Intensité	h	k	l
36.97	10.52	1	1	1
42.96	100	2	0	0
62.37	53.43	2	2	0
74.77	6.56	3	1	1
78.72	15.3	2	2	2

Tableau A.9 – Indexation et intensité relative des pics du diffractogramme X de la structure Halite du MgO [249]

2θ	Intensité	h	k	l	2θ	Intensité	h	k	l
11,23	100	0	0	3					
16,57	10,78	1	0	1	51,23	1,52	3	0	3
22,09	14,17	1	0	4	51,69	9,56	2	1	7
22,56	6,71	0	0	6	53,98	8,59	1	2	8
24,85	18,51	0	1	5	54,19	8,04	2	0	11
28,14	16,96	1	1	0	54,86	1,29	1	1	12
30,39	15,88	1	1	3	55,34	1,26	3	0	6
31,08	21,68	1	0	7	58,19	18,81	2	2	0
32,84	25,47	0	2	1	58,55	1,27	0	0	15
33,5	34	2	0	2	59,23	1,95	2	1	10
34,46	16,05	0	1	8	59,48	7,15	2	2	3
36,37	6,71	1	1	6	61,11	10,66	0	2	13
37,89	17,67	2	0	5	61,77	2,54	0	3	9
41,58	2,87	1	0	10	61,77	2,56	3	0	9
43,78	2,18	2	1	1	63,02	1,46	1	3	4
44,8	16,87	1	1	9	63,22	1,58	2	2	6
45,07	4,8	2	0	8	64,25	1,79	3	1	5
46,06	4,04	0	0	12	64,81	3,49	2	0	14
46,36	4,27	2	1	4	67,45	3,18	1	3	7
47,86	5,19	1	2	5	68,45	3	4	0	1
49,81	2,35	3	0	0	68,85	2,93	0	4	2
50,97	5,14	0	2	10	69,42	3,39	3	1	8

Tableau A.10 – Indexation et intensité relative des pics du diffractogramme X de la structure simonkolleite($Zn_5(OH)_8Cl_2(H_2O)$) [224]

A.3 Compléments du Chapitre 4

A.3.1 MEB-EDX - Avec $NaCl$

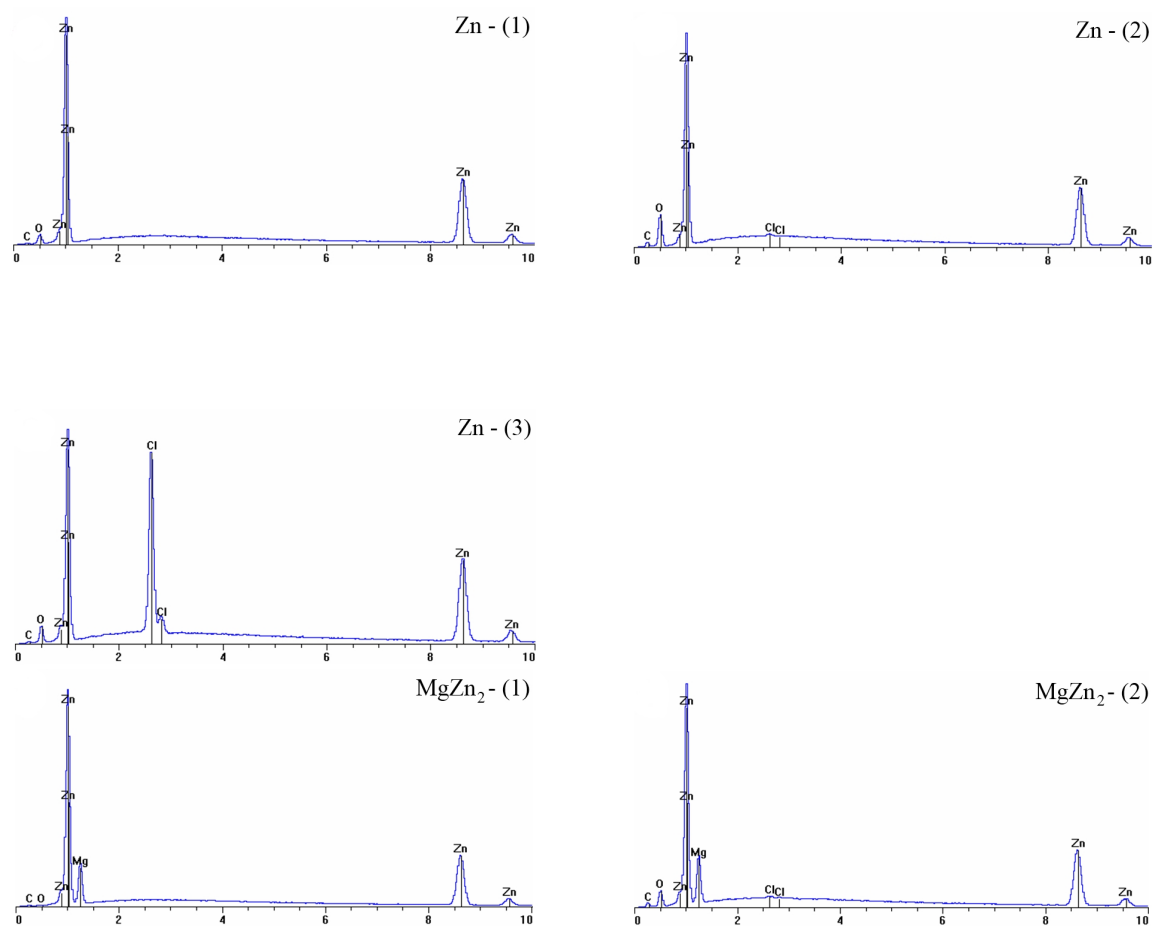


FIGURE A.7 – Composition élémentaire EDX (O , Zn et Cl) des zones, de la surface des échantillons de Zn et $MgZn_2$ exposés 4 jours, indexées sur la figure 4.28

A.3.2 DRX - Avec $NaCl$

Tableau A.11 – Indexation, structure et indices de Miller correspondants, des pics de diffraction X du zinc après exposition (80% HR, 35 ° C, 1 g/m² Cl, 4 jours)

Pics de diffraction figure 4.31 (b) (2θ)	Produits de corrosion	Position (2θ)	Ind. Miller			Ref.
			h	k	l	
11,24	$Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$	11,23	0	0	3	[224]
15,42	?					
16,58	$Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$	16,57	1	0	1	[224]
22,09	$Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$	22,09	1	0	4	[224]
22,56	$Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$	22,56	0	0	6	[224]
23,22	?					
24,84	$Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$	24,85	0	1	5	[224]
26,1	?					
28,14	$Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$	28,14	1	1	0	[224]
30,44	$Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$	30,39	1	1	3	[224]
31,08	$Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$	31,08	1	0	7	[224]
32,83	$Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$	32,84	0	2	1	[224]
33,49	$Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$	33,5	2	0	2	[224]
34,43	$Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$	34,46	0	1	8	[224]
.	ZnO	34,47	0	0	2	[147]
36,36	ZnO	36,29	1	0	1	[147]
.	$Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$	36,37	1	1	6	[224]
.	zinc métal	36,39	0	0	2	[201]
37,87	$Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$	37,89	2	0	5	[224]
38,99	zinc métal	39,03	1	0	0	[201]
41,58	$Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$	41,58	1	0	10	[224]
43,24	zinc métal	43,26	1	0	1	[201]
43,76	$Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$	43,78	2	1	1	[224]
44,76	$Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$	44,8	1	1	9	[224]
46,08	$Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$	46,06	0	0	12	[224]
51,64	$Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$	51,69	2	1	7	[224]
53,95	$Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$	53,98	1	2	8	[224]
54,17	zinc métal	54,19	2	0	11	[201]
54,33	zinc métal	54,37	1	0	2	[201]
58,15	$Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$	58,19	2	2	0	[224]
70,1	zinc métal	70,15	1	0	3	[201]
70,6	zinc métal	70,7	1	1	0	[201]

Ind. Miller : indices de Miller

Tableau A.12 – Indexation, structure et indices de Miller correspondants, des pics de diffraction X du Mg_2Zn_{11} après exposition (80% HR, 35 ° C, 1 g/m^2 Cl, 4 jours)

Pics de diffraction figure 4.32 (b) (2θ)	Produits de corrosion	Position (2θ)	Ind. Miller			Ref.
			h	k	l	
11,18	$Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$	11,23	0	0	3	[224]
14,68	Mg_2Zn_{11}	14,65	.	.	.	[202]
18,01	Mg_2Zn_{11}	17,98	.	.	.	[202]
23,29	Mg_2Zn_{11}	23,26	.	.	.	[202]
25,53	Mg_2Zn_{11}	25,55	.	.	.	[202]
29,57	Mg_2Zn_{11}	29,58	.	.	.	[202]
31,42	Mg_2Zn_{11}	31,38	.	.	.	[202]
36,40	Mg_2Zn_{11}	36,41	.	.	.	[202]
37,96	Mg_2Zn_{11}	37,95	.	.	.	[202]
39,45	Mg_2Zn_{11}	39,44	.	.	.	[202]
43,22	Mg_2Zn_{11}	43,26	.	.	.	[202]
43,67	Mg_2Zn_{11}	43,66	.	.	.	[202]
44,99	Mg_2Zn_{11}	45,01	.	.	.	[202]
47,56	Mg_2Zn_{11}	47,57	.	.	.	[202]
48,82	Mg_2Zn_{11}	48,82	.	.	.	[202]
53,59	Mg_2Zn_{11}	53,61	.	.	.	[202]
54,75	Mg_2Zn_{11}	54,76	.	.	.	[202]
58,10	Mg_2Zn_{11}	58,13	.	.	.	[202]
61,33	Mg_2Zn_{11}	61,36	.	.	.	[202]
62,38	Mg_2Zn_{11}	62,40	.	.	.	[202]
63,43	Mg_2Zn_{11}	63,47	.	.	.	[202]
65,50	Mg_2Zn_{11}	65,53	.	.	.	[202]
67,54	Mg_2Zn_{11}	67,58	.	.	.	[202]

Ind. Miller : indices de Miller

Tableau A.13 – Indexation, structure et indices de Miller correspondant, des pics de diffraction X du $MgZn_2$ après exposition (80% HR, 35 ° C, 1 g/m^2 Cl, 4 jours)

Pics de diffraction figure 4.33 (b) (2θ)	Produits de corrosion	Position (2θ)	Ind. Miller			Ref.
			h	k	l	
19,59	$MgZn_2$	19,64	.	.	.	[203]
20,78	$MgZn_2$	20,76	.	.	.	[203]
22,19	$MgZn_2$	22,22	.	.	.	[203]
31,80	ZnO	31,80	1	0	0	[147]
36,38	ZnO	36,29	1	0	1	[147]
37,24	$MgZn_2$	37,22	.	.	.	[203]
40,47	$MgZn_2$	40,46	.	.	.	[203]
42,23	$MgZn_2$	42,17	.	.	.	[203]
45,42	$MgZn_2$	45,33	.	.	.	[203]
	$MgZn_2$	45,47	.	.	.	[203]
63,36	$MgZn_2$	63,38	.	.	.	[203]

Ind. Miller : indices de Miller

Bibliographie

- [1] J. R. Partington. *A History of Chemistry*. New York, 1962.
- [2] S. Audisio, M. Caillet, A. Galerie, and H. Mazille. *Traitements de surface et protection contre la corrosion*. Ed. de physique, 1987.
- [3] M. Vlot, R. Bleeker, T. Maalman, and E. Van Perlstein. Dusseldorf, Germany, 2006.
- [4] T. Koll, K. Ullrich, J. Faderl, J. Hagler, and A. Spalek. Properties and potential applications of znmg-alloy-coatings on steel sheet by pvd, international conference on zinc and zinc alloy coated steel sheet.
- [5] C. Schwerdt, M. Riemer, S. Koehler, B. Schuhmacher, M. Steinhorst, and A. Zwick. A study of the application related properties of novel znmg coated steel sheet, international conference on zinc and zinc alloy coated steel sheet.
- [6] NC Hosking, MA Strom, PH Shipway, and CD Rudd. Corrosion resistance of zinc-magnesium coated steel. *Corrosion Science*, 49(9) :3669–3695, 2007.
- [7] M.G. Fontana. Corrosion engineering. 1987. *McGraw-Hill*, 3 :454–457.
- [8] Corrosion-Club.
- [9] PW Brown and LW Masters. Factors affecting the corrosion of metals in the atmosphere. *Atmospheric Corrosion*, pages 31–49, 1980.
- [10] MM Halmer, H.U. Schmincke, and H.F. Graf. The annual volcanic gas input into the atmosphere, in particular into the stratosphere : a global data set for the past 100 years. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 115(3-4) :511–528, 2002.
- [11] C. Leygraf. Atmospheric corrosion. *Encyclopedia of Electrochemistry*, 2000.
- [12] D. Knotkova and F. Porter. Longer life of galvanized steel in the atmosphère due to reduced so2 population in europe. *Proceedings Intergalva Paris*, 1994.
- [13] Rapports techniques. Technical report, Institut de la Corrosion, 2002-2011.
- [14] P.R. Grossman. Investigation of atmospheric exposure factors that determine time-of-wetness of outdoor structures. *Atmospheric Factors Affecting the Corrosion of Engineering Metals*, pages 5–16, 1978.
- [15] A.P. Yadav, A. Nishikata, and T. Tsuru. Electrochemical impedance study on galvanized steel corrosion under cyclic wet-dry conditions–influence of time of wetness. *Corrosion science*, 46(1) :169–181, 2004.
- [16] J. Kawafuku, J. Katoh, M. Toyama, K. Ikeda, H. Nishimoto, and H. Satoh. Properties of Zinc Alloy Coated Steel Sheets Obtained By Continuous Vapor Deposition Pilot-Line. In *Proceedings of the 5th Automotive Corr. & Prevention Conference, Michigan, United States*, 1991.
- [17] M. Morishita, K. Koyama, M. Murase, and Y. Mori. Improvement in the corrosion resistance of zinc-plated steel by electrodeposition of magnesium from a molten salt. *ISIJ international*, 36(6) :714–719, 1996.

- [18] M. Morishita and K. Koyama. Inhibition of anodic dissolution of zinc-plated steel by electrodeposition of magnesium from a molten salt. *ISIJ international*, 37(1) :55–58, 1997.
- [19] M. Morishita, K. Koyama, and Y. Mori. Self-healing ability of zinc-plated steel coated with magnesium electrodeposited from a molten salt. *Materials transactions-JIM*, 38 :719–723, 1997.
- [20] P. Volovitch, C. Allely, and K. Ogle. Understanding corrosion via corrosion product characterization : I. Case study of the role of Mg alloying in Zn-Mg coating on steel. *Corrosion Science*, 51(6) :1251–1262, 2009.
- [21] B. Schuhmacher, C. Schwerdt, U. Seyfert, and O. Zimmer. Innovative steel strip coatings by means of pvd in a continuous pilot line : process technology and coating development. *Surface and Coatings Technology*, 163 :703–709, 2003.
- [22] AR Marder. The metallurgy of zinc-coated steel. *Progress in Materials Science*, 45(3) :191–271, 2000.
- [23] T. Prosek, A. Nazarov, U. Bexell, D. Thierry, and J. Serak. Corrosion mechanism of model zinc-magnesium alloys in atmospheric conditions. *Corrosion Science*, 50(8) :2216–2231, 2008.
- [24] S. Schurz, GH Luckeneder, M. Fleischanderl, P. Mack, H. Gsaller, AC Kneissl, and G. Mori. Chemistry of corrosion products on Zn-Al-Mg alloy coated steel. *Corrosion Science*, 52(10) :3271–3279, 2010.
- [25] S. Schuerz, M. Fleischanderl, GH Luckeneder, K. Preis, T. Haunschmied, G. Mori, and AC Kneissl. Corrosion behaviour of zn-al-mg coated steel sheet in sodium chloride-containing environment. *Corrosion Science*, 51(10) :2355–2363, 2009.
- [26] P. Volovitch, TN Vu, C. Allély, AA Aal, and K. Ogle. Understanding corrosion via corrosion product characterization : Ii. role of alloying elements in improving the corrosion resistance of zn-al-mg coatings on steel. *Corrosion Science*, 2011.
- [27] D. Thierry and N. LeBozec. Corrosion products formed on confined hot-dip galvanized steel in accelerated cyclic corrosion tests. *Corrosion*, 65(11) :718–725, 2009.
- [28] Marina Bulanova, Joachim Gröbner, Hans Leo Lukas, Dmitriy Petrov, Peter Rogl, Jean-Claude Tedenac, Volodymyr Turkevich, and Andy Watson. *Al-Mg-Zn (Aluminium - Magnesium - Zinc) in Light Metal Ternary Systems : Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data*, volume 11A3 : Light Metal Systems. Part 3 of *Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Materials Science International Services GmbH, 800749, 70507 Stuttgart, Germany*. G. effenberg, s. ilyenko edition.
- [29] O. Alvarez, C. Gonzalez, G. Aramburo, R. Herrera, and JA Juarez-Islas. Characterization and prediction of microstructure in al-zn-mg alloys. *Materials Science and Engineering : A*, 402(1-2) :320–324, 2005.

- [30] F. Witte, J. Fischer, F. Beckmann, M. Störmer, and N. Hort. Three-dimensional microstructural analysis of mg-al-zn alloys by synchrotron-radiation-based microtomography. *Scripta Materialia*, 58(6) :453–456, 2008.
- [31] L. Bourgeois, BC Muddle, and JF Nie. The crystal structure of the equilibrium [phi] phase in mg-zn-al casting alloys. *Acta materialia*, 49(14) :2701–2711, 2001.
- [32] Z. Zhang, A. Couture, and A. Luo. An investigation of the properties of mg-zn-al alloys. *Scripta Materialia*, 39(1), 1998.
- [33] TE Graedel. Corrosion mechanisms for zinc exposed to the atmosphere. *Journal of the Electrochemical Society*, 136 :193C, 1989.
- [34] X.G. Zhang. *Corrosion and electrochemistry of zinc*. Springer Us, 1996.
- [35] AM Beccaria. Zinc layer characterization on galvanized steel by chemical methods. *Corrosion*, 46(11) :906–912, 1990.
- [36] JJ Friel. Atmospheric corrosion products al, zn, and alzn metallic coatings. *Corrosion*, 42(7) :422–426, 1986.
- [37] *Atmospheric corrosion testing of electrodeposited zinc and cadmium coatings*. 1982.
- [38] E. Johansson and J. Gullman. Corrosion study of carbon steel and zinc-comparison brtwrn field exposure and accelerated tests. *ASTM special technical publication*, (1239) :240–256, 1995.
- [39] S. Koizumi, S. Shima, and Y. Matsushima. A development of black chromate–oxide finishes by baking process for galvanized steel. In *International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet–Galvatech’89*, pages 246–253, 1989.
- [40] E. Schedin, G. Engberg, S. Karlsson, R. Kiusalaas, and H. Klang. Plasticity of pure-zinc hot-dip galvanized coatings. In *International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet–Galvatech’89*, pages 493–499, 1989.
- [41] I. Odnevall and C. Leygraf. Formation of $\text{zn}_2\text{cl}(\text{oh})_6\text{so}_4 \cdot 6\text{h}_2\text{o}$ in a marine atmosphere. *Corrosion science*, 34(8) :1213–1229, 1993.
- [42] HE Townsend and JC Zoccola. Atmospheric corrosion resistance of 55% al-zn coated sheet steel : 13 year test results. *Materials Performance*, 18(10) :13–20, 1979.
- [43] T. Biestek, M. Drys, N. Sokolov, D. Knotkova, R. Ramishvili, V. Kozhukharov, and M. Zeidel. Atmospheric corrosion of metallic systems. v. identification of the chemical compounds in the corrosion products of zinc. *PROTECT. METALS.*, 19(5) :612–615, 1984.
- [44] I. Odnevall and C. Leygraf. A comparison between analytical methods for zinc specimens exposed in a rural atmosphere. *Journal of the Electrochemical Society*, 138 :1923, 1991.
- [45] I. Odnevall, Kungl. Tekniska Hogskolan. Dept. of Materials Science, and Engineering. Division of Corrosion Science. *Atmospheric corrosion of field exposed zinc : a multianalytical characterization of corrosion products from initial films to fully developed layers*. Tekniska högsk., 1994.

- [46] RS Jayasree, VP Mahadevan Pillai, VU Nayar, I. Odnevall, and G. Keresztury. Raman and infrared spectral analysis of corrosion products on zinc $\text{zn}_4\text{cl}(\text{oh})_6\text{so}_4 \cdot 6\text{h}_2\text{o}$ and $\text{zn}_4\text{cl}_2(\text{oh})_4\text{so}_4 \cdot 5\text{h}_2\text{o}$. *Materials chemistry and physics*, 99(2-3) :474–478, 2006.
- [47] JH Li, YC Liu, CL Shao, XT Zhang, DZ Shen, YM Lu, JY Zhang, and XW Fan. Effects of thermal annealing on the structural and optical properties of $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ nanocrystals. *Journal of colloid and interface science*, 283(2) :513–517, 2005.
- [48] R. Hausbrand, M. Stratmann, and M. Rohwerder. Corrosion of zinc-magnesium coatings : Mechanism of paint delamination. *Corrosion Science*, 51(9) :2107–2114, 2009.
- [49] Jun-Hang Huang and Chuan-Pu Liu. The influence of magnesium and hydrogen introduction in sputtered zinc oxide thin films. *Thin Solid Films*, 498 :152–157, 2006.
- [50] T. Prosek, D. Thierry, C. Taxén, and J. Maixner. Effect of cations on corrosion of zinc and carbon steel covered with chloride deposits under atmospheric conditions. *Corrosion Science*, 49(6) :2676–2693, 2007.
- [51] K. Tano and S. Higuchi. Development and properties of zinc-aluminum alloy coated steel sheet with high corrosion resistance (super zinc). *Nippon steel technical report. Overseas*, (25) :29–37, 1985.
- [52] S. Tanaka, K. Honda, A. Takahashi, and Y. Morimoto. The performance of zn-al-mg-si hot-dip galvanized steel sheet. *Proceeding of the Galvatech '01*,, pages 153–160, 2001.
- [53] K. Nishimura, H. Shindo, K. Kato, and Y. Morimoto. Microstructure and corrosion behaviour of zn–mg–al hot-dip galvanized steel sheet. In *Proceedings of the Galvatech '98, International Conference on Zinc and Zinc alloy coated Steel*, volume 98, pages 20–23.
- [54] Yoshio Kimata, Akira Takahashi, and Kenichi Asai. Corrosion resistance of zn-11%al-3%mg-0.2%si coated steel sheet after sheltered outdoor exposure test in miyakojima, presented at 7th int. conf. on zinc and zinc alloy coated steel sheet.
- [55] Satoshi Yamamoto, Fumiki Kumon, Toshie Taomoto, and Hiroshi Entani. Corrosion resistance of pre-painted zn-6%al-3%mg alloy coated steel sheet, presented at 7th int. conf. on zinc and zinc alloy coated steel sheet.
- [56] K. Bartoň, T.D. Cuc, and S. Bartoňová. Einfluß der Kationenzusammensetzung von Chloridlösungen beim Modellieren von Korrosionseinflüssen der Küstenatmosphären. *Materials and Corrosion*, 28(1) :17–19, 1977.
- [57] P.S. Patil. Versatility of chemical spray pyrolysis technique. *Materials chemistry and physics*, 59(3) :185–198, 1999.
- [58] RR Chamberlin and JS Skarman. Chemical spray deposition process for inorganic films. *Journal of the Electrochemical Society*, 113 :86, 1966.
- [59] M. Aguilar-Frutis, M. Garcia, and C. Falcony. Optical and electrical properties of aluminum oxide films deposited by spray pyrolysis. *Applied Physics Letters*, 72 :1700, 1998.

- [60] WJ DeSisto, YT Qian, C. Hannigan, JO Edwards, R. Kershaw, K. Dwight, and A. Wold. Preparation and characterization of alumina films prepared by a novel spray pyrolysis method. *Materials Research Bulletin*, 25(2) :183–189, 1990.
- [61] RH Misho, WA Murad, and ZAR Salmin. Optical properties of two structures of Bi_2O_3 and BiS_2 thin films prepared by the method of chemical spray pyrolysis. *Solar energy materials*, 21(4) :347–358, 1991.
- [62] VV Killedar, CD Lokhande, and CH Bhosale. Preparation and characterization of Bi_2S_3 thin films spray deposited from non-aqueous media. *Thin Solid Films*, 289(1-2) :14–16, 1996.
- [63] PS Patil, LD Kadam, and CD Lokhande. Preparation and characterization of spray pyrolysed cobalt oxide thin films. *Thin Solid Films*, 272(1) :29–32, 1996.
- [64] B. Lefez, P. Nkeng, J. Lopitiaux, and G. Poillerat. Characterization of cobaltite spinels by reflectance spectroscopy. *Materials Research Bulletin*, 31(10) :1263–1267, 1996.
- [65] R.N. Singh, M. Hamdani, J.F. Koenig, G. Poillerat, JL Gautier, and P. Chartier. Thin films of Co_3O_4 and $NiCo_2O_4$ obtained by the method of chemical spray pyrolysis for electrocatalysis III. The electrocatalysis of oxygen evolution. *Journal of Applied Electrochemistry*, 20(3) :442–446, 1990.
- [66] E. Rios, G. Poillerat, JF Koenig, JL Gautier, and P. Chartier. Preparation and characterization of thin Co_3O_4 and $MnCo_2O_4$ films prepared on glass/ SnO_2 : F by spray pyrolysis at 150° C for the oxygen electrode. *Thin Solid Films*, 264(1) :18–24, 1995.
- [67] J. Morales, L. Sanchez, F. Martin, J.R. Ramos-Barrado, and M. Sánchez. Nanostructured CuO thin film electrodes prepared by spray pyrolysis : a simple method for enhancing the electrochemical performance of CuO in lithium cells. *Electrochimica Acta*, 49(26) :4589–4597, 2004.
- [68] D. Majumdar, TA Shefelbine, TT Kodas, and HD Glicksman. Copper (I) oxide powder generation by spray pyrolysis. *Journal of Materials Research*, 11(11) :2861–2868, 1996.
- [69] T. Gonzalez-Carreno, MP Morales, M. Gracia, and CJ Serna. Preparation of uniform [gamma]- Fe_2O_3 particles with nanometer size by spray pyrolysis. *Materials Letters*, 18(3) :151–155, 1993.
- [70] W. Siefert. Properties of thin In_2O_3 and SnO_2 films prepared by corona spray pyrolysis, and a discussion of the spray pyrolysis process. *Thin Solid Films*, 120(4) :275–282, 1984.
- [71] X. Yi, W. Wenzhong, Q. Yitai, Y. Li, and C. Zhiwen. Deposition and microstructural characterization of MgO thin films by a spray pyrolysis method. *Surface and Coatings Technology*, 82(3) :291–293, 1996.
- [72] O. Stryckmans, T. Segato, and PH Duvigneaud. Formation of MgO films by ultrasonic spray pyrolysis from [beta]-diketonate. *Thin Solid Films*, 283(1-2) :17–25, 1996.

- [73] PS Patil and LD Kadam. Preparation and characterization of spray pyrolyzed nickel oxide (NiO) thin films. *Applied Surface Science*, 199(1-4) :211–221, 2002.
- [74] M. Miki-Yoshida and E. Andrade. Growth and structure of tin dioxide thin films obtained by an improved spray pyrohydrolysis technique. *Thin Solid Films*, 224(1) :87–96, 1993.
- [75] WM Sears and M.A. Gee. Mechanics of film formation during the spray pyrolysis of tin oxide. *Thin solid films*, 165(1) :265–277, 1988.
- [76] M. Fujimoto, T. Urano, S. Murai, and Y. Nishi. Microstructure and X-Ray Study of Preferentially Oriented SnO_2 Thin Film Prepared by Pyrohydrolytic Decomposition. *Japanese Journal of Applied Physics*, 28 :2587, 1989.
- [77] I. Yagi, K. Kakizawa, K. Murakami, and S. Kaneko. Preferred orientation of SnO_2 thin films grown from tri-n-butyltin acetate by spray pyrolysis technique. *Nippon seramikusu kyokai gakujutsu ronbunshi*, 102(3) :296–298, 1994.
- [78] K. Murakami, I. Yagi, and S. Kaneko. Oriented growth of tin oxide thin films on glass substrates by spray pyrolysis of organotin compounds. *Journal of the American Ceramic Society*, 79(10) :2557–2562, 1996.
- [79] C. Natarajan, N. Fukunaga, and G. Nogami. Titanium dioxide thin film deposited by spray pyrolysis of aqueous solution. *Thin Solid Films*, 322(1-2) :6–8, 1998.
- [80] A. Aoki and G. Nogami. Fabrication of Anatase Thin Films from Peroxo-polytitanic Acid by Spray Pyrolysis. *Journal of the Electrochemical Society*, 143 :L191, 1996.
- [81] A. Turkovic, M. Ivanda, et al. Raman spectroscopy of thermally annealed TiO_2 thin films. *Thin solid films*, 198(1-2) :199–205, 1991.
- [82] S. Zhang, YF Zhu, and DE Brodie. Photoconducting TiO_2 prepared by spray pyrolysis using $TiCl_4$. *Thin Solid Films*, 213(2) :265–270, 1992.
- [83] C.S. Hsu, C.K. Lin, C.C. Chan, C.C. Chang, and C.Y. Tsay. Preparation and characterization of nanocrystalline porous TiO_2/WO_3 composite thin films. *Thin Solid Films*, 494(1-2) :228–233, 2006.
- [84] D. Davazoglou, A. Moutsakis, V. Valamontes, V. Psycharis, and D. Tsamakis. Tungsten Oxide Thin Films Chemically Vapor Deposited at Low Pressure by W (CO) Pyrolysis. *Journal of the Electrochemical Society*, 144 :595, 1997.
- [85] PR Patil and PS Patil. Preparation of mixed oxide $MoO_3 - WO_3$ thin films by spray pyrolysis technique and their characterisation. *Thin Solid Films*, 382(1-2) :13–22, 2001.
- [86] PS Patil, PR Patil, and EA Ennaoui. Characterization of ultrasonic spray pyrolyzed tungsten oxide thin films. *Thin Solid Films*, 370(1-2) :38–44, 2000.
- [87] SA Studenikin, N. Golego, and M. Cocivera. Fabrication of green and orange photoluminescent, undoped ZnO films using spray pyrolysis. *Journal of Applied Physics*, 84 :2287, 1998.

- [88] F. Paraguay D, W. Estrada L, DR Acosta N, E. Andrade, and M. Miki-Yoshida. Growth, structure and optical characterization of high quality ZnO thin films obtained by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 350(1-2) :192–202, 1999.
- [89] J. Aranovich, A. Ortiz, and R.H. Bube. Optical and electrical properties of ZnO films prepared by spray pyrolysis for solar cell applications. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 16 :994, 1979.
- [90] P. Nunes, B. Fernandes, E. Fortunato, P. Vilarinho, and R. Martins. Performances presented by zinc oxide thin films deposited by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 337(1-2) :176–179, 1999.
- [91] P. Nunes, E. Fortunato, P. Tonello, F. Braz Fernandes, P. Vilarinho, and R. Martins. Effect of different dopant elements on the properties of ZnO thin films. *Vacuum*, 64(3-4) :281–285, 2002.
- [92] G.L. Messing, S.C. Zhang, and G.V. Jayanthi. Ceramic powder synthesis by spray pyrolysis. *Journal of the American Ceramic Society*, 76(11) :2707–2726, 2005.
- [93] J.H. Lee and B.O. Park. Characteristics of Al-doped ZnO thin films obtained by ultrasonic spray pyrolysis : effects of Al doping and an annealing treatment. *Materials Science and Engineering B*, 106(3) :242–245, 2004.
- [94] AF Aktaruzzaman, GL Sharma, and LK Malhotra. Electrical, optical and annealing characteristics of ZnO : Al films prepared by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 198(1-2) :67–74, 1991.
- [95] R. Romero, D. Leinen, EA Dalchiele, JR Ramos-Barrado, and F. Martin. The effects of zinc acetate and zinc chloride precursors on the preferred crystalline orientation of ZnO and Al-doped ZnO thin films obtained by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 515(4) :1942–1949, 2006.
- [96] T.Y. Ma and S.C. Lee. Effects of aluminum content and substrate temperature on the structural and electrical properties of aluminum-doped ZnO films prepared by ultrasonic spray pyrolysis. *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, 11(4) :305–309, 2000.
- [97] GC Morris and AE McElnea. Fluorine doped tin oxide films from spray pyrolysis of stannous fluoride solutions. *Applied Surface Science*, 92 :167–170, 1996.
- [98] DR Acosta, EP Zironi, E. Montoya, and W. Estrada. About the structural, optical and electrical properties of SnO₂ films produced by spray pyrolysis from solutions with low and high contents of fluorine. *Thin solid films*, 288(1-2) :1–7, 1996.
- [99] M. Fantini and I. Torriani. The compositional and structural properties of sprayed SnO₂ : F thin films. *Thin Solid Films*, 138(2) :255–265, 1986.
- [100] S. Major, A. Banerjee, and KL Chopra. Highly transparent and conducting indium-doped zinc oxide films by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 108(3) :333–340, 1983.
- [101] C. Messaoudi, D. Sayah, and M. Abd-Lefdil. Transparent conducting undoped and indium-doped zinc oxide films prepared by spray pyrolysis. *physica status solidi (a)*, 151(1) :93–97, 1995.

- [102] K. Krunk, O. Bijakina, V. Mikli, T. Varema, and E. Mellikov. Zinc oxide thin films by spray pyrolysis method. *Physica Scripta*, 1999 :209, 1999.
- [103] M. Miki-Yoshida, F. Paraguay-Delgado, W. Estrada-Lopez, and E. Andrade. Structure and morphology of high quality indium-doped *ZnO* films obtained by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 376(1-2) :99–109, 2000.
- [104] X. Zhang, X.M. Li, T.L. Chen, J.M. Bian, and C.Y. Zhang. Structural and optical properties of $Zn_{1-x}Mg_xO$ thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 492(1-2) :248–252, 2005.
- [105] K. Yoshino, S. Oyama, and M. Yoneta. Structural, optical and electrical characterization of undoped ZnMgO film grown by spray pyrolysis method. *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, 19(2) :203–209, 2008.
- [106] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouane, and M. Troyon. Structural, optical and cathodoluminescence characteristics of undoped and tin-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis. *Materials Chemistry and Physics*, 80(2) :438–445, 2003.
- [107] <http://www.verreonline.fr/>.
- [108] J.C Viguié and J. Spitz. Chemical vapor deposition at low temperatures. *Journal of Electrochemical Society*, 122(4) :585–588, 1975.
- [109] U. Alver, T. Kılınç, E. Bacaksiz, T. Küçükömeroglu, S. Nezir, IH Mutlu, and F. Aslan. Synthesis and characterization of spray pyrolysis Zinc Oxide microrods. *Thin Solid Films*, 515(7-8) :3448–3451, 2007.
- [110] T. Prasada Rao and MC Santhoshkumar. Effect of thickness on structural, optical and electrical properties of nanostructured *ZnO* thin films by spray pyrolysis. *Applied Surface Science*, 255(8) :4579–4584, 2009.
- [111] Y. Belghazi, M. Ait Aouaj, M. El Yadari, G. Schmerber, C. Ulhaq-Bouillet, C. Leuvrey, S. Colis, M. Abd-lefdil, A. Berrada, and A. Dinia. Elaboration and characterization of Co-doped ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique. *Microelectronics Journal*, 40(2) :265–267, 2009.
- [112] M. Krunk, A. Katerski, T. Dedova, I. Oja Acik, and A. Mere. Nanostructured solar cell based on spray pyrolysis deposited *ZnO* nanorod array. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92(9) :1016–1019, 2008.
- [113] E. Bacaksiz, M. Parlak, M. Tomakin, A. "Ozçelik, M. Karakiz, and M. Altunbas. The effects of zinc nitrate, zinc acetate and zinc chloride precursors on investigation of structural and optical properties of *ZnO* thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 466(1-2) :447–450, 2008.
- [114] P.P. Sahay, S. Tewari, and R.K. Nath. Optical and electrical studies on spray deposited ZnO thin films. *Crystal Research and Technology*, 42(7) :723–729, 2007.
- [115] N. Kavasoglu and A.S. Kavasoglu. Admittance spectroscopy of spray-pyrolyzed *ZnO* film. *Physica B : Condensed Matter*, 403(18) :3159–3163, 2008.

- [116] M. Okuya, K. Shiozaki, N. Horikawa, T. Kosugi, GR Kumara, J. Madarász, S. Kaneko, and G. Pokol. Porous TiO_2 thin films prepared by spray pyrolysis deposition (SPD) technique and their application to UV sensors. *Solid State Ionics*, 172(1-4) :527–531, 2004.
- [117] H. Gómez, A. Maldonado, R. Castanedo-Pérez, and G. Torres-Delgado. Properties of Al-doped ZnO thin films deposited by a chemical spray process. *Materials Characterization*, 58(8-9) :708–714, 2007.
- [118] M. Caglar, S. Ilican, Y. Caglar, and F. Yakuphanoglu. The effects of Al doping on the optical constants of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis method. *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, 19(8) :704–708, 2008.
- [119] P.M.R. Kumar, C.S. Kartha, KP Vijayakumar, F. Singh, DK Avasthi, T. Abe, Y. Kashiwaba, GS Okram, M. Kumar, and S. Kumar. Modifications of ZnO thin films under dense electronic excitation. *Journal of Applied Physics*, 97 :013509, 2005.
- [120] J. Hirunlabh, S. Suthateeranet, K. Kirtikara, and R.D. Pynn. Development of a Spray Pyrolysis Coating Process for Tin Oxide Film Heat Mirrors. *Thammasat Int. J. Sc. Tech*, 3(2), 1998.
- [121] S.P. Pinho and E.A. Macedo. Solubility of NaCl, NaBr, and KCl in water, methanol, ethanol, and their mixed solvents. *Journal of chemical and engineering data*, 50(1) :29–32, 2005.
- [122] M. Krunk and E. Mellikov. Zinc oxide thin films by the spray pyrolysis method. *Thin Solid Films*, 270(1-2) :33–36, 1995.
- [123] F. Caillaud, A. Smith, and J.F. Baumard. Effect of pH of the solution on the deposition of zinc oxide films by spray pyrolysis. *Journal of the American Ceramic Society*, 76(4) :998–1002, 1993.
- [124] H. Okamoto. Comment on Mg-Zn (magnesium-zinc). *Journal of phase equilibria*, 15(1) :129–130, 1994.
- [125] P. Scherrer. . *Gött. Nachr.*, 2(1) :98, 1918.
- [126] M. Salou, S. Rioual, J.B. Youssef, DT Dekadjevi, SP Pogossian, P. Jonnard, K. Le Guen, G. Gamblin, and B. Rouvellou. Inter-diffusion effects in as-deposited Al/Ni polycrystalline multi-layers. *Surface and Interface Analysis*, 40(9) :1318–1321, 2008.
- [127] WE Spicer. Photoemissive, photoconductive, and optical absorption studies of alkali-antimony compounds. *Physical review*, 112(1) :114–122, 1958.
- [128] MP Seah and WA Dench. Quantitative electron spectroscopy of surfaces : A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surface and Interface Analysis*, 1(1) :2–11, 1979.
- [129] P.J. Cumpson and M.P. Seah. Elastic scattering corrections in AES and XPS. II. Estimating attenuation lengths and conditions required for their valid use in over-layer/substrate experiments. *Surface and Interface Analysis*, 25(6) :430–446, 1997.

- [130] T. J. Moravec and T. W. Orent. Electron spectroscopy of ion beam and hydrocarbon plasma generated diamondlike carbon films. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 18(2) :226–228, 1981.
- [131] M. Salou. *Etude de l'interdiffusion et de l'oxydation dans des systèmes magnétiques*. PhD thesis, Université de Bretagne Occidentale, 2008.
- [132] C. D. Wagner, D. E. Passoja, H. F. Hillery, T. G. Kinisky, H. A. Six, W. T. Jansen, and J. A. Taylor. Auger and photoelectron line energy relationships in aluminum–oxygen and silicon–oxygen compounds. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 21(4) :933–944, 1982.
- [133] T.S. Moss. London, butterworths edition, 1973.
- [134] FM Smits. Measurement of sheet resistivities with the four-point probe. *Bell Syst. Tech. J.*, 37(3) :711–18, 1958.
- [135] M. Pourbaix and J. Burbank. Atlas d'équilibres électrochimiques. *Journal of The Electrochemical Society*, 111 :14C, 1964.
- [136] A. Suryanarayana Reddy, P. Prathap, YPV Subbaiah, KT Ramakrishna Reddy, and J. Yi. Growth and physical behaviour of $Zn_{1-x}Mg_xO$ films. *Thin Solid Films*, 516(20) :7084–7087, 2008.
- [137] JL Van Heerden and R. Swanepoel. XRD analysis of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 299(1-2) :72–77, 1997.
- [138] T.H. Kim, J.J. Park, S.H. Nam, H.S. Park, N.R. Cheong, J.K. Song, and S.M. Park. Fabrication of Mg-doped ZnO thin films by laser ablation of Zn : Mg target. *Applied Surface Science*, 255(10) :5264–5266, 2009.
- [139] W. Yang, RD Vispute, S. Choopun, RP Sharma, T. Venkatesan, and H. Shen. Ultraviolet photoconductive detector based on epitaxial MgO. $34Zn0.66O$ thin films. *Applied Physics Letters*, 78 :2787, 2001.
- [140] H. Li, Y. Zhang, X. Pan, T. Wang, and E. Xie. The effects of thermal annealing on properties of $Mg_xZn_{1-x}O$ films by sputtering. *Journal of Alloys and Compounds*, 472(1-2) :208–210, 2009.
- [141] H. Li, X. Pan, M. Qiao, Y. Zhang, T. Wang, and E. Xie. The influence of ambient conditions on properties of $Mg_xZn_{1-x}O$ films by sputtering. *Vacuum*, 82(5) :459–462, 2008.
- [142] WW Liu, B. Yao, YF Li, BH Li, ZZ Zhang, CX Shan, JY Zhang, DZ Shen, and XW Fan. Oxygen partial pressure dependence of the properties of MgZnO thin films during annealing. *Journal of Materials Science*, pages 1–6, 2010.
- [143] Y. Zhang, G. Du, D. Liu, H. Zhu, Y. Cui, X. Dong, and S. Yang. Structural and optical properties of $mgxzn1-xo$ thin films grown by metal-organic chemical vapor deposition. *Journal of crystal growth*, 268(1-2) :140–143, 2004.
- [144] WI Park, G.C. Yi, and HM Jang. Metalorganic vapor-phase epitaxial growth and photoluminescent properties of ZnMgO ($0 \leq x \leq 0.49$) thin films. *Applied Physics Letters*, 79 :2022, 2001.

- [145] G. Ning, X. Zhao, and J. Li. Structure and optical properties of $Mg_xZn_{1-x}O$ nanoparticles prepared by sol-gel method. *Optical Materials*, 27(1) :1–5, 2004.
- [146] H. Sowa and H. Ahsbahs. High-pressure X-ray investigation of zincite ZnO single crystals using diamond anvils with an improved shape. *Journal of Applied Crystallography*, 39(2) :169–175, 2006.
- [147] K. Kiharai and G. Donnay. Anharmonic thermal vibrations in ZnO. *Canadian Mineralogist*, 23 :647–654, 1985.
- [148] S. Desgreniers. High-density phases of ZnO : Structural and compressive parameters. *Physical Review B*, 58(21) :14102–14105, 1998.
- [149] L. Gerward and J.S. Olsen. The high-pressure phase of zincite. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2(5) :233–235, 1995.
- [150] R.R. Reeber. Lattice parameters of ZnO from 4.2° to 296° K. *Journal of Applied Physics*, 41(13) :5063–5066, 2009.
- [151] M. Catti, Y. Noel, and R. Dovesi. Full piezoelectric tensors of wurtzite and zinc blende ZnO and ZnS by first-principles calculations. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64(11) :2183–2190, 2003.
- [152] J. Hu and R.G. Gordon. Textured fluorine-doped ZnO films by atmospheric pressure chemical vapor deposition and their use in amorphous silicon solar cells. *Solar Cells*, 30(1-4) :437–450, 1991.
- [153] P. Bhattacharya, R.R. Das, and R.S. Katiyar. Comparative study of Mg doped ZnO and multilayer ZnO/MgO thin films. *Thin Solid Films*, 447 :564–567, 2004.
- [154] A. Kaushal and D. Kaur. Effect of Mg content on structural, electrical and optical properties of $Zn_{1-x}Mg_xO$ nanocomposite thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(2) :193–198, 2009.
- [155] YF Lu, HQ Ni, ZH Mai, and ZM Ren. The effects of thermal annealing on ZnO thin films grown by pulsed laser deposition. *Journal of Applied Physics*, 88 :498, 2000.
- [156] TK Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, and S. Uthanna. Effect of substrate temperature on the physical properties of dc reactive magnetron sputtered zno films. *Optical Materials*, 13(2) :239–247, 1999.
- [157] Shou-Yi Kuo, Wei-Chun Chen, Fang-I Lai, Chin-Pao Cheng, Hao-Chung Kuo, Shing-Chung Wang, and Wen-Feng Hsieh. Effects of doping concentration and annealing temperature on properties of highly-oriented al-doped zno films. *Journal of Crystal Growth*, 287(1) :78–84, 2006.
- [158] T. Nakada, T. Kume, T. Mise, and A. Kunioka. Superstrate-type cu (in, ga) se2 thin film solar cells with zno buffer layers. *Japanese journal of applied physics*, 37 :L499–L501, 1998.
- [159] YH Kim, KS Lee, TS Lee, B. Cheong, T.Y. Seong, and WM Kim. Effects of substrate temperature and zn addition on the properties of al-doped zno films prepared by magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 255(16) :7251–7256, 2009.

- [160] K.E. Lee, M. Wang, E.J. Kim, and S.H. Hahn. Structural, electrical and optical properties of sol-gel azo thin films. *Current Applied Physics*, 9(3) :683–687, 2009.
- [161] J.G. Castaño, C. Arroyave, and M. Morcillo. Characterization of atmospheric corrosion products of zinc exposed to so 2 and no 2 using xps and gixd. *Journal of Materials Science*, 42(23) :9654–9662, 2007.
- [162] P.-T. Hsieh, Y.-C. Chen, K.-S. Kao, and C.-M. Wang. Luminescence mechanism of zno thin film investigated by xps measurement. *Applied Physics A : Materials Science amp ; Processing*, 90 :317–321, 2008.
- [163] S. Sepulveda-Guzman, B. Reeja-Jayan, E. de la Rosa, A. Torres-Castro, V. Gonzalez-Gonzalez, and M. Jose-Yacaman. Synthesis of assembled zno structures by precipitation method in aqueous media. *Materials Chemistry and Physics*, 115(1) :172–178, 2009.
- [164] C. Szumilo, P. Dubot, D. Verchere, H. Hocquaux, M. Rei Vilar, and P. Dumas. Vibrational spectroscopy of the gas-solid interaction between anhydride molecules and oxide-covered polycrystalline zinc substrate. *Journal of adhesion science and technology*, 11(4) :553–572, 1997.
- [165] G. Deroubaix and P. Marcus. X-ray photoelectron spectroscopy analysis of copper and zinc oxides and sulphides. *Surface and interface analysis*, 18(1) :39–46, 1992.
- [166] Effect of high substrate temperature on al-doped zno thin films grown by pulsed laser deposition. *Materials Science and Engineering B*, 103(1) :9 – 15, 2003.
- [167] B. Lefevre. Corrosion des aciers revetus de zinc dans les zones confinées des carrosseries automobiles. 2004.
- [168] A. Klein and F. S
"auberlich. Surfaces and interfaces of sputter-deposited zno films. *Transparent Conductive Zinc Oxide*, pages 125–185, 2008.
- [169] LS Dake, DR Baer, and JM Zachara. Auger parameter measurements of zinc compounds relevant to zinc transport in the environment. *Surface and Interface Analysis*, 14(1-2) :71–75, 1989.
- [170] AB Velichenko, J. Portillo, M. Sarret, and C. Muller. Surface analysis of films formed on a zinc anode in a zn-ni electroplating bath. *Applikim2009effects surface science*, 148(1-2) :17–23, 1999.
- [171] M.P.S. In. D. briggs and mp seah, editors, practical surface analysis, 1983.
- [172] F. Khairallah and A. Glisenti. Synthesis, characterization and reactivity study of nanoscale magnesium oxide. *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, 274(1-2) :137–147, 2007.
- [173] V.D. Kassabova-Zhetcheva. Characterization of the citrate precursor, used for synthesis of nanosized mg-zn ferrites. *Central European Journal of Chemistry*, 7(3) :415–422, 2009.

- [174] H. Seyama and M. Soma. X-ray photoelectron spectroscopic study of montmorillonite containing exchangeable divalent cations. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 80(1) :237–248, 1984.
- [175] W. Furbeth and M. Stratmann. The delamination of polymeric coatings from electro-galvanised steel-a mechanistic approach. : : Part 1 : delamination from a defect with intact zinc layer. *Corrosion science*, 43(2) :207–227, 2001.
- [176] Inelastic mean free path - <http://www.lasurface.com/>.
- [177] S. Feliu et al. Xps study of the surface chemistry of conventional hot-dip galvanised pure zn, galvanneal and zn-al alloy coatings on steel. *Acta materialia*, 51(18) :5413–5424, 2003.
- [178] S.T. Shishiyanu, T.S. Shishiyanu, and O.I. Lupan. Sensing characteristics of tin-doped zno thin films as no₂ gas sensor. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 107(1) :379–386, 2005.
- [179] S. Pizzini, N. Butta, D. Narducci, and M. Palladino. Thick film zno resistive gas sensors. *Journal of the Electrochemical Society*, 136 :1945, 1989.
- [180] K.S. Weißenrieder and J. Müller. Conductivity model for sputtered zno-thin film gas sensors. *Thin Solid Films*, 300(1) :30–41, 1997.
- [181] L. Jing, Z. Xu, X. Sun, J. Shang, and W. Cai. The surface properties and photocatalytic activities of zno ultrafine particles. *Applied surface science*, 180(3-4) :308–314, 2001.
- [182] M. Miyauchi, A. Nakajima, T. Watanabe, and K. Hashimoto. Photocatalysis and photoinduced hydrophilicity of various metal oxide thin films. *Chemistry of materials*, 14(6) :2812–2816, 2002.
- [183] C. Li, Z. Yu, S. Fang, H. Wang, Y. Gui, J. Xu, and R. Chen. Preparation and performance of zno nanoparticle aggregation with porous morphology. *Journal of Alloys and Compounds*, 475(1-2) :718–722, 2009.
- [184] M. Miyauchi, A. Shimai, and Y. Tsuru. Photoinduced hydrophilicity of heteroepitaxially grown zno thin films. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(27) :13307–13311, 2005.
- [185] X. Feng, L. Feng, M. Jin, J. Zhai, L. Jiang, and D. Zhu. Reversible superhydrophobicity to superhydrophilicity transition of aligned zno nanorod films. *Journal of the American Chemical Society*, 126(1) :62–63, 2004.
- [186] N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe, and K. Hashimoto. Quantitative evaluation of the photoinduced hydrophilic conversion properties of tio₂ thin film surfaces by the reciprocal of contact angle. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(4) :1028–1035, 2003.
- [187] R. Wang, N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe, and K. Hashimoto. Studies of surface wettability conversion on tio₂ single-crystal surfaces. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(12) :2188–2194, 1999.

- [188] T. Watanabe, A. Nakajima, R. Wang, M. Minabe, S. Koizumi, A. Fujishima, and K. Hashimoto. Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass. *Thin Solid Films*, 351(1-2) :260–263, 1999.
- [189] H. Liu, L. Feng, J. Zhai, L. Jiang, and D. Zhu. Reversible wettability of a chemical vapor deposition prepared zno film between superhydrophobicity and superhydrophilicity. *Langmuir*, 20(14) :5659–5661, 2004.
- [190] X.T. Zhang, O. Sato, and A. Fujishima. Water ultrarepellency induced by nanocolumnar zno surface. *Langmuir*, 20(14) :6065–6067, 2004.
- [191] B. Yan, J. Tao, C. Pang, Z. Zheng, Z. Shen, C.H.A. Huan, and T. Yu. Reversible uv-light-induced ultrahydrophobic-to-ultrahydrophilic transition in an α - Fe_2O_3 nanoflakes film. *Langmuir*, 24(19) :10569–10571, 2008.
- [192] S. Park, H.J. Kim, J.S. Kim, K. Yoo, J.C. Lee, W.A. Anderson, and J.H. Lee. Photocatalytic reduction of nitrate in wastewater using zno nanopowder synthesized by solution combustion method. *Journal of Nanoscience Nanotechnology*, 11 :4069–4072, 2007.
- [193] A.W. Bott. Electrochemistry of semiconductors. *Current Separations*, 17 :87–92, 1998.
- [194] R. Memming and Ebooks Corporation. *Semiconductor electrochemistry*. Wiley Online Library, 2002.
- [195] L. Straka, Y. Yagodzinsky, H. Kawakami, J. Romu, R. Ilola, and H. H "anninen. Open-circuit potential as an indicator of damage of atomic layer deposited TiO_2 on aisi 304 stainless steel. *Thin Solid Films*, 517(2) :641–647, 2008.
- [196] P. Spathis and I. Poulios. The corrosion and photocorrosion of zinc and zinc oxide coatings. *Corrosion science*, 37(5) :673–680, 1995.
- [197] TD Burleigh, CD Ruhe, and JD Forsyth. Photo-corrosion of different metals during long-term exposure to ultraviolet light. *Corrosion*, 59(09), 2003.
- [198] EA Thompson and TD Burleigh. Accelerated corrosion of zinc alloys exposed to ultraviolet light. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 42(3) :237–241, 2007.
- [199] P. Kalinauskas, I. Valsiunas, M. Samuleviciene, and E. Juzeliunas. Zinc photocorrosion in neutral solutions. *Corrosion science*, 43(11) :2083–2092, 2001.
- [200] AM Beccaria, G. Poggi, and G. Castello. Influence of passive film composition and sea water pressure on resistance to localised corrosion of some stainless steels in sea water. *British corrosion journal*, 30(4) :283–287, 1995.
- [201] R.W.G. Wyckoff. Crystal structures (interscience, new york). *Vol*, 1, 1963.
- [202] *JCPDs 6-0665*, 2001.
- [203] *JCPDs 1-1211*, 2001.
- [204] A.W. Hull. X-ray crystal analysis of thirteen common metals. *Physical Review*, 17(5) :571, 1921.

- [205] N.A. Belov, D.G. Eskin, and A.A. Aksenov. *Multicomponent phase diagrams : applications for commercial aluminum alloys*. Elsevier Science, 2005.
- [206] V.S. Zolotarevsky, N.A. Belov, M.V. Glazoff, and Ebooks Corporation. *Casting aluminum alloys*. Elsevier Amsterdam, The Netherlands, 2007.
- [207] P. Swift. Adventitious carbon the panacea for energy referencing ? *Surface and Interface Analysis*, 4(2) :47–51, 1982.
- [208] D. Briggs and M.P. Seah. Practical surface analysis by auger and x-ray photoelectron spectroscopy. *D. Briggs, & M. P. Seah,(Editors), John Wiley & Sons, Chichester 1983, xiv+ 533*, 1983.
- [209] L. Fiermans, R. Hoogewijs, and J. Vennik. Electron spectroscopy of transition metal oxide surfaces. *Surface Science*, 47(1) :1–40, 1975.
- [210] A. Rodnyansky, YJ Warburton, and LD Hanke. Segregation in hot-dipped galvanized steel. *Surface and interface analysis*, 29(3) :215–220, 2000.
- [211] CD Wagner. Chemical shifts of auger lines, and the auger parameter. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 60 :291–300, 1975.
- [212] AR Miedema. The electronegativity parameter for transition metals : heat of formation and charge transfer in alloys. *Journal of the Less Common Metals*, 32(1) :117–136, 1973.
- [213] HH Huang, X. Jiang, HL Siew, WS Chin, WS Sim, and GQ Xu. Oxidation and growth of mg thin films on ru (001). *Surface science*, 436(1-3) :167–174, 1999.
- [214] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, and G.E. Muilenberg. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, volume 52. Perkin-Elmer Eden Prairie, MN, 1979.
- [215] J.C Fuggle. Xps, ups and xaes studies of oxygen adsorption on polycrystalline mg at 100 and 300 k. *Surface Science*, 69(2) :581 – 608, 1977.
- [216] K. Yates and RH West. Monochromatized ag $\lambda\alpha$ x-rays as a source for higher energy xps. *Surface and interface analysis*, 5(4) :133–138, 1983.
- [217] L. Ley, RA Pollak, FR McFeely, SP Kowalczyk, and DA Shirley. Total valence-band densities of states of iii-v and ii-vi compounds from x-ray photoemission spectroscopy. *Physical Review B*, 9(2) :600, 1974.
- [218] JL Jambor. Natural and synthetic hydrozincites. *Canadian Mineralogist*, 8(5) :652, 1966.
- [219] G.C. Jones and B. Jackson. *Infrared transmission spectra of carbonate minerals*. Springer, 1993.
- [220] S. Ghose. The crystal structure of hydrozincite, $\text{zn}_5(\text{oh})_6(\text{co}_3)_2$. *Acta Crystallographica*, 17(8) :1051–1057, 1964.
- [221] DL Graf. Crystallographic tables for the rhombohedral carbonates. *Am. Mineral*, 46(11) :1283–1316, 1961.

- [222] H. Jacobs, A. Niemann, and W. Kockelmann. Tieftemperaturuntersuchungen von wasserstoffbrückenbindungen in den hydroxiden $\beta - be(oh)_2$ und $\varepsilon - zn(oh)_2$ mit raman-spektroskopie sowie röntgen-und neutronenbeugung. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 631(6-7) :1247–1254, 2005.
- [223] D. Walker, P.K. Verma, L. Cranswick, R.L. Jones, S.M. Clark, and S. Buhre. Halite-sylvite thermoelasticity. *American Mineralogist*, 89(1) :204, 2004.
- [224] F.C. Hawthorne and E. Sokolova. Simonkolleite, $zn_5(oh)_8cl_2(h_2o)_4$, a decorated interrupted-sheet structure of the form $[mphi_2]_4$. *Canadian mineralogist*, 40(3) :939–946, 2002.
- [225] HT Cao, ZL Pei, J. Gong, C. Sun, RF Huang, and LS Wen. Preparation and characterization of al and mn doped zno (zno :(al, mn)) transparent conducting oxide films. *Journal of Solid State Chemistry*, 177(4-5) :1480–1487, 2004.
- [226] M. Futsuhara, K. Yoshioka, and O. Takai. Structural, electrical and optical properties of zinc nitride thin films prepared by reactive rf magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 322(1-2) :274–281, 1998.
- [227] S. Hashimoto and M. Abe. The characterization of electrodeposited zn-sio₂ composites before and after corrosion test. *Corrosion science*, 36(12) :2125–2137, 1994.
- [228] Shigemi Kohiki, Takuihi Ohmura, and Kenji Kusao. Appraisal of a new charge correction method in x-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 31(1) :85 – 90, 1983.
- [229] U. Gelius, PF Heden, J. Hedman, BJ Lindberg, R. Manne, R. Nordberg, C. Nordling, and K. Siegbahn. Molecular spectroscopy by means of esca iii. carbon compounds. *Physica Scripta*, 2 :70, 1970.
- [230] E. Diler, S. Rioual, B. Lescop, B. Rouvellou, and D. Thierry. Stability of ZnMgO oxide in a weak alkaline solution. *Submitted on February 2011 - Thin Solid Film*, X(X) :X–X, 2011.
- [231] T. Falk, J.E. Svensson, and L.G. Johansson. The role of carbon dioxide in the atmospheric corrosion of zinc. *Journal of the Electrochemical Society*, 145 :39, 1998.
- [232] Q. Qu, C. Yan, Y. Wan, and C. Cao. Effects of NaCl and SO₂ on the initial atmospheric corrosion of zinc. *Corrosion science*, 44(12) :2789–2803, 2002.
- [233] AP Nazarov and D. Thierry. Probing the atmospheric corrosion of metals. *Zinc. Protection of metals*, 42(5) :437–451, 2006.
- [234] MC Bernard, A. Hugot-Le Goff, D. Massinon, and N. Phillips. Underpaint corrosion of zinc-coated steel sheet studied by in situ raman spectroscopy. *Corrosion science*, 35(5-8) :1339–1345, 1993.
- [235] V. Fournier, P. Marcus, and I. Olefjord. Oxidation of magnesium. *Surface and interface analysis*, 34(1) :494–497, 2002.
- [236] WB White. Thermodynamic equilibrium, kinetics, activation barriers, and reaction mechanisms for chemical reactions in karst terrains. *Environmental Geology*, 30(1) :46–58, 1997.

- [237] R. Lindström, J.E. Svensson, and L.G. Johansson. The influence of carbon dioxide on the atmospheric corrosion of some magnesium alloys in the presence of nacl. *Journal of the Electrochemical Society*, 149 :B103, 2002.
- [238] R. Lindström, L.G. Johansson, and J.E. Svensson. The influence of nacl and co₂ on the atmospheric corrosion of magnesium alloy az91. *Materials and Corrosion*, 54(8) :587–594, 2003.
- [239] M. Jonsson, D. Persson, and D. Thierry. Corrosion product formation during nacl induced atmospheric corrosion of magnesium alloy az91d. *Corrosion science*, 49(3) :1540–1558, 2007.
- [240] KP Ananthapadmanabhan and P. Somasundaran. Surface precipitation of inorganics and surfactants and its role in adsorption and flotation. *Colloids and surfaces*, 13 :151–167, 1985.
- [241] F. Cavani, F. Trifirò, and A. Vaccari. *Hydrotalcite-type anionic clays : preparation, properties and applications*. Elsevier, 1991.
- [242] D. Evans and R. Slade. Structural aspects of layered double hydroxides. *Layered Double Hydroxides*, pages 1–87, 2006.
- [243] W. Preis and H. Gamsj. Solid plus solute) phase equilibria in aqueous solution. xiii. thermodynamic properties of hydrozincite and predominance diagrams for (zn²⁺ + h₂o + co₂). *Journal of Chemical Thermodynamics*, 5(1) :803–819, 2001.
- [244] R.P. Edavan and R. Kopinski. Corrosion resistance of painted zinc alloy coated steels. *Corrosion Science*, 51(10) :2429–2442, 2009.
- [245] JL Deschanvres, B. Bochu, and JC Joubert. Elaboration par le procede pyrosol de couches minces texturees des de ZnO pour la realisation de micro capteurs.
- [246] Zinc oxide thin films by the spray pyrolysis method. *Thin Solid Films*, 270(1-2) :33 – 36, 1995.
- [247] S. Oktik, GJ Russell, and AW Brinkman. Properties of ZnO layers deposited by. *Journal of Crystal Growth*, 159(1-4) :195–199, 1996.
- [248] G. Binnig, C.F. Quate, and C. Gerber. Atomic force microscope. *Physical review letters*, 56(9) :930–933, 1986.
- [249] R.M. Hazen. Effects of temperature and pressure on the cell dimension and X-ray temperature factors of periclase. *American Mineralogist*, 61 :266–271, 1976.

Table des figures

1.1	Mécanismes de la corrosion électrochimique, d'après [8]	3
1.2	Évolution de la concentration en SO_2 et de la vitesse de corrosion du zinc en Europe selon [12]	5
1.3	Évolution des produits de corrosion du zinc en fonction des polluants présents [45]	11
2.1	Dispositif de pulvérisation chimique	18
2.2	Diagramme de phase zinc-magnésium [124]	19
2.3	Structure métallographique des échantillons de Mg_2Zn_{11} : (1) Mg_2Zn_{11} , (2) intermétalliques de Mg_2Zn_{11} , (3) eutectique $Mg_2Zn_{11} + Zn$ et (4) porosités	20
2.4	Structure métallographique des échantillons de $MgZn_2$: (1) et (2) porosités, (3) $MgZn_2$	20
2.5	Photographie et descriptif de l'enceinte climatique, Institut de la Corrosion, Brest	21
2.6	Site d'exposition en atmosphère marine de l'Institut de la Corrosion, base navale, Brest	22
2.7	Condition de Bragg	23
2.8	Dispositif expérimental de la diffraction X	24
2.9	Diagramme d'énergie en XPS, cas d'un échantillon métallique en équilibre thermodynamique avec le spectromètre	27
2.10	Dispositif expérimental de la spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	28
2.11	Photographie du dispositif expérimental XPS : (a) vue de face, (b) vue arrière	30
2.12	Spectre large du ZnO	30
2.13	Illustration de la transmittance du substrat (verre) et détermination du band gap	34
2.14	Dispositif expérimental de mesure du band gap	35
2.15	Spectroscopie à Transformée de Fourier	36
2.16	Illustration de spectres infra-rouges de produits de corrosion du zinc : (a) zincite - ZnO , (b) simonkolleite - $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ et (c) hydrozincite - $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$	37
2.17	Dispositif de mesure 4 pointes	38

2.18	Mesure du potentiel d'oxydo-réduction et descriptif d'une électrode de référence (Calomel)	40
3.1	Diffractionogramme X de $Zn_{(1-x)}Mg_{(x)}O$ avec x compris entre 0 et 0,16	44
3.2	Diffractionogramme X du pic (002) de $Zn_{(1-x)}Mg_{(x)}O$ avec x compris entre 0 et 0,16 (a), Evolution relative de la position du pic (002) avec x (b)	45
3.3	Evolution du paramètre de maille (a) et (c) de $Zn_{(1-x)}Mg_{(x)}O$ avec x compris entre 0 et 0,16	46
3.4	Image AFM 3D de l'état de surface : (a) ZnO , (b) $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$	47
3.5	Morphologie de la surface : (a) ZnO , (b) $Zn_{0,92}Mg_{0,08}O$, (c) $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$, obtenue en microscopie électronique à balayage	47
3.6	Spectre de la transmittance de $Zn_{(1-x)}Mg_{(x)}O$ avec x compris entre 0 et 0,16	48
3.7	Evolution du band gap en fonction du dopage de $Zn_{(1-x)}Mg_{(x)}O$ avec x compris entre 0 et 0,16	49
3.8	Extrapolation du band gap de $Zn_{(1-x)}Mg_{(x)}O$ avec x compris entre 0 et 0,16	49
3.9	Spectres XPS $O(1s)$ du ZnO et $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$, avant et après abrasion ionique (a,c) et (b,d) respectivement	51
3.10	Spectres XPS $C(1s)$ du ZnO (a) et $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$ (b), avant (\square) et après (O) abrasion ionique	53
3.11	Spectre XPS $Zn(2p)$ du ZnO et $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$, avant abrasion	54
3.12	Spectre XPS $Zn(2p_{3/2})$ du ZnO (a) et $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$ (b) , avant (\square) et après (O) abrasion ionique	55
3.13	Spectre du $Mg(1s)$ dans $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$ ainsi que sa modélisation associée, avant et après abrasion ionique	57
3.14	Spectre Auger $Zn(L_3M_{45}M_{45})$ du ZnO (a), $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$ (b), avant (\square) et après (O) abrasion ionique	58
3.15	Diagramme de Wagner, distance entre les pics $Zn(2p_{3/2})$ et $Zn(L_3M_{45}M_{45})$ pour ZnO et $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$, au regard de la littérature : Dake [169], Deroubaix [165], Furbeth [175], Hosking [6], Lefevre [167], Velichencko [170]	59
3.16	Spectre $Mg(KL_{23}L_{23})$ dans $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$ avant et après abrasion ionique	59
3.17	Diagramme de Wagner du $Mg(1s)$ et $Mg(KL_{23}L_{23})$ pour $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$, avant et après abrasion ionique, Hosking [6], Seyama [174]	60
3.18	Spectre XPS du $Zn(3d)$ et de la bande de valence E_{BV} dans une structure de ZnO et $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$	61

3.19	Diagramme de la structure de bande du ZnO et $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$, référencé à l'aide du niveau $O(1s)$	61
3.20	Évolution de la courbe courant tension pour un film mince de ZnO , en fonction de la lumière incidente	62
3.21	Évolution de la résistivité avec le dopage en magnésium - $Zn_{(1-x)}Mg_{(x)}O$, sous lumière ambiante	63
3.22	Illustration de l'angle de contact du ZnO après 48h dans le noir (a) et après 1h d'irradiation UV (b)	64
3.23	Représentation schématique de l'interface métal/électrolyte (gauche) et semi-conducteur/électrolyte (droite)	66
3.24	Différents états de courbure de bande possible pour un semi(conducteur de type n en contact avec un électrolyte : bande plate (a), appauvrissement de la ZCE (b), enrichissement de la ZCE (c)	67
3.25	Courbe courant-potentiel ZnO et $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$, dans le noir	68
3.26	Évolution de la jonction semi-conducteur de type n - électrolyte avec l'absorption de photon d'énergie $h\nu$ proche du band gap E_{BG}	69
3.27	Évolution temporelle du potentiel de circuit ouvert du ZnO et $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$ dans une solution tampon de pH 8,4, en fonction de l'éclairement naturel, (a) 27 jours d'alternance jour/nuit, (b) 5 jours dans le noir, suivit de 22 jours d'alternance jour/nuit	70
3.28	Spectres XPS $O(1s)$ du ZnO (haut) et $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$ (bas) après 27 jours d'immersion dans une solution de tampon Borique pH 8,4, en fonction du temps d'abrasion ionique	72
3.29	Évolution de la quantité d'eau absorbée exprimée (%) (a) et du rapport $(OH/CO_3) : (O + OH/CO_3)$ (%) (b), en fonction du temps d'abrasion ionique, pour ZnO et $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$ après 27 jours d'immersion dans une solution de tampon Borique pH 8,4	73
3.30	Spectre du $Zn(2p_{3/2})$ (a) et $Mg(1s)$ (b) dans $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$ après 27 jours d'immersion dans une solution de tampon Borique pH 8,4, en fonction du temps d'abrasion ionique	73
3.31	Évolution de la fonction de travail du ZnO et $Zn_{(0,84)}Mg_{(0,16)}O$ en fonction du temps d'abrasion ionique	74
4.1	Morphologie et analyse élémentaire MEB/EDX, échantillon de Mg_2Zn_{11} et $MgZn_2$ avant exposition	78
4.2	Spectre de diffraction X du zinc, au regard de la littérature [201]	79

4.3	Spectre de diffraction X du Mg_2Zn_{11} au regard de la littérature JCPDs [202]	79
4.4	Spectre de diffraction X du $MgZn_2$ [203]	80
4.5	Spectre XPS et modélisation du $Zn(2p)$ et $Zn(2p_{3/2})$ dans Zn (a,b) et $MgZn_2$ (c,d) métallique avant exposition	81
4.6	Spectre XPS de la relaxation Auger $Zn(L_3M_{45}M_{45})$, du Zn (a) et $MgZn_2$ (b) métallique avant exposition	82
4.7	Diagramme de Wagner du zinc, énergie de liaison et cinétique du $Zn(2p_{3/2})$ et $Zn(L_2M_{45}M_{45})$ respectivement, au regard de la littérature : Briggs [208], Dake [169], Deroubaix [165], Fiermans [209], Lefevre [167], Rodnyansky [210], Velichenko [170], Wagner [211]	82
4.8	Spectre XPS du $Mg(1s)$ (a) et $Mg(KL_{23}L_{23})$ (b) sur un échantillon de $MgZn_2$ métallique avant exposition	84
4.9	Aspect visuel, de gauche à droite, des échantillons de Zn , Mg_2Zn_{11} et $MgZn_2$ - exposés à 80% HR 35 ° C pendant 4 jours	85
4.10	Spectre XPS - zinc après exposition (80% HR, 35 ° C, 4 jours), évolution de l'orbitale $O(1s)$ en fonction du temps d'abrasion ionique et des contributions associées aux $Zn - O$ et $Zn - OH/CO_3$ à 530 et 531,8 eV respectivement	86
4.11	Évolution normalisée de l'intensité de l'orbitale $O(1s)$ (a) et pourcentage de OH/CO_3 présents exprimé en (%) (b), en fonction du temps d'abrasion ionique	86
4.12	Spectre XPS - zinc après exposition (80% HR, 35 ° C, 4 jours), orbitale $Zn(2p_{3/2})$ (a) et $Zn(L_3M_{45}M_{45})$ (b) en fonction du temps d'abrasion	87
4.13	Évolution de l'orbitale $Zn(2p_{3/2})$ avec l'abrasion ionique, entre 0 et 8 min, ainsi que sa décomposition associée, avec une contribution liée aux produits de corrosion (Pdt. Corr.) et une seconde au zinc métallique (Zn^0)	88
4.14	Spectre XPS - zinc après exposition (80% HR, 35 ° C, 4 jours), orbitale $Zn(2p_{3/2})$ (a) et $Zn(L_3M_{45}M_{45})$ (b) en fonction du temps d'abrasion, Dake [169], Furbeth [175], Hosking [6], Lefevre [167]	88
4.15	Spectre XPS - $MgZn_2$ après exposition (80% HR, 35 ° C, 4 jours), orbitale $C(1s)$ en fonction du temps d'abrasion	89
4.16	Spectre XPS - $MgZn_2$ après exposition (80% HR, 35 ° C, 4 jours), orbitale $O(1s)$ en fonction du temps d'abrasion et des contributions associées aux $Zn - O$ et $Zn, Mg - OH/CO_3$ à 530 et 531,8 eV respectivement	90
4.17	Évolution normalisée de l'intensité de l'orbitale $O(1s)$ (a) et quantité de OH/CO_3 présents exprimée en (%) (b), en fonction du temps d'abrasion ionique	91

4.18 Spectre XPS - $MgZn_2$ après exposition (80% HR, 35 ° C, 4 jours), orbitale $Zn(2p_{3/2})$ (a) et $Zn(L_3M_{45}M_{45})$ (b) en fonction du temps d'abrasion	91
4.19 Spectre XPS - $MgZn_2$ après exposition (80% HR, 35 ° C, 4 jours), orbitale $Zn(2p_{3/2})$ en fonction du temps d'abrasion	92
4.20 Diagramme Wagner - $MgZn_2$ après exposition (80% HR, 35 ° C, 4 jours), Orbitale $Zn(2p_{3/2})$ et $Zn(L_3M_{45}M_{45})$ en fonction du temps d'abrasion (min), au regard de la littérature : Dake [169], Furbeth [175], Hosking [6], Lefevre [167]	93
4.21 Spectre XPS - $MgZn_2$ après exposition (80% HR, 35 ° C, 4 jours), orbitale $Mg(1s)$ (a) et $Mg(KL_{23}L_{23})$ (b) en fonction du temps d'abrasion	93
4.22 Diagramme Wagner - $MgZn_2$ après exposition (80% HR, 35 ° C, 4 jours), orbitale $Mg(1s)$ et $Mg(KL_{23}L_{23})$ en fonction du temps d'abrasion, au regard de la littérature : Briggs [208], Hosking [6], Seyama [174]	94
4.23 Schéma comparatif des produits de corrosion présent sur le Zn et $MgZn_2$ après exposition (80% HR, 35 ° C, 4 jours)	95
4.24 pH de surface des échantillons de zinc et $MgZn_2$ durant l'exposition (80% HR, 35 ° C, 1 g/m^2 Cl, 4 jours)	96
4.25 Aspect visuel, de gauche à droite, des échantillons de Zn , Mg_2Zn_{11} et $MgZn_2$ - 1 g/m^2 de Cl à 80% HR 35 ° C pendant 4 jours	97
4.26 Détermination de la corrosion du Zn , Mg_2Zn_{11} et $MgZn_2$ - 1 g/m^2 à 80% HR 35 ° C après 4 jours - Perte de masse (a), Perte de matière moyenne (b)	98
4.27 Concentration des espèces (%) présentes dans l'eau de rinçage en fonction du temps d'exposition (80% HR 35 ° C - 1 g/m^2 de Cl) sur des échantillons de Zn , Mg_2Zn_{11} et $MgZn_2$: Cl(%) (a), Na(%) (b), Zn(ppm) (c), Mg(ppm) (d)	99
4.28 Morphologie et cartographie élémentaire MEB/EDX de la surface des échantillons de Zn et $MgZn_2$, après exposition (80% - 35 ° C - 1 g/m^2 de Cl - 4 jours), ainsi que leur décomposition en différentes zones	100
4.29 Spectres d'absorption infra-rouge du zinc après exposition (80% HR, 35 ° C, 1 g/m^2 Cl, 4 jours), de zones équivalentes à celles indiquées sur la figure 4.28 obtenue en MEB et de composés de référence : hydrozincite $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ et simonkolleite $Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$	102
4.30 Spectres d'absorption infra-rouge du $MgZn_2$ après exposition (80% HR, 35 ° C, 1 g/m^2 Cl, 4 jours), de zones équivalentes à celles indiquées sur la figure 4.28 obtenues en MEB et de composés de référence : hydrozincite $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ et simonkolleite $Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$	104
4.31 Spectre de diffraction X du zinc avant (b) et après (a) corrosion (80% HR, 35 ° C, 1 g/m^2 Cl, 4 jours)	105

4.32 Spectre de diffraction X du Mg_2Zn_{11} avant (a) et après (b) corrosion (80% HR, 35 ° C, 1 g/m^2 Cl, 4 jours)	106
4.33 Spectre de diffraction X du $MgZn_2$ avant (a) et après (b) corrosion (80% HR, 35 ° C, 1 g/m^2 Cl, 4 jours)	106
4.34 Évolution relative normalisée des différents éléments présents sur la surface, en fonction du temps d'abrasion ionique, zinc après exposition (80% HR, 35 ° C, 1 g/m^2 Cl, 4 jours)	107
4.35 Spectre XPS - zinc après exposition (80% HR, 35 ° C, 1 g/m^2 Cl, 4 jours), orbitale $O(1s)$ en fonction du temps d'abrasion et des contributions associées aux $Zn - O$ et $Zn - OH/CO_3$ à 530 et 531,8 eV respectivement	108
4.36 Spectre XPS - zinc après exposition (80% HR, 35 ° C, 1 g/m^2 Cl, 4 jours), orbitale $C(1s)$ en fonction du temps d'abrasion	109
4.37 Évolution relative du carbonate (CO_3) de l'orbitale $C(1s)$ et de celle associée au OH/CO_3 de $O(1s)$ et évolution du rapport OH/CO_3 de $O(1s) / CO_3$ de $C(1s)$ (en incrustation)	110
4.38 Spectre XPS - zinc après exposition (80% HR, 35 ° C, 1 g/m^2 Cl, 4 jours), orbitale $Zn(2p_{3/2})$ en fonction du temps d'abrasion	110
4.39 Spectre XPS - zinc après exposition (80% HR, 35 ° C, 1 g/m^2 Cl, 4 jours), transition Auger $Zn(L_3M_{45}M_{45})$ en fonction du temps d'abrasion	111
4.40 Diagramme de Wagner - zinc après exposition (80% HR, 35 ° C, 1 g/m^2 Cl, 4 jours), en fonction du temps d'abrasion, Dake [169], Diler (cette étude), Furbeth [175], Hashimoto [227], Hosking [6], Lefevre [167]	112
4.41 Spectre XPS - zinc après exposition (80% HR, 35 ° C, 1 g/m^2 Cl, 4 jours), Orbitale $Cl(2p)$ et $Na(1s)$ en fonction du temps d'abrasion (min)	113
4.42 Évolution relative normalisée des différents éléments présents sur la surface, en fonction du temps d'abrasion ionique, $MgZn_2$ après exposition (80% HR, 35 ° C, 1 g/m^2 Cl, 4 jours) orbitales $O(1s)$, $C(1s)$ et $Zn(2p_{3/2})$ et répartition schématique MEB des produits de corrosion sur le $MgZn_2$	114
4.43 Évolution de l'orbitale $O(1s)$ en fonction du temps d'abrasion ionique et sa modélisation associée	116
4.44 Évolution de l'orbitale $C(1s)$ en fonction du temps d'abrasion ionique et sa modélisation associée après 4 et 185 min	117
4.45 Evolution des OH/CO_3 sur $O(1s)$ pour $MgZn_2$ et Zn (a) et évolution du paramètre Q (b), en fonction du temps d'abrasion ionique (80% HR, 35 ° C, 1 g/m^2 Cl, 4 jours)	118

4.46	Spectre XPS - $MgZn_2$ après exposition (80% HR, 35 ° C, 1 g/m^2 Cl , 4 jours), $Zn(2p_{3/2})$ et $Zn(L_3M_{45}M_{45})$ en fonction du temps d'abrasion	119
4.47	Évolution de l'orbitale $Zn(2p_{3/2})$ en fonction du temps d'abrasion ionique, décomposée en fonction de la contribution du zinc métallique et de celle liée aux produits de corrosion, $MgZn_2$ après exposition (80% HR, 35 ° C, 1 g/m^2 Cl , 4 jours)	120
4.48	Diagramme de Wagner - zinc après exposition (80% HR, 35 ° C, 1 g/m^2 Cl , 4 jours), en fonction du temps d'abrasion, Dake [169], Furbeth [175], Hashimoto [227], Hosking [6], Lefevre [167]	121
4.49	Spectre XPS - $MgZn_2$ après exposition (80% HR, 35 ° C, 1 g/m^2 Cl , 4 jours), $Mg(1s)$ et $Mg(KL_{23}L_{23})$ en fonction du temps d'abrasion	122
4.50	Schéma des produits de corrosion présents sur le Zn après exposition (80% HR, 35 ° C, 4 jours)	123
4.51	Répartition schématique des produits de corrosion sur le zinc, après 4 jours, avec $NaCl$	125
4.52	Schéma des produits de corrosion présents sur le $MgZn_2$ après exposition (80% HR, 35 ° C, 4 jours)	126
4.53	Répartition schématique des produits de corrosion sur le $MgZn_2$, après 4 jours, avec $NaCl$	127
5.1	Illustration des échantillons exposés en milieu naturel atmosphérique marin, de haut en bas : Zn , Mg_2Zn_{11} et $ZMA1,5$, de gauche à droite : 7 jours, 1, 3 et 6 mois	131
5.2	Perte de masse en fonction du temps d'exposition, pour les échantillons de Zn , Mg_2Zn_{11} et $ZMA1,5$	132
5.3	Spectres de diffraction X du Zn (a), Mg_2Zn_{11} (b) et $ZMA1,5$ (c), avant (haut) et après (bas) 6 mois d'exposition naturelle en atmosphère marine, Base navale, Brest	133
5.4	Morphologie et cartographie élémentaire MEB/EDX de la surface des échantillons de Zn , Mg_2Zn_{11} et $ZMA1,5$, après 6 mois d'exposition	135
5.5	Spectres d'absorption infra-rouge (FTIR) du Zn (a), Mg_2Zn_{11} et $ZMA1,5$ (c), après 7 jours, 1, 3 et 6 mois d'exposition naturelle en atmosphère marine, Base navale, Brest	136
5.6	Correction appliquée pour la normalisation au $O(1s)$ à 530 eV en fonction de l'abrasion ionique, échantillons de Zn , Mg_2Zn_{11} et $ZMA1,5$, après 6 mois d'exposition	137

5.7	Évolution de l'orbitale $O(1s)$ et de sa décomposition associée aux liaisons O et OH/CO_3 en profondeur pour, de gauche à droite, le Zn , Mg_2Zn_{11} et $ZMA1,5$, après 4, 45, 140 et 365 min d'abrasion ionique (haut), évolution de la quantité de liaisons OH/CO_3 en profondeur, exprimée en (%) (bas), après 6 mois d'exposition	138
5.8	Évolution de l'orbitale $C(1s)$ et de sa décomposition associée aux carbone "adventitious" et carbonate (CO_3) en profondeur pour, de gauche à droite, le Zn , Mg_2Zn_{11} et $ZMA1,5$, après 4, 45, 140 et 365 min d'abrasion ionique (haut), évolution normalisée de la quantité de CO_3 sur $C(1s)$, avec l'abrasion ionique (bas), après 6 mois d'exposition	140
5.9	Évolution du $Zn(2p_{3/2})$ après 4, 140 et 365 min d'abrasion, pour le Zn , Mg_2Zn_{11} et $ZMA1,5$ (haut), évolution de l'intensité normalisée du $Zn(2p_{3/2})$ (bas), après 6 mois d'exposition	141
5.10	Diagramme de Wagner - Zn après 6 mois d'exposition naturelle, en fonction du temps d'abrasion (min), Dake [169], Furbeth [175], Hashimoto [227], Hosking [6], Lefevre [167]	142
5.11	Diagramme de Wagner - Mg_2Zn_{11} après 6 mois d'exposition naturelle, en fonction du temps d'abrasion (min), Dake [169], Furbeth [175], Hashimoto [227], Hosking [6], Lefevre [167]	143
5.12	Diagramme de Wagner - $ZMA1,5$ après 6 mois d'exposition naturelle, en fonction du temps d'abrasion (min), Dake [169], Furbeth [175], Hashimoto [227], Hosking [6], Lefevre [167]	143
5.13	Évolution du $Mg(KL_{23}L_{23})$ et $Mg(1s)$ en fonction du temps d'abrasion ionique, pour le Mg_2Zn_{11} , après 6 mois d'exposition	144
5.14	Évolution du $Mg(KL_{23}L_{23})$ et $Mg(1s)$ en fonction du temps d'abrasion ionique, pour le $ZMA1,5$, après 6 mois d'exposition	144
5.15	Diagramme de Wagner des positions moyennes du Mg_2Zn_{11} et $ZMA1,5$, en comparaison avec la littérature : Hosking [6], Seyama [174] et les résultats obtenus au chapitre 3 de cette étude	145
A.1	Les 14 types de réseaux de Bravais	156
A.2	Les paramètres des 14 réseaux de Bravais	157
A.3	Interaction de type Van der Waals en fonction de la distance interatomique	159
A.4	Principe de fonctionnement du microscope à force atomique	160
A.5	Principe de mesure de la chromatographie ionique	161

A.6	Détermination de la perte de masse, échantillon de zinc dans une solution d'acide chromique	163
A.7	Composition élémentaire EDX (<i>O</i> , <i>Zn</i> et <i>Cl</i>) des zones, de la surface des échantillons de <i>Zn</i> et <i>MgZn₂</i> exposés 4 jours, indexées sur la figure 4.28 . .	166

Liste des tableaux

1.1	Paramètres chimiques et physiques importants en corrosion atmosphérique .	7
1.2	Consommation par corrosion atmosphérique de zinc dans différents environnements	10
1.3	Principaux produits de corrosion du zinc en fonction de l'atmosphère d'exposition [34]	11
2.1	Constantes physicochimiques des solvants	17
2.2	Conditions de dépôt de ZnO et ZnO dopé Mg	18
2.3	Caractéristiques techniques et domaine d'exploitation de l'enceinte climatique WEISS WK3 340-40	21
2.4	Caractéristiques physiques du site d'exposition en atmosphère marine "Brest Base Navale", Institut de la Corrosion	22
2.5	Caractéristiques de la source X	28
3.1	Paramètres de maille du ZnO dans la structure Würtzite	45
3.2	Conditions de dépôt de ZnO et ZnO dopé Mg	50
3.3	Énergies de liaison rencontrés dans la littérature sur l'orbitale $O(1s)$, pour des liaisons de type $Zn - O$ et $Zn - OH/CO_3$	52
3.4	Paramètres de modélisation du $O(1s)$ dans ZnO et $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$, avant et après abrasion ionique	53
3.5	Paramètres de modélisation du $C(1s)$ dans ZnO et $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$	54
3.6	Paramètres de modélisation du $Zn(2p)$ et $Mg(1s)$ dans différentes structures	55
3.7	Tableau récapitulatif des énergies de liaison des niveaux de coeur $C(1s)$, $Zn(2p_{3/2})$ et Auger $Zn(L_3M_{45}M_{45})$, dans ainsi que le paramètre Auger modifié α' , présent dans la littérature, sur des surfaces de ZnO	56
3.8	Tableau récapitulatif des énergies de liaison des niveaux de coeur $C(1s)$, $Mg(1s)$ et Auger $Mg(KL_{23}L_{23})$, dans ainsi que le paramètre Auger modifié α' , présent dans la littérature	57
3.9	Paramètres de modélisation du $O(1s)$ dans ZnO et $Zn_{0,84}Mg_{0,16}O$ après 27 jours d'immersion dans une solution de tampon Borique pH 8,4	71

4.1	Paramètres de modélisation du $Zn(2p_{3/2})$, échantillons de Zn et $MgZn_2$ métallique avant exposition	81
4.2	Tableau récapitulatif des énergies de liaison des niveaux de coeur $C(1s)$, $Zn(2p_{3/2})$ et Auger $Zn(L_2M_{45}M_{45})$ et paramètres Auger modifiés α' présents dans cette étude et dans la littérature, sur des surfaces de zinc métallique	83
4.3	Paramètres de modélisation du $Mg(1s)$ dans un structure $MgZn_2$	84
4.4	Tableau récapitulatif des énergies de liaison des orbitales $Mg(1s)$ et Auger $Mg(KL_{23}L_{23})$ et le paramètre Auger modifié α' dans $MgZn_2$, au regard de la littérature	84
4.5	Composition élémentaire EDX - Zn et $MgZn_2$ sur les différentes zones indexées sur les clichés MEB	101
4.6	Énergies de références des principaux produits de corrosion du zinc et du magnésium	117
4.7	Paramètres de modélisation du $O(1s)$ dans les produits de corrosion du $MgZn_2$ après exposition (80% HR, 35 ° C, 1 g/m^2 Cl, 4 jours)	117
4.8	Paramètre Auger modifiés α' du Mg dans $MgZn_2$ après 4 jours d'exposition avec $NaCl$, en fonction du temps d'abrasion ionique, en comparaison avec la littérature	122
5.1	Composition élémentaire EDX - Zn , Mg_2Zn_{11} et $ZMA1,5$, après 6 mois d'exposition, correspondant aux clichés de la figure 5.4	134
A.1	Synthèse des conditions de dépôts de ZnO par Spray Pyrolyse	153
A.2	Synthèse des conditions de dépôts de $Zn_{(1-x)}Mg_{(x)}O$ par Spray Pyrolyse	154
A.3	Paramètres environnementaux du site d'exposition en atmosphère marine "Brest Base Navale", Institut de la Corrosion, Novembre 2010 - Mai 2011	155
A.4	Classification de corrosivité des sites d'exposition en fonction de la norme ISO 9223, pour des échantillons d'Acier, Zinc, Cuivre et Aluminium	155
A.5	Mesure et classification de la corrosivité du site d'exposition en atmosphère marine "Brest Base Navale", Institut de la Corrosion, 2010	156
A.6	Résolution des colonnes, en fonction des éléments, dispositif de chromatographie ionique	162
A.7	Méthodes chimiques de décapage destinées à éliminer les produits de corrosion	162
A.8	Indexation et intensité relative des pics du diffractogramme X de la structure Würtzite du ZnO [147]	164

A.9	Indexation et intensité relative des pics du diffractogramme X de la structure Halite du MgO [249]	164
A.10	Indexation et intensité relative des pics du diffractogramme X de la structure simonkolleite($Zn_5(OH)_8Cl_2(H_2O)$) [224]	165
A.11	Indexation, structure et indices de Miller correspondants, des pics de diffraction X du zinc après exposition (80% HR, 35 ° C, 1 g/m^2 Cl, 4 jours)	167
A.12	Indexation, structure et indices de Miller correspondants, des pics de diffraction X du Mg_2Zn_{11} après exposition (80% HR, 35 ° C, 1 g/m^2 Cl, 4 jours) .	168
A.13	Indexation, structure et indices de Miller correspondant, des pics de diffraction X du $MgZn_2$ après exposition (80% HR, 35 ° C, 1 g/m^2 Cl, 4 jours) . .	169

Index

Anode, 2, 8, 12, 24, 27, 125

Band gap, 13, 14, 32, 63, 69, 74, 149

Bande de conduction, 48, 60, 62, 63, 65, 66, 68, 74

Bande de valence, 33, 65, 66, 68, 74

Cathode, 2, 8, 12, 24, 125

Diffraction de rayon X, 22, 43, 46, 103–105, 132

Fonction de travail, 26, 70, 71, 87, 90, 149

Galvanisation, 2, 8, 9

Hydrozincite, 10, 12, 14, 36, 37, 103, 105, 107, 111, 119, 123–125, 129, 132, 136, 139, 142, 146, 147, 150

LDH - *Layered Double Hydroxyde*, 132

Microscopie électronique à balayage, 41, 47, 157

Microscopie à force atomique, 41, 47, 158

Mott-Schottky, 66

Paramètre de maille, 25, 45, 46, 74, 78, 149

Perte de masse, 41, 97, 130, 162

pH, 39, 68, 71, 149

Photon, 24, 26, 33, 39, 41, 48, 68, 69

Potentiel de circuit ouvert, 39, 68

Résistivité, 13, 38, 62, 67, 74, 149, 151

Semi-conducteur, 32, 38, 50, 65, 66, 68

Simonkolléite, 10, 12–14, 36, 37, 102–105, 107, 111–113, 124, 125, 128, 129, 132, 146, 147, 150, 151

Spectroscopie des photoélectrons X, 25, 50

Spectroscopie infra-rouge, 34, 101

Spray pyrolyse, 15, 63

Résumé

Cette étude a pour objet d'apporter des éléments de compréhension quant à l'amélioration de la résistance à la corrosion des alliages de zinc-magnésium et zinc-magnésium-aluminium, en comparaison du zinc, en milieu atmosphérique chloré. Le cheminement de réflexion part de considérations fondamentales et tend peu à peu vers des conditions réelles d'utilisation de ces matériaux.

La première étape a consisté à synthétiser et caractériser des films d'oxydes de zinc dopé magnésium et notamment l'évolution des paramètres tels que la structure cristalline, la structure électronique (band gap), la résistivité, (...) avec le dopage. La pertinence de ces paramètres a ensuite été évaluée et discutée au regard de la stabilité de ces films dans une solution de pH 8,4.

Dans un second temps, les produits de corrosion formés, en laboratoire, en présence ou non de chlorures, sur des phases pures de zinc et zinc-magnésium, ont été caractérisés. Les processus physico-chimiques liés à la formation de ces produits ont ensuite été discutés, afin de mettre en lumière le rôle du magnésium dans l'amélioration de la résistance à la corrosion des alliages de zinc-magnésium en comparaison du zinc.

La troisième et dernière étape, s'est attachée à caractériser des produits de corrosion formés en milieu naturel, en atmosphère marine, sur des phases pures de zinc, zinc-magnésium, ainsi que sur revêtement industriel de type zinc-magnésium-aluminium, après 6 mois d'exposition.

Les résultats obtenus dans cette étude ont permis de mettre en évidence une meilleure stabilité en solution des films de $Zn_{0.84}Mg_{0.16}O$ en comparaison du ZnO , en corrélation avec une présence accrue de liaisons hydroxyles, une augmentation de la résistivité et de la fonction de travail. Ces trois paramètres sont apparus également pertinents, sur les produits de corrosion formés en laboratoire et naturellement en présence de Mg et de Al, et corrélés à l'amélioration de la résistance à la corrosion.

Mots clés : *corrosion atmosphérique, zinc, zinc-magnésium, zinc-magnésium-aluminium, XPS, FTIR, DRX, MEB/EDX, Chromatographie Ionique, Spray Pyrolyse, band gap, résistivité, fonction de travail.*



Laboratoire de Magnétisme de Bretagne (LMB)
Equipe Surfaces & Interfaces – Bâtiment G
6, avenue Le Gorgeu - CS93837
29238 Brest Cedex 3
Contact: +33 (0)2 98 01 6233
E-mail : rioual@univ-brest.fr

Abstract

The aim of this study was to provide some understanding about the improvement of the corrosion resistance of zinc- magnesium and zinc-magnesium-aluminium alloys in comparison to zinc, in chloride content atmospheric environment, from fundamental considerations gradually towards the actual use of these materials.

The first approach consisted in the synthesis and physicochemical characterization of films of magnesium doped zinc oxide and particularly the evolution of parameters such as the crystal structure, the electronic structure (band gap), the resistivity, (...) with doping. The relevance of these parameters was then evaluated and discussed regarding to the stability of these films in a solution of pH 8.4.

The second stage focused on the characterization of corrosion products formed in the laboratory with or without chloride, on pure zinc and zinc-magnesium. The physico-chemical processes related to the formation of these products were then discussed to highlight the role of magnesium in the improvement of the corrosion resistance of zinc-magnesium alloys in comparison with the zinc.

The third and final stage consisted in the characterization of corrosion products formed in marine atmosphere on pure zinc, zinc-magnesium, as well as on industrial coating-type zinc-magnesium-aluminum, after 6 months of exposure.

The results obtained in this study showed a better stability in solution of solid solution films of $Zn_{0.84}Mg_{0.16}O$ in comparison with the ZnO , correlated with the increase of hydroxyl bonds, associated with an increase of resistivity and work function. These three parameters appeared also relevant regarding the corrosion products formed naturally in the laboratory and in the presence of Mg and Mg-Al, and correlated with improvement of the corrosion resistance.

Keywords : *atmospheric corrosion, zinc, zinc-magnesium, zinc-magnesium-aluminium, XPS, FTIR, XRD, SEM/EDX, Ionic Chromatography, Spray Pyrolysis, band gap, resistivity, work function.*



Institut de la Corrosion - Site de Brest
Technopôle de Brest Iroise
220, rue Pierre Rivoalon
F-29200 Brest, France
Téléphone: +33 (0)2 98 05 15 52
E-mail : brest@institut-corrosion.fr