



HAL
open science

Renforcement de la résistance à la corrosion marine du revêtement CeO_2 par dépôt calcomagnésien, calcaire et magnésien : Synthèse, caractérisations et tests de corrosion en eau de mer artificielle

Kahina Aggoun

► To cite this version:

Kahina Aggoun. Renforcement de la résistance à la corrosion marine du revêtement CeO_2 par dépôt calcomagnésien, calcaire et magnésien : Synthèse, caractérisations et tests de corrosion en eau de mer artificielle. Matériaux. Université de La Rochelle; Université Abderrahmane Mira - Bejaïa (Bejaïa, Algérie), 2020. Français. NNT : 2020LAROS014 . tel-03284019

HAL Id: tel-03284019

<https://theses.hal.science/tel-03284019>

Submitted on 12 Jul 2021

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.



LA ROCHELLE UNIVERSITÉ

ÉCOLE DOCTORALE

EUCLIDE

Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement LaSIE

THÈSE

présentée par :

Mme Kahina AGGOUN épouse AGCHARIOU

pour l'obtention du grade de Docteur de La Rochelle Université

Discipline : Génie des matériaux

*Renforcement de la résistance à la corrosion marine du revêtement
CeO₂ par dépôt calcomagnésien, calcaire et magnésien: Synthèse,
caractérisations et tests de corrosion en eau de mer artificielle*

Soutenu le 01 Juillet 2020 devant le jury composé de:

Daniel CHATEIGNER Professeur, Université de Caen-Normandie (France)	Président
Otavio GIL Professeur, Université de Caen-Normandie (France)	Rapporteur
Kamel Eddine BOUHIDEL Professeur, Université de Batna 1 (Algérie)	Rapporteur
Laid MAKHLOUFI Professeur, Université de Bejaia (Algérie)	Examineur
Boualem SAIDANI Professeur, Université de Bejaia (Algérie)	Directeur
Marc JEANNIN Maitre de conférence HDR, Université de La Rochelle (France)	Co-Directeur
Juan CREUS Professeur, Université de La Rochelle (France)	Invité

Remerciement

En préambule à ce manuscrit, je souhaite exprimer ma reconnaissance et mes remerciements aux personnes qui ont, d'une manière ou d'une autre, participé à la réalisation de ce travail et qui ont fait de ces années de thèse, une expérience unique et inoubliable.

Ces travaux de recherche, ont été réalisés dans le cadre d'une cotutelle de thèse entre l'Université de Bejaia (Algérie) et La Rochelle Université (France), sous financement du programme de coopération Franco-Algérien, CMEP Tassili 13MDU893, et une bourse PROFAS B+. La partie expérimentale de ce travail a été effectuée entre le Laboratoire d'Electrochimie, Corrosion et Valorisation Energétique (LECVE) de l'Université de Bejaia et le Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement (LaSIE) de La Rochelle Université. Je tiens vivement à remercier les directeurs des laboratoires respectifs, les Professeurs Dehbia OUKIL, Karim AIT-MOKHTAR et son successeur Xavier FEAUGAS, pour m'avoir accueilli au sein de leurs équipes de recherche.

Je tiens à montrer ma reconnaissance à mes deux directeurs de thèse, le professeur Boualem SAIDANI et le docteur Marc JEANNIN pour leur confiance, leur disponibilité et leurs conseils durant toutes ces années de thèse, ainsi qu'aux professeurs, Juan CREUS et Lila CHAAL, pour leur contribution dans ce projet de recherche. Je remercie les professeurs Daniel CHATEIGNER, Otavio GIL, Kamel Eddine BOUHIDEL, Laid MAKHLOUFI et Juan CREUS, pour avoir accepté de juger le contenu scientifique de ce travail en faisant parti de mon jury de thèse. Leurs remarques et leurs questions sont pertinentes et enrichissantes.

J'exprime ma gratitude à Guillaume LOTTE et Egle CONFORTO pour les analyses MEB-EDS, Stéphane COHENDOZ et Jean-Luc GROSSEAU-POUSSARD pour les tests de Micro-rayure, ainsi qu'aux personnels Techniques des deux laboratoires LaSIE et LECVE, Bruno PERAUDEAU, Christelle Rébéré, Mathieu LEMAIRE, Cyril BERZIOU et Laaldja HIBER pour leur assistance. Je remercie aussi tous les enseignants chercheurs pour leur soutien et conseil tout au long de ma thèse, en particulier mon collègue du bureau au LaSIE, René SABOT, maître de conférence à La Rochelle Université.

Un grand merci à mes amis et collègues doctorants, des deux rives, trop nombreux pour être cités, pour leur soutien et bonne humeur constants durant toutes ces années de thèse. Les moments passés ensemble sont inoubliables.

Enfin, j'ai à cœur de remercier toute ma famille pour leur soutien sans faille durant toutes ces années, spécialement mes parents et mes deux sœurs pour leur amour et leur assistance apportés depuis ma naissance jusqu'à maintenant, ainsi que mon mari, mon confident qui a toujours su m'écouter et m'apporter son réconfort et son soutien. Ce travail de thèse est dédié à vous.

Table des matières

Table des matières

Introduction générale.....1

Chapitre I

Etude bibliographique

1 La corrosion et protection des aciers en milieu aqueux 9

1.1 Définition de la corrosion..... 9

1.2 Mécanismes réactionnels et produits de corrosion en milieu aqueux..... 9

1.3 Produits finals de corrosion (présence des anions étrangers)..... 12

1.4 Types de corrosion..... 13

1.5 Principaux moyens de protection contre la corrosion..... 14

 1.5.1 Protection par inhibiteurs 14

 1.5.2 Protection électrochimique..... 15

 1.5.3 Protection par revêtements 16

1.6 Bilan 18

2 Revêtements métalliques et d'oxydes métalliques (oxyde de cérium)..... 18

2.1 Généralité sur l'utilisation de revêtements métalliques..... 18

2.2 Revêtements à base d'oxyde de cérium 20

 2.2.1 Généralités sur les terres rares et l'oxyde de cérium :..... 20

 2.2.2 Propriétés physiques de l'oxyde de cérium CeO_2 21

 2.2.3 Propriétés structurales de l'oxyde de cérium 21

 2.2.4 Comportement de l'oxyde de cérium en solution aqueuse 22

 2.2.5 Electrodeposition cathodique de l'oxyde de cérium 23

 2.2.5.1 Généralité sur l'électrodeposition cathodique 23

 2.2.5.2 Mécanisme d'électrodeposition de l'oxyde de cérium 25

 2.2.5.3 Facteurs influent le processus d'électrodeposition des couches d'oxyde de cérium.....27

 2.2.6 Le comportement anticorrosion de l'oxyde de cérium..... 30

3 Dépôt calcomagnésien, calcaire et magnésien 32

3.1 Composition du dépôt calcomagnésien..... 33

3.2 Le carbonate de calcium et ses variétés allotropiques..... 33

 3.2.1 L'hydroxyde de magnésium (brucite) 36

3.3	Facteurs influençant la formation du dépôt calcomagnésien	37
3.3.1	Influence des paramètres électrochimiques de polarisation	37
3.3.1.1	Potentiel imposé	38
3.3.1.2	Courant imposé.....	39
3.3.2	Influence de la nature du substrat, de sa composition et de son état de surface.	40
3.3.3	Influence de la composition de l'eau de mer (l'oxygène dissous, le calcium et le magnésium).....	42
3.3.4	Influence des paramètres de la solution électrolytique	44
3.3.4.1	L'agitation au voisinage de l'électrode	44
3.3.4.2	La température	44
3.3.4.3	Le pH de l'eau de mer et le pH interfacial	45
4	Conclusions et objectifs de la thèse.....	47

Chapitre II

Matériels et techniques expérimentales

1	Matériels et milieux réactionnels	58
1.1	Matériau d'étude et préparation des échantillons.....	58
1.2	Milieux réactionnels	59
2	Techniques expérimentales	61
2.1	Montages expérimentaux	62
2.2	Essais électrochimiques	63
2.3	La spectroscopie d'impédance électrochimique	66
2.3.1	Représentation graphique des impédances.....	67
2.3.2	Caractéristiques générales de l'impédance à l'interface électrode/électrolyte...	68
2.3.3	Analyse des diagrammes d'impédance	72
2.3.4	Simulation et ajustement des diagrammes d'impédance électrochimique.....	74
3	Techniques de caractérisation de morphologie, structure et composition	75
3.1	Microscopie optique	75
3.2	Microscopie électronique à balayage MEB couplée au analyse EDS	75
3.3	La micro-spectroscopie Raman	77
3.4	La diffraction des rayons X	80

Chapitre III**Dépôt d'oxyde de cérium CeO₂**

1	Choix du bain d'électrodéposition.....	85
1.1	Comportement électrochimique du substrat d'acier en milieu KNO ₃	85
1.2	Comportement électrochimique du substrat d'acier dans le bain Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O.....	87
1.2.1	Déposition des ions cérium sur le substrat d'acier	87
1.2.2	Effet de la concentration de solution en Ce(NO ₃) ₃ , 6H ₂ O	89
1.2.3	Effet de l'ajout d'un sel support	91
1.3	Comportement électrochimique du substrat d'acier en milieu (Ce(NO ₃) ₃ , 6H ₂ O 0.05M et KNO ₃ 0.6M).....	93
1.3.1	Effet de la vitesse de balayage en potentiel.....	93
1.3.2	Influence du potentiel des bornes cathodiques du balayage.....	93
1.4	Bilan	97
2	Elaboration et caractérisation des dépôts à base de cérium sur acier	98
2.1	Influence des paramètres d'électrodéposition	98
2.1.1	Influence de la densité de courant	98
2.1.1.1	Morphologie des dépôts.....	102
2.1.1.2	Analyse Raman des dépôts	105
2.1.2	Influence du temps d'électrodéposition	107
2.2	Discussion sur les mécanismes de formation des films et sélection des conditions d'électrodéposition.....	108
2.3	Analyse de composition et de structure du dépôt formé à (-1 mA.cm ⁻² , 30min)	109
3	Comportement électrochimique du dépôt CeO₂ dans l'eau de mer.....	111
3.1	Suivi de l'OCP, courbes de polarisation potentiodynamique.....	111
3.2	Mesure de la résistance de polarisation R _p	114
3.3	Caractérisation des échantillons après 6 jours d'immersion dans l'eau de mer	116
3.4	Bilan	120

Chapitre IV**Dépôts mixtes calcomagnésiens et calcaires / CeO₂**

1	Synthèse et caractérisation des dépôts mixtes calcomagnésiens-calcaires/CeO₂ ...	126
1.1	Comportement électrochimique de CeO ₂ /acier dans l'eau de mer artificielle.	126
1.2	Formation et composition des dépôts calcomagnésiens	127
1.2.1	Courbes chronoampérométriques brutes	127
1.2.2	Courbes chronoampérométriques normalisées.....	129
1.2.3	Caractérisation des dépôts	131
1.2.3.1	Composition des dépôts (Analyses par DRX et μ -Raman)	131
1.2.3.2	Morphologie structurale des dépôts formés à -1.1 et -1.5 V/ECS.....	136
1.2.3.3	Analyses de composition en coupe transversale.....	137
1.3	Formation et composition des dépôts calcaires.....	143
1.3.1	Courbes chronoampérométriques normalisées.....	143
1.3.2	Composition des dépôts	145
2	Comportement des dépôts mixtes calcomagnésiens-calcaires/ CeO₂ dans l'eau de mer	150
2.1	Dépôts calcomagnésiens (formés dans l'eau de mer artificielle)	150
2.1.1	Suivi de l'OCP des dépôts dans l'eau de mer artificielle.....	150
2.1.2	Mesures de la résistance de polarisation R _p	152
2.2	Dépôts calcaires (formés dans l'eau de mer artificielle exempte de Mg)	154
2.2.1	Suivi de l'OCP des dépôts dans l'eau de mer artificielle.....	154
2.2.2	Mesures de la résistance de polarisation R _p	155
3	Bilan	157

Chapitre V

Dépôts mixtes Mg(OH)₂/CeO₂

1	Synthèse et caractérisation des dépôts mixtes Mg(OH)₂/CeO₂.....	162
1.1	Comportement électrochimique de CeO ₂ /acier dans Mg(NO ₃) ₂ , 6H ₂ O à 0.1M	162
1.2	Formation et caractérisation des dépôts Mg(OH) ₂ /CeO ₂ dans une cellule électrochimique classique.....	162
1.2.1	Courbes chronoampérométriques (brutes et normalisées)	163
1.2.2	Composition des dépôts (analyses par DRX et μ -Raman).....	166
1.3	Formation et caractérisation des dépôts Mg(OH) ₂ /CeO ₂ dans une cellule électrochimique à deux compartiments	169
1.3.1	Courbes chronoampérométriques normalisées.....	169

1.3.2	Caractérisation des dépôts	171
1.3.2.1	Morphologie et composition des dépôts (en surface).....	171
1.3.2.2	Morphologie et composition des dépôts (en sections transversales).....	174
1.4	Bilan	177
2	Comportement électrochimique des dépôts mixtes $Mg(OH)_2/CeO_2$ dans l'eau de mer	178
2.1	Suivi de l'OCP des dépôts dans l'eau de mer artificielle	178
2.2	Courbes de polarisation potentiodynamique	182
2.3	Mesures d'impédance électrochimique	183
2.4	Caractérisation des échantillons après immersion dans l'eau de mer.....	186
2.5	Modélisation des diagrammes d'impédance, choix du circuit équivalent.....	193
2.5.1	Cas de l'acier nu :	194
2.5.2	Cas de l'acier revêtu (dépôt CeO_2 et dépôt mixte $Mg(OH)_2/CeO_2$).....	195
2.6	Bilan	200
Conclusion générale.....		205

Annexe I

1	Présentation de l'essai de rayure	211
2	Procédure expérimentale.....	212
3	Résultats et discussions.....	214
3.1	Revêtement CeO_2	214
3.2	Revêtement mixte $Mg(OH)_2/CeO_2$	217
4	Conclusion	220

Liste des figures

Liste des Figures

Chapitre I

Figure I.1 : Principe de la corrosion : (a) uniforme et (b) galvanique (exemple d'un acier au carbone), (c) par piqure (exemple d'un alliage passivé en eau de mer), (d) par crevasse (exemple d'acier au carbone en eau de mer).

Figure I.2 : Système de protection cathodique : (a) à courant appliqué et (b) par anode sacrificielle.

Figure I.3 : Diagramme de Pourbaix simplifié du fer dans une solution contenant 10^{-6} mol/L de Fe^{2+} .

Figure I.4 : Représentation de la structure fluorite (cfc) d'un cristal d'oxyde de cérium (IV) stœchiométrique.

Figure I.5 : Diagramme de Pourbaix du système Ce- H_2O .

Figure I.6 : Schéma du processus de déposition EPD et ELD.

Figure I.7 : Image MEB de la morphologie de surface d'un film d'oxyde de cérium élaboré sur un acier au carbone à une densité de courant de $-1.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ pendant 20min dans une solution aqueuse de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0.25M.

Figure I.8 : Influence du ration Mg/Ca en fonction de la température sur la nature du carbonate de calcium formé. ● = aragonite, ● = calcite, ● = calcite recouverte d'aragonite.

Figure I.9 : Structure de la brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Figure I.10 : Image par microscopie électronique à balayage de la brucite à différents grossissements.

Figure I.11 : Tableau récapitulatif des principales caractéristiques des dépôts calcomagnésiens formés en eau de mer artificielle ou naturelle sur acier au carbone selon le potentiel appliqué.

Figure I.12 : Courbes courant-tension dans une eau de mer artificielle exempte d'ions Mg^{2+} et Ca^{2+} , à 600 tr/min pour trois substrats différents (or, fer, acier E24).

Figure I.13 : Photographies au MEB des dépôts calcomagnésiens obtenus à -1 V/ECS, avec 600 tr/min, en eau de mer artificielle à différents pourcentages de concentration en Mg^{2+} normée : (a) 0%, (b) 25%, (c) 50% et (d) 100%, (e) 200%.

Figure I.14 : Photographie au MEB du gisement de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ formé à 120 tr/min et -1.2 V/ECS, dans l'eau de mer artificielle exempte en Ca^{2+} .

Chapitre II

Figure II.1 : Electrode de travail : (a) surface en contact avec le milieu d'étude, (b) surface isolée.

Figure II.2 : Schéma du montage électrochimique à trois électrodes.

Figure II.3 : Schéma du montage électrochimique à trois électrodes avec deux compartiments reliés par un pont salin.

Figure II.4 : Courbe d'électrodéposition de l'oxyde de cérium sur acier en appliquant une densité de courant de -1 mA.cm^{-2} pendant 20 min, dans une solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O}$ 0.05M et KNO_3 0.6M.

Figure II.5 : Signal d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.

Figure II.6 : Représentation des diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist.

Figure II.7 : Représentation des diagrammes d'impédance dans le plan de Bode.

Figure II.8 : Diagramme représenté dans le plan de Nyquist d'une interface électrochimique contrôlée par un pur transfert de charge.

Figure II.9 : Diagrammes représentés dans le plan de Nyquist d'une interface électrochimique contrôlée par un processus mixte d'activation-diffusion. (a) : diffusion dans une couche à épaisseur semi-infinie ; (b) : diffusion dans une couche à épaisseur finie.

Figure II.10 : Diagramme représenté dans le plan de Nyquist de l'impédance électrochimique d'une espèce adsorbée à l'interface électrode/électrolyte.

Figure II.11 : Détermination des paramètres CPE : α à partir de la pente de la courbe représentant la partie imaginaire en fonction de la fréquence (a), et Q à partir de la courbe Q_{eff} en fonction de la fréquence, le tout en coordonnées logarithmiques.

Figure II.12 : Microscope optique Leica DM6000 M.

Figure II.13 : Principales émissions électroniques et électromagnétiques dues aux interactions d'un faisceau d'électron avec un échantillon.

Figure II.14 : Mécanisme de diffusion Raman et Rayleigh (cas $v_0 \gg v_{\text{vib}}$).

Figure II.15 : Principe de la cartographie Raman.

Figure II.16 : (a) Schéma d'un diffractomètre, (b) diffraction des rayons X par la loi de Bragg.

Chapitre III

Figure III.1 : Courbe de voltamétrie cyclique réalisée à 20mV/s, sur le substrat d'acier immergé dans une solution aqueuse de KNO_3 0.6M.

Figure III.2 : Courbes de voltamétrie cyclique réalisées à 20mV/s, sur le substrat d'acier immergé dans différentes solutions aqueuses, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CeCl}_3, 7\text{H}_2\text{O}$ à 0.2M.

Figure III.3 : Macrographies des électrodes d'acier après polarisation à 20mV/s, dans les solutions aqueuses de CeCl_3 0.2M (a) et $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O}$ 0.2M (b).

Figure III.4 : Courbes de voltamétrie cyclique réalisées à 20mV/s, sur le substrat d'acier immergé dans une solution aqueuse de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O}$ à différentes concentrations.

Figure III.5 : Macrographies des électrodes d'acier après polarisation à 20mV/s, dans la solution aqueuse de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, $6\text{H}_2\text{O}$ à différentes concentrations : (a) 0.01M ; (b) 0.05M ; (c) 0.1M et (d) 0.2M.

Figure III.6 : Courbes de voltamétrie cyclique réalisées à 20mV/s, sur des substrats d'acier immergés dans un milieu aqueux $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, $6\text{H}_2\text{O}$ à 0.05M, avec l'ajout de KNO_3 à différentes concentrations.

Figure III.7 : Courbes de voltammétrie cyclique réalisées, à différentes vitesses de balayage (20, 50 et 100 mV/s), sur des substrats d'acier immergés dans un milieu aqueux $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, $6\text{H}_2\text{O}$ à 0.05M et KNO_3 à 0.6M.

Figure III.8 : Courbes de voltammétrie cyclique réalisées, à 20 mV/s, sur des substrats d'acier immergés dans un milieu aqueux $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, $6\text{H}_2\text{O}$ à 0.05M et KNO_3 à 0.6M dans différents domaines de balayage.

Figure III.9 : Macrographies des électrodes d'acier après polarisation à 20mV/s, dans la solution aqueuse de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, $6\text{H}_2\text{O}$ à 0.05M et KNO_3 à 0.6M, dans différents domaines de balayage : (a) $E = [-0.45, -0.85]$ V/ECS ; (b) $E = [-0.45, -0.9]$ V/ECS ; (c) $E = [-0.45, -1]$ V/ECS ; (d) $E = [-0.45, -1.4]$ V/ECS.

Figure III.10 : Evolution du potentiel pendant l'électrodéposition des couches à base d'oxyde de cérium en fonction des différentes densités de courant appliquées.

Figure III.11 : Macrographies des électrodes montrant l'influence de la densité de courant appliquée sur l'aspect des dépôts formés pendant 20 min d'électrodéposition.

Figure III.12 : Evolution du pH_{final} de l'électrolyte après l'électrodéposition de la couche à base d'oxyde de cérium en fonction des différentes densités de courant appliquées.

Figure III.13 : Images MEB montrant la morphologie en surface des dépôts formés sur acier à différentes densités de courant, pendant 20min d'électrodéposition.

Figure III.14 : Images MEB montrant la morphologie en section transversale des dépôts formés sur acier à différentes densités de courant, pendant 20min d'électrodéposition.

Figure III.15 : Spectres Raman obtenus sur la surface des dépôts formés sur acier à différentes densités de courant, pendant 20min d'électrodéposition.

Figure III.16 : Images MEB montrant la morphologie en surface des dépôts formés sur acier à $i = -1 \text{ mA}\cdot\text{m}^{-2}$, pendant différents temps d'électrodéposition.

Figure III.17 : Images MEB montrant la morphologie en section transversale des dépôts formés sur acier à $i = -1 \text{ mA}\cdot\text{m}^{-2}$, pendant différents temps d'électrodéposition.

Figure III.18 : (a) Spectre Raman et (b) diffractogramme obtenus sur la surface du dépôt CeO_2 formé sur acier à $-1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, pendant 30min.

Figure III.19 : Evolution de l'OCP de l'acier nu et revêtu par CeO_2 pendant 6 jours d'immersion dans l'eau de mer artificielle.

Figure III.20 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier nu et revêtu par CeO₂ obtenues après 1 (a) et 6 (b) jours d'immersion dans l'eau de mer artificielle.

Figure III.21 : Variation de la résistance de polarisation (R_p) de l'acier nu et revêtu par CeO₂ en fonction du temps d'immersion dans l'eau de mer artificielle.

Figure III.22 : Macrographies des électrodes d'acier nu et revêtu par CeO₂ après 6 jours d'immersion dans l'eau de mer artificielle.

Figure III.23 : Diffractogrammes obtenus sur la surface de l'acier nu (a) et revêtu par CeO₂ (b), après 6 jours d'immersion dans l'eau de mer artificielle.

Figure III.24 : Spectres Raman obtenus sur la surface de l'acier nu après 6 jours d'immersion dans l'eau de mer artificielle.

Figure III.25 : Images MEB montrant la morphologie en coupe transversale de l'acier revêtu par CeO₂ après 6 jours d'immersion dans l'eau de mer artificielle.

Figure III.26 : Spectres Raman obtenus sur la couche (zone 1) de la coupe transversale de l'acier revêtu par CeO₂ après 6 jours d'immersion dans l'eau de mer artificielle.

Figure III.27 : Cartographie des éléments (Fe, Ce, O, et C) présents dans la couche (zone 2) de la coupe transversale de l'acier revêtu par CeO₂ après 6 jours d'immersion dans l'eau de mer artificielle.

Chapitre IV

Figure IV.1 : Courbes de voltammétrie cyclique réalisées à 20mV/s, sur le substrat d'acier nu et revêtu de CeO₂ immergés dans une solution d'eau de mer artificielle.

Figure IV.2 : Courbes chronoampérométriques brutes du revêtement CeO₂ polarisé à différents potentiels, pendant 24h dans l'eau de mer artificielle.

Figure IV.3 : Courbes chronoampérométriques normalisées du revêtement CeO₂ polarisé à différents potentiels, pendant 24h dans l'eau de mer artificielle.

Figure IV.4 : Photographies au microscope optique des dépôts calcomagnésiens formés à différents potentiels, pendant 24h dans l'eau de mer artificielle, sur le revêtement CeO₂.

Figure IV.5 : Diffractogrammes des rayons X des dépôts calcomagnésiens formés à différents potentiels, pendant 24h dans l'eau de mer artificielle, sur le revêtement CeO₂. Avec : Ce=Céria, Ca=Aragonite, Mg= Brucite, Fe= Fer.

Figure IV.6 : Spectres Raman obtenus sur la surface des dépôts calcomagnésiens formés à différents potentiels, pendant 24h dans l'eau de mer artificielle, sur le revêtement CeO₂.

Figure IV.7 : Images MEB montrant la morphologie en surface des dépôts calcomagnésiens, formés à -1.1 et -1.15 V/ECS, pendant 24h dans l'eau de mer artificielle, sur le revêtement CeO₂.

Figure VI.8 : (a) Vue au microscope optique (objectif x50) de la section transversale du dépôt calcomagnésien, formés à -1.1 V/ECS, pendant 24h dans l'eau de mer artificielle, sur le

revêtement CeO_2 . Cartographie μ -Raman de la zone encadrée par le rectangle orange sur l'image de la section transversale : (b) CeO_2 et (c) aragonite.

Figure IV.9 : Spectres EDS et pourcentage atomique (b) obtenus sur les zones pointées sur l'image MEB de la section transversale du dépôt calcomagnésien, formés à -1.1 V/ECS, pendant 24h dans l'eau de mer artificielle, sur le revêtement CeO_2 .

Figure IV.10 : Spectres Raman obtenus sur la section transversale du dépôt calcomagnésien formé à -1.1 V/ECS, pendant 24h dans l'eau de mer artificielle, sur le revêtement CeO_2 . Pointé 1 : sur la couche supérieure ; pointé 2 : sur la couche intermédiaire (dépôt/substrat).

Figure IV.11 : (a) Image MEB de la section transversale du dépôt calcomagnésien, formé à -1.15 V/ECS, pendant 24h dans l'eau de mer artificielle, sur le revêtement CeO_2 . (b) cartographie EDS montrant la distribution spatiale du : Ce= cérium, Mg= magnésium, Ca= calcium et O = oxygène dans le dépôt.

Figure IV.12 : Spectres Raman obtenus sur la section transversale du dépôt calcomagnésien formé à -1.15 V/ECS, pendant 24h dans l'eau de mer artificielle, sur le revêtement CeO_2 . Pointé 1 : sur la couche externe ; pointé 2 : sur la couche interne ; pointé 3 : à l'interface dépôt/substrat.

Figure IV.13 : Courbes chronoampérométriques normalisées du revêtement CeO_2 polarisé à différents potentiels, pendant 24h dans l'eau de mer artificielle exempte de Mg.

Figure IV.14 : Photographies au microscope optique des dépôts calcaires formés à différents potentiels, pendant 24h dans l'eau de mer artificielle sans Mg, sur le revêtement CeO_2 .

Figure IV.15 : Diffractogrammes des rayons X des dépôts calcaires formés à différents potentiels, pendant 24h dans l'eau de mer artificielle exempte de Mg, sur le revêtement CeO_2 . Avec : Ce=Céria, Ca=Calcite.

Figure IV.16 : Spectres Raman obtenus sur la surface des dépôts calcaires formés à différents potentiels, pendant 24h dans l'eau de mer artificielle sans Mg, sur le revêtement CeO_2 .

Figure IV.17 : Evolution de l'OCP pendant 6 jours d'immersion dans l'eau de mer, de l'acier nu, du revêtement CeO_2 et des dépôts calcomagnésiens/ CeO_2 formés à différents potentiels.

Figure IV.18 : Photographies au microscope optique des dépôts calcomagnésiens/ CeO_2 formés dans l'eau de mer artificielle à différents potentiels, après 6 jours d'immersion dans l'eau de mer artificielle.

Figure IV.19 : Variation de la résistance de polarisation (R_p) de l'acier nu, du revêtement CeO_2 et des dépôts calcomagnésiens/ CeO_2 formés à différents potentiels, en fonction du temps d'immersion dans l'eau de mer artificielle.

Figure IV.20 : Evolution de l'OCP pendant 6 jours d'immersion dans l'eau de mer, de l'acier nu, du revêtement CeO_2 et des dépôts calcaires/ CeO_2 formés à différents potentiels dans l'eau de mer exempte de Mg.

Figure IV.21 : Photographies au microscope optique des dépôts calcaires/CeO₂ formés à différents potentiels dans l'eau de mer artificielle exempte de Mg, après 6 jours d'immersion dans l'eau de mer artificielle.

Figure IV.22 : Variation en fonction du temps d'immersion dans l'eau de mer artificielle de la résistance de polarisation (R_p) de l'acier nu, du revêtement CeO₂ et des dépôts calcaires/CeO₂ formés à différents potentiels dans l'eau de mer artificielle exempte de Mg.

Chapitre V

Figure V.1 : Courbe de voltammétrie cyclique réalisée à 20mV/s, sur le substrat d'acier revêtu de CeO₂ immergé dans une solution de Mg(NO₃)₂, 6H₂O à 0.1M.

Figure V.2 : Courbes chronoampérométriques brutes du revêtement CeO₂ polarisé à différents potentiels, pendant 24h dans Mg(NO₃)₂, 6H₂O à 0.1M.

Figure V.3 : Courbes chronoampérométriques normalisées du revêtement CeO₂ polarisé à différents potentiels, pendant 24h dans Mg(NO₃)₂, 6H₂O à 0.1M.

Figure V.4 : Photographies au microscope optique des dépôts Mg(OH)₂ formés à différents potentiels, pendant 24h dans Mg(NO₃)₂, 6H₂O à 0.1M, sur le revêtement CeO₂.

Figure V.5 : Diffractogrammes des rayons X des dépôts Mg(OH)₂ formés à différents potentiels, pendant 24h dans Mg(NO₃)₂, 6H₂O à 0.1M, sur le revêtement CeO₂. Ce=Céria, Mg=Brucite (Mg(OH)₂).

Figure V.6 : Spectres Raman obtenus sur la surface des dépôts Mg(OH)₂ formés à différents potentiels, pendant 24h dans Mg(NO₃)₂, 6H₂O à 0.1M, sur le revêtement CeO₂. (a) = surface beige, (b) = particules blanches, (c) = taches oranges au voisinage des rebords, (d) = intérieur des orifices.

Figure V.7 : Courbes chronoampérométriques normalisées du revêtement CeO₂ polarisé à différents potentiels, pendant 24h dans Mg(NO₃)₂, 6H₂O à 0.1M.

Figure V.8 : Macrographies de surface des électrodes d'acier revêtus par un dépôt mixte Mg(OH)₂/CeO₂, formés à différents potentiels pendant 24h dans Mg(NO₃)₂, 6H₂O à 0.1M.

Figure V.9 : Images MEB montrant la morphologie en surface des dépôts mixtes Mg(OH)₂/CeO₂, formés à différents potentiels pendant 24h dans Mg(NO₃)₂, 6H₂O à 0.1M.

Figure V.10 : Diffractogrammes des rayons X des dépôts mixtes Mg(OH)₂/CeO₂, formés à différents potentiels pendant 24h dans Mg(NO₃)₂, 6H₂O à 0.1M.

Figure V.11 : Images MEB montrant la morphologie en section transversale des dépôts mixtes Mg(OH)₂/CeO₂, formés à différents potentiels pendant 24h dans Mg(NO₃)₂, 6H₂O à 0.1M.

Figure V.12 : Cartographie des éléments (Fe, Ce, Mg et O) présents dans les sections transversales des dépôts mixtes Mg(OH)₂/CeO₂, formés à différents potentiels pendant 24h dans Mg(NO₃)₂, 6H₂O à 0.1M.

Figure V.13 : (a) image MEB montrant la couche intermédiaire entre la couche $Mg(OH)_2$ et celle de CeO_2 du dépôt mixte formé à (-1.1 V/ECS). (b) spectres EDS et pourcentages atomiques obtenus sur les zones pointées de l'image MEB.

Figure V.14 : Spectres Raman obtenus sur les sections transversales des dépôts mixtes $Mg(OH)_2 / CeO_2$, formés à différents potentiels pendant 24h dans $Mg(NO_3)_2$, $6H_2O$ à 0.1M. (a) = Couche intérieure (gris clair), (b) = Couche supérieure (gris foncé).

Figure V.15 : Evolution de l'OCP de l'acier nu et revêtu par CeO_2 et par les revêtements mixtes $Mg(OH)_2 / CeO_2$, pendant 6 jours d'immersion dans l'eau de mer artificielle.

Figure V.16 : Variation de la résistance de polarisation (R_p) de l'acier nu et revêtu par CeO_2 et par revêtements mixtes $Mg(OH)_2 / CeO_2$, pendant 6 jours d'immersion dans l'eau de mer artificielle.

Figure V.17 : Macrographies des électrodes d'acier nu et revêtu par CeO_2 et par revêtements mixtes $Mg(OH)_2 / CeO_2$, après 6 jours d'immersion dans l'eau de mer artificielle.

Figure V.18 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier nu et revêtu par le dépôt CeO_2 pur et par le dépôt mixte $Mg(OH)_2 / CeO_2$ (-1.1 V/ECS), après 6 jours d'immersion dans l'eau de mer artificielle.

Figure V.19 : Diagrammes d'impédance obtenus sur l'acier (a), le revêtement CeO_2 pur (b), et le dépôt mixte $Mg(OH)_2 / CeO_2$ (c), immergés dans l'eau de mer artificielle, en présentation de Nyquist (figures de gauche) et bode (figures de droite).

Figure V.20 : Diffractogrammes obtenus sur les surfaces des dépôts mixtes $Mg(OH)_2 / CeO_2$ après 6 jours d'immersion dans l'eau de mer artificielle.

Figure V.21 : Photographies au microscope optique montrant la morphologie en coupe transversale des dépôts mixtes $Mg(OH)_2 / CeO_2$ après 6 jours d'immersion dans l'eau de mer artificielle.

Figure V.22 : (a) Image MEB et (b) Cartographie EDS de la section transversale du dépôt mixte $Mg(OH)_2 / CeO_2$ formé à -1.1 V/ECS, après 6 jours d'immersion dans l'eau de mer artificielle.

Figure V.23 : Spectres Raman obtenus sur les coupes transversales des dépôts mixtes $Mg(OH)_2 / CeO_2$ après 6 jours d'immersion dans l'eau de mer artificielle. Les spectres (a, b et c) sont obtenus sur les deux échantillons. RV= rouille verte ; Mg= brucite ; Mag= magnétite ; L= Lépidocrocite.

Figure V.24 : (a) Exemple des spectres Raman utilisés pour la cartographie μ -Raman. (b) Déconvolution des spectres Raman de l'oxyde de cérium et de l'hydroxyde de magnésium.

Figure V.25 : (a) Vue au microscope optique (objectif $\times 50$) de la section transversale du revêtement mixte de $Mg(OH)_2 / CeO_2$ (-1.1 V/ECS) après 6 jours d'immersion dans l'eau de mer. Cartographie μ -Raman de la zone encadrée par le rectangle noir sur la photo de la section transversale: (b) CeO_2 , (c) $Mg(OH)_2$ obtenue par la bande de vibration OH^- , (d) Aragonite et (e) $Mg(OH)_2$ obtenue par la déconvolution respectivement.

Figure V.26 : Schéma montrant le circuit électrique équivalent utilisé pour analyser les données d'impédance du système acier nu/eau de mer.

Figure V.27 : Schéma montrant le circuit électrique équivalent utilisé pour analyser les données d'impédance du système dépôt CeO_2 /eau de mer, après (a) 6 et 12h , (b) 24h et (c) à partir de 48h d'immersion.

Figure V.28 : Schéma montrant le circuit électrique équivalent utilisé pour analyser les données d'impédance du système dépôt mixte ($\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$) / eau de mer, après (a) 6 et 12h d'immersion et (b) à partir de 24h d'immersion.

Figure V.29 : Diagrammes d'impédance électrochimique expérimentaux et ajustés du système dépôt CeO_2 /eau de mer, après différents temps d'immersion, en présentation de Nyquist (a) et Bode (b).

Figure V.30 : Diagrammes d'impédance électrochimique expérimentaux et ajustés du système ($\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$) /eau de mer, après différents temps d'immersion, en présentation de Nyquist (a) et Bode (b).

Annexe I

Figure I.1 : (a) principe de l'essai de rayure ; (b) Scratch tester MST³ disposant d'un indenteur associé à une tourelle porte objectif du microscope optique et d'un jeu table x-y assurant le déplacement de l'échantillon entre ces deux composants.

Figure I.2 : Courbes (F_n , P_d et R_d) obtenues lors d'un essai de rayure sur le revêtement CeO_2 / acier, avec une vue générale du sillon de rayure obtenue au microscope optique. $F_n = [0.01-0.5]$ N et $\tau_{\text{charge}} = 0.5$ N/min.

Figure I.3 : Courbes (F_n , P_d et R_d) obtenues lors d'un essai de rayure sur le revêtement CeO_2 / acier, avec une vue générale du sillon de rayure obtenue au microscope optique. $F_n = [0.01-1]$ N et $\tau_{\text{charge}} = 1$ N/min.

Figure I.4 : Courbes (F_n , P_d et R_d) obtenues lors d'un essai de rayure sur le dépôt mixte ($\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$) / acier, avec une vue générale du sillon de rayure obtenue au microscope optique. $F_n = [0.01-1]$ N et $\tau_{\text{charge}} = 1$ N/min.

Figure I.5 : Courbes (F_n , P_d et R_d) obtenues lors d'un essai de rayure sur le dépôt mixte ($\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$) / acier, avec une vue générale du sillon de rayure obtenue au microscope optique. $F_n = [0.01-10]$ N et $\tau_{\text{charge}} = 1$ N/min.

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 : Formules chimiques des rouilles vertes RV.

Tableau I.2 : Principales caractéristiques de l'oxyde de cérium CeO₂.

Tableau I.3 : Potentiels standards par rapport à l'électrode d'hydrogène.

Tableau I.4 : Caractéristiques cristallographiques et images par microscopie électronique à balayage de la calcite, l'aragonite et la vaterite.

Tableau I.5 : Caractéristiques cristallographiques et images par microscopie électronique à balayage des différentes formes hydratées de CaCO₃.

Tableau I.6 : pH de saturation des composés formés de Ca et/ou Mg et leurs produits de solubilité.

Chapitre II

Tableau II.1 : Teneurs principales (% massique) en éléments d'alliage d'acier AISI 4135.

Tableau II.2 : Composition, conductivité ionique (mS/cm) et pH des solutions électrolytiques.

Tableau II.3 : Composition de l'eau de mer artificielle préparée selon la norme ASTM D1141.

Chapitre III

Tableau III.1 : Epaisseurs des dépôts formés pendant 20 min à différentes densités de courant.

Tableau III.2 : Epaisseurs des dépôts formés à -1 mA.m⁻², pendant différents temps.

Tableau III.3 : Potentiel de corrosion (E_{corr}) et courant de corrosion (i_{corr}) des échantillons après 1 et 6 jours d'immersion dans l'eau de mer.

Chapitre V

Tableau V.1 : Valeurs des paramètres obtenues après ajustement des diagrammes d'impédance du système acier nu/eau de mer, après différents temps d'immersion.

Tableau V.2 : Valeurs des paramètres obtenues après ajustement des diagrammes d'impédance du système CeO₂/eau de mer, après différents temps d'immersion.

Tableau V.3 : Valeurs des paramètres obtenues après ajustement des diagrammes d'impédance du système (Mg(OH)₂/CeO₂) /eau de mer, après différents temps d'immersion.

Annexe A

Tableau I.1 : Paramètres appliqués pour les essais de rayure sur les dépôts.

Introduction générale

Introduction générale

La corrosion constitue un danger majeur pour la durabilité des structures métalliques et leur dégradation est un enjeu économique fondamental. Comme tous les matériaux de construction, l'acier tend à se dégrader lorsqu'il est soumis à des milieux corrosifs comme le sol, l'air et plus particulièrement aux milieux marins. D'un point de vue économique, la corrosion est d'une importance primordiale ; D'après la WCO (World Corrosion Organisation), plus d'un quart de la production d'acier est détruit chaque année à cause de la corrosion, ce qui représente environ 150 millions de tonnes/an ou encore 5 tonnes/seconde. Ce qui engendre un coût de 3 à 4 % du PIB mondiale.

Face à ce problème néfaste, et à cause du coût occasionné par la dégradation annuelle de ces matériaux, la mise en œuvre de méthodes de protection est indispensable pour une bonne économie de matière et d'énergie. Les traitements de surface sont donc considérés comme un processus industriel fondamental permettant d'améliorer les propriétés fonctionnelles des métaux, essentiellement la résistance à la corrosion, et ainsi augmenter leur durée de vie. Parmi les divers procédés de traitement, le traitement de conversion à base de chrome utilisant un bain contenant des sels de chrome est largement utilisé sur de nombreux alliages pour les protéger contre la corrosion. Cependant, les normes environnementales européennes ont imposé beaucoup de restrictions quant à l'utilisation des bains de chrome hexavalent en raison de sa toxicité élevée [1, 2]. Ainsi, les traitements à base de Cr(VI) ont atteint leurs limites d'usage et doivent être remplacés.

Récemment, des recherches ont montré que l'utilisation d'éléments moins toxiques et plus respectueux de l'environnement, tels que les terres rares, peut être une bonne alternative au Cr(VI). Parmi ces éléments de terres rares, le cérium est le plus abondant, il représente 66 ppm de la croûte terrestre, comparable au cuivre (68 ppm) et plus abondant que le cobalt (29 ppm) et le plomb (13 ppm) ou l'argent (0.08 ppm) [3, 4]. L'application de revêtements à base d'oxyde de cérium est l'une des technologies les plus prometteuses pour la modification de surface et la protection contre la corrosion de nombreux substrats métalliques: aluminium [5, 6], acier [7, 8], acier inoxydable [9, 10], alliages contenant du magnésium [11], acier galvanisé [12, 13] ou zinc [14]. L'intérêt pour les oxydes de cérium a considérablement augmenté au cours des dernières décennies en raison de certaines de ses propriétés telles que le respect de

l'environnement, l'augmentation de la force d'adhésion de certains revêtements sur le substrat et l'amélioration des performances de protection contre la corrosion.

Parmi les différentes techniques utilisées pour obtenir un dépôt d'oxyde de cérium (CeO_2), l'électrodéposition cathodique est la méthode la plus intéressante car elle offre l'avantage d'un traitement à basse température, d'une épaisseur contrôlée du film et d'un procédé à faible coût. Cependant, ces couches formées présentent une faible résistance contre la corrosion en raison de leur morphologie non compacte et de leur microstructure très poreuse et fissurée, donnant lieu à des voies préférentielles pour l'attaque du substrat et accélérant ainsi la dégradation du revêtement. Ces défauts limitent donc leur utilisation comme revêtement protecteur dans les milieux hautement agressifs tels que l'eau de mer.

L'objectif visé dans le cadre de cette thèse, est d'améliorer la morphologie et la microstructure du revêtement CeO_2 traditionnel pour obtenir une meilleure résistance à la corrosion marine. La stratégie adaptée pour atteindre ces objectifs est de développer des revêtements protecteurs mixtes à base d'oxyde de cérium / dépôt calcomagnésien, dépôt calcaire et dépôt de brucite par voie électrolytique sur des substrats en acier. A part le cérium, les éléments constituant les dépôts mixtes (Ca et Mg) sont naturellement présent dans l'eau de mer et n'ont donc aucun caractère polluant.

Ce manuscrit de thèse est donc réparti en cinq chapitres. Le premier présente un état de l'art sur les différents volets que traite ce projet de recherche. Nous présentons dans une première partie quelques généralités sur le phénomène de corrosion des aciers en milieu aqueux et les principaux moyens de protection de ces surfaces. La seconde est essentiellement consacrée à l'intérêt des revêtements anticorrosion à base d'oxydes métalliques en particulier les revêtements d'oxyde de cérium élaborés par électrodéposition cathodique. Nous abordons également les caractéristiques principales (physiques et structurales) de cet oxyde ainsi que son comportement anticorrosion. La troisième partie quant à elle est consacrée aux dépôt calcomagnésien, dépôt calcaire et dépôt magnésien en présentant les différents paramètres influençant la formation et la composition finale de ces dépôts.

Les techniques expérimentales et analytiques employées dans ce travail sont présentées dans le deuxième chapitre. Les techniques électrochimiques tels que la voltamétrie, la chronopotentiométrie ou ampérométrie nous ont permis de comprendre les différents mécanismes électrochimiques conduisant à la déposition de ces différentes couches et de suivre l'évolution du recouvrement et/ou blocage de la surface du substrat en fonction du temps.

Cependant, les mesures d'OCP, résistance de polarisation linéaire, les courbes de polarisation potentiodynamiques et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) sont employées pour comprendre le comportement électrochimique des revêtements en milieu corrosif et évaluer leur pouvoir protecteur contre la corrosion. Les observations de surface par microscope optique et Microscope Electronique à Balayage (MEB) combinées à des analyses par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS), diffraction des rayons X (DRX) et spectroscopie μ -Raman ont été utilisées pour étudier la morphologie et la microstructure des dépôts formés, et identifier leur composition chimique (avant et après immersion en milieu corrosif).

Le troisième chapitre est consacré à l'élaboration/caractérisation des revêtements d'oxyde de cérium (CeO_2) sur le substrat d'acier en vue d'améliorer sa résistance à la corrosion marine. Trois parties structurent ce chapitre. La première est dédiée au choix de la composition du bain conduisant à l'électrodéposition efficace d'un revêtement d'oxyde de cérium sur acier, par l'étude de son comportement électrochimique dans différents bains électrolytiques. Pour cela, plusieurs paramètres sont étudiés (concentration de nitrate de cérium $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ajout de sel support KNO_3 , vitesse de balayage...). Dans la seconde partie, l'influence des paramètres d'électrodéposition tels que la densité de courant et le temps d'électrodéposition, sur les caractéristiques finales des films a été étudiée afin de réunir les conditions optimales de déposition conduisant à la formation des dépôts uniformes et homogènes. Les performances anticorrosives du dépôt CeO_2 (formé aux conditions optimales) sont finalement évaluées dans une solution d'eau de mer artificielle (norme ASTM D1141), ce qui constitue la dernière partie.

Dans le chapitre quatre, nous étudions la possibilité de formation des dépôts calcomagnésiens et calcaires sur un acier revêtu d'une couche de CeO_2 dans l'eau de mer artificielle en présence et en absence du Mg, afin de combler les défauts ouverts du revêtement CeO_2 et améliorer ainsi sa résistance à la corrosion marine. L'influence du potentiel de polarisation sur les propriétés morphologiques des dépôts ainsi que sur la nature des phases formées sera étudiée. Les propriétés anticorrosion des revêtements mixtes calcomagnésiens-calcaires/ CeO_2 seront également évaluées et comparées à celles du revêtement CeO_2 pur dans l'eau de mer artificielle.

Enfin, le dernier chapitre se focalise sur la formation et la caractérisation des dépôts mixtes à base de $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$ sur le substrat d'acier. Des études récentes ont montré un fort intérêt de la brucite dans le traitement de surface des alliages de magnésium en raison de sa qualité non toxique, son faible coût et sa bonne résistance à la corrosion [15-17]. Dans ce travail, une couche d'hydroxyde de magnésium est formée sur le dépôt d'oxyde de cérium par polarisation

cathodique dans un bain électrolytique de nitrate de magnésium. L'influence du potentiel de déposition sur les propriétés morphologiques et structurales de ces couches mixtes sera étudiée par des analyses de surface. L'apport de la couche de brucite sur la résistance du revêtement CeO_2 contre la corrosion marine sera évalué par des tests de corrosion dans l'eau de mer artificielle et également par des analyses de surface des dépôts après tests d'immersion. Le comportement du dépôt mixte $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$ en milieu marin sera par la suite expliqué par un mécanisme électrochimique et traduit par un modèle électrique. L'étude présentée dans ce dernier chapitre a fait l'objet d'une publication internationale dans le journal "Surface and Coatings Technology" (voir annexe II).

Références bibliographiques

1. Åslund, J., Release rates and environmental impact of zinc-nickel coatings in the automotive industry. 2006. p. vii, 75.
2. Directive 2000/53/CE. 2000.
3. Binnemans, K., et al., Recycling of rare earths: a critical review. *Journal of Cleaner Production*, 2013. 51: p. 1-22.
4. Binnemans, K., et al., Rare-Earth Economics: The Balance Problem. Vol. 65. 2013.
5. Yu, X. and G. Li, XPS study of cerium conversion coating on the anodized 2024 aluminum alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004. 364(1): p. 193-198.
6. Živković, L.S., et al., Corrosion study of ceria coatings on AA6060 aluminum alloy obtained by cathodic electrodeposition: Effect of deposition potential. *Surface and Coatings Technology*, 2014. 240: p. 327-335.
7. Poupard, S., F. Pedraza, and J. Creus, Synthesis and characterisation of thin cerium-based oxide films by celd on zinc metal. Vol. 7. 2007.
8. Hamlaoui, Y., F. Pedraza, and L. Tifouti, Corrosion monitoring of galvanised coatings through electrochemical impedance spectroscopy. *Corrosion Science*, 2008. 50(6): p. 1558-1566.
9. Golden, T. and Q. Wang, Anodic Electrodeposition of Cerium Oxide Thin Films II. Mechanism Studies. Vol. 150. 2003.
10. Stoychev, D., Corrosion protective ability of electrodeposited ceria layers. Vol. 17. 2012.
11. Lei, L., et al., Surface characterization of growth process for cerium conversion coating on magnesium alloy and its anticorrosion mechanism. Vol. 46. 2014.
12. Poupard, S., F. Pedraza, and J. Creus, Diffusion of a Corroding Electrolyte through Defective Electroplated Ceria Based Coatings. Vol. 289-292. 2009. 235-242.
13. Deflorian, F., et al., Evaluation of mechanically treated cerium (IV) oxides as corrosion inhibitors for galvanized steel. Vol. 56. 2011. 7833-7844.
14. Martínez, L., et al., Surface study of cerium oxide based coatings obtained by cathodic electrodeposition on zinc. Vol. 257. 2011. 6202.
15. Sierra-Fernandez, A., et al., Synthesis and morpho-structural characterization of nanostructured magnesium hydroxide obtained by a hydrothermal method. *Ceramics International*, 2014. 40(8, Part A): p. 12285-12292.
16. Guo, G., et al., Effect of Synthesizing Temperature on Microstructure and Electrochemical Property of the Hydrothermal Conversion Coating on Mg-2Zn-0.5Mn-Ca-Ce Alloy. Vol. 6. 2016.
17. Lin, Y., et al., Enhanced corrosion resistance and bonding strength of Mg substituted β -tricalcium phosphate/Mg(OH)₂ composite coating on magnesium alloys via one-step hydrothermal method. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2019. 90: p. 547-555.

Chapitre I

Etude

bibliographique

Table de matières

1	La corrosion et protection des aciers en milieu aqueux	9
1.1	Définition de la corrosion	9
1.2	Mécanismes réactionnels et produits de corrosion en milieu aqueux	9
1.3	Produits finals de corrosion (présence des anions étrangers)	12
1.4	Types de corrosion.....	13
1.5	Principaux moyens de protection contre la corrosion	14
1.5.1	Protection par inhibiteurs	14
1.5.2	Protection électrochimique.....	15
	Il existe deux types de protection électrochimique :.....	15
1.5.3	Protection par revêtements	16
1.6	Bilan.....	18
2	Revêtements métalliques et d'oxydes métalliques (oxyde de cérium).....	18
2.1	Généralité sur l'utilisation de revêtements métalliques.....	18
2.2	Revêtements à base d'oxyde de cérium.....	20
2.2.1	Généralités sur les terres rares et l'oxyde de cérium :.....	20
2.2.2	Propriétés physiques de l'oxyde de cérium CeO_2	21
2.2.3	Propriétés structurales de l'oxyde de cérium	21
2.2.4	Comportement de l'oxyde de cérium en solution aqueuse	22
2.2.5	Electrodéposition cathodique de l'oxyde de cérium	23
2.2.5.1	Généralité sur l'électrodéposition cathodique	23
2.2.5.2	Mécanisme d'électrodéposition de l'oxyde de cérium	25
2.2.5.3	Facteurs influent le processus d'électrodéposition des couches d'oxyde de cérium 27	
2.2.6	Le comportement anticorrosion de l'oxyde de cérium.....	30
3	Dépôt calcomagnésien, calcaire et magnésien	32
3.1	Composition du dépôt calcomagnésien	33
3.2	Le carbonate de calcium et ses variétés allotropiques	33
3.2.1	L'hydroxyde de magnésium (brucite)	36
3.3	Facteurs influençant la formation du dépôt calcomagnésien.....	37
3.3.1	Influence des paramètres électrochimiques de polarisation.....	37
3.3.1.1	Potentiel imposé	38
3.3.1.2	Courant imposé.....	39
3.3.2	Influence de la nature du substrat, de sa composition et de son état de surface.	40

3.3.3	Influence de la composition de l'eau de mer (l'oxygène dissous, le calcium et le magnésium).....	42
3.3.4	Influence des paramètres de la solution électrolytique	44
3.3.4.1	L'agitation au voisinage de l'électrode	44
3.3.4.2	La température	44
3.3.4.3	Le pH de l'eau de mer et le pH interfacial	45
4	Conclusions et objectifs de la thèse.....	47

Chapitre I

Etude bibliographique

Contexte et objectifs de l'étude

L'étude bibliographique présente ici l'état de l'art sur les trois domaines que traite ce projet de recherche. La première partie présente quelques généralités sur la corrosion des aciers en milieu aqueux et les principaux moyens de protection contre la corrosion. La seconde partie est quant à elle dédiée au revêtements anticorrosion à base d'oxydes métalliques, particulièrement les revêtements d'oxyde de cérium élaborés par électrodéposition cathodique. Nous aborderons ainsi les caractéristiques principales (physiques et structurales) de cet oxyde ainsi que son comportement anticorrosion. Enfin, la dernière partie, se consacre aux dépôts calcomagnésiens, calcaires et magnésiens, ainsi que l'influence de différents facteurs environnementaux et expérimentaux sur leur formation et leur composition.

1 La corrosion et protection des aciers en milieu aqueux

1.1 Définition de la corrosion

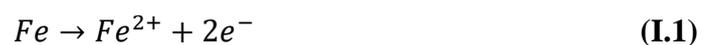
La corrosion est un phénomène naturel et courant, définie selon la norme ISO 8044 [1] comme étant l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant, entraînant des modifications de propriétés du métal et souvent conduit à une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par ces deux éléments.

Ce phénomène se traduit par une transformation chimique et/ou électrochimique irréversible se produisant à la surface du métal. De façon générale, elle est due à la réaction d'oxydo-réduction irréversible entre le métal et un agent oxydant présent dans son milieu environnant.

1.2 Mécanismes réactionnels et produits de corrosion en milieu aqueux

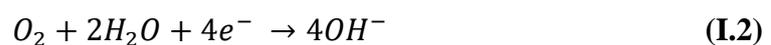
La corrosion implique au moins deux réactions d'oxydoréduction simultanées incluant la réaction de dissolution du métal en un endroit défini comme anode, et la réaction de réduction d'un agent oxydant en un endroit défini comme cathode. De ce fait, la production des électrons à l'anode et leur consommation à la cathode conduit au passage d'un courant électrique à travers le métal.

Les réactions d'oxydoréduction varient en fonction du milieu. Dans le cas de la corrosion de l'acier en milieu aqueux, la réaction anodique qui est l'oxydation du fer s'écrit comme suit:



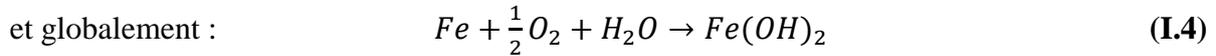
D'autre part, la réaction cathodique va consommer les électrons produit par la réaction d'oxydation. En milieu aqueux, cette réaction sera alors assurée par:

- La réaction de réduction de l'oxygène dissous pour des milieux aérés neutres ou basiques, tel que l'eau de mer (dont le pH est au voisinage de 8.2), les électrons produits par la réaction anodique sont consommés pour former des ions hydroxyles conduisant à une alcalinisation au voisinage de la cathode. La réaction cathodique est :

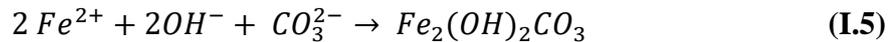


Dans ce cas, la combinaison des ions ferreux (Fe^{2+}) produits par la dissolution du fer et les ions hydroxyles (OH^{-}) produits par la réduction de l'oxygène, tous les deux solubles, conduit en premier lieu à la formation d'un précipité. Ce précipité peut être soit :

- ❖ l'hydroxyde ferreux $Fe(OH)_2$ selon la réaction (I.3). Et le bilan de réaction d'oxydoréduction qui combine la réaction anodique (I.1) et cathodique (I.2) s'écrit comme suit :



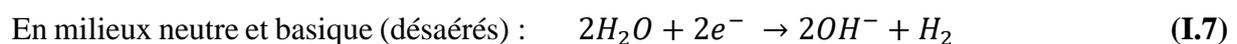
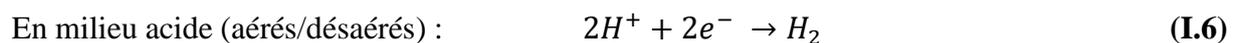
- ❖ L'hydroxycarbonate ferreux $Fe_2(OH)_2CO_3$ (chuckanowite) en milieu légèrement alcalin et carbonaté suivant la réaction suivante [2]:



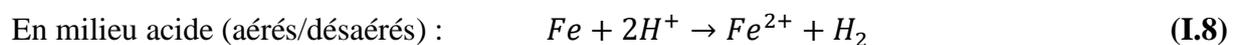
- ❖ Le carbonate de fer $FeCO_3$ (sidérite) en milieu très alcalin et fortement carbonaté [3]
- ❖ L'hydroxychlorure de fer, β - $Fe_2(OH)_3Cl$ en milieu fortement chloruré [4].
- ❖ Le sulfure de fer FeS (mackinawite) en milieu contenant des ions HS^- liés à une activité bactérienne de réduction des sulfates en sulfure [5]

Les hydroxydes ferreux $Fe(OH)_2$ étant instables dans l'eau à température ambiante, ils sont souvent considérés comme précurseurs d'autres constituants. Leur oxydation est la seconde étape de la corrosion du fer en milieu aqueux, et donne lieu à divers produits intermédiaires et finals [6, 7], tels que: les oxyhydroxydes de fer à valence mixte telles que les Rouilles Vertes [8-10], des oxohydroxydes ferriques (responsable de la couleur caractéristique de la rouille) comme la goethite α - $FeOOH$, la lépidocrocite γ - $FeOOH$, la ferrihydrite ou l'akaganéite en milieu fortement chloruré, et des oxydes comme la magnétite Fe_3O_4 . [11, 12].

- La réaction de réduction de l'eau en milieux acides (aérés/désaérés), ou bien en milieux neutres ou basiques (désaérés). Les ions H^+ produits par cette réaction sont susceptibles d'accepter les électrons libérés par la réaction anodique pour former une molécule de dihydrogène (H_2) conduisant à une diminution de l'acidité, ou bien, une alcalinisation au voisinage de la cathode. Les réactions cathodiques sont :



Les réactions globales d'oxydoréduction du fer dans ces milieux, s'écrivent respectivement à partir des demi-équations, anodique (I.1), et cathodique (I.6) et (I.7), comme suit :



En milieu neutre e basique (désaérés) : $Fe + 2H_2O \rightarrow 2OH^- + H_2 + 2OH^-$ (I.9)

La majorité des études révèlent que la couche de produits de corrosion de l'acier ou du fer pur immergé dans des solutions salines neutres et aérées, est constituées d'une stratification de deux à trois couches : la couche interne de couleur noir, épaisse et très adhérente, est majoritairement constituée de Rouille Verte (voir ci-dessous) et de magnétite. Tandis que, la couche externe de couleur brune, peu adhérente, poreuse et friable, dite « Rouille », est généralement composée d'oxohydroxydes de fer. Par sa porosité, la rouille n'est pas susceptible de protéger les couches sous-jacente et à terme on peut arriver à la ruine du matériau d'acier. Les travaux de Ohtsuka et al [13] et Wang et al [14] ont montré que la concentration de la solution interfaciale en ions Fe^{2+} joue un rôle important dans la croissance de la couche de corrosion.

Les mécanismes de ces transformations peuvent être influencés par de nombreux paramètres comme le pH et la composition de la solution. Ainsi, la présence des espèces anioniques électro-actives peut conduire à la formation de produits intermédiaires, thermodynamiquement instables, comme les rouilles vertes, mais elles se manifestent surtout dans la formation des produits finals de corrosion.

✓ Produits intermédiaires : cas des rouilles vertes (RV)

Les rouilles vertes sont des composés (hydroxy-sels) ferreux-ferriques Fe(II)-Fe(III) intermédiaires entre le fer métallique ou les hydroxydes ferreux et les produits finals de l'oxydation. Dans ces composés, seule une partie des ions ferreux s'oxyde créant une structure en feuillets, où alterne des couches d'hydroxydes $[Fe_{1-x}^{II}Fe_x^{III}(OH)_2]^{x+}$, chargées positivement de par la présence de cation Fe(III), et des intercouches chargées négativement, constituées d'anions et de molécules d'eau $[x/n A^{n-}, mH_2O]$, venant restaurer la neutralité du cristal. Refait et al [9] ont montré dans de l'eau de mer qu'il existait une compétition entre les anions présents tels que les chlorures Cl^- , les carbonates CO_3^{2-} et les sulfates SO_4^{2-} donnant lieu à des rouilles vertes spécifiques. Simon et al [15] classent les rouilles vertes, selon leurs caractéristiques cristallographiques, en deux catégories :

Rouilles vertes type I : il s'agit de composés incorporant des anions plans (monoatomique) comme Cl^- , ou bidimensionnels comme CO_3^{2-} et SO_3^{2-} , cristallisent selon un réseau rhomboédrique.

Rouilles vertes type II : il s'agit de composés incorporant des anions tridimensionnels comme SO_4^{2-} , cristallisent selon un réseau hexagonal.

Le tableau (I.1) présente ces différentes rouilles vertes, avec la formule chimique appropriée à chacune d'entre elles. Parmi, les rouilles vertes carbonatées $RV(CO_3^{2-})$, les rouilles vertes chlorurées $RV(Cl^-)$ et les rouilles vertes sulfatées $RV(SO_4^{2-})$ sont les plus couramment rencontrées.

Tableau I.1. Formules chimiques des rouilles vertes RV

Rouilles vertes (RV)	Formules chimique
$RV(Cl^-)$	$Fe_3^{II}Fe^{III}(OH)_8 Cl \cdot nH_2O$ [16]
$RV(CO_3^{2-})$	$Fe_4^{II}Fe_2^{III}(OH)_{12} CO_3 \cdot nH_2O$ [17]
$RV(SO_3^{2-})$	$Fe_6^{II}Fe_2^{III}(OH)_{16} SO_3 \cdot nH_2O$ [15]
$RV(SO_4^{2-})$	$Fe_4^{II}Fe_2^{III}(OH)_{12} SO_4 \cdot nH_2O$ [15]

Enfin, une étude de Refait et al. [18], a permis de démontrer que $RV(SO_4^{2-})$ pouvait se former en conditions anoxiques et notamment lors de la corrosion du fer en eau de mer naturelle ou artificielle. La $RV(SO_4^{2-})$ est d'ailleurs l'un des principaux produits de la corrosion du fer en milieu marin à l'interface métal/produit de corrosion[6].

1.3 Produits finals de corrosion (présence des anions étrangers)

La couche de corrosion d'un acier immergé dans l'eau de mer est donc très complexe. La partie interne est généralement épaisse et adhérente ; elle peut contenir des composés ferreux mais aussi des composés ferreux-ferriques telles que les RV et la magnétite (Fe_3O_4). Sa partie externe est quant à elle constituée d'oxohydroxydes $FeOOH$ formés par oxydation chimique de ces composés ferreux et ferreux-ferriques par l'oxygène dissous [11]. La présence des différentes formes α , β , γ de $FeOOH$ va dépendre des condition d'immersion. Ishikawa et al [19] ont montré que l'hydroxyde ferreux $Fe(OH)_2$, s'oxyde préférentiellement en magnétite Fe_3O_4 lorsqu'il est en présence des Cl^- , Co^{2+} ou Cu^{2+} tandis qu'il s'oxyde en goethite α - $FeOOH$ en présence de Cr^{3+} et en lépidocrocite γ - $FeOOH$ en absence de Cl^- . De même, $RV(SO_4)$ est métastable de la magnétite mais peut également s'oxyder en lépidocrocite.

La composition de la couche de produits de corrosion formée en eau de mer peut également contenir des composés minéraux tels que : les carbonates de calcium ($CaCO_3$) et l'hydroxyde de magnésium ($Mg(OH)_2$), qui forment tous les deux un dépôt appelé dépôt calcomagnésien. La formation d'un tel dépôt naturel sur des surfaces métalliques est la conséquence directe de l'existence de zones cathodiques sur l'acier ou de l'application de potentiels cathodiques

protecteurs. Des dépôts calcaires ont notamment été observés en eau de mer artificielle [20] ou naturelle, en absence de protection cathodique. La couche adhérente de produits de corrosion mélangée avec le dépôt calcomagnésien forme une barrière de diffusion pour les diverses espèces chimiques susceptibles de réagir.

1.4 Types de corrosion

Il existe plusieurs manières de classer la corrosion. Selon l'état de surface métallique dégradée, on peut distinguer les types de corrosion suivants [21] :

- ✓ La corrosion uniforme (ou généralisée): correspond à une diminution uniforme d'épaisseur du métal, signifiant une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface. Ce type de corrosion progresse à une vitesse quasi-identique sur l'ensemble de la surface exposée.
- ✓ Corrosion galvanique (ou bimétallique) : ce terme désigne à la fois une corrosion croissante d'un métal et une corrosion décroissante d'un autre métal. Ce fait est dû à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux différents par leurs potentiels de corrosion lorsqu'ils sont en contact métallique dans un électrolyte. Le métal ayant le potentiel de corrosion le plus négatif subit une corrosion plus accélérée.

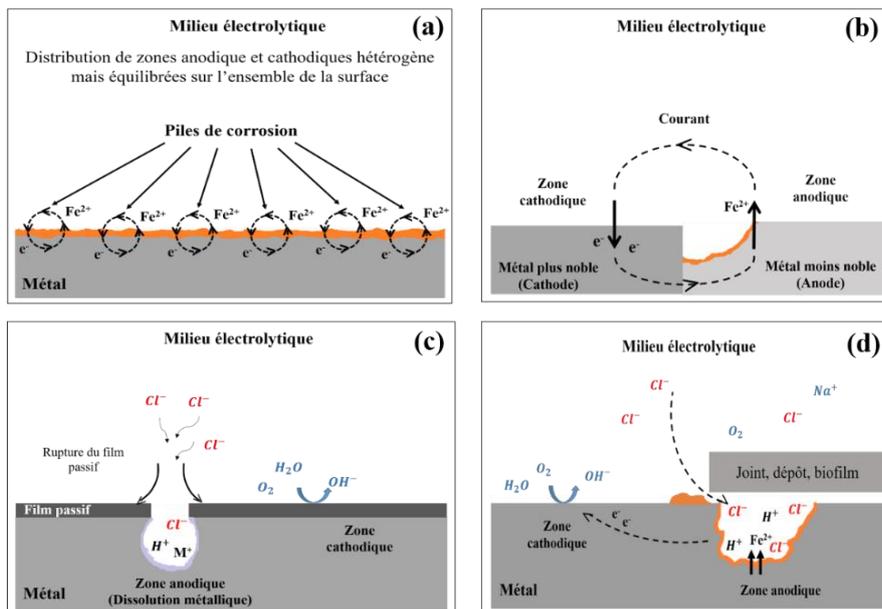


Figure I.1. Principe de la corrosion : (a) uniforme et (b) galvanique (exemple d'un acier au carbone), (c) par piqure (exemple d'un alliage passivé en eau de mer), (d) par crevasse (exemple d'acier au carbone en eau de mer).

- ✓ Corrosion par piqure : ce type de corrosion se développe initialement sur un germe de piqure produite par certains anions, notamment les halogénures, et plus particulièrement les chlorures, sur les métaux protégés par un film d'oxyde passif. La pénétration d'anions Cl^-

dans la couche passive entraîne sa rupture et favorise ainsi l'hydrolyse des ions métalliques, ce qui conduit à une acidification locale, suffisante pour dépasser le métal et accélérer d'avantage sa dégradation locale. Ce type de corrosion est très dangereuse car difficilement prévisible. De plus l'acidité à l'intérieure de la piqure interdit la précipitation des produits de corrosion sous forme d'hydroxydes ou oxydes et permet donc la croissance de l'attaque. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètre de diamètre.

- ✓ Corrosion par crevasses (ou cavernuse) : due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure (de même nature ou différentes), créant ainsi une pile électrochimique. Elle apparaît généralement dans les interstices telles que : les fissures, les contacts métal-métal ou matière plastique, sous les dépôts, sous les salissures marines. La stagnance de l'électrolyte dans les cavernes entraîne une désoxygénation du milieu local et peut provoquer une corrosion localisée par aération différentielle.

En réalité, quel que soit le type de corrosion rencontrée, elle conduit toujours à l'endommagement des structures métalliques. Et à cause du coût occasionné par la dégradation annuelle de ces matériaux, la mise en œuvre de méthodes de protection est indispensable pour une bonne économie de matière et d'énergie.

1.5 Principaux moyens de protection contre la corrosion

Comme nous l'avons décrit précédemment, la corrosion en milieu aqueux fait intervenir au moins quatre phénomènes ; une oxydation du métal au niveau des sites anodiques, une réduction d'espèces en solution au niveau des sites cathodiques, une conduction ionique via l'électrolyte (transport des espèces entre les deux sites), et une conduction électronique au sein du métal (transfert des électrons entre les deux sites). La consommation du métal dans le temps peut donc être réduite en contrôlant un de ces quatre phénomènes en mettant en œuvre différentes techniques de protection contre la corrosion. L'action anticorrosion peut donc agir sur le milieu (protection par inhibiteurs), sur le matériau lui-même (protection électrochimique), ou bien sur l'interphase milieu/matériau (protection par revêtements).

1.5.1 Protection par inhibiteurs

Cette méthode est basée sur l'addition des substances en faible concentration dans le milieu corrosif, qui peuvent agir sur les réactions cathodiques (inhibiteurs cathodiques), anodiques (inhibiteurs anodiques) ou bien les deux à la fois (inhibiteurs mixtes). Ces inhibiteurs sont soit des molécules organiques (ex : aminophosphonique, oxo-triazole, ...) ou inorganiques (ex : chromate, molybdates, tungstates, ...). Leur effet électrochimique sur la surface du métal peut

être expliqué par différents mécanismes physico-chimiques : formation d'une barrière physique épaisse entre le métal et le milieu corrosif, effet tampon pH ou tampon redox de certains composés qui conduisent à la passivation du métal, précipitation de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles favorisant la formation de films superficiels, élimination de l'agent corrosif présent dans le milieu.

1.5.2 Protection électrochimique

Il existe deux types de protection électrochimique :

- ✓ **La protection anodique par passivation** : Il s'agit de déplacer le potentiel du métal dans son domaine de passivation où la vitesse de corrosion est notablement ralentie, en lui faisant subir un traitement oxydant à l'aide d'un oxydant puissant pour former un film passif qui recouvre bien le métal. Cependant, cette technique n'assure qu'une protection fragile par suite de la facile rupture de cette couche superficielle qui remet le métal à nu.
- ✓ **La protection cathodique** : Consiste à diminuer le potentiel du métal à protéger dans le but de le placer dans son domaine d'immunité où le métal est thermodynamiquement stable. Pour cela, il faut fournir des électrons à l'interface métal/électrolyte, ce qui induit à un excès de charges négatives, d'où un abaissement du potentiel par rapport à l'électrolyte. Ceci peut être établie par deux méthodes, soit par utilisation d'anodes sacrificielles, comme par exemple l'utilisation des anodes en aluminium pour protéger une structure en acier dans l'eau de mer. Ces anodes s'oxydent et libèrent des électrons, protégeant ainsi la structure qui constitue la cathode. Ou bien, par l'application d'un courant cathodique, cette méthode nécessite l'utilisation d'une anode inerte (comme le graphite) électriquement liée à une source extérieure de courant et à la structure à protéger (voir Figure I.2). Ce type d'anode ne se dissout pas, mais soutient plutôt une réaction alternative qui est l'oxydation des ions chlorure présents dans l'électrolyte.

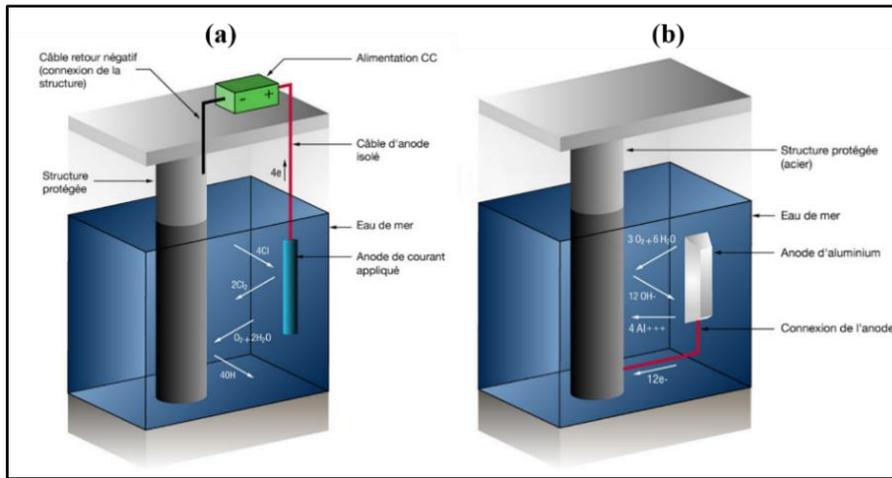


Figure I.2. Système de protection cathodique : (a) à courant appliqué et (b) par anode sacrificielle.

La figure (I.3) montre le diagramme de Pourbaix simplifié du fer dans une solution contenant 10^{-6} mol/L de Fe^{2+} , sur lequel on distingue les domaines théoriques de corrosion, passivation et immunité du fer dans ce milieu. La passage d'un potentiel de corrosion E_{CORR} vers un potentiel de protection, correspond au passage d'un domaine de corrosion vers le domaine d'immunité.

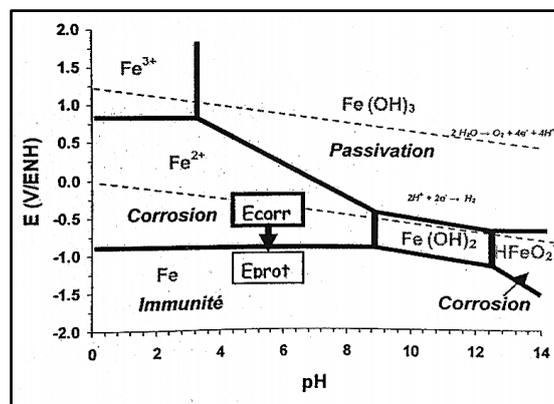


Figure I.3. Diagramme de Pourbaix simplifié du fer dans une solution contenant 10^{-6} mol/L de Fe^{2+} [22].

1.5.3 Protection par revêtements

De nos jours, la protection par revêtements est couramment utilisée dans différents domaines, grâce à sa simplicité d'application et son efficacité contre la corrosion. Ce mode de protection consiste à modifier l'interface du métal à protéger avec son milieu corrosif, par l'application d'un revêtement protecteur, métallique ou organique. Le choix du matériau protecteur dépend de ces propriétés physicochimiques, et essentiellement de sa tenue à la corrosion.

Les revêtements anticorrosifs doivent répondre à quelques conditions préalables, telles que : bonne adhérence, uniformité, résistance élevée au chocs, auto-réparateur si possible (pour garantir une protection en cas de rayure), bonne étanchéité à l'eau, mais surtout un taux de porosité le plus faible possible.

En général, il existe trois grandes familles de revêtements protecteurs pour l'acier [23]:

- ✓ **Revêtements dits « barrières »** : Il s'agit d'isoler le métal à protéger, par la création d'un revêtement non métallique et non conducteur sur sa surface. Ces revêtements sont généralement de nature organique (comme les peintures, PVC, etc...), ils forment une barrière plus ou moins imperméable entre le métal et son milieu environnant.
- ✓ **Revêtements sacrificiels** : Ce type de revêtements sont généralement de nature métallique, constitués majoritairement de matériaux moins nobles que le substrat à protéger. C'est par exemple, le cas de revêtements d'aluminium et/ou zinc sur acier. Dans ce cas, l'acier constitue la cathode de la pile électrochimique et c'est le revêtement qui se dégrade préférentiellement en protégeant le substrat contre la corrosion, on parle alors d'une protection cathodique par application d'un revêtement anodique. L'état métallurgique de ces revêtements conditionne leur réactivité et par conséquent leur durée de protection. De plus, il faut noter que la durée de vie de ce genre de revêtements est proportionnelle à son épaisseur (s'il n'y a pas de passivation).
- ✓ **Revêtements dits « nobles »** : Constitués majoritairement d'un ou plusieurs éléments métalliques plus nobles que le substrat à protéger, qui sert à l'isoler de son milieu environnant. C'est le cas de revêtements de Nickel et/ou de Chrome sur l'acier. Dans ce cas, c'est le revêtement qui constitue la cathode. Cependant, pour que ce type de revêtement puisse assurer une bonne protection, sa morphologie doit être exempte de défauts et porosités ouvertes qui constituent des chemins privilégiés d'infiltration de l'électrolyte vers l'interface du substrat. Par ailleurs, l'acier se trouve en position d'anode avec un rapport de surface (Aire anodique / Aire cathodique) très petit qui risque d'entraîner une attaque rapide de l'acier (courant très élevé) et qui par conséquent induit à une dégradation rapide du substrat à travers ces imperfections.

En fait, quel que soit le type de revêtement, il peut être formé en une seule couche (monocouche) ou en plusieurs couches superposées sur le substrat (multicouches). Cependant, ces couches peuvent être constituées d'une seule ou bien de mixtures de composés ou de phases (multiphasées).

1.6 Bilan

Quelle qu'en soit l'origine, la corrosion est l'un des modes les plus sévères de dégradation des matériaux métalliques. Face à ce problème néfaste, le nombre actuel de recherches sur les solutions à adapter afin de retarder l'apparition de dégradations et d'augmenter d'avantage la durée de vie de ces matériaux, poursuit toujours son essor. Plusieurs méthodes de protection anticorrosion ont été développés sur différents métaux et dans divers domaines. Néanmoins, le choix de technique de protection à adopter, reste spécifique au type du matériau et à ses conditions environnantes, et ne peut être utilisé dans tous les cas. De plus, il doit répondre à des critères particuliers en terme de faisabilité, d'efficacité, de risque et de coût. Dans le paragraphe suivant, nous nous intéresserons particulièrement à la protection par revêtements d'oxydes métalliques qui constitue l'objectif de notre travail.

2 Revêtements métalliques et d'oxydes métalliques (oxyde de cérium)

2.1 Généralité sur l'utilisation de revêtements métalliques

La formation d'une couche métallique sur un substrat ordinaire doit offrir tous les avantages liés aux propriétés superficielles du métal déposé, en particulier sa résistance à la corrosion. L'efficacité protectrice d'un revêtement métallique dépend de sa capacité à agir comme barrière isolante entre l'atmosphère environnante et le métal sous-jacent, c'est-à-dire de son épaisseur, son uniformité, son adhérence et son manque de porosité, mais aussi de sa capacité à assurer une protection électrolytique du substrat, en agissant comme une anode sacrificielle dans le cas où une cellule ou un couple galvanique serait formé (cas de la zone où une partie du revêtement est accidentellement détachée). En théorie, un revêtement métallique appliqué sur un substrat métallique doit créer une barrière continue qui l'isole complètement de son environnement. Malheureusement, il est très difficile de le réaliser dans la pratique, car des discontinuités telles que des pores, des piqûres et des fissures sont produites dès le moment même de l'application du revêtement.

Les revêtements métalliques les plus fréquemment utilisés pour la protection de l'acier dans divers domaines sont généralement constitués à base de zinc, d'aluminium, de nickel, de chrome et leurs alliages, compte tenu de leurs propriétés excellentes de dureté et de tenue à l'usure. Cependant, ces revêtements ne se comportent pas tous de la même manière vis-à-vis la corrosion. Par exemple, le nickel et/ou le chrome forment des revêtements plus nobles que l'acier, contrairement aux zinc et/ou l'aluminium qui sont des revêtements sacrificiels.

Néanmoins, dans ces deux cas, cette couche forme une barrière entre substrat et le milieu corrosif, et lui offre une bonne protection contre la corrosion.

Dans l'industrie, comme au laboratoire, les revêtements classiques à base de chrome et ses dérivés montrent à cet égard les meilleurs résultats, ils sont très employés pour la protection de divers métaux contre la corrosion. En effet, les solutions d'acide chromique et de chromates alcalins rendent passifs divers métaux et alliages, capables de résister à la plupart des agents corrosifs. C'est le cas du fer, de l'acier, du zinc, des laitons, du magnésium et encore de l'aluminium. Les revêtements de chrome « dur », sont utilisés pour leurs extraordinaires propriétés telles que leur grande dureté, leur bonne résistance à la corrosion et à l'usure ainsi que leur très bas coefficient de friction [24-26].

Le chromage est un procédé de revêtement par électrolyse permettant de déposer une couche de chrome métallique, d'une épaisseur qui peut aller de quelques dizaines à plusieurs centaines de micromètres, sur les substrats à traiter [27]. Depuis les années 1920 [28], les électrolytes à base de chrome hexavalent Cr(VI) sont largement utilisés pour former ces revêtements. La solution d'acide chromique CrO_3 , au quelle on ajoute l'acide sulfurique comme un catalyseur, est la plus utilisée pour élaborer des revêtements de chrome « dur ». La teneur en catalyseur dépend de la concentration en acide chromique de l'électrolyte. Ainsi, Dubpernell (1923) et C.G. Fink (1924) aux états unis ainsi que Liebreich en Europe, préconisent l'utilisation de solutions électrolytiques avec un rapport 100 entre la teneur en acide chromique et les ions sulfate [26, 29].

Cependant, bien que la méthode de chromage « dur » soit la base d'une technologie performante de protection des métaux depuis plusieurs années, le composé de Cr(VI) est hautement toxique et cancérigène. Il provoque des brûlures, une ulcération de la peau et des muqueuses et une perte de sensation respiratoire [26]. De ce fait, une directive du parlement européen et conseil [30], a interdit l'utilisation des composés à base de Cr(VI). Ainsi, les revêtements à base de Cr(VI) ont atteint leurs limites d'usage et doivent être remplacés.

De nombreux travaux ont été menés afin de développer des procédés alternatifs, qui sont compatibles avec les normes environnementales et leurs évolutions, et qui présentent également des propriétés comparables à celles des traitements conventionnels à base de Cr(VI). Parmi, les composés à base de terres rares, tels que le cérium, est fréquemment étudié ces dernières années, comme une alternative pour remplacer les traitements au chrome (VI).

Développer des couches à base d'oxyde (ou d'oxo-hydroxyde) de cérium, a fait l'objet de nombreuses études pour modifier et protéger contre la corrosion, nombreuses surfaces métalliques: l'aluminium [31, 32], l'acier [33, 34], l'acier inoxydable [35-37], les alliages contenant du magnésium [38-40], l'acier galvanisé [41-44] ou le zinc [45-49]. L'intérêt pour les oxydes de cérium a considérablement augmenté au cours de ces dernières décennies en raison des caractéristiques prometteuses telles que le respect de l'environnement, l'augmentation de la force d'adhérence de certains revêtements au substrat et l'amélioration des performances protectrices contre la corrosion.

2.2 Revêtements à base d'oxyde de cérium

2.2.1 Généralités sur les terres rares et l'oxyde de cérium :

De numéro atomique $Z=58$ et de symbole Ce, le cérium est un métal faisant partie des terres rares. Les terres rares forment une série d'éléments métalliques aux propriétés très semblables comprenant le scandium (Sc) et l'yttrium (Y) et les quinze lanthanides (éléments de numéros atomiques compris entre 57 et 71, du lanthane au lutétium) dont fait partie le cérium.

Contrairement à ce que laisse entendre leur dénomination « terres rares », ces métaux sont relativement abondants dans la croûte terrestre. Leurs bonnes propriétés électroniques, magnétiques, optiques ou encore catalytiques, en font des éléments particulièrement recherchés par l'industrie (aéronautique, automobile, technologies de l'information, etc.). C'est de ce point de vue que le terme « terres rares » trouve sa cohérence puisque les quantités disponibles restent considérées comme faibles compte tenu de leur poids économique. On les qualifie d'ailleurs également de « métaux stratégiques ».

Parmi ces éléments de terres rares, le cérium est le plus abondant, il représente 66 ppm de la croûte terrestre, comparable au cuivre (68 ppm) et plus abondant que le cobalt (29 ppm) et le plomb (13 ppm) ou l'argent (0.08 ppm) [50, 51]. La structure électronique du cérium métallique isolé est $[\text{Xe}] 6s^2 5d^1 4f^1$. La faible différence d'énergie entre l'électron 4f intérieur et les électrons de valence externe permet au cérium d'avoir deux états de valence stables, Ce (III) et Ce (IV). Le cérium, thermodynamiquement instable sous sa forme métallique en présence d'oxygène, va facilement s'oxyder et peut donc former les deux oxydes stœchiométriques CeO_2 (Ce^{4+}) et Ce_2O_3 (Ce^{3+}) selon la température et la pression partielle d'oxygène [52, 53]. Néanmoins, la forme la plus stable de l'oxyde de cérium est CeO_2 .

2.2.2 Propriétés physiques de l'oxyde de cérium CeO₂

L'oxyde de cérium CeO₂, également appelé cérine, est un matériau dont les propriétés physico-chimiques intéressent beaucoup de chercheurs mais également les industriels pour divers domaines d'application. Utilisé sous forme pure ou dopée, l'oxyde de cérium présente un large éventail d'applications technologiques telles que : la catalyse, la photocatalyse, les absorbeurs d'UV, biomatériaux, microélectronique, dispositifs optiques, revêtements de barrières thermiques et prévention contre la corrosion [54], à cause des propriétés physiques et chimiques particulières de la structure électronique du cérium. Les principales caractéristiques de la cérine sont présentées dans le tableau (I.2).

Tableau I.2. Principales caractéristiques de l'oxyde de cérium CeO₂ [55].

Oxyde de cérium	CeO ₂
Masse volumique (g.L ⁻¹)	8240 (à 25 °C)
Volume molaire (cm ³ .mol ⁻¹)	17 (à 25 °C)
Résistivité électrique (μΩ.cm)	75 (à 20 °C)
Conductibilité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	11.4
Point de fusion (°C)	798
Point d'ébullition (°C)	3443
Enthalpie d'évaporation (KJ.mol ⁻¹)	398

2.2.3 Propriétés structurales de l'oxyde de cérium

L'oxyde de cérium cristallise, sous des conditions de température et de pression normales, dans une structure cubique de type fluorite. Il s'agit d'un empilement cubique à faces centrées (cfc) d'ions Ce⁴⁺, dans lequel chacun des sites tétraédriques est occupé par 8 anions O²⁻ et chaque anion O²⁻ est lié à 4 cations Ce⁴⁺. Cette structure appartient au groupe d'espace Fm-3m, son paramètre de maille à température ambiante est de $a = 5.41134 \text{ \AA}$ [56]. Selon Lavalley et al [57], l'oxyde de cérium possède un caractère acido-basique, les anions O²⁻ correspondants à des sites « base de Lewis » et les cations Ce⁴⁺ correspondants à des sites « acide de Lewis ».

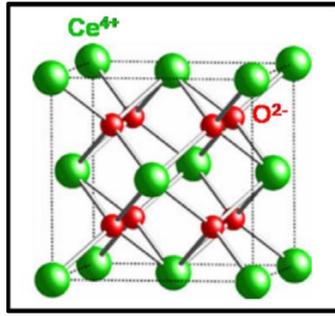


Figure I.4. Représentation de la structure fluorite (cfc) d'un cristal d'oxyde de cérium (IV) stœchiométrique.

La structure fluorite est très stable avec une possibilité de départ ou de déplacement d'oxygène. En effet, même si le CeO_2 peut perdre des quantités notables de son oxygène, il prend donc la notation CeO_{2-x} (ou x désigne l'écart à la stœchiométrie en oxygène) traduisant la présence de lacunes en oxygène dans l'oxyde de cérium, il garde toujours sa structure cristalline type fluorite malgré que le paramètre de maille est susceptible de changer [58].

2.2.4 Comportement de l'oxyde de cérium en solution aqueuse

En pratique, la formation d'un revêtement électrolytique nécessite un contrôle de certains paramètres. Une grande variété d'espèces peut être formée en fonction de la composition du milieu et de la valeur de son pH. L'examen du diagramme E-pH relatif au système Ce-H₂O établi par Pourbaix [59], et récemment actualisé par Golden et Wang [37] permet une distinction des régions de stabilité des différentes espèces mises en jeu (Figure I.5).

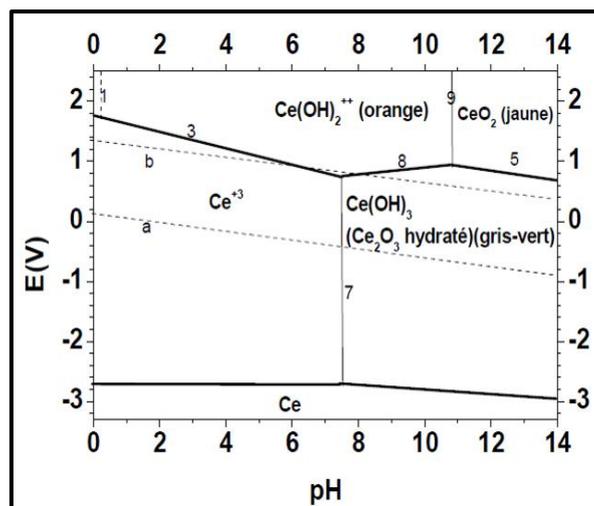


Figure I.5. Diagramme de Pourbaix du système Ce-H₂O.

A des valeurs de pH faibles, l'eau tend à réduire lentement les espèces Ce^{4+} et $\text{Ce}(\text{OH})^{3+}$ en Ce^{3+} . Cependant, à des valeurs de pH élevées, l'oxygène semble avoir une grande influence sur

la présence de nombreuses espèces telles que : $Ce(OH)_4$, $Ce(OH)_2^{2+}$ et $CeO_2 \cdot xH_2O$ suite à l'oxydation des ions Ce^{3+} en Ce^{4+} . Ainsi, on peut déduire que la concentration des espèces Ce^{3+} diminue avec l'élévation du pH, par conséquent, la solution devient chimiquement moins stable.

Plusieurs travaux ont montré que la concentration en oxygène dissous dans l'électrolyte peut significativement affecter la précipitation de l'oxo-hydroxyde de cérium. Le tableau (I.3) résume les valeurs des potentiels standards par rapport à l'électrode à hydrogène des principaux oxydo-réducteurs mis en jeu.

Tableau I.3. Potentiels standards par rapport à l'électrode d'hydrogène [59, 60]

Couple Ox/Red	Potentiel standard V/ESH
Ce^{4+} / Ce^{3+}	1.743
$Ce(OH)^{3+} / Ce^{3+}$	1.698
$Ce(OH)_2^{2+} / Ce^{3+}$	1.741
$Ce(OH)_4 / Ce^{3+}$	1.987
CeO_2 (précip) / Ce^{3+}	1.66.

Ces valeurs sont susceptibles de changer d'un milieu à un autre, suivant sa composition, en raison des phénomènes de complexation. Par exemple, dans un milieu de nitrate, le potentiel du couple Ce^{4+} / Ce^{3+} est abaissé. En effet, pour une concentration en nitrate égal à 1M, le potentiel standard de ce couple prend une valeur de 1.61 V/ESH, en raison d'une complexation de l'ion Ce^{4+} avec les ions nitrate [60].

2.2.5 Electrodeposition cathodique de l'oxyde de cérium

2.2.5.1 Généralité sur l'électrodeposition cathodique

Durant, ces dernières décennies, l'électrodeposition cathodique a pris un intérêt majeur dans le domaine de traitement de surface de nombreux matériaux, compte tenu de sa mise en œuvre simple et facile et de son faible cout économique. Grâce à sa grande flexibilité, une grande variété de substrats métalliques peuvent être revêtus, tels que les alliages d'aluminium, de magnésium, de zinc, des aciers au carbone ou inoxydables ainsi que les aciers galvanisés et électrozingués. L'électrodeposition cathodique permet d'obtenir rapidement des dépôts relativement homogènes et uniformes, avec une vitesse de déposition élevée et un contrôle précis des épaisseurs, sur des surfaces de substrat de formes assez complexes.

Les procédés de fabrication des revêtements par électrodéposition cathodique, peuvent être subdivisés en deux méthodes différentes : la déposition électrophorétique EPD et la déposition électrolytique ELD (voir Figure I.6).

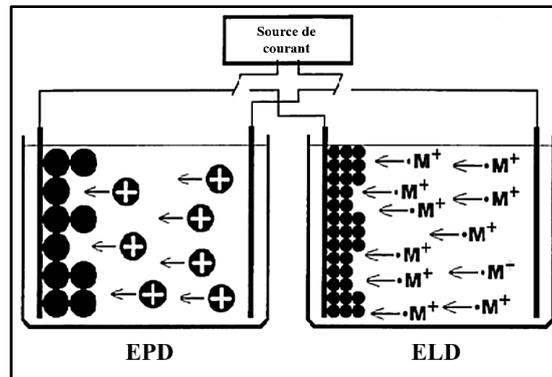


Figure I.6. Schéma du processus de déposition EPD et ELD. [61]

- ✓ **La déposition électrophorétique**, durant laquelle des suspensions de particules céramiques sont utilisées, repose sur le mouvement électrophorétique des particules chargées qui provoque l'accumulation et la coagulation des particules céramiques à la surface de l'électrode sous l'action d'un champ électrique, et donc la formation d'un film épais (jusqu'à quelques mm). Le film se forme principalement durant la première demi-heure, durée au-delà de laquelle l'épaisseur du film ne varie quasiment plus. La suspension est considérée comme un système complexe dans lequel chaque composé a un effet substantiel sur l'efficacité de la déposition. Généralement, les particules sont suspendues soit dans un milieu aqueux ou organique. Cependant, l'utilisation de l'eau comme solvant est limitée à cause du dégagement de gaz H_2 produit par sa réaction de réduction. Cette technique offre l'avantage de déposer plusieurs complexes métalliques, et le degré de stœchiométrie des dépôts formés est contrôlé par stœchiométrie de la poudre de départ. Néanmoins, pour qu'une déposition électrophorétique soit efficace, il est impératif que la suspension ait une bonne stabilité et que la vitesse de déposition soit relativement élevée. Cette dernière dépend de la tension appliquée, de la concentration et de la mobilité électrophorétique de la suspension. La distribution du potentiel à l'interface de la cathode nécessite une géométrie adaptée de la cellule électrolytique. Généralement, des tensions ou des courants beaucoup plus élevés sont utilisés pour entraîner les ions en solution au cours de ce dépôt par rapport à la déposition électrolytique. Ainsi, les dépôts électrophorétiques ont tendance à donner des revêtements plus épais que d'autres techniques.

- ✓ **La déposition électrolytique**, durant laquelle des solutions de sels métalliques sont utilisées, est basée sur le processus d'électrogénération de base qui permet un changement local du pH à l'interface conduisant à la déposition de particules colloïdales sur la surface de l'électrode. Sous l'action d'un courant électrique appliqué, cette méthode offre la possibilité de déposer, en accord avec les diagrammes de Pourbaix, une gamme importante d'oxyde ou d'hydroxyde métallique sur la surface du substrat à partir des ions métalliques présents dans la solution électrolytique. Cette dernière est préparée par dissolution de sels métalliques dans un solvant aqueux ou bien mixte (eau et solvant organique). Cette technique peut entraîner des revêtements poudreux ou faiblement adhérents, avec des épaisseurs qui vont de quelques μm à plusieurs centaines de μm en fonction du courant appliqué et du temps de déposition. Il est à préciser que la vitesse de déposition dépend de la composition du bain électrolytique, de type de polarisation (continue ou pulsée), de la valeur de la densité de courant appliqué, de l'agitation et la circulation d'électrolyte. Tandis que, le mécanisme de déposition d'une couche donnée change d'un milieu à un autre, en fonction de sa composition et de ces propriétés (pH, conductivité, température, ...).

2.2.5.2 Mécanisme d'électrodéposition de l'oxyde de cérium

Le procédé d'électrodéposition ou de génération de base des oxydes céramiques, a été décrit pour la première fois par Switzer [62]. L'augmentation locale du pH se produit soit par la consommation des ions hydronium, soit par la production d'ions hydroxyde. Selon les espèces présentes en solution électrolytique, ces deux mécanismes peuvent se produire simultanément.

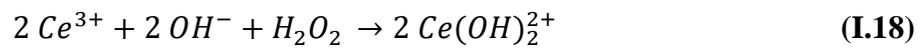
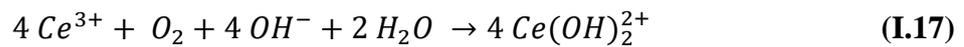
La déposition cathodique électrolytique fait d'abord intervenir les réactions d'électrogénération de base à la surface de l'électrode. Des ions hydroxyde sont formés à la surface de l'électrode par un procédé cathodique, puis des ions métalliques ou des complexes sont hydrolysés par la base électrogénérée. Arurault et al [64], ont utilisé une solution aqueuse de nitrate de Ce(III) pour déposer des films minces d'oxyde de cérium. Le mécanisme proposé dans cette étude semble celui qui tient en compte le plus grand nombre d'hypothèses. Les ions nitrate se réduisent soit en ions nitrite, soit en ions ammonium selon les réactions suivantes :



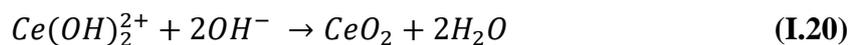
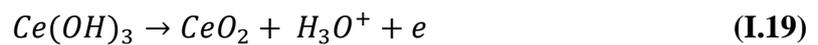
En outre les ions hydronium, l'oxygène dissous et l'eau peuvent également se réduire pour générer la base :



Cette dernière réaction ne se produit que sur quelques métaux nobles, elle sera donc très peu probable dans notre étude. La génération des ions hydroxyde conduit à l'élévation locale du pH au niveau de l'interface de la cathode. Les ions Ce^{3+} s'hydrolyse par la base (OH^-), et conduit à la formation d'un précipité d'hydroxyde de cérium $Ce(OH)_3$ (I.16) et/ou d'un produit ionique soluble $Ce(OH)_2^{2+}$ ((I.17) et (I.18)) au voisinage des sites cathodiques. Ce dernier, apparait préférentiellement, avec l'ajout de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 comme précurseur, dans la solution d'électrodéposition.



Finalement, l'oxyde de cérium CeO_2 se forme par l'intermédiaire de l'oxydation de $Ce(OH)_3$ et/ou l'hydrolyse de $Ce(OH)_2^{2+}$:



En milieu chlorure, la production des ions hydroxyle se fait seulement par les réactions de réduction de l'oxygène et/ ou l'eau. Stefanov et al [65], ont montré que l'électrodéposition d'oxyde de cérium sur l'acier inoxydable à partir d'une solution de chlorure de Ce(III) aérée conduit à un mélange de Ce_2O_3 et de CeO_2 .

Le mécanisme électrochimique de formation de ces films d'oxyde est très complexe. La base électrogénérée induit la formation de particules colloïdales d'hydroxyde de Ce(III) ou d'oxyde hydratés près de la surface [66-68]. Li et Thompson [69] suggère que le dépôt du film se fait par un processus de nucléation et de croissance.

Ainsi, le procédé de déposition permet d'obtenir des dépôts denses et compacts d'oxyde de cérium. Cependant, la morphologie et la structure des dépôts élaborés à partir de bains aqueux

présentent un réseau important de fissures. Ces défauts se développent principalement lors de la procédure de séchage et de déshydratation des films. C'est un problème récurrent qui apparaît dans le cas des procédés humides lorsque les dépôts dépassent une épaisseur critique [64, 67, 68, 70]. Ce phénomène dépend essentiellement de la quantité de molécules d'eau piégées dans le film lors de sa formation, qui proviennent de l'hydratation des cations métalliques en solution aqueuse, mais dépend également de la contrainte de cisaillement entre le substrat et le dépôt.

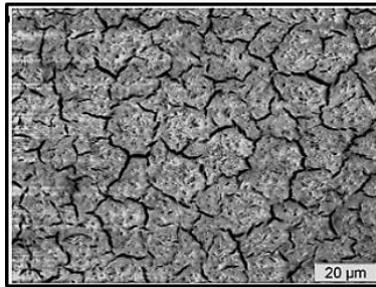


Figure I.7. Image MEB de la morphologie de surface d'un film d'oxyde de cérium élaboré sur un acier au carbone à une densité de courant de -1.5 mA.cm^{-2} pendant 20min dans une solution aqueuse de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0.25M [71].

Ces études suggèrent que le cérium est présent sous deux état de valence Ce(III) / Ce(IV) dans les films à base de cérium formés par électrodéposition. Ainsi, plusieurs auteurs décrivent que les films sont composés d'une mixture d'espèces oxyde et/ou oxo-hydroxyde distribuées de manières différentes dans la couche et conférant ainsi un comportement et une protection variable. Cependant, les paramètres d'électrodéposition, et les propriétés des bains électrolytiques sont susceptibles d'influencer sur la morphologie et la composition des dépôts, et par conséquent, leurs propriétés anticorrosives.

2.2.5.3 Facteurs influent le processus d'électrodéposition des couches d'oxyde de cérium

La concentration et la température du bain, le temps de déposition et le courant appliqué, ainsi que l'ajout d'additifs ou d'agents complexes, jouent un rôle important sur la cinétique de déposition, la composition et la morphologie des films d'oxyde de cérium obtenus par électrodéposition cathodique. Néanmoins, les travaux publiés dans ce sens sont peu nombreux.

L'analyse in-situ par microscopie à force atomique (AFM) des revêtements obtenus par électrodéposition sur aluminium a montré que la première étape de déposition consiste à la formation d'un gel transitoire suivi d'un processus de nucléation permettant la création d'unités

crystallines microscopiques. Il a été conclu que les nucléons formés agissent comme étant des centres actifs représentant la condition nécessaire pour la formation des dépôts [35, 67, 69, 70].

Pour contrôler la nucléation et la croissance des films, ainsi que la formation des fissures, des études ont été faites sur une grande variété de substrats métalliques, en utilisant des solutions préparées à base de sels de cérium (chlorure de cérium, nitrate de cérium...). En fait, de faibles concentrations en précurseurs de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-2} M semblent être nécessaires, mais l'utilisation de concentrations relativement élevées fait augmenter la cinétique de déposition et par conséquent le taux de recouvrement du substrat. Hamlaoui et al [71] a déduit que la concentration en précurseur affecte l'épaisseur du dépôt : plus la concentration est élevée, plus le dépôt est épais. En effet, une concentration plus élevée entraîne des tailles de cristallites relativement plus grandes. De plus, $\text{Ce}(\text{OH})_3$ est généralement associé à CeO_2 quelle que soit la densité de courant appliquée dans les solutions concentrées.

La densité de courant joue un rôle important dans le mécanisme d'électrodéposition. Une autre étude de Hamlaoui et al [32], sur l'influence de la densité de courant appliquée pour déposer l'oxyde de cérium sur un acier au carbone à partir de solutions concentrées de nitrate de cérium, a montré qu'aux faibles densités de courant, la nucléation et la croissance des cristallites se font concurrence. Cependant, à des densités de courant élevées le taux de croissance semble être plus rapide, développant ainsi un film recouvrant la surface du substrat qui permet la stabilisation du potentiel. A un stade ultérieur, l'empilement de nouvelles couches peut se produire sans aucune altération significative du potentiel. La morphologie et la composition des dépôts varient avec la densité de courant appliquée, à faibles valeurs, la surface du substrat n'est pas entièrement recouverte et présente de nombreux produits de corrosion indiquant une dégradation importante du substrat. Mais à mesure que la densité de courant appliquée augmente (supérieurs à $0.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), la surface est progressivement recouverte et la taille des cristallites diminue, en revanche les dépôts sont de plus en plus fissurés. La structure des dépôts est généralement en forme d'aiguilles quelle que soit la densité de courant appliquée, mais quelques grappes formées par chevauchement des aiguilles apparaissent aux plus faibles densités de courant.

Arurault et al [64] ont étudié l'évolution, en fonction du temps, de la masse d'oxyde de cérium déposé sur acier inoxydable dans une solution aqueuse de nitrate de cérium à $-5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, les résultats montrent une relation quasi-linéaire dans la plage de 2 à 20 minutes d'électrodéposition. Au-delà de cette période, le rendement faradique diminue d'une manière significative de 55 à 20%, jusqu'à ce que la quantité d'oxyde déposé tende vers une valeur

limite proche de 50 g.m^{-2} . Une telle variation de la quantité de matière déposée dans le temps s'explique par un effet bloquant qui consiste à une isolation progressive de la surface du substrat et par la mise en place d'un équilibre entre le phénomène d'électrodéposition et la redissolution acide à l'interface du dépôt/solution. Une évolution similaire a été observée dans une étude concernant la précipitation du di-hydroxyde de nickel à l'aide d'une microbalance à cristal de quartz. Généralement, pour des temps d'électrolyse assez longs, les dépôts obtenus sont caractérisés par un réseau de fissures assez larges due aux tensions internes créées entre le revêtement et le substrat [61].

Zhou et Switzer [66] ont étudié l'influence de la température du bain et de la densité de courant dans la préparation de revêtements à base d'oxyde de cérium sur platine ou sur acier inoxydable, il a conclu que la taille des grains variait de 6 à 16 nm en élevant la température du bain de 26 à 80 °C, et passe de 18 à 6 nm quand la densité de courant cathodique augmente de 0.5 à 3 mA.cm^{-2} . Contrairement aux dépôts obtenus à des températures ambiantes, il a été observé que l'augmentation de la température favorise la formation de dépôts caractérisés par une orientation préférentielle, les particules changeait de forme en passant de sphériques à aiguilles lors de l'augmentation de la température. En revanche elle influence peu la masse déposée.

Et dans le but d'améliorer l'adhérence, la compacité et la microstructure des films d'oxyde électrodéposés, des additifs qualifiés d'agglomérant ou de coagulant sont généralement ajoutés en faibles quantités au bain d'électrolyse. Poupard et al [44], a étudié l'effet de l'ajout du polyéthylène glycol (PEG) au bain de nitrate de cérium pour la formation de revêtements d'oxyde de cérium sur zinc. Les résultats montrent que la morphologie des dépôts ne semble pas être modifiée. Cependant, le réseau de fissures est réduit après l'ajout du PEG. De ce fait, la résistance à la corrosion du zinc revêtu par la couche d'oxyde de cérium est améliorée par l'ajout de PEG. Un comportement similaire a été observé sur acier galvanisé dans une étude de Hamlaoui et al [71], les résultats montrent que l'addition de PEG a diminué le nombre de fissures dans le dépôt en diminuant la réaction de réduction de l'eau et/ou en diminuant l'épaisseur du film formé. En outre, la dissolution de la couche de Zn semble être inhibée. Par ailleurs, les résultats de calorimétrie ont montré la présence de quantités importantes de PEG piégé sous forme moléculaire, ce qui explique donc la diminution de la dissolution du substrat.

Creus et al [70], ont étudié la possibilité à déposer des films d'oxyde de cérium sur des substrats en acier doux via des solutions de chlorure de Ce(III) aqueuses mélangées avec l'alcool éthylique, avec ou sans peroxyde d'hydrogène comme précurseur. L'ajout de H_2O_2 a pour but d'augmenter la vitesse de déposition. Cette étude a montré qu'aucun film d'oxyde de cérium

n'a pu être formé dans la solution aqueuse de chlorure de Ce(III) quel que soit les paramètres appliqués, il semble que la réduction de l'oxygène dissous ne provoque pas une augmentation suffisante du pH interfacial. L'ajout de H_2O_2 au bain aqueux, conduit à la formation de films de CeO_2 hydratés, adhérents, uniformes et homogènes, la vitesse de déposition augmente grâce à la réduction de H_2O_2 qui produit des ions hydroxyle à l'interface. Néanmoins, une dégradation importante de l'acier a été observée. Ainsi, l'ajout de H_2O_2 dans les bains électrolytiques de cérium doit être évité dans des applications de protection de l'acier. Cependant, dans les solutions mixtes (eau-alcool), des films d'oxyde de cérium pourraient être obtenus sans addition de H_2O_2 . L'influence de H_2O_2 a été aussi étudiée dans ce milieu, les résultats sont similaires à ceux obtenus avec des solutions aqueuses.

2.2.6 Le comportement anticorrosion de l'oxyde de cérium

Les études menées sur le comportement anticorrosion des revêtements à base de cérium en milieu aqueux, semblent s'orienter vers une inhibition des réactions cathodiques lors de vieillissement des pièces métalliques traitées. Ainsi, Breslin et al. [72] ou encore Hinton [73] ont montré que les films à base d'oxyde de cérium agissent comme une barrière physique à la diffusion de l'oxygène dissous, par conséquent, les réactions de réduction cathodique sont freinées. Comme il a été discuté précédemment, en fonction des paramètres d'électrodéposition des films et de la complexité du comportement des ions Ce(III) et Ce(IV) en solution, la composition et le comportement des films peuvent être complexes. Les études menées par Motte et al [43], ont montré qu'en raison de leur plus faible solubilité, les films composés d'oxyhydroxyde de Ce(IV) sont moins efficaces vis-à-vis la corrosion que ceux composés d'oxyhydroxyde de Ce(III). En outre, d'autres études ont également suggérées une possible évolution de ces couches lors de leur immersion dans des milieux salins. En effet, les films composés d'hydroxyde de Ce(III) sont susceptibles d'évoluer durant le processus de corrosion favorisant l'oxydation du Ce(III) en Ce(IV) et entraînant l'enrichissement de surfaces des films en Ce(VI).

De ce fait, la protection apportée par les revêtements à base de cérium obtenus par électrodéposition reste insuffisante. De plus, sa microstructure hautement poreuse et fissurée, donne lieu aux voies préférentielles d'attaque du substrat en accélérant ainsi la dégradation du revêtement. Ce qui limite donc leur utilisation en tant que revêtements protecteurs à long terme dans les milieux corrosifs. Il est donc nécessaire d'améliorer la morphologie et la microstructure de ces revêtements traditionnels pour obtenir une meilleure résistance à la corrosion.

Durant ces dernières années, diverses études ont été consacrées à l'amélioration des propriétés de protection contre la corrosion des revêtements à base de cérium. Kobayashi et al [74] ont étudié l'effet de l'ajout des ions sulfate sur la résistance à la corrosion des revêtements de conversion de cérium sur un acier galvanisé. Les résultats montrent que la présence des sulfates dans le bain de conversion conduit à une amélioration significative de la résistance à la corrosion des revêtements de cérium, cela était attribué à sa microstructure à grains fins et denses recouvrant toute la surface du métal.

Ramezanzadeh et al [75] ont utilisé un revêtement de conversion au phosphate de zinc comme agent d'étanchéité afin d'améliorer les performances anticorrosion de la sous couche de conversion d'oxyde de cérium. Les résultats obtenus montrent que le post-traitement du revêtement de cérium par du phosphate de zinc conduit à un dépôt plus compact, plus adhérent et moins fissuré, entraînant ainsi une amélioration significative de ces propriétés anticorrosives.

Mahidashti et al [76] ont étudié l'effet du post-chauffage de revêtements à base de cérium sur la chimie de surface, la morphologie et les performances de protection contre la corrosion. Les résultats ont montré que le traitement thermique de ces revêtements réduisait considérablement la quantité de microfissures dans la structure du revêtement et améliorait ses performances de protection contre la corrosion et ses propriétés d'adhérence.

Dans une autre étude de Ramezanzadeh et al [77], des revêtements époxy/polyamide ont été appliqués sur des substrats prétraités par des revêtements Ce, Zn et Ce-Zn ; il a été montré que l'adhérence du revêtement époxy à la surface de l'acier a été améliorée après traitement en surface par des revêtements de conversion Ce et Ce-Zn, ainsi les propriétés de protection contre la corrosion sont plus satisfaisantes en limitant l'occurrence de la réaction cathodique à l'interface revêtement/métal et en empêchant le détachement du revêtement de la surface de l'acier exposé à l'électrolyte corrosif.

Parhizkar et al [78], ont utilisé des nano-feuilles d'oxyde de Graphene fonctionnalisées par covalence avec un agent de couplage au silane (AGO) pour modifier le revêtement de conversion au cérium sur son effet sur le décollement cathodique, sur la protection contre la corrosion et l'adhérence du revêtement époxy sur acier. Les résultats révèlent que l'ajout de nano-feuilles d'AGO au revêtement de conversion du cérium a eu pour effet d'améliorer son adhérence sur le substrat et ainsi d'accroître la résistance à la corrosion de l'acier. Le revêtement nano-composite (Ce-AGO) a une nature hydrophobe qui créait une barrière efficace contre la diffusion d'agents corrosifs vers la surface du substrat. Les résultats ont aussi montré que le

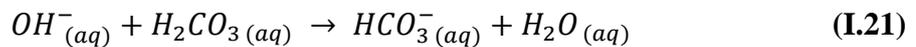
traitement de l'acier par un revêtement Ce-AGO réduisait le diamètre de délaminage du revêtement époxy et la vitesse de corrosion de l'acier.

Le travail abordé dans cette thèse a pour objectif de renforcer les performances protectrices du revêtement d'oxyde de cérium, en agissant sur sa microstructure ouverte (poreuse et craquelée) par la formation d'un dépôt calcomagnésien, calcaire et magnésien qui comble ces défauts et améliore sa morphologie. Les caractéristiques et l'influence des paramètres sur la formation et la composition de ces dépôts, sont décrites dans ce qui suit.

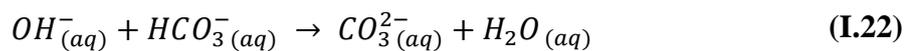
3 Dépôt calcomagnésien, calcaire et magnésien

Comme son nom l'indique, le dépôt calcomagnésien est essentiellement composé de calcium et de magnésium et se forme généralement sur des structures métalliques en milieu marin maintenues sous protection cathodique. En fait, l'application des courants cathodiques sur des surfaces métalliques provoque progressivement une augmentation locale du pH au voisinage immédiat de sa surface, suite aux réactions de réduction de l'oxygène dissous et de l'eau (si son potentiel le permet) à l'interface (métal/solution) entraînant la production des ions hydroxyde (voir équations (I.2) et (I.7)).

Cette évolution de pH va engendrer un déplacement de l'équilibre calco-carbonique entre les ions hydrogénocarbonate et carbonate de l'eau de mer selon les réactions suivantes :

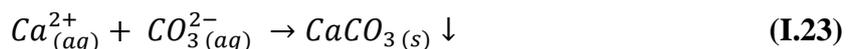


$pK_a = 6.1$ à $25^\circ C$ dans l'eau de mer [79]



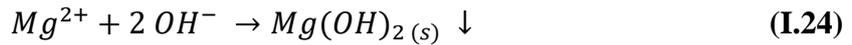
$pK_a = 9.3$ à $25^\circ C$ dans l'eau de mer [79]

Cela conduit à une augmentation de la concentration en ions CO_3^{2-} qui provoque dès que le produit de solubilité est atteint, la précipitation de carbonate de calcium suivant la réaction (I.23) ci-dessous :



$pK_s = 8.2$ à $25^\circ C$ dans l'eau de mer [79]

Lorsque le pH interfacial atteint des valeurs supérieures à 9.3 (à des potentiels très cathodiques), la précipitation d'hydroxyde de magnésium peut avoir lieu (dès le produit de solubilité est atteint), selon la réaction (I.24) suivante :



$pK_s = 10.9$ à $25^{\circ}C$ dans l'eau de mer [80]

De ce fait, un dépôt formé d'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$ et de carbonate de calcium $CaCO_{3(s)}$ appelé dépôt calcomagnésien, précipite et recouvre la surface entière du métal (cathode), empêchant partiellement la diffusion de l'oxygène.

Les proportions de ces deux composés peuvent varier ; suivant la valeur du pH interfacial, le dépôt peut être majoritairement composé d'hydroxyde de magnésium ou de carbonate de calcium. En effet, la précipitation du $Mg(OH)_2$ présente une cinétique beaucoup plus rapide que celle de $CaCO_{3(s)}$ qui nécessite d'abord le déplacement de l'équilibre calco-carbonique. C'est donc la valeur du pH interfacial, influencée par de nombreux paramètres (température, agitation, oxygène dissous, composition de l'eau de mer, potentiel, ...), qui détermine la composition du dépôt calcomagnésien. De plus, la concentration en ions Mg^{2+} influent sur la nature des variétés allotropiques de carbonate de calcium précipitées [81-83]. Nous allons voir dans ce qui suit les différentes substances minérales constitutifs des dépôts calcomagnésien.

3.1 Composition du dépôt calcomagnésien

3.2 Le carbonate de calcium et ses variétés allotropiques

Le carbonate de calcium est la substance la plus répandue des précipités minéraux d'origine biologique (organismes marins et géologiques), et représente environ 5% de la croûte terrestre sous forme de calcaire [84]. Ce composé ionique existe sous diverses formes, que l'on peut classer en deux groupes :

- ✓ Les formes anhydres peu solubles, thermodynamiquement stables et qui se distinguent facilement par leurs structures cristallines bien connues, voir tableau I.4. Elles sont classées ici par ordre de stabilité décroissante en solution : la calcite, l'aragonite et la vaterite [85].

	Calcite	Aragonite	Vatérite
Réseau cristallin	Rhomboédrique	Orthorhombique	Hexagonale
Paramètres de maille	a= 4.99 Å c= 17.66 Å [86]	a= 4.96 Å b= 7.97 Å c= 5.74 Å [87]	a= 4.13 Å c= 8.49 Å [88]
Faciès	Cube déformé	Aiguille ou «chou-fleur»	«Rose de sable», «Fleur» ou «Lentille»

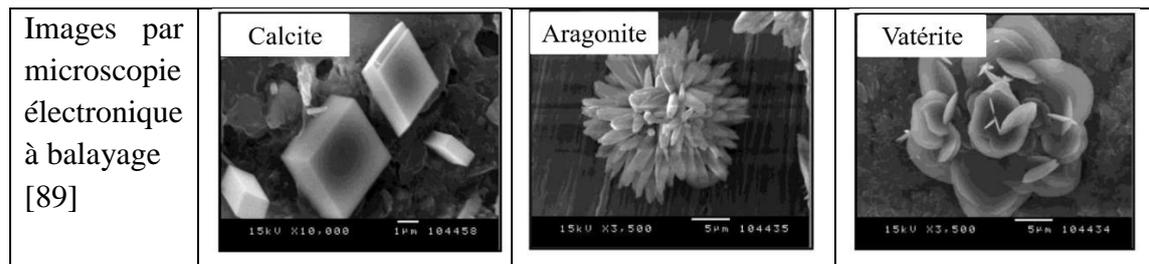


Tableau I.4. Caractéristiques cristallographiques et images par microscopie électronique à balayage de la calcite, l'aragonite et la vaterite.

Sur le plan thermodynamique, la calcite est le polymorphe le plus stable du carbonate de calcium. Elle se présente sous forme de cristaux (incolores ou blancs) en rhomboèdres, en prismes allongés ou en tablettes très aplaties. La calcite est soluble dans l'acide chlorhydrique dilué avec une vive effervescence. Elle reste stable dans des conditions métamorphiques jusqu'aux plus hautes températures, subissant seulement une recristallisation et une augmentation de la taille de grain. Dans certaines conditions, les ions Mg^{2+} peuvent se substituer partiellement aux ions Ca^{2+} , donnant lieu à ce qu'on appelle la calcite magnésienne, de formule $Ca_{(1-x)}Mg_xCO_3$; x est la fraction molaire du magnésium. L'aragonite, de forme cristalline orthorhombique, est moins stable thermodynamiquement que la calcite. Elle se présente sous forme d'aiguilles rassemblées en oursin. Elle est très soluble dans les acides faibles à froid, et peut se trouver à son état stable dans quelques roches métamorphiques formées à haute pression et à basse température [90]. Dans l'eau de mer, le carbonate de calcium précipite préférentiellement sous forme d'aragonite, car la nucléation de la calcite est inhibée par la présence des ions Mg^{2+} ; comme en témoigne le graphique (Figure I.8.) publié par Morse et al. [91], on remarque qu'à un ration $Mg:Ca \approx 5.1$ (concentration de l'eau de mer), l'aragonite est la forme préférentielle à partir d'une température d'environ $8^\circ C$.

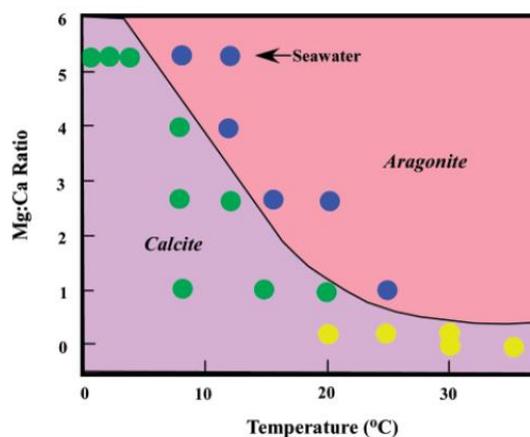


Figure I.8. Influence du ration Mg/Ca en fonction de la température sur la nature du carbonate de calcium formé ● = aragonite, ● = calcite, ● calcite recouverte d'aragonite.

Enfin, la vaterite est la plus instable des carbonates de calcium anhydres. Cette variété a une forme cristalline hexagonale, elle présente une grande instabilité au contact avec l'eau et elle est rarement observée naturellement car a tendance à se transformer spontanément et rapidement en aragonite [92]. Elle est souvent observée comme phase transitoire dans des précipitations artificielles de CaCO_3 , ou dans la nature dans des conditions très spécifiques (eau saline en environnement continental, parfois dans les coquilles d'escargot) [93, 94].

- ✓ Les formes hydratées, souvent instables ou métastables thermodynamiquement selon les conditions sont : le carbonate de calcium amorphe CCA ($\text{CaCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), le carbonate de calcium monohydraté, appelé aussi monohydrocalcite ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) et le carbonate de calcium hexahydraté ou l'ikaïte ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). [95].

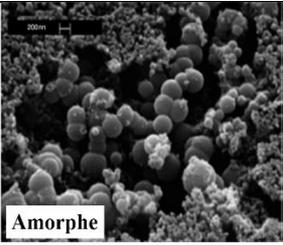
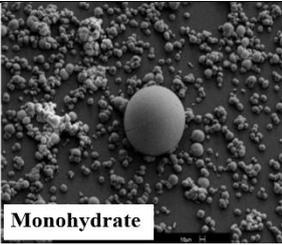
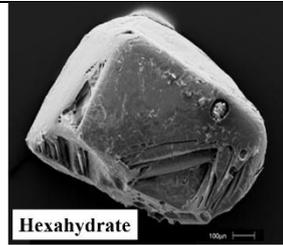
	$\text{CaCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ Amorphe	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Monohydraté	$\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Hexahydraté
Réseau cristallin	Non cristallisé	Hexagonale	Monoclinique
Paramètres de maille [88]	X	a= 10.55 Å c= 7.54 Å	a= 8.87 Å b= 8.23 Å c=11.02 Å
Faciès	Sphère ($\varnothing < 1\mu\text{m}$)	Sphère ($\varnothing \approx 100\mu\text{m}$)	Fine plaquette, prisme
Images par microscopie électronique à balayage [96]			

Tableau I.5. Caractéristiques cristallographiques et images par microscopie électronique à balayage des différentes formes hydratées de CaCO_3 .

La plupart des études sur les carbonates de calcium ont été portées sur les formes anhydres. Les formes hydratées ont été beaucoup moins étudiées à cause de leur faible stabilité dans des conditions ordinaires. Le CCA qui contient une molécule d'eau par groupe CaCO_3 , est la variété la plus instable. Sa formation constitue une phase transitoire pour la germination du CaCO_3 , il a tendance à se transformer très rapidement en phase anhydre lorsque son produit de solubilité est dépassé [97]. Cependant, la présence de certaines substances étrangères en milieu aqueux peut conduire à sa stabilisation dans des conditions de température adéquates [98]. Tandis que, l'ikaïte et le monohydrocalcite, semblent être plus stables et peuvent être maintenus dans cet état pendant quelques jours à des températures proches de 0°C . Néanmoins, ils se décomposent

sous une forme anhydre à des températures élevées. En laboratoire, le monohydrocalcite a été identifié pour la première fois comme phase intermédiaire de la dégradation des cristaux d'ikaïte par le processus de déshydratation. Dans un environnement naturel, le monohydrocalcite est préférentiellement formé dans des milieux riches en ions Mg^{2+} . L'apparition de ce composé est relativement lié au rapport $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ du milieu [96]. Ce composé a été observé sur acier enfouie dans des sédiments marins après 12 mois de protection cathodique en eau de mer naturelle [99]. Il a pu être stabilisé par la présence d'une forte concentration en matière organique présente dans les sédiments.

3.2.1 L'hydroxyde de magnésium (brucite)

Contrairement aux carbonates de calcium, l'hydroxyde de magnésium, de formule $Mg(OH)_2$, n'existe que sous une seule forme cristallographique, la brucite. Ses cristaux sont lamellaires et hexagonaux, les paramètres de maille sont : $a= 3.15 \text{ \AA}$ et $c= 4.77\text{\AA}$, et le groupe d'espace est alors P-3m1. La brucite est composée de masse feuilletée ou fibreuse et rarement granulaire. Dans un feuillet de brucite, chaque cation Mg^{2+} est entouré par six ions OH^- , formant des octaèdres. Le feuillet est alors construit par une continuité d'octaèdres, partageant une arête. Les ions hydroxyle sont placés sur des plans perpendiculaires au plan cationique. Ces couches octaèdres sont empilées selon z pour former une structure tridimensionnelle (Figure I.9). [100]

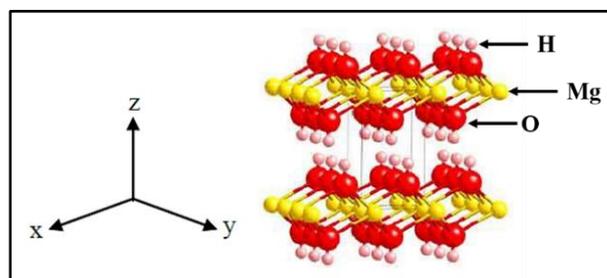


Figure I.9. Structure de la brucite $Mg(OH)_2$.

La brucite est caractérisée par sa couleur blanche, verdâtre, gris ou bleutée, et elle a un aspect gélatineux et poreux. Elle s'écaille et présente une faible résistance mécanique. Elle est infusible et facilement soluble dans les acides dilués à froid mais sans effervescence [101]. Dans l'eau de mer à pH normal, la brucite a tendance à se dissoudre.

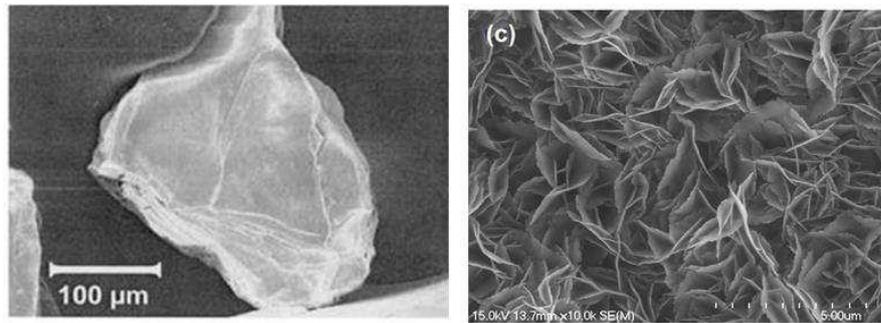


Figure I.10. Image par microscopie électronique à balayage de la brucite à différents grossissements [102].

Récemment, la Brucite $Mg(OH)_2$ a montré un fort intérêt pour diverses applications, y compris dans l'application de protection contre la corrosion, en raison de ses propriétés de non toxicité et de son faible coût [35]. Elle est largement utilisée dans le traitement de surface des alliages de magnésium pour améliorer sa résistance à la corrosion. Guo et al. [36] ont synthétisé un revêtement de conversion hydrothermique $Mg(OH)_2$ sur un alliage biomédical Mg-2Zn-Mn-Ca-Ce. Ils ont montré que les revêtements étaient uniformes et compacts et fournissaient une protection efficace contre la corrosion des alliages de Mg dans la solution de Hanks. Une autre étude, Jeong et al. [37] ont également signalé une amélioration de la résistance à la corrosion dans le milieu NaCl du film de $Mg(OH)_2$ déposé sur alliage de magnésium AZ31 à l'aide d'une méthode hydrothermale alcaline.

3.3 Facteurs influençant la formation du dépôt calcomagnésien

Comme nous l'avons vu précédemment, le mécanisme de formation du dépôt calcomagnésien est principalement contrôlé par la présence des ions OH^- , c'est-à-dire par le pH à l'interface métal/électrolyte. Cette valeur de pH est influencée par de nombreux paramètres, tels que les conditions électrochimiques, la nature du substrat et son état de surface, la composition de l'eau de mer, la température et l'agitation du milieu.

Ces paramètres pourraient affecter la cinétique de formation du dépôt en retardant ou en accélérant les effets, et ils pourraient de même avoir un impact sur la structure finale du dépôt formé. Nous allons décrire dans ce qui suit, l'influence de ces différents paramètres sur la formation du dépôt calcomagnésien.

3.3.1 Influence des paramètres électrochimiques de polarisation

La formation du dépôt calcomagnésien peut s'établir selon deux méthodes électrochimiques, en mode potentiostatique (à potentiel imposé) ou galvanostatique (à courant imposé). Le choix

de paramètres électrochimiques va jouer un rôle majeur sur la cinétique de formation du dépôt et sur sa composition.

3.3.1.1 Potentiel imposé

Le choix de la valeur du potentiel à imposer va influencer sur les réactions cathodiques pouvant se dérouler à l'interface métal/solution ; mais aussi joue un rôle important dans la composition finale du dépôt formé à la surface du métal. En effet, quel que soit le substrat métallique, si le potentiel imposé est faiblement cathodique, seule la réaction de réduction du dioxygène dissous aura lieu à l'interface, limité par le transport de matière ; ce qui conduit à une augmentation faible du pH au voisinage de l'interface (métal/solution). Dans ce cas, la précipitation de CaCO_3 est favorisée, et forme ainsi une couche dense et compacte, principalement composée d'aragonite, recouvrant de plus en plus le substrat. Ce dépôt bloque la surface et limite la diffusion d'oxygène vers l'interface, par conséquent, le courant résiduel diminue.

En revanche, si le potentiel imposé est suffisamment cathodique pour dépasser le potentiel de réduction de l'oxygène, la réaction de réduction de l'eau aura lieu. Cette dernière, n'étant pas limitée, entraîne un dégagement d'hydrogène et une production importante d'ions OH^- à l'interface métal/solution. La forte augmentation du pH interfacial favorise la précipitation de l'hydroxyde de magnésium sur la surface du métal. Contrairement au dépôt de carbonate de calcium, ce précipité forme une couche de brucite à la surface du métal, gélatineuse et poreuse (à cause du dégagement de bulles de dihydrogène), qui n'est pas bloquante. De ce fait le courant résiduelle reste élevé.

Enfin, lorsqu'on travaille avec un potentiel imposé, la composition du dépôt calcomagnésien est facilement contrôlée. Le ratio $\text{CaCO}_3/\text{Mg}(\text{OH})_2$ du dépôt formé dépend de ce potentiel. Rousseau [22], indique que dans l'eau de mer, la réduction de l'eau sur l'acier, débute à un potentiel de -1.1 V/ECS (Figure I.11.). Cette valeur de potentiel peut varier suivant la composition de l'acier, mais aussi suivant l'agitation du milieu.

	E (V/ECS)			
	-0.7	-0.9	-1.1	-1.3
Formation du dépôt [82, 103, 104]	De plus en plus rapide 			Gênée par le dégagement de H_2
Courant résiduel [82, 103]	Faible	Très faible	Elevé	

Aspect du dépôt [104, 105]	Dépôt incomplet	Dépôt dense	Dépôt compact et craquelé	
Formes allotropiques dominantes [82, 105]	Vatérite / Aragonite Aragonite secondaire	Aragonite	Aragonite Brucite	Brucite

Réduction du dioxygène dissous

Réduction du dioxygène dissous et de l'eau

Figure I.11. Tableau récapitulatif des principales caractéristiques des dépôts calcomagnésiens formés en eau de mer artificielle ou naturelle sur acier au carbone selon le potentiel appliqué [22].

3.3.1.2 Courant imposé

Contrairement au potentiel imposé où le courant diminue avec la formation progressive du dépôt calcomagnésien, travailler en courant imposé correspond à un transfert d'un nombre d'électrons défini et stable tout au long de la polarisation. Le choix de la valeur du courant permet de contrôler la cinétique des réactions électrochimiques se produisant à l'interface métal/solution, et maintenir une croissance stable du dépôt calcomagnésien sur un long terme.

En effet, si le courant imposé est faible pour que la réduction de l'oxygène dissous soit favorisée, la production d'ions hydroxydes est alors faible et le potentiel du métal restera faiblement cathodique pendant les premiers temps de polarisation. Ces ions hydroxydes sont rapidement consommés par précipitation de carbonate de calcium sur le métal. De ce fait, la surface active diminue et la diffusion de l'oxygène est limitée. Ce qui conduit naturellement à une diminution du potentiel dans le domaine de réduction de l'eau afin de pouvoir maintenir la circulation du courant imposé. Par conséquent, la précipitation de l'hydroxyde de magnésium aura lieu après un certain temps de polarisation. Dans ce cas, le dépôt formé sera composé d'un mélange d'aragonite et de brucite avec des ratios Ca:Mg élevés.

Par contre, lorsque le courant imposé est plus intense et que les réactions de réduction de l'oxygène et de l'eau se produisent simultanément sur l'interface du métal, le dépôt calcomagnésien ne cesse de croître en volume durant le temps de polarisation. Dans ce cas, la proportion d'hydroxyde de magnésium contenu dans le dépôt va être importante. Ainsi, plus le courant cathodique imposé est grand, plus la production des ions hydroxyde sera importante ; ainsi les rapports Ca:Mg devenir très faible.

Par exemple, Humble [106] a étudié l'évolution de la composition du dépôt calcomagnésien sur acier en eau de mer naturelle en fonction du courant imposé ; l'étude a montré que pour des valeurs de courant allant de -50 à $-430 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, le ratio Ca:Mg varie de 6:1 à 1:6 respectivement. Et un ratio de 1:1 est obtenue pour un courant d'environ $-190 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Akamine et Kashiki [107] ont déduit la valeur de courant optimal pour une quantité de dépôt maximale qui peut être formé sur acier immergé en eau de mer pendant 5 min sans agitation ; ce travail confirme à l'aide de l'étude des potentiel zêta (charge électrique qu'une particule en solution acquiert grâce aux ions qui l'entourent) que le dépôt est essentiellement composé de carbonate de calcium pour une densité de courant optimale de $-50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et essentiellement d'hydroxyde de magnésium pour une densité maximale de $-700 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

3.3.2 Influence de la nature du substrat, de sa composition et de son état de surface

La nature et la composition du substrat cathodique jouent un rôle important lors de la germination. Chaque métal possède un potentiel d'oxydo-réduction et un comportement électrochimique propre à lui dans un milieu spécifique. Bien que le dépôt calcomagnésien peut être formé sur de nombreux substrats métalliques, les potentiels auxquels les réactions électrochimiques peuvent se produire diffèrent d'un substrat à un autre. Pour comprendre l'effet de la nature du substrat sur la formation du dépôt calcomagnésien, les courbes de polarisation permettent de montrer le comportement de différents substrats dans un même domaine de potentiel. Barchiche [101] a suivi le comportement électrochimique de trois types d'électrode : une constituée d'un métal inerte (or), deux autres d'un matériau réactif (fer et acier E24), immergées dans l'eau de mer artificielle exempte d'ions Ca^{2+} et Mg^{2+} , dans un domaine de potentiel allant du potentiel d'abandon E_{ab} de chacun des substrats vers $-1.3 \text{ V}/\text{ECS}$ (Figure I.12).

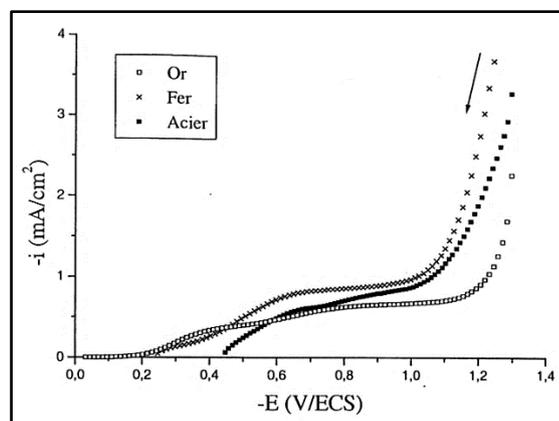


Figure I.12. Courbes courant-tension dans une eau de mer artificielle exempte d'ions Mg^{2+} et Ca^{2+} , à 600 tr/min pour trois substrats différents (or, fer, acier E24) [101].

Il a observé une surtension d'environ 200 mV pour la réduction de l'eau lorsqu'il passe de l'acier à l'or. Le domaine de réduction de l'eau sur l'électrode en or commence à des potentiels plus cathodiques que sur l'acier ou le fer. Ainsi, le pH interfacial de l'acier (ou fer) doit être plus élevé que celui de l'or à partir de -1V/ECS. Cela signifie que pour un même potentiel, la présence de brucite sera favorisée sur l'acier (ou fer) mais pas sur l'or. Il a également remarqué par des mesures chronoampérométriques et par des mesures de capacité hautes fréquences, que la cinétique de déposition calcomagnésienne sur or est plus rapide que sur acier ou fer.

Une étude sur l'acier inoxydable, Karoui et al [108] ont montré que les dépôts obtenus à des potentiels supérieurs à -1 V/AgAgCl, sont essentiellement composés d'aragonite ; cependant, pour des potentiels inférieurs, les dépôts sont constitués d'un mélange de brucite et d'aragonite. D'après les travaux de thèses de Zanibellato [102] et Barchiche [101], la brucite peut commencer à se précipiter sur la surface de l'acier à partir d'un potentiel de -1.2 V/AgAgCl.

Outre la nature du substrat, l'état de surface peut aussi avoir une conséquence sur la formation du dépôt calcomagnésien. Barchiche [101] a évalué l'influence de l'état de surface des électrodes en acier polies à différents grades (du grade 80 à 4000), certaines rincées à l'eau et séchées immédiatement, et d'autres rincées et gardées humides (soit pendant une minute) avant leur introduction dans l'eau de mer. Il a constaté par chronoampérométrie à -1V/ECS pendant 50h, que la rugosité de surface ne semble pas avoir d'influence sur la cinétique de formation du dépôt calcomagnésien. Par contre, l'humidification de la surface semble avoir une grande influence sur celle-ci. Il a observé que la déposition calcomagnésienne se fait plus difficilement sur des électrodes humides, sur lesquelles un début de formation de rouille a pu se produire. Cela joue sur le nombre de sites actifs disponibles pour la réduction. L'impact d'une humidification d'une minute de l'acier est équivalent, en terme de cinétique, à celui d'un changement de la nature du substrat.

Nisancioglu et al [109] ont aussi montré qu'un acier poli se comportait différemment par rapport à un acier corrodé en eau de mer ou sous atmosphère marine. En imposant une densité de courant de $-50\mu\text{A}/\text{cm}^2$, le temps de blocage (déterminé par l'obtention d'un potentiel inférieur à -1V/ECS) diffère d'une électrode à une autre. L'acier poli mettait environ 7 jours pour atteindre ce potentiel, l'acier corrodé en eau de mer plus de 10 jours et l'acier corrodé en atmosphère marine plus de 40 jours.

3.3.3 Influence de la composition de l'eau de mer (l'oxygène dissous, le calcium et le magnésium)

Comme les principaux éléments constituant le dépôt calcomagnésien sont le calcium (sous forme de CaCO_3) et le magnésium (sous forme de $\text{Mg}(\text{OH})_2$) que l'on trouve bien présents dans l'eau de mer, leurs concentrations doivent donc avoir une influence directe sur la cinétique et la structure du dépôt. L'oxygène dissous joue aussi un rôle clé pour déclencher la précipitation de carbonate de calcium et/ou l'hydroxyde de magnésium. Sa concentration a donc une influence directe sur la valeur du pH interfacial, suite à sa réaction de réduction.

Beunier et al [110] et Gabrielli et al [111], ont montré que l'augmentation de la concentration en oxygène dissous accélère la cinétique de formation du dépôt calcomagnésien. La vitesse de croissance du dépôt dans une solution saturée en oxygène est cinq fois plus rapide que celle obtenue dans une solution n'en contenant que 5%. La concentration en oxygène a aussi une conséquence majeure sur la composition du dépôt formé. Plus la concentration d'oxygène est élevée, plus le pH interfacial est basique et plus la précipitation de la brucite est favorisée [112]. Cependant, dans l'eau de mer naturelle, la concentration en oxygène dissous dépend relativement du contact avec l'atmosphère (profondeur), de la température de l'eau et de l'activité biologique. Donc elle change considérablement selon les régions du globe. Concernant notre étude, ce paramètre ne devrait pas influencer nos résultats puisque on travaille avec des petits volumes d'une eau de mer artificielle. On s'intéresse donc uniquement au calcium et le magnésium.

L'influence du calcium est facile à interpréter. Plus la concentration du calcium est élevée, plus la cinétique de déposition du carbonate de calcium est rapide. Nancollas et al [113], ont défini que la vitesse de croissance des cristaux de CaCO_3 serait proportionnelle à la concentration en ions calcium et carbonate selon la formule suivante :

$$\frac{-\partial T_{Ca}}{\partial t} = k_s ([\{\text{Ca}^{2+}\}\{\text{CO}_3^{2-}\}]^{1/2} - K_{so}^{1/2})^2 \quad (\text{I.25})$$

Où: T_{Ca} est la concentration molaire totale en ions Ca^{2+} dans un temps t ;

k_s est la constante de vitesse de cristallisation (s est fonction de la surface du cristal CaCO_3)

$\{\text{Ca}^{2+}\}$ et $\{\text{CO}_3^{2-}\}$ sont les activités ioniques des ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} respectivement ;

K_{so} est le produit de solubilité thermodynamique à l'équilibre.

Dans l'eau douce, Beunier et al [110] ont montré que le carbonate de calcium se précipite généralement sous forme de calcite. En revanche, si la concentration du calcium est faible, la vaterite était obtenue au début de précipitation, et à longue durée, le cristal de vaterite se transforme en calcite.

Cependant, en eau de mer, la cinétique de précipitation du CaCO_3 et la variété allotropique formée sont fortement influencées par la concentration du magnésium. En effet, Barchiche et al [82] ont montré que l'augmentation de la concentration des ions Mg^{2+} dans l'eau de mer artificielle, retarde la formation du dépôt calcomagnésien sur acier pour un potentiel de -1V/ECS . Ils ont également constaté que la forme allotropique du carbonate de calcium change en fonction la concentration en magnésium. En effet, dans une eau de mer artificielle exempte en Mg, le dépôt formé est seulement constitué de cristaux de calcite ; à 25% de la concentration en Mg, normée en eau de mer artificielle, la calcite reste le composant majeur du dépôt, mais la taille de ces cristaux diminue et l'aragonite commence à apparaître. A partir de 50%, la calcite n'est plus obtenue et les cristaux d'aragonite deviennent de plus en plus gros recouvrant la surface de l'acier. En revanche, les cristaux d'aragonite obtenus à une concentration normée en Mg, sont plus gros et un peu moins nombreux. Ce phénomène se développe de plus en plus, à mesure que la concentration en Mg augmente, et conduit à une surface de fer recouverte avec quelques cristaux d'aragonite à 200% de la concentration normée.

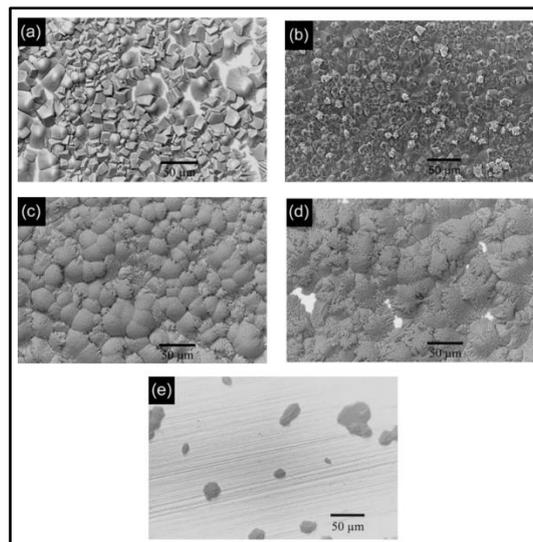


Figure I.13. Photographies au MEB des dépôts calcomagnésiens obtenus à -1V/ECS , avec 600 tr/min , en eau de mer artificielle à différents pourcentages de concentration en Mg^{2+} normée : **(a)** 0%, **(b)** 25%, **(c)** 50% et **(d)** 100%, **(e)** 200%.

En fait, la présence de Mg dans la solution, déforme les cristaux de calcite, et ceux-ci disparaissent dès que le rapport molaire $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}] \geq 1$, en favorisant la formation de l'aragonite. D'après Berner [114], l'effet inhibiteur du magnésium est essentiellement dû au déséquilibre créé par l'incorporation des ions Mg^{2+} dans le réseau cristallin de la calcite pendant sa croissance. Ce qui conduit à la formation de cristaux de calcite magnésienne instable (plus soluble que la calcite pure). Les ions Mg^{2+} ont aussi un effet inhibiteur sur la nucléation de

l'aragonite mais pas sur sa croissance. D'après Mucci et al [115], le magnésium a une affinité d'environ dix fois plus faible sur la surface des grains d'aragonite que sur ceux de calcite.

Il a été observé dans une étude de Deslouis et al [116], qu'en l'absence de calcium dans l'eau de mer artificielle, une couche poreuse contenant du magnésium pourrait se former à des valeurs de potentiel où la brucite $Mg(OH)_2$, ne pourrait pas être déposée. Ce dépôt a précipité sous une forme plutôt amorphe, des agrégats de plaquettes sont observés et aucun cristal bien défini n'est obtenu.

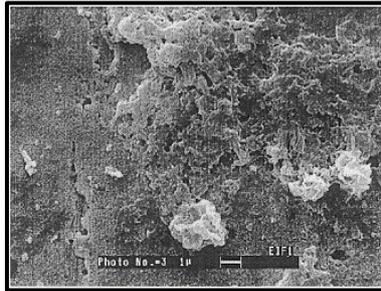


Figure I.14. Photographie au MEB du gisement de $Mg(OH)_2$ formé à 120 tr/min et -1.2 V/ECS, dans l'eau de mer artificielle exempte en Ca^{2+} . [116]

3.3.4 Influence des paramètres de la solution électrolytique

3.3.4.1 L'agitation au voisinage de l'électrode

En laboratoire, l'agitation de la solution au voisinage de l'électrode de travail a un apport important sur la cinétique de formation du dépôt calcomagnésien, sa composition et ses qualités d'adhérence. En effet, elle assure un bon transport de la matière par migration vers l'interface métal/solution et elle conditionne le débit de renouvellement des espèces au voisinage de l'interface. La vitesse de transport étant contrôlée par diffusion, l'augmentation de la vitesse de l'écoulement conduit à une augmentation rapide du pH à l'interface, en conséquent, une cinétique de recouvrement plus rapide.

3.3.4.2 La température

La température est un paramètre susceptible de modifier les cinétiques des réactions de précipitation se déroulant à l'interface métal/électrolyte, à cause de sa forte influence sur la concentration des espèces présentes dans l'eau de mer et leurs coefficients de diffusion. En effet, l'augmentation de la température entraîne une diminution de l'oxygène dissous, elle passe de 3.17×10^{-9} mol/L pour une température de $5^\circ C$ à 2.11×10^{-9} mol/L pour $25^\circ C$; En revanche, son coefficient de diffusion augmente avec la température, elle passe de 1.61×10^{-5} cm^2/s dans l'eau avec une température de $5^\circ C$ à une valeur de 2.90×10^{-5} cm^2/s à $25^\circ C$ [117]. De cette manière,

plus le coefficient de diffusion de l'oxygène dissous est grand, plus rapide sera la cinétique de sa réduction, et la formation du dépôt calcomagnésien sera alors plus rapide.

La température peut également influencer sur la composition du dépôt calcomagnésien. En effet, la température modifie la solubilité des composés constituant le dépôt, la solubilité de carbonate de calcium, contrairement à la brucite, diminue avec la température[118]. Ce qui veut dire que pour le même potentiel appliqué, le rapport Ca/Mg augmente avec la température.

3.3.4.3 Le pH de l'eau de mer et le pH interfacial

La vitesse de germination et de croissance cristalline est liée au pH de l'électrolyte, mais elle est beaucoup plus liée au pH interfacial (métal/solution). Dans les océans, l'équilibre entre les ions hydrogénocarbonate et carbonate joue un rôle primordial sur le maintien du pH autour de 8 (effet tampon). Cependant, le pH interfacial est régulé par les réactions électrochimiques se déroulant sur le métal, entraînant la production et la consommation des ions hydroxyle.

Généralement, le pH interfacial ne modifie pas énormément le pH de l'électrolyte. Lors d'une polarisation cathodique du métal, le pH interfacial augmente, la concentration des ions OH^- produits par les réactions de réduction sur la cathode (métal) est considérée faible par rapport au volume de l'électrolyte, mais elle est aussi compensée par la production des ions H^+ par les réactions d'oxydation se déroulant sur l'anode (contre électrode). De même, le pH interfacial n'est que très peu influencé par le pH de l'électrolyte [103].

Les paramètres influant la formation et la composition du dépôt calcomagnésien, décrits précédemment, tels que le potentiel appliqué, la vitesse d'agitation, la température de la solution et la concentration de l'oxygène dissous..., ont tous un effet direct sur le pH interfacial. Parmi, le potentiel et la température sont les paramètres les plus importants puisqu'ils interviennent fortement sur la réduction de l'eau. En effet, contrairement à la réaction de réduction de l'oxygène, la réaction de réduction de l'eau n'est pas limitée par le transport de matière, et peut générer ainsi une quantité importante d'ions OH^- , influençant donc sur le pH interfacial.

Comme est-il mentionné à plusieurs reprises, la composition du dépôt calcomagnésien formé sur la surface du métal est principalement liée au pH interfacial du système métal/électrolyte. Neville et al [81], ont publié un tableau présentant le pH de saturation des différents composants qui peuvent précipiter en eau de mer conduisant à la formation du dépôt calcomagnésien, ainsi que leurs produits de solubilité (Tableau I.6.). Ces valeurs ont été obtenues à partir des coefficients d'activation correspondants à chaque ion. En effet, dans l'eau de mer, le carbonate

de calcium se trouve dans des conditions de saturation alors que la brucite ne peut précipiter que si le pH atteint une valeur supérieure à 9.5.

Compound	pH _s	pK _{s, MX}
MgCO ₃	7.7	7.46
Mg(OH) ₂	9.5	10.86
Mg ₄ (CO ₃) ₂ (OH) ₂ · 3H ₂ O	8.2	29.5
CaCO ₃ (calcite)	7.4	8.03
CaCO ₃ (aragonite)	7.5	8.22
Ca(OH) ₂	12.7	5.2
CaMg(CO ₃) ₂	7.2	16.7

Tableau I.6. pH de saturation des composés formés de Ca et/ou Mg et leurs produits de solubilité [81].

Cependant, même si la brucite nécessite un pH très élevé pour précipiter, il semble avoir peu ou pas de barrière cinétique à sa précipitation et elle devrait croître à une vitesse proportionnelle au carré du pH au voisinage de l'électrode. En revanche, dans l'eau de mer à pH normal, la brucite a tendance à se dissoudre [119]. Sa dissolution provoque une libération des ions hydroxyle et conduit à l'élévation du pH. Ces ions OH⁻ libérés peuvent réagir avec les ions hydrogénocarbonate, présents en eau de mer, pour former des ions carbonate, qui réagissent à leur tour avec les ions calcium pour former le carbonate de calcium. Par conséquent, à mesure que le matériau se développe et que la brucite vieillit, elle est remplacée par l'aragonite.

Nguyen Dang et al [120], ont étudié l'effet de la dissolution de la poudre de brucite sur la précipitation des carbonates dans l'eau de mer artificielle et naturelle. L'effet de Mg²⁺ et OH⁻ ont été étudié séparément dans l'eau de mer artificielle en présence et en absence du magnésium. Les résultats révèlent que la dissolution de brucite dans les eaux de mer crée des conditions favorables à la précipitation de carbonate de calcium. Les polymorphes et les morphologies de CaCO₃ sont contrôlés par le pH et la concentration en magnésium. D'une part, la prédominance de vaterite ou de calcite précipitée dans des eaux de mer exemptes de Mg²⁺ peut être ajustée dans des conditions de pH contrôlé par addition de NaOH. D'autre part, l'ajout d'ions Mg²⁺ dans l'eau de mer ou l'utilisation d'eau de mer naturelle inhibe la croissance et les précipitations de calcite et de vaterite et favorise la formation d'aragonite. Par conséquent, il est démontré dans ce travail que la dissolution de brucite dans les eaux de mer fournit à la fois les ions Mg²⁺ nécessaires et l'augmentation de pH nécessaire pour stabiliser les précipitations d'aragonite dans des conditions ambiantes.

Enfin, d'autres paramètres, peuvent aussi influencer sur la formation du dépôt calcomagnésien, tels que : la pression hydrostatique, la présence des sédiments marins, la matière organique et la

colonisation bactérienne ; ceux ne sont pas présentés dans ce manuscrit, puisque toutes les expériences menées dans ce travail sur le dépôt calcomagnésien et calcaire ont été effectuées en milieu d'eau de mer artificielle de la norme ASTM4111.

4 Conclusions et objectifs de la thèse

Ce chapitre d'introduction permet de préciser la nature de l'étude apportée dans cette thèse. Dans un premier temps, nous avons présenté la problématique de la corrosion des aciers faiblement alliés dans les milieux aqueux (plus précisément dans l'eau de mer), et l'ensemble des moyens de lutte contre la corrosion. Une protection contre la corrosion permettra de modifier l'interface du métal à protéger avec son milieu corrosif par l'application d'un revêtement protecteur s'est avéré intéressante grâce à sa simplicité d'application et son efficacité contre la corrosion. Cependant, le choix du matériau protecteur dépend de ces propriétés physicochimiques, et essentiellement de sa tenue à la corrosion.

Il a donc été présenté dans ce chapitre, un état d'art sur l'utilisation des revêtements à base d'oxyde/hydroxyde de cérium en protection anticorrosion. Malheureusement, comme il a été indiqué dans la littérature, la structure de ces couches est hautement poreuse et craquelée. Par conséquent, ces défauts donnent lieu aux voies préférentielles d'attaque du substrat en accélérant ainsi la dégradation du revêtement. Ce qui limite donc leur utilisation en tant que revêtements protecteurs à long terme dans les milieux corrosifs.

Cette thèse a pour objectif de développer une nouvelle technique, simple et respectueuse pour l'environnement, conduisant à améliorer la morphologie et la microstructure des revêtements d'oxyde de cérium, dans le but de renforcer leur protection contre la corrosion marine de l'acier. L'originalité de ce travail consiste à former des dépôts calcomagnésiens, calcaires et magnésiens sur un revêtement d'oxyde de cérium formé sur acier, dans le but de combler les défauts ouverts présents sur cette couche et renforcer ainsi sa résistance à la corrosion.

Pour cela, une première étape a été visée à l'élaboration, par électrodéposition cathodique, d'un revêtement d'oxyde de cérium qui présente une morphologie uniforme et homogène, et une structure avec le moins de défauts ouverts possibles. Cependant, les conditions optimales de formation de ces couches sont liées à la nature du substrat, le choix du bain d'électrodéposition et les paramètres d'électrodéposition tels que la densité de courant et le temps d'électrodéposition. Ce qui a fait donc l'objet d'une étude préliminaire.

Ce revêtement d'oxyde de cérium, formé au conditions optimales de déposition, est ensuite utilisé pour former des dépôts mixtes calcomagnésiens/CeO₂, calcaires/CeO₂, et magnésiens Mg(OH)₂/CeO₂, par polarisation cathodique dans l'eau de mer artificielle, eau de mer artificielle exempte de Mg, et dans une solution de nitrate de magnésium respectivement. La morphologie et la microstructure de l'ensemble des dépôts sont étudiées par des analyses de surface. Le pouvoir protecteur de ces dépôts vis-à-vis la corrosion marine a été évalué par des tests d'immersion dans l'eau de mer en utilisant différentes méthodes électrochimiques.

Références bibliographiques :

1. Norme ISO 8044 : Corrosion of metals and alloys - Basic terms and definitions. 2015.
2. Azoulay, I., C. Rémazeilles, and P. Refait, Determination of standard Gibbs free energy of formation of chukanovite and Pourbaix diagrams of iron in carbonated media. *Corrosion Science*, 2012. 58: p. 229-236.
3. Rémazeilles, C. and P. Refait, Fe(II) hydroxycarbonate $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (chukanovite) as iron corrosion product: Synthesis and study by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Polyhedron*, 2009. 28(4): p. 749-756.
4. Réguer, S., et al., Iron corrosion in archaeological context: Structural refinement of the ferrous hydroxychloride $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. *Corrosion Science*, 2015. 100: p. 589-598.
5. Refait, P., et al., Corrosion and cathodic protection of carbon steel in the tidal zone: Products, mechanisms and kinetics. *Corrosion Science*, 2015. 90: p. 375-382.
6. Bernal, J.D., D.R. Dasgupta, and A.L. Mackay, The oxides and hydroxides of iron and their structural inter-relationships. *Clay Minerals Bulletin*, 2018. 4(21): p. 15-30.
7. Misawa, T., K. Hashimoto, and S. Shimodaira, The mechanism of formation of iron oxide and oxyhydroxides in aqueous solutions at room temperature. *Corrosion Science*, 1974. 14(2): p. 131-149.
8. Reffass, M., et al., Localised corrosion of carbon steel in $\text{NaHCO}_3/\text{NaCl}$ electrolytes: role of Fe(II)-containing compounds. *Corrosion Science*, 2006. 48(3): p. 709-726.
9. Refait, P., et al., The anionic species competition in iron aqueous corrosion: Role of various green rust compounds. *Corrosion Science*, 1997. 39(9): p. 1699-1710.
10. Refait, P., et al., Role of phosphate species during the formation and transformation of the Fe(II-III) hydroxycarbonate green rust. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007. 299(1): p. 29-37.
11. Memet, J.-B., La corrosion marine des structures métalliques portuaires étude des mécanismes d'amorçage et de croissance des produits de corrosion. 2000. p. 1 vol. (163 f.).
12. Tang, Z., et al., Characteristics of iron corrosion scales established under blending of ground, surface, and saline waters and their impacts on iron release in the pipe distribution system. *Corrosion Science*, 2006. 48(2): p. 322-342.
13. Ohtsuka, T. and H. Yamada, Effect of ferrous ion in solution on the formation of anodic oxide film on iron. Vol. 40. 1998. 1131-1138.
14. Wang, L., et al., Effect of dissolved ferrous iron on oxide film formation on carbon steel. *Electrochimica Acta*, 2012. 76: p. 208-217.
15. Simon, L., J.-M. Génin, and P. Refait, Standard free enthalpy of formation of Fe(II)-Fe(III) hydroxysulphite green rust one and its oxidation into hydroxysulphate green rust two. Vol. 39. 1997. 1673-1685.
16. Refait, P. and J.M.R. Génin, The oxidation of Ni(II)-Fe(II) hydroxides in chloride-containing aqueous media. *Corrosion Science*, 1993. 34(12): p. 2059-2070.
17. Drissi, S.H., et al., The preparation and thermodynamic properties of Fe(II)-Fe(III) hydroxide-carbonate (green rust 1); Pourbaix diagram of iron in carbonate-containing aqueous media. *Corrosion Science*, 1995. 37(12): p. 2025-2041.

18. Refait, P., et al., Electrochemical formation of green rusts in deaerated seawater-like solutions. *Electrochimica Acta*, 2011. 56(18): p. 6481-6488.
19. Ishikawa, T., et al., Formation of magnetite in the presence of ferric oxyhydroxides. *Corrosion Science*, 1998. 40(7): p. 1239-1251.
20. Elbeik, S., A.C.C. Tseung, and A.L. Mackay, The formation of calcareous deposits during the corrosion of mild steel in sea water. *Corrosion Science*, 1986. 26(9): p. 669-680.
21. Fontana, M.G., *Corrosion engineering*. 1987, New York: McGraw-Hill.
22. Rousseau, C., Étude du dépôt calco-magnésien formé sous protection cathodique : influence des sédiments marins en eau de mer naturelle, influence des argiles en eau de mer artificielle, impact environnemental de l'utilisation d'anodes sacrificielles. 2008. p. 1 vol. (250 p.).
23. Gabe, D.R., Protective layered electrodeposits. *Electrochimica Acta*, 1994. 39(8): p. 1115-1121.
24. Durut, F., et al., Influence of temperature on the microstructure and properties of chromium electrodeposits. *Metal Finishing*, 1998. 96(3): p. 52-60.
25. Ghaziof, S., M.A. Golozar, and K. Raeissi, Characterization of as-deposited and annealed Cr–C alloy coatings produced from a trivalent chromium bath. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010. 496(1): p. 164-168.
26. Snyder, N.V.M.D.L., *Electrodeposition of Chromium*, in *Modern Electroplating*.
27. Protsenko, V., et al., Electrodeposition of hard nanocrystalline chrome from aqueous sulfate trivalent chromium bath. Vol. 520. 2011. 380-383.
28. Shuker, I. and K. R. Newby, Why functional trivalent chromium fails and hexavalent chromium is environmentally friendly. Vol. 83. 2005. 272-274.
29. Gamburg, Y. and G. Zangari, *Theory and Practice of Metal Electrodeposition*. 2011. p. 205-232.
30. Directive 2000/53/CE. 2000.
31. Yu, X. and G. Li, XPS study of cerium conversion coating on the anodized 2024 aluminum alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004. 364(1): p. 193-198.
32. Hamlaoui, Y., et al., Cathodic electrodeposition of cerium-based oxides on carbon steel from concentrated cerium nitrate solutions: Part I. Electrochemical and analytical characterisation. Vol. 113. 2009: *Materials Chemistry and Physics*. 650–657.
33. Avramova, I., et al., Characterization of nanocomposite CeO₂–Al₂O₃ coatings electrodeposited on stainless steel. *Composites Science and Technology*, 2005. 65(11): p. 1663-1667.
34. Hamlaoui, Y., F. Pedraza, and L. Tifouti, Corrosion monitoring of galvanised coatings through electrochemical impedance spectroscopy. *Corrosion Science*, 2008. 50(6): p. 1558-1566.
35. Virtanen, S., et al., A surface analytical and electrochemical study on the role of cerium in the chemical surface treatment of stainless steels. Vol. 39. 1997. 1897-1913.
36. Stoychev, D., Corrosion protective ability of electrodeposited ceria layers. Vol. 17. 2012.
37. Golden, T. and Q. Wang, Anodic Electrodeposition of Cerium Oxide Thin Films II. Mechanism Studies. Vol. 150. 2003.

38. Arenas, M.A., A. Conde, and J.J. de Damborenea, Cerium: a suitable green corrosion inhibitor for tinplate. *Corrosion Science*, 2002. 44(3): p. 511-520.
39. Liu, H.-T., et al., Effect of cerium on the anodic corrosion of Pb–Ca–Sn alloy in sulfuric acid solution. Vol. 93. 2001. 230-233.
40. Lei, L., et al., Surface characterization of growth process for cerium conversion coating on magnesium alloy and its anticorrosion mechanism. Vol. 46. 2014.
41. Montemor, M., A. Simões, and M. Ferreira, Composition and behaviour of cerium films on galvanised steel. Vol. 43. 2001. 274-281.
42. Arenas, M.A. and J.J. de Damborenea, Growth mechanisms of cerium layers on galvanised steel. *Electrochimica Acta*, 2003. 48(24): p. 3693-3698.
43. Motte, C., et al., Cerium treatments for temporary protection of electroplated steel. Vol. 200. 2005. 2366-2375.
44. Poupard, S., F. Pedraza, and J. Creus, Diffusion of a Corroding Electrolyte through Defective Electroplated Ceria Based Coatings. Vol. 289-292. 2009. 235-242.
45. Aramaki, K., Self-healing protective films prepared on zinc electrodes by treatment in a cerium(III) nitrate solution and modification with sodium phosphate and calcium or magnesium nitrate. Vol. 45. 2003. 2361-2376.
46. Aramaki, K., A self-healing protective film prepared on zinc by treatment in a $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ solution and modification with $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. Vol. 47. 2005. 1285-1298.
47. Aramaki, K., Prevention of zinc corrosion in oxygenated 0.5 M NaCl by treatment in a cerium(III) nitrate solution and modification with sodium hexadecanoate. Vol. 48. 2006. 3298-3308.
48. Arenas, M. and J. de Damborenea, Interference by cerium cations during the multi-step zinc dissolution process in a chloride-containing electrolyte. Vol. 48. 2006. 3196-3207.
49. Martínez, L., et al., Surface study of cerium oxide based coatings obtained by cathodic electrodeposition on zinc. Vol. 257. 2011. 6202.
50. Binnemans, K., et al., Recycling of rare earths: a critical review. *Journal of Cleaner Production*, 2013. 51: p. 1-22.
51. Binnemans, K., et al., Rare-Earth Economics: The Balance Problem. Vol. 65. 2013.
52. Fujimori, A., Mixed-Valent Ground State of CeO_2 . Vol. 28. 1983.
53. Fernández-García, M., et al., Nanostructured Oxides in Chemistry: Characterization and Properties. *Chemical Reviews*, 2004. 104(9): p. 4063-4104.
54. Castano, C.E., M.J. O'Keefe, and W.G. Fahrenholtz, Cerium-based oxide coatings. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2015. 19(2): p. 69-76.
55. HAMLAOUI, Y., Elaboration et caractérisation de revêtements d'oxyde de cérium sur acier et acier électrozingué. 2008. p. 1 vol.(183 p.).
56. Slostowski, C., Supercritical solvothermal synthesis of cerium oxide nanostructures. 2012, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I.
57. Binet, C., M. Daturi, and J. C. Lavalley, IR Study of Polycrystalline Ceria Properties in Oxidised and Reduced States. Vol. 50. 1999. 207-225.
58. Brindelle, G., Fission gas release mechanism between 600°C and 800°C during thermal transient on irradiated fuel. 2017, Université Paris-Saclay.
59. Pourbaix, M.J.N., Atlas d'équilibres électrochimiques, ed. Gautiers-Villars & cie Editeurs. 1963. p 184.

60. Haire, R.G. and L. Eyring, Handbook on the Physics and Chemistry of the Rare Earths. Vol. 18. 1979.
61. Zhitomirsky, I., Cathodic electrodeposition of ceramic and organoceramic materials. Fundamental aspects. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2002. 97(1): p. 279-317.
62. Switzer, J., *Electrochemical Synthesis of Ceramic Films and Powders*. Vol. 66. 1987. 1521-1525.
63. Hamlaoui, Y., et al., Cathodic electrodeposition of cerium-based oxides on carbon steel from concentrated cerium nitrate solutions: Part I. Electrochemical and analytical characterisation. 2009. 113: p. 650–657.
64. Arurault, L., et al., Electrochemical preparation of adherent ceria coatings on ferritic stainless steel. Vol. 466. 2004. 75-80.
65. Stefanov, P., et al., Electrochemical deposition of CeO₂ on ZrO₂ and Al₂O₃ thin films formed on stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, 2004. 180-181: p. 446-449.
66. Zhou, Y. and J.A. Switzer, Growth of cerium(IV) oxide films by the electrochemical generation of base method. *Journal of Alloys and Compounds*, 1996. 237(1): p. 1-5.
67. Zhitomirsky, I. and A. Petric, Electrochemical deposition of ceria and doped ceria films. *Ceramics International*, 2001. 27(2): p. 149-155.
68. Zhitomirsky, I. and A. Petric, Electrolytic and electrophoretic deposition of CeO₂ films. *Materials Letters*, 1999. 40(6): p. 263-268.
69. Li, F.-B., *In Situ Atomic Force Microscopy Studies of the Deposition of Cerium Oxide Films on Regularly Corrugated Surfaces*. Vol. 146. 1999. 1809.
70. Creus, J., et al., Synthesis and characterisation of thin cerium oxide coatings elaborated by cathodic electrolytic deposition on steel substrate. *Surface and Coatings Technology*, 2006. 200(14): p. 4636-4645.
71. Hamlaoui, Y., et al., Cathodic electrodeposition of cerium based oxides on carbon steel from concentrated cerium nitrate. Part II: Influence of electrodeposition parameters and of the addition of PEG. *Materials Chemistry and Physics*, 2010. 120(1): p. 172-180.
72. Breslin, C.B., C. Chen, and F. Mansfeld, The electrochemical behaviour of stainless steels following surface modification in cerium-containing solutions. *Corrosion Science*, 1997. 39(6): p. 1061-1073.
73. Hinton, B.R.W., Corrosion inhibition with rare earth metal salts. *Journal of Alloys and Compounds*, 1992. 180(1): p. 15-25.
74. Kobayashi, Y. and Y. Fujiwara, Effect of SO₄²⁻ on the corrosion behavior of cerium-based conversion coatings on galvanized steel. Vol. 51. 2006. 4236-4242.
75. Ramezanzadeh, B., H. Vakili, and R. Amini, Improved performance of cerium conversion coatings on steel with zinc phosphate post-treatment. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015. 30: p. 225-233.
76. Mahidashti, Z., T. Shahrabi, and B. Ramezanzadeh, A new strategy for improvement of the corrosion resistance of a green cerium conversion coating through thermal treatment procedure before and after application of epoxy coating. *Applied Surface Science*, 2016. 390: p. 623-632.

77. Vakili, H., B. Ramezanzadeh, and R. Amini, The corrosion performance and adhesion properties of the epoxy coating applied on the steel substrates treated by cerium-based conversion coatings. *Corrosion Science*, 2015. 94: p. 466-475.
78. Parhizkar, N., B. Ramezanzadeh, and T. Shahrabi, The epoxy coating interfacial adhesion and corrosion protection properties enhancement through deposition of cerium oxide nanofilm modified by graphene oxide. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018. 64: p. 402-419.
79. Stumm, W. and J.J. Morgan, *Aquatic chemistry : chemical equilibria and rates in natural waters*. 3rd ed. ed. 1996: New York : Wiley.
80. Sung-Tsuen, L. and G.H. Nancollas, The crystallization of magnesium hydroxide. *Desalination*, 1973. 12(1): p. 75-84.
81. Neville, A. and A.P. Morizot, Calcareous scales formed by cathodic protection—an assessment of characteristics and kinetics. *Journal of Crystal Growth*, 2002. 243(3): p. 490-502.
82. Barchiche, C., et al., Characterization of calcareous deposits in artificial seawater by impedance techniques: 3—Deposit of CaCO₃ in the presence of Mg(II). Vol. 48. 2003. 1645-1654.
83. Morizot, A.P., A. Neville, and J.D. Taylor, An assessment of the formation of electrodeposited scales using scanning electron and atomic force microscopy. *Journal of Crystal Growth*, 2002. 237-239: p. 2160-2165.
84. Santos, R.M., P. Ceulemans, and T. Van Gerven, Synthesis of pure aragonite by sonochemical mineral carbonation. *Chemical Engineering Research and Design*, 2012. 90(6): p. 715-725.
85. Roques, H., *Fondements théoriques du traitement chimique des eaux*. 1990, Paris: Technique et Documentation-Lavoisier. 2 vol. ([XLII]-904 p.).
86. Reeder, R.J. and S.A. Markgraf, High-temperature structure refinements of calcite and magnesite. *American Mineralogist*, 1985. 70(5-6): p. 590-600.
87. N Caspi, E., et al., On the structure of aragonite. Vol. 61. 2005. 129-32.
88. Gražulis, S., et al., Crystallography Open Database - an open-access collection of crystal structures. *Journal of applied crystallography*, 2009. 42(Pt 4): p. 726-729.
89. Teghidet, H., Study of controlled crystallization of calcite by electrochemical method. Effect of ions on nucleation growth of calcite. 2012, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI.
90. Christopher, K., Couches polycristallines orientées d'aragonite biomimétique, synthétisées par voie électrochimique. 2009.
91. Morse, J.W., R.S. Arvidson, and A. Lüttge, Calcium Carbonate Formation and Dissolution. *Chemical Reviews*, 2007. 107(2): p. 342-381.
92. Morini, R., Rhéologie de suspensions concentrées de carbonate de calcium en présence de fluidifiant. 2013.
93. Grasby, S.E., Naturally precipitating vaterite (μ -CaCO₃) spheres: unusual carbonates formed in an extreme environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003. 67(9): p. 1659-1666.
94. Ma, H.Y. and I.S. Lee, Characterization of vaterite in low quality freshwater-cultured pearls. *Materials Science and Engineering: C*, 2006. 26(4): p. 721-723.

95. Loste, E., et al., The role of magnesium in stabilising amorphous calcium carbonate and controlling calcite morphologies. *Journal of Crystal Growth*, 2003. 254(1): p. 206-218.
96. Tlili, M., et al., Characterization of CaCO₃ hydrates by micro-Raman spectroscopy. Vol. 33. 2002. 10-16.
97. Elfil, H. and H. Roques, Role of hydrate phases of calcium carbonate on the scaling phenomenon. *Desalination*, 2001. 137(1): p. 177-186.
98. Clarkson, J.R., T.J. Price, and C.J. Adams, Role of metastable phases in the spontaneous precipitation of calcium carbonate. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1992. 88(2): p. 243-249.
99. Rousseau, C., et al., Calcareous deposit formed under cathodic protection in the presence of natural marine sediments: A 12 month experiment. *Corrosion Science*, 2010. 52(6): p. 2206-2218.
100. Gregoire, B., Relation Composition-Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires : Effets de la charge du feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire. 2012.
101. Barchiche, C.-E., Caractérisation et cinétique de formation des dépôts calcomagnésiens sur acier en eau de mer artificielle. 2004. p. 1 vol. (185 p.).
102. Zanibellato, A., Synthèse et études physico-chimiques d'un agglomérat calcomagnésien formé sur acier en milieu marin : un éco-matériau pour la protection du littoral. 2016.
103. Wolfson, S.L. and W.H. Hartt, An Initial Investigation of Calcareous Deposits upon Cathodic Steel Surfaces in Sea Water. *CORROSION*, 1981. 37(2): p. 70-76.
104. Luo, J.S., et al., Formation of Calcareous Deposits Under Different Modes of Cathodic Polarization. *CORROSION*, 1991. 47(3): p. 189-196.
105. Gil, O., et al., Etude des dépôts calcomagnésiens formés sur acier lors de la protection cathodique : dépôts naturels et dépôts préparés en laboratoire. *Journal européen d'hydrologie*, 2000. 31(2): p. 167-182.
106. Humble, R.A., Cathodic Protection of Steel in Sea Water With Magnesium Anodes. *CORROSION*, 1948. 4(7): p. 358-370.
107. Akamine, K. and I. Kashiki, Corrosion Protection of Steel by Calcareous Electrodeposition in Seawater (Part 1)
Mechanism of Electrodeposition. *Zairyo-to-Kankyo*, 2002. 51(11): p. 496-501.
108. Karoui, H., et al., Electrochemical scaling of stainless steel in artificial seawater: Role of experimental conditions on CaCO₃ and Mg(OH)₂ formation. Vol. 311. 2013. 234–240.
109. Nisancioglu, K., et al., Role of Surface Structure and Flow Rate on the Polarization of Cathodically Protected Steel in Seawater. *CORROSION*, 1987. 43(12): p. 710-718.
110. Beaunier, L., et al., Investigation of electrochemical calcareous scaling: Nuclei counting and morphology. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2001. 501(1): p. 41-53.
111. Gabrielli, C., et al., Investigation of electrochemical calcareous scaling: Potentiostatic current– and mass–time transients. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2002. 538-539: p. 133-143.
112. Touzain, S., Etude de la structure des dépôts calcomagnésiens formés en présence d'écoulements : application à la protection cathodique en milieu marin. 1996. p. 1 vol. (207 f.).

113. Nancollas, G.H., T.F. Kazmierczak, and E. Schuttringer, A Controlled Composition Study of Calcium Carbonate Crystal Growth: The Influence of Scale Inhibitors. *CORROSION*, 1981. 37(2): p. 76-81.
114. Berner, R.A., The role of magnesium in the crystal growth of calcite and aragonite from sea water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1975. 39(4): p. 489-504.
115. Mucci, A. and J.W. Morse, The solubility of calcite in seawater solutions of various magnesium concentration, $I_t = 0.697$ m at 25 °C and one atmosphere total pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1984. 48(4): p. 815-822.
116. Deslouis, C., et al., Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedances techniques: 2-deposit of $Mg(OH)_2$ without $CaCO_3$. *Electrochimica Acta*, 2000. 45(11): p. 1837-1845.
117. Yan, J.F., R. B. Griffin, and R. E. White, Parametric studies of the formation of calcareous deposits on cathodically protected steel in seawater. Vol. 140. 1993. 1275-1280.
118. Lin, S.H. and S.C. Dexter, Effects of Temperature and Magnesium Ions on Calcareous Deposition. *CORROSION*, 1988. 44(9): p. 615-622.
119. Goreau, T.J., *Marine Electrolysis for Building Materials and Environmental Restoration*. 2012.
120. Nguyen Dang, D., et al., Role of Brucite Dissolution in Calcium Carbonate Precipitation from Artificial and Natural Seawaters. Vol. 17. 2017.

Chapitre II
Matériels et
techniques
expérimentales

Table des matières

1	Matériels et milieux réactionnels	58
1.1	Matériau d'étude et préparation des échantillons	58
1.2	Milieux réactionnels	59
2	Techniques expérimentales	61
2.1	Montages expérimentaux.....	62
2.2	Essais électrochimiques	63
2.3	La spectroscopie d'impédance électrochimique.....	66
2.3.1	Représentation graphique des impédances.....	67
2.3.2	Caractéristiques générales de l'impédance à l'interface électrode/électrolyte...	68
2.3.3	Analyse des diagrammes d'impédance	72
2.3.4	Simulation et ajustement des diagrammes d'impédance électrochimique.....	74
3	Techniques de caractérisation de morphologie, structure et composition	75
3.1	Microscopie optique :	75
3.2	Microscopie électronique à balayage MEB couplée au analyse EDS	75
3.3	La micro-spectroscopie Raman	77
3.4	La diffraction des rayons X	80

Chapitre II

Matériels et techniques expérimentales

Les expériences menées au cours de cette thèse ont été réalisées au laboratoire LaSIE de La Rochelle. Nous allons décrire dans ce chapitre les matériels utilisés, les conditions expérimentales et les techniques d'analyse effectuées.

1 Matériels et milieux réactionnels

1.1 Matériau d'étude et préparation des échantillons

Dans ce travail, tous les revêtements sont formés sur des coupons cylindriques de 30.0 (\pm 0.1) mm de diamètre et de 2.0 (\pm 0.1) mm d'épaisseur, découpés à partir de barres d'acier AISI 4135 dont sa composition est donnée dans le tableau (II.1) ci-dessous.

Tableau II.1. Teneurs principales (% massique) en éléments d'alliage d'acier AISI 4135.

Eléments	C	Si	Mn	Cr	Mo
(% massique)	0.37	0.4	0.9	1.2	0.3

Le choix de coupons cylindriques a pour but de limiter les effets de bords pendant l'électrodéposition et ainsi de permettre de développer et d'optimiser les caractéristiques souhaitées des films déposés.

Pour chaque tronçon cylindrique, un contact électrique est assuré sur l'une de ses faces avec une visse gainée par le biais d'une soudure à l'étain, ensuite l'ensemble est enrobé dans une résine époxy transparente permettant d'isoler complètement cette face ainsi que la surface latérale du milieu étudié. Ainsi, lors des essais, seule la face avant des échantillons est en contact avec le milieu réactionnel. La surface moyenne des échantillons est donc d'environ 7 (\pm 0.1) cm².

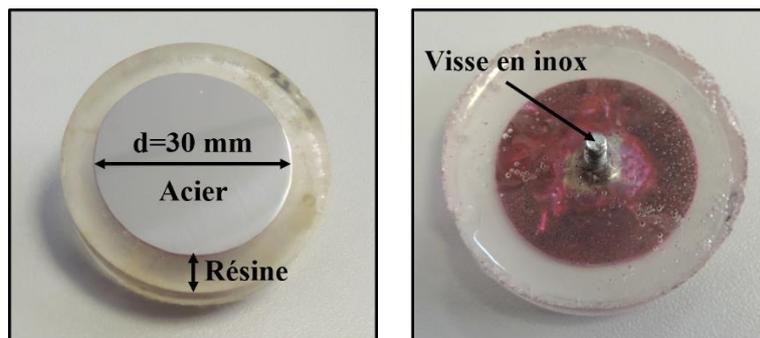


Figure II.1. Electrode de travail : (a) surface en contact avec le milieu d'étude, (b) surface isolée.

Avant toute utilisation des échantillons, un polissage mécanique de la surface est effectué à l'aide du papier abrasif de carbure de silicium (SiC) de grade 180, 320 et 600, suivi d'un dégraissage à l'éthanol absolu, puis d'un rinçage à l'eau déminéralisée. Ces échantillons sont

enfin séchés à l'air comprimé. L'homogénéité de la surface est contrôlée au microscope optique.

1.2 Milieux réactionnels

Tous les produits chimiques utilisés pour la synthèse des différents bains électrochimiques sont de pureté analytique de 99 à 99.5% et stockés dans des conditions adéquates pour chacun. Les solutions de travail ont été préparées par dissolution dans une eau-ultra pure Milli-Q d'une résistivité de 18 M Ω .cm à 25°C.

Le protocole d'élaboration des revêtements mixtes fait intervenir deux étapes. Premièrement, des couches d'oxyde de cérium sont formées par électrodéposition cathodique sur les électrodes en acier. Ces électrodes revêtues seront ensuite utilisées dans la deuxième partie pour former des dépôts calcomagnésiens, calcaires et magnésiens dessus.

Comme première démarche, une étude préliminaire par voltmétrie cyclique a été menée dans le but de comprendre les mécanismes mis-en-jeu dans l'électrodéposition des couches à base de cérium sur acier. Pour cela, le comportement électrochimique du substrat d'acier a été d'abord étudié dans une solution de nitrate de potassium KNO₃ afin de décerner les réactions de génération de base, où l'oxygène dissous et les nitrates constituent les précurseurs des réactions cathodiques. La déposition de cérium a été ensuite étudiée dans deux types de bain de sels de cérium, d'une part, dans une solution de nitrate de cérium(III) hexahydraté (Ce(NO₃)₃, 6H₂O) à différentes concentrations, d'autre part, dans une solution de chlorure de cérium(III) heptahydraté (CeCl₃, 7H₂O) où la réduction d'oxygène constitue la seule réaction de génération de base. A l'issue des résultats de ces tests, notre choix s'est porté sur l'utilisation de bain d'électrodéposition à base de nitrate de cérium.

L'objectif étant de travailler avec des teneurs faibles en cérium, l'effet de l'ajout d'un sel support, nitrate de potassium KNO₃ à différentes concentrations, a été étudié dans le but de maintenir une bonne conductivité de la solution et également de favoriser l'apport en ions nitrate dans les bains de déposition. Des mesures de pH et de conductivité ionique des solutions électrolytiques ont été prises avant chaque essai électrochimique à l'aide d'un pH-mètre inoLab pH 7310 et d'un conductimètre inoLab Cond 720. L'ensemble des compositions des différentes solutions ainsi que leurs valeurs de pH et de conductivité sont présentées dans le tableau (II.2) ci-dessous. Les essais de voltamétrie ont tous été réalisés dans un volume de 400 mL de solution.

Tableau II.2. Composition, conductivité ionique (mS/cm) et pH des solutions électrolytiques.

Solution, concentration (M)	Conductivité (mS/cm)	pH
KNO ₃ 0.2M	23.5	5.32
(CeCl ₃ , 7H ₂ O) 0.2M	43.5	5.01
(Ce(NO ₃) ₃ , 6H ₂ O) 0.01M	3.53	4.25
(Ce(NO ₃) ₃ , 6H ₂ O) 0.05M	13.2	3.4
(Ce(NO ₃) ₃ , 6H ₂ O) 0.1M	23.7	3.18
Ce(NO ₃) ₃ , 6H ₂ O) 0.2M	43	2.7
(Ce(NO ₃) ₃ , 6H ₂ O) à 0.05M KNO ₃ à 0.05M	18.7	3.56
Ce(NO ₃) ₃ , 6H ₂ O à 0.05M KNO ₃ à 0.2M	34	3.83
Ce(NO ₃) ₃ , 6H ₂ O à 0.05M KNO ₃ à 0.6M	70.5	4.2

Comme nous le montrerons au chapitre III, le bain d'électrodéposition contenant une solution mixte de nitrate de cérium (0.05 M) et nitrate de potassium (0.6 M) s'est révélé le plus performant pour former les revêtements d'oxyde de cérium. C'est donc celui-ci qui sera utilisé pour la suite de l'étude des dépôts mixtes.

Ainsi, dans le but de renforcer le pouvoir protecteur du dépôt d'oxyde de cérium vis-à-vis la corrosion marine, trois types de dépôts mixtes, en lien avec l'eau de mer ont été étudiées:

- ❖ Dépôt calcomagnésien dans une eau de mer artificielle préparée selon la norme ASTM D1141 [1] (sa composition est présentée dans le tableau II.3 ci-dessous) dont la teneur en sels minéraux est aussi proche que possible de celle de l'eau de mer naturelle.

Tableau II.3. Composition de l'eau de mer artificielle préparée selon la norme ASTM D1141.

Sels	Concentration molaire (mol/L)	Concentration massique (g/mol)
NaCl	0.42	24.5448
Na ₂ SO ₄	0.0288	4.0907
MgCl ₂ . 6H ₂ O	0.0546	11.1007
CaCl ₂ . 2H ₂ O	0.0105	1.5437
KCl	0.00932	0.6948
NaHCO ₃	0.002792	0.2345

La synthèse de cette eau de mer artificielle implique la préparation des trois solutions suivantes :

- Solution (A) : contient 24.55 g de NaCl et 4.09 g de Na₂SO₄ dissous dans un volume de 800 mL d'eau ultra-pure.
- Solution (B) : contient 11.1 g de MgCl₂ · 6H₂O et 1.54 g de CaCl₂ · 2H₂O dissous dans un volume de 50 mL d'eau ultra-pure.
- Solution (C) : contient 0.69 g de KCl et 0.23 g de NaHCO₃ dissous dans un volume de 50 mL d'eau ultra-pure.

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

Il est important à noter que la préparation de l'eau de mer se fait dans un système fermé pour éviter le contact avec le milieu extérieur qui contient des espèces pouvant se dissoudre dans la solution.

- ❖ Dépôt calcaire pur réalisé à partir d'une solution d'eau de mer artificielle exempte de cations magnésium Mg²⁺ (préparée sans MgCl₂ · 6H₂O)
- ❖ Dépôt magnésien pur réalisé à partir d'une solution d'une solution de nitrate de magnésium(II) hexahydraté (Mg(NO₃)₂ · 6H₂O) 0.1M.

Les pH des solutions de déposition calcomagnésienne, calcaire et magnésienne ont été tous ajustés avant utilisation à pH=8.3 par ajout de quelques gouttes de soude (NaOH à 0.1M). Les essais électrochimiques concernant la formation de ces dépôts ont été effectués dans des volumes de 800 mL.

Enfin la résistance à la corrosion de l'acier nu et revêtu par les différents revêtements formés a été évaluée en eau de mer artificielle ASTM D1141, dans un volume de 1400 mL.

2 Techniques expérimentales

La présentation des techniques expérimentales employées dans tout ce travail comprend deux parties. La première est consacrée à la présentation du montage expérimental ainsi que les méthodes électrochimiques étudiées pour évaluer le comportement électrochimique du substrat dans les milieux réactionnels, l'élaboration des différents revêtements et le suivi de leurs comportements électrochimiques en milieu agressif (eau de mer artificielle). La deuxième partie

décrit les différentes techniques de caractérisation des revêtements élaborés sur acier, ainsi que les produits de corrosion formés après les tests de corrosion, telles que : la Diffraction des Rayons X (DRX), Microspectrométrie Raman (μ -Raman), Microscopie optique, Microscopie Electronique à Balayage (MEB) couplée à l'analyse EDX.

2.1 Montages expérimentaux

L'ensemble des expériences électrochimiques a été réalisé à l'aide d'un montage classique à trois électrodes (Figure II.2). Le substrat constitue la surface d'étude, appelée électrode de travail. Les échantillons sont vissés sur une canne en résine traversée par un fil de cuivre assurant le contact électrique. Une grille de grande surface en titane platiné, servant de contre électrode, est placée en face de l'électrode de travail afin d'assurer une distribution aussi homogène que possible des lignes de courant. Une électrode de référence au calomel saturée au KCl ($Hg_2Cl_{2(s)}/Hg_{(l)}$) ECS, qui possède un potentiel fixe par rapport à l'électrode standard à hydrogène ESH de $E^\circ (Hg_2Cl_{2(s)}/Hg_{(l)}) = 0.244 \text{ V/ESH}$, a été utilisée. Cette dernière est surmontée d'une allonge de luggin (saturée avec une solution de KCl favorisant une bonne conductivité ionique) afin d'éviter sa pollution par les composés constituant les bains électrolytiques. Par ailleurs, l'allonge de luggin permet de s'approcher au plus près de l'électrode de travail et ainsi limiter la chute ohmique sans pour autant modifier les lignes de courant. Dans tous les tests électrochimiques (à l'exception des tests de déposition magnésienne dans le bain de nitrate de magnésium), ce dispositif d'électrodes est immergé dans une cellule ouverte contenant l'électrolyte, et relié aux bornes d'un potentiostat VSP de marque Biologic qui permet via le logiciel EClab d'enregistrer les mesures électrochimiques et de programmer les différentes séquences de mesures à réaliser.

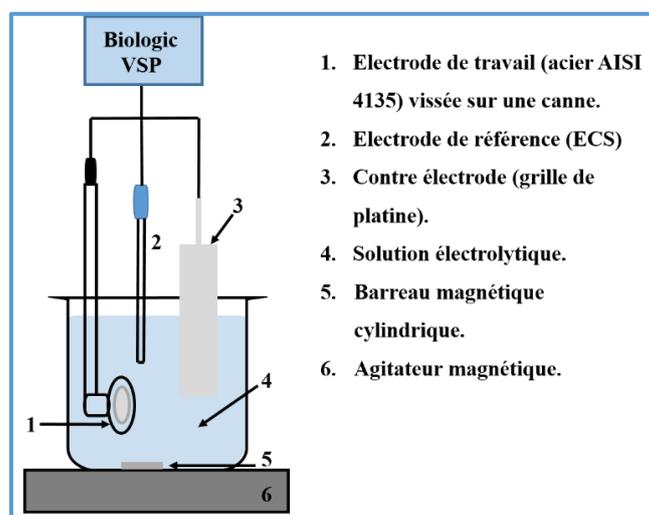


Figure II.2. Schéma du montage électrochimique à trois électrodes.

Par contre, la déposition magnésienne dans le bain de nitrate de magnésium a été réalisée à l'aide d'un montage électrochimique à deux compartiments contenant 800 mL d'une solution de nitrate de magnésium, reliés par un pont salin à base de nitrate de potassium (KNO_3) dans un tube en verre (forme U) qui assure le passage de courant entre les deux cellules (Figure II.3). Alors que l'électrode de travail et l'électrode de référence sont plongées ensemble dans un compartiment, la contre électrode est quant à elle placée dans le second compartiment dans le but d'éviter une acidification du bain de déposition liée à un processus d'oxydation de l'eau. En effet, au cours des tests préliminaires de déposition d'hydroxyde de magnésium avec présence des 3 électrodes au même temps dans le bain de nitrate de magnésium, nous avons pu constater une forte baisse du pH de la solution jusqu'à 2,6. Cette baisse est liée à l'oxydation de l'eau qui produit des ions H^+ sur l'anode suivant la réaction (II.1) alors que les ions hydroxydes produits sur la cathode sont consommés par la précipitation de l'hydroxyde de magnésium.

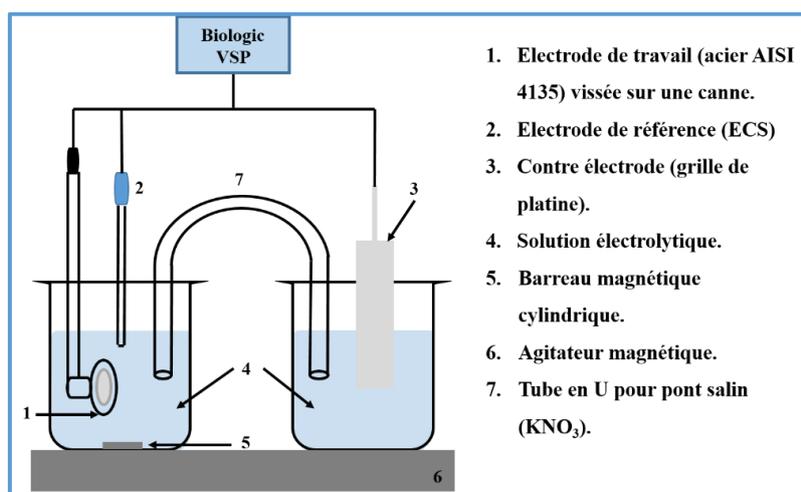


Figure II.3. Schéma du montage électrochimique à trois électrodes avec deux compartiments reliés par un pont salin.

Il y a lieu de préciser que l'ensemble des expériences menées ont été effectuées à température ambiante, en milieu aéré et agité à l'aide d'un agitateur à barreau magnétique à une vitesse de rotation moyenne et constante d'environ 100 tr/mn.

2.2 Essais électrochimiques

L'ensemble des mesures électrochimiques mises en œuvre au cours de ce travail et les paramètres utilisés sont les suivants :

✓ Pour l'électrodéposition :

- L'électrodéposition de l'oxyde de cérium a été réalisée par chronopotentiométrie à courant imposé : Cette technique permet de suivre l'évolution de la déposition en suivant l'évolution au cours du temps la tension de l'électrode de travail. Les dépôts d'oxyde de cérium ont été ainsi réalisés par l'application de différents courants cathodiques (-0.25 ; -0.5 ; -1 et -1.5 mA/cm²) et pour des durées de 10 ; 20 et 30 min. Une courbe typique d'électrodéposition de l'oxyde de cérium est présentée sur la figure (II.4) ci-dessous. La diminution du potentiel de l'acier dans son domaine cathodique est liée la diminution de la surface active de l'électrode et donc à la formation du dépôt de plus en plus épais. Afin d'éviter la fragilisation du dépôt par les bulles de dihydrogène se formant lors de la réduction de l'eau pour des potentiels très cathodiques, la durée d'électrodéposition a été limitée à une durée de 30 min.

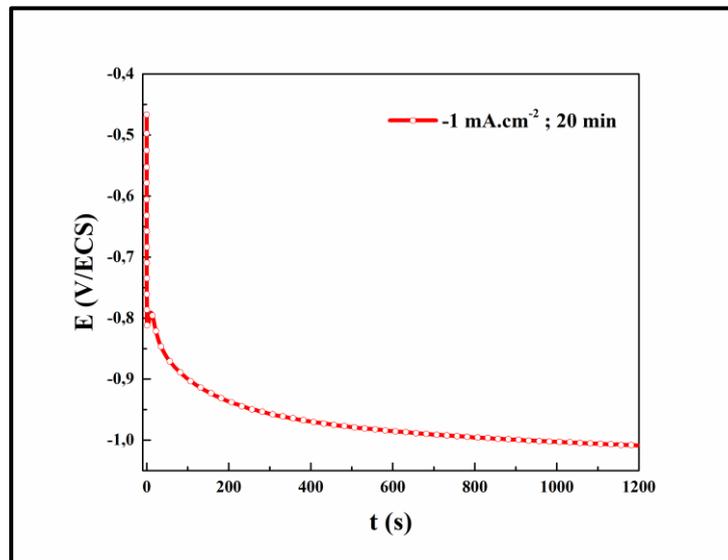


Figure II.4. Courbe d'électrodéposition de l'oxyde de cérium sur acier en appliquant une densité de courant de -1 mA.cm⁻² pendant 20 min, dans une solution de Ce(NO₃)₃, 6H₂O 0.05M et KNO₃ 0.6M.

- Les dépôts calcomagnésiens, magnésiens et calcaires ont été réalisés par chronoampérométrie à potentiel imposé : Contrairement à la chronopotentiométrie, cette méthode permet de suivre l'évolution au cours du temps de l'intensité de courant de l'électrode de travail en appliquant un potentiel. Ces dépôts ont été formés en appliquant plusieurs potentiels cathodiques pendant une durée de polarisation fixée à 24h (durée permettant d'observer clairement la formation des dépôts)
- Les différents mécanismes électrochimiques conduisant à la déposition de ces différentes couches ont été étudiés par voltampérométrie cyclique. Compte tenu que l'électrodéposition se produit dans le domaine cathodique, des balayages « aller » de potentiel ont été réalisés

du potentiel d'abandon jusqu'à -2 V/ECS dans les différents bains électrolytiques. Ainsi, pour observer le changement de l'état de surface des échantillons, un balayage « retour » a été également effectué en partant de -2 V/ECS jusqu'au potentiel de départ du balayage. La vitesse de balayage a été fixée 20 mV/s.

✓ Pour les tests de corrosion :

- Durant les durées d'immersion allant jusqu'à 6 jours, les potentiels d'abandon (E_{OCP}) de l'acier nu ou revêtu par les différents dépôts ont été mesurés. Ces enregistrements de potentiel ont été réalisés en prenant 1point/2secondes. Au cours de ces immersions, des mesures de résistance de polarisation ont été effectuées dans différents intervalles de temps d'immersion. Ces mesures ont été réalisées par un balayage du potentiel sur un intervalle de ± 15 mV autour du potentiel d'abandon avec une vitesse de 0.2 mV/s. La résistance de polarisation R_p est alors obtenue par interpolation linéaire des courbes $i=f(E)$ obtenues (R_p étant alors donnée par l'inverse de la pente).

A la suite des mesures de résistance de polarisation, des mesures d'impédance électrochimique ont été réalisées par la technique de Spectrométrie d'Impédance Electrochimique (SIE). La gamme de fréquence explorée allait de 100 kHz à 10 Hz avec une amplitude de perturbation en potentiel de 10 mV. Les spectres d'impédances ont été obtenus avec 10 points par décade. Compte tenu de la complexité de l'interprétation des résultats donnés par cette technique, une description des différentes procédures permettant d'analyser ces spectres d'impédance est donnée au paragraphe **2.3.3** (page 74)

- Après 24h d'immersion et à la fin des essais de corrosion (6 jours), des courbes de polarisation linéaire ont été réalisées afin d'évaluer l'apport des différents revêtements sur les processus cathodiques et anodiques se produisant au temps. Ces courbes de polarisation ont été obtenues en faisant varier le potentiel de l'électrode de travail sur une plage assez large par rapport au potentiel d'abandon. Dans cette mesure il est nécessaire que le potentiel abandon soit stable, c'est-à-dire que l'électrode ait atteint un état stationnaire dans la solution où elle a été émergée. Les mesures expérimentales réalisées sur chaque type de revêtement, dans un intervalle de $\pm 1V/OCP$, ont alors nécessité d'une part une polarisation cathodique en partant du potentiel d'abandon vers des valeurs cathodiques ($-1V/OCP$) et d'autre part, une polarisation anodique sur un autre échantillon est effectuée en allant du potentiel d'abandon vers des valeurs anodiques ($+1V/OCP$). Cette méthode a l'avantage d'avoir un état de surface initial avant chaque polarisation quasiment identique et surtout non modifié par le balayage précédent. Les courbes cathodiques et anodiques ont été

combinées au potentiel de départ (OCP) pour obtenir une courbe de polarisation complète. La vitesse de balayage du potentiel doit être suffisamment faible pour que le système soit en quasi-équilibre. Dans ce travail, une vitesse de balayage de 10 mV/min a été fixée. Après chaque courbe de polarisation, l'électrode a été sacrifiée et le test de corrosion arrêté.

2.3 La spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est très largement utilisée pour étudier les mécanismes de corrosion aqueuse. Contrairement aux techniques électrochimiques stationnaires (la courbe courant-potentiel) qui permettent de déterminer l'étape la plus lente qui limite la vitesse de la réaction globale du processus de corrosion, l'emploi de techniques non stationnaires, telles que l'impédance électrochimique, permet de séparer les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques se déroulant à l'interface métal/solution (transfert de charge, diffusion, adsorption ...).

L'impédance électrochimique repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à une perturbation de faible amplitude d'une interface électrochimique électrode/électrolyte. Généralement, les systèmes électrochimiques ne sont ni linéaires, ni stationnaires. Ce qui nécessite donc l'utilisation des signaux d'amplitude suffisamment faibles, pour pouvoir mesurer leurs fonctions de transfert, en admettant un état linéaire invariant pendant la durée de mesure [2]. Dans ces conditions, il est possible d'avoir une réponse $y(t)$ correspondant à l'état du système quand il est soumis à une perturbation $x(t)$. Les deux signaux $x(t)$ et $y(t)$ sont reliées par une fonction de transfert $H(\omega)$ telle que :

$$Y(\omega) = H(\omega).X(\omega) \quad \text{(II.2)}$$

$X(t)$ et $Y(t)$ étant respectivement les transformées de Fourier de $x(t)$ et $y(t)$.

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

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad \text{(II.3)}$$

En mode potentiostatique, $\Delta E(\omega)$ est la perturbation imposé à un potentiel choisi E_0 , et $\Delta I(\omega)$ la réponse en courant du système avec une composante continue I_0 (Figure II.5). Il est à noter,

qu'en mode galvanostatique, une perturbation en courant de faible amplitude est imposée au système et une réponse en potentiel est enregistrée.

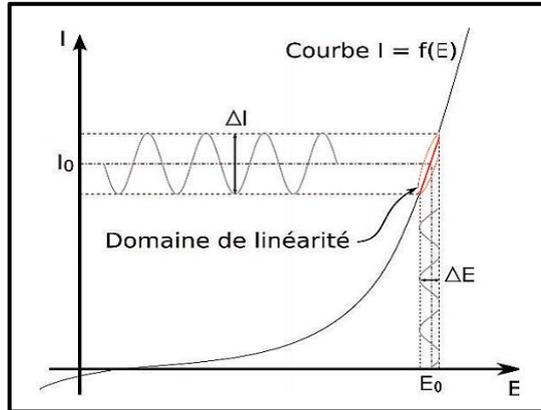


Figure II.5. Signal d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.

L'impédance complexe $Z(\omega)$ peut alors s'écrire sous deux formes (Algébrique et trigonométrique) :

$$Z(\omega) = Z_{Re}(\omega) + jZ_{Im}(\omega) \quad \text{(II.4)}$$

$$Z(\omega) = |Z(\omega)|e^{j\varphi(\omega)} \quad \text{(II.5)}$$

Avec : Z_{Re} : la partie réelle de l'impédance.

Z_{Im} : la partie imaginaire de l'impédance.

j : le nombre complexe ($j^2 = -1$).

$|Z(\omega)|$: le module de l'impédance.

φ : le déphasage.

2.3.1 Représentations graphique des impédances

L'impédance électrochimique d'un système donné peut être représentée graphiquement en coordonnées cartésiennes (Z_{Re}, Z_{Im}) dans le plan complexe de Nyquist en plaçant les valeurs $Z_{Re}(\omega)$ en abscisse et $-Z_{Im}(\omega)$ en ordonnée (Figure II.6). Les résultats sont présentés comme un ensemble de points où chacun d'eux correspond à une fréquence de mesure. La représentation de Nyquist permet de voir les différentes boucles et droites du diagramme, mais ne montre pas clairement la dépendance en fréquence. Ce désavantage peut être réduit en

indiquant quelques fréquences caractéristiques. Les axes du diagramme de Nyquist doivent être orthonormés, sinon le diagramme est déformé et l'interprétation peut être faussée.

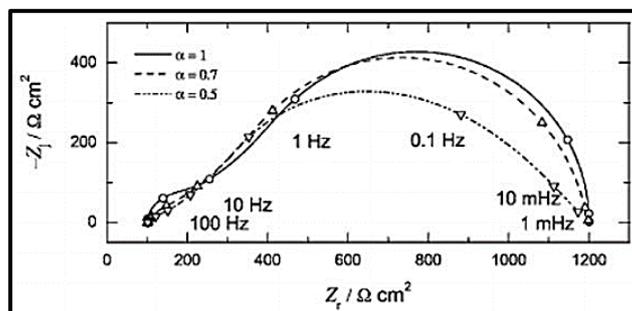


Figure II.6. Représentation des diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist [3].

La représentation de Nyquist est le plus souvent la première représentation des résultats, mais elle doit être complétée par d'autres représentations qui permettront de mettre plus en évidence certaines caractéristiques de l'impédance. Les résultats peuvent aussi être présentés en coordonnées polaires ($|Z|$, ϕ) dans le plan de Bode, où le module de l'impédance (représenté en échelle logarithmique) et le déphasage sont tracés en fonction de la fréquence (échelle logarithmique). La représentation de Bode (Figure II.7) apporte une vision complète en tout point de fréquences et permet de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leurs fréquences caractéristiques (ou constante de temps). Les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine de hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (diffusion, adsorption) se manifestent à basses fréquences.

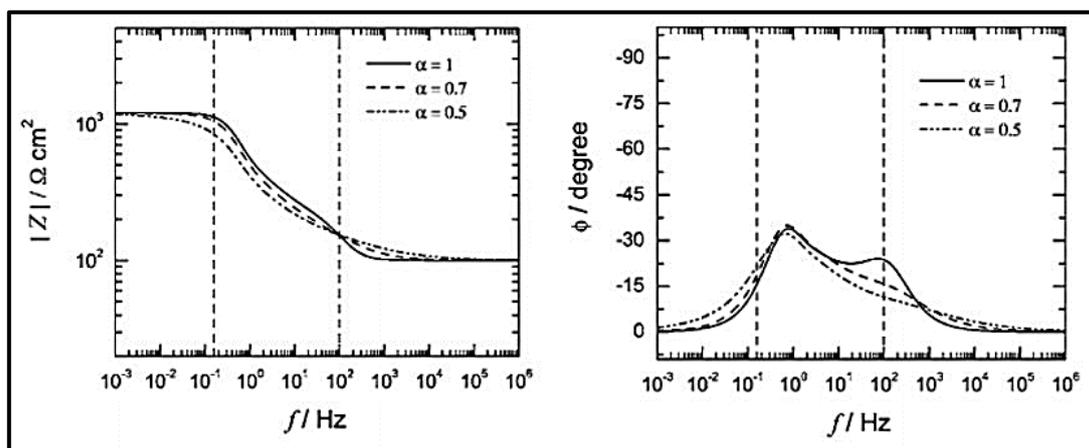


Figure II.7. Représentation des diagrammes d'impédance dans le plan de Bode [3].

2.3.2 Caractéristiques générales de l'impédance à l'interface électrode/électrolyte

Lorsqu'une électrode est mise en contact avec un électrolyte, différents phénomènes physiques et physico-chimiques peuvent intervenir, chacun suit sa propre cinétique et conduisent le

système vers un équilibre thermodynamique. Ces phénomènes vont dépendre du potentiel de l'électrode, qui est constant en tout point de la surface, et de celui de l'électrolyte.

La limite hautes fréquences (Hf) du diagramme d'impédance correspond à la chute ohmique qui est classiquement décrite comme étant la résistance de l'électrolyte (R_e). Elle apparaît du fait de la conductivité de l'électrolyte. Quant à la limite basses fréquences (BF), elle correspond à la résistance de polarisation (R_p) qui est une caractéristique globale du système électrochimique, additionnée à la résistance d'électrolyte (R_e+R_p). Ces paramètres ne dépendent pas des fréquences du signal.

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

- ✓ La contribution capacitive de la double couche ionique qui se forme à l'interface métal/électrode [4]. L'application d'une perturbation sinusoïdale lors d'une mesure d'impédance d'un système électrochimique, entraîne la charge et la décharge de cette couche qui se comporte comme un condensateur électrique. Ce type de processus peut être généralisé à tous les phénomènes qui entraînent la charge et la décharge de deux couches séparées par un diélectrique. L'impédance d'un condensateur de capacité C est donnée par

$$\text{l'expression suivante :} \quad Z_c(\omega) = -\frac{1}{j\omega C} \quad \text{(II.6)}$$

$$\text{Avec :} \quad C = \varepsilon \varepsilon_0 \frac{A}{e} \quad \text{(II.7)}$$

Où : ε est la permittivité relative du diélectrique ; ε_0 la permittivité du vide ; A l'aire de la surface qui réagit et e l'épaisseur de la couche diélectrique.

- ✓ La contribution faradique liée au courant électrique des réactions d'oxydation ou de réduction des espèces à la surface de l'électrode. Deux cas sont à prendre en compte, soit la cinétique électrochimique est contrôlée par le transfert de charge, soit la cinétique est de type activation-diffusion avec un contrôle diffusionnel.

Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un modèle de circuit équivalent. Chacun des composants exploités traduit un phénomène physique particulier. Ces modèles sont utilisés pour ajuster les diagrammes expérimentaux afin d'extraire les paramètres nécessaires à la compréhension du système étudié.

- Cinétique électrochimique contrôlée par un transfert de charge

Pour un transfert de charge pur, la contribution faradique au courant mesuré est indépendante de la fréquence et ne joue que sur l'amplitude de la réponse du système. Dans ce cas,

l'impédance faradique se réduit à la résistance de transfert de charge noté R_{tc} et s'identifie à la résistance de polarisation R_p . En faisant l'hypothèse que le transfert de charge suit une loi exponentielle (loi de Tafel), l'impédance faradique du système peut s'écrire comme suit :

$$Z_F(\omega) = R_{tc}, \quad \text{avec : } R_{tc} = \frac{RT}{nF I_0} \text{ quand le système est à l'équilibre.} \quad (\text{II.8})$$

R : constante molaire des gaz parfaits ; T : la température ; n : nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction ; F : constante de Faraday ; I_0 : le courant d'échange à l'équilibre.

Dans un plan Nyquist, l'impédance de transfert de charge pur se traduit par un arc de cercle. Le schéma électrique équivalent correspondant comporte une résistance de transfert de charge R_{tc} à la limite des basses fréquences et une capacité de double couche C_{dc} .

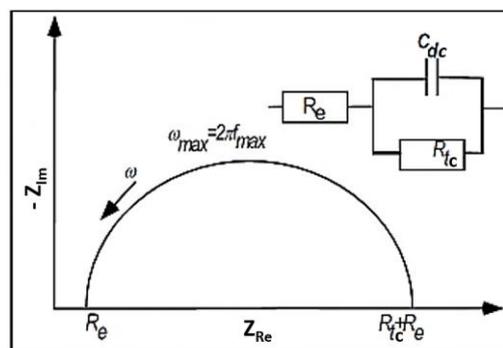


Figure II.8. Diagramme représenté dans le plan de Nyquist d'une interface électrochimique contrôlée par un pur transfert de charge.

La capacité de la double couche C_{dc} est déterminée par la relation suivante :

$$C_{dc} = \frac{1}{2\pi f_{max} R_{tc}} \quad (\text{II.9})$$

Avec : f_{max} est la fréquence critique correspondant au sommet du demi-cercle. On parle ici d'un comportement à une constante de temps (l'inverse de la fréquence caractéristique).

- Cinétique contrôlée par un processus mixte d'activation-diffusion [6, 7]

Beaucoup de réactions sont influencées par le transport de matière. Dans ce cas, il faut prendre en compte le courant lié au phénomène de relaxation des éléments électro-actifs dans la couche de diffusion en fonction de la fréquence de perturbation en plus du courant faradique. L'impédance faradique de ce système est donc composée d'une résistance de transfert de charge et d'une impédance de diffusion, connue sous le nom d'impédance de Warburg. Selon

l'hypothèse de Warburg choisie pour décrire la variation de concentration des espèces dans la couche de diffusion, l'impédance de diffusion peut prendre deux expressions différentes.

Si la couche de diffusion est considérée comme semi-infinie, cas des solutions immobiles, l'impédance de Warburg prend la forme suivante :

$$Z_W(\omega) = \frac{\sigma(1-j)}{\sqrt{\omega}} \quad (\text{II.10})$$

$$\text{Avec : } \sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left[\frac{1}{C_{red} \sqrt{D_{red}}} + \frac{1}{C_{ox} \sqrt{D_{ox}}} \right] \quad (\text{II.11})$$

C_{red} et C_{ox} sont les concentrations en solution des espèces appartenant au couple redox et D_{red} et D_{ox} sont leurs coefficients de diffusion respectivement ; A : l'aire de surface sur laquelle se produit la réaction.

La couche de diffusion peut aussi avoir une épaisseur finie, quand la variation des espèces électro-actives suit le modèle de Nernst. Dans ce cas, l'impédance de Warburg est donnée par l'expression suivante :

$$Z_W(\omega) = R_d \frac{\tanh\left(\sqrt{j\omega \frac{\delta_n^2}{D}}\right)}{\sqrt{j\omega \frac{\delta_n^2}{D}}} \quad (\text{II.12})$$

Avec : R_d est la résistance de diffusion et δ_n l'épaisseur de la couche de diffusion selon le modèle de Nernst.

Dans le diagramme de Nyquist, l'impédance de Warburg Z_w est représentée par un processus de transfert de charge à l'interface (demi-cercle), suivi d'une droite de pente 1 (Figure II.9.a). Ce type de diagramme est spécifique à la diffusion d'espèces électroactives dans une couche d'épaisseur semi-infinie. La limite basses fréquences sur le palier de diffusion se traduit par une résistance de polarisation infinie. Dans le cas d'une diffusion dans une couche d'épaisseur finie, la limite basses fréquences de Z_w est alors purement réelle et le diagramme s'incurve et s'approche de l'axe des réelles (Figure II.9.b). L'interaction de cette boucle avec l'axe des réelles permet de remonter à la valeur de R_p .

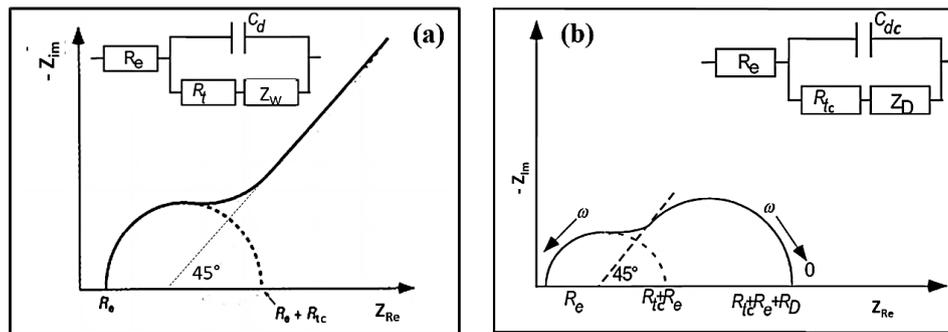


Figure II.9. Diagrammes représentés dans le plan de Nyquist d’une interface électrochimique contrôlée par un processus mixte d’activation-diffusion. (a) : diffusion dans une couche à épaisseur semi-infinie ; (b) : diffusion dans une couche à épaisseur finie.

- **Etape d’adsorption :**

Dans les processus de corrosion, une étape intermédiaire d’adsorption/désorption d’une espèce peut avoir lieu sur l’interface électrode/électrolyte. Celle-ci se manifeste sur le diagramme d’impédance à basses fréquences par une boucle inductive dans le plan de Nyquist. L’impédance d’une inductance est donnée par la relation suivante :

$$Z_L(\omega) = jL\omega \quad \text{(II.13)}$$

Cette impédance est modélisée par une résistance R et une inductance L.

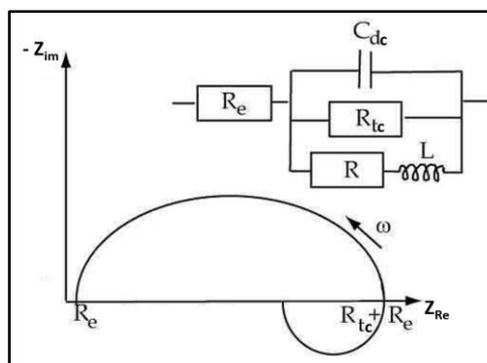


Figure II.10. Diagramme représenté dans le plan de Nyquist de l’impédance électrochimique d’une espèce adsorbée à l’interface électrode/électrolyte.

2.3.3 Analyse des diagrammes d’impédance

A partir des analogies existant entre une impédance électrochimique et une impédance électrique, les différents processus se déroulant à l’interface électrode/électrolyte peuvent être modéliser par un circuit électrique équivalent constitué de véritables composants électriques et électrochimiques. Cependant, l’impédance d’un système électrochimique reflète souvent une

dispersion en fréquence (non idéalité), ce qui rend leur ajustement difficile à l'aide d'éléments simples comme la résistance R, la capacité C et l'inductance L ou les impédances de diffusion (Warburg). Cette dispersion en fréquence est décrite comme une variation de la capacité ou un changement de capacité en fonction de la fréquence et elle est communément représentée dans les circuits équivalent par un élément à angle de phase constant (CPE en anglais) [8].

Un comportement CPE peut être attribué à une distribution de constante de temps soit le long de la surface de l'électrode (distribution surfacique ou 2D) qui provient d'une hétérogénéité de surface ou de distributions non uniformes de courant et du potentiel induite par la géométrie de l'électrode, soit le long de l'axe normal à la surface de l'électrode (distribution normale ou 3D) qui peut être engendrée par une rugosité de surface, une géométrie fractale, une porosité ou une variation de conductivité au sein des couches d'oxyde ou de revêtements organiques.

D'une façon générale l'impédance d'un CPE est donnée par l'expression suivante :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad (\text{II.14})$$

Cette impédance est caractérisée par deux paramètres, Q et α , tous les deux indépendants de la fréquence. Le paramètre α traduit l'intensité de l'imperfection du système par rapport à un système idéal (intensité du comportement CPE). Il peut varier entre 0.5 (comportement diffusif) et 1 (comportement purement capacitif), et s'obtenir graphiquement en traçant le logarithme de la partie imaginaire en fonction du logarithme de la fréquence (voir figure II.11.a), la courbe présente une droite de pente $-\alpha$ dans le domaine de fréquences associées au comportement CPE.

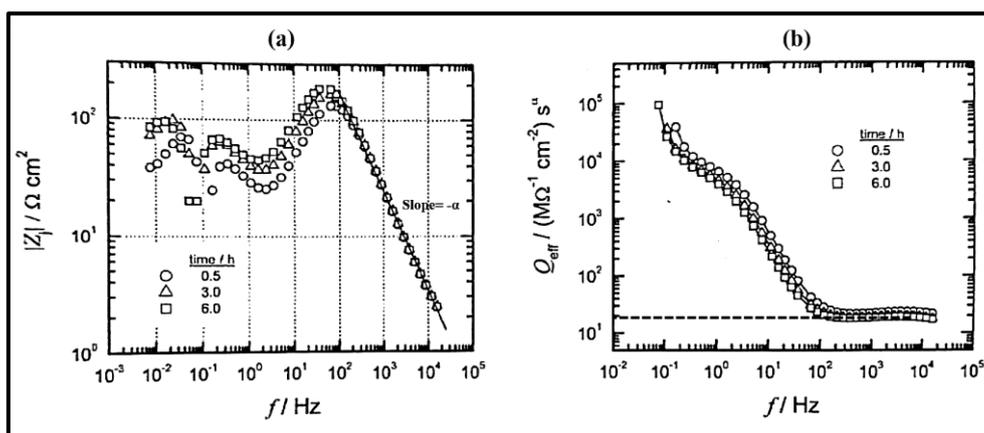


Figure II.11. Détermination des paramètres CPE : α à partir de la pente de la courbe représentant la partie imaginaire en fonction de la fréquence (a), et Q à partir de la courbe Q_{eff} en fonction de la fréquence, le tout en coordonnées logarithmiques [3].

Une fois la valeur de α est estimée, le paramètre Q peut également se déduire graphiquement en traçant le logarithme de Q_{eff} en fonction du logarithme de fréquence (Figure II.11.b). Q_{eff} peut s'obtenir à partir de la partie imaginaire par l'expression suivante [3]:

$$Q_{eff} = -\frac{1}{Z_{Im}(2\pi f)^\alpha} \times \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \quad (\text{III.17})$$

Où : f représente la fréquence et Z_{Im} la partie imaginaire du spectre.

La valeur du paramètre Q décrit un pseudo-palier dans le domaine de fréquences correspondant à la variation linéaire de $\log(Z_{Im})$ vs. $\log(f)$. Q obtenue est alors donnée en « $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^\alpha$ ».

A partir de ces paramètres, il est possible de remonter à la capacité équivalente associée au CPE par la relation suivante [9]:

$$C_{eff} = Q^{1/\alpha} (R_e^{-1} + R_t^{-1})^{(\alpha-1)/\alpha} \quad (\text{III.18})$$

Dans le cas où R_t devient infiniment grand devant R_e , cette équation devient :

$$C_{eff} = Q^{1/\alpha} R_e^{-1(\alpha-1)/\alpha} \quad (\text{III.19})$$

Cependant, si $\alpha=1$, Q prend les dimensions d'une capacité (F.cm^{-2}), et l'équation Q_{eff} se réduit à l'expression :

$$Q_{eff} = C_{eff} = -\frac{1}{Z_{Im}2\pi f} \quad (\text{III.20})$$

Enfin, en fonction des résultats d'analyse graphique des impédances et des autres mesures électrochimiques, en particulier les mesures stationnaires, on peut remonter à un modèle cinétique. L'ensemble sera traduit en circuit équivalent. Les analyses de surface peuvent également apporter des informations sur l'état de surface. La comparaison du circuit équivalent avec les diagrammes expérimentaux pourra se faire à l'aide de simulation ou à l'aide d'une méthode d'ajustement de paramètres.

2.3.4 Simulation et ajustement des diagrammes d'impédance électrochimique

Dans ce travail, les diagrammes d'impédance sont simulés et ajustés à l'aide du logiciel « Simad » développé au Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE) à Sorbonne Université, Paris, par P. Rousseau. Il sert à réaliser une simulation numérique ou un ajustement de paramètres de l'impédance électrochimique. Ce logiciel est protégé avec une clé USB. En absence de cette clé, le logiciel ne peut pas fonctionner.

Le logiciel permet de :

- Synthétiser numériquement une impédance selon un modèle décrit sous forme analytique, ou sous forme d'un circuit électrique équivalent.
- Ajuster les paramètres du modèle aux résultats expérimentaux.

3 Techniques de caractérisation de morphologie, structure et composition

La caractérisation des revêtements ainsi que les produits de corrosion formés après les tests d'immersion de l'acier nu et revêtu en milieu corrosif a nécessité l'utilisation combinée de diverses techniques d'observation et d'analyse de surface. Celles-ci ont été réalisées sur les surfaces et les coupes transverses de chacun des revêtements, avant et après test de corrosion, par différentes techniques, dans le but de définir la morphologie, la composition chimique, la microstructure et l'épaisseur de chacun. Les techniques utilisées sont les suivantes :

3.1 Microscopie optique

La première approche de la morphologie des différents échantillons (nus et revêtus) consiste à observer leurs surfaces en utilisant un microscope numérique Leica DM6000 M automatisé, équipé d'un système d'acquisition évolué Leica Application Suite (LAS). Cette technique simple et rapide permet l'obtention des premières images microscopiques de l'aspect morphologique des échantillons à différents grossissements (jusqu'à x100) avant de procéder à des observations par microscopie électronique qui possède une résolution spatiale plus importante.

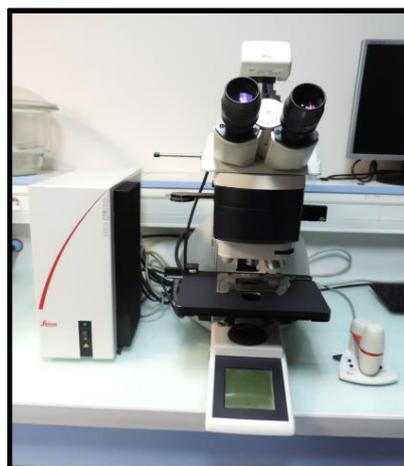


Figure II.12. Microscope optique Leica DM6000 M.

3.2 Microscopie électronique à balayage MEB couplée au analyse EDS [10, 11]

Après l'observation de chacun des échantillons par microscopie optique, les échantillons sélectionnés seront ensuite observés par le microscope électronique à balayage.

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique puissante permettant d'observer la surface d'un échantillon massif à l'aide des interactions électrons/matière. En effet, sous l'impact d'un faible faisceau d'électrons balayant la surface à analyser qui, en réponse, réémet différentes émissions comme la montre la figure (II.13), on obtient des images liées à la topographie et la composition de l'échantillon.

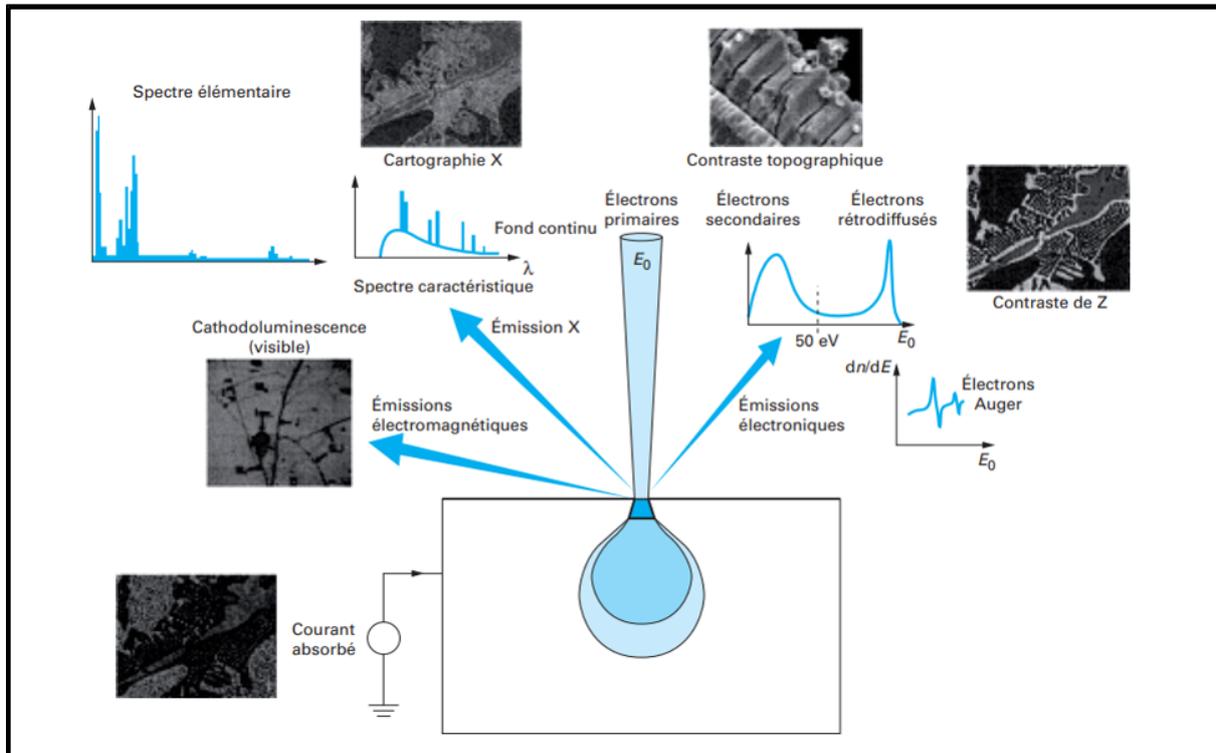


Figure II.13. Principales émissions électroniques et électromagnétiques dues aux interactions d'un faisceau d'électron avec un échantillon.

Les principales émissions qui ont été analysées dans le cadre de ces travaux, sont l'émission électronique secondaire et l'émission électronique rétrodiffusés. Différents contrastes peuvent être observés, apportant des informations très variées sur l'échantillon, essentiellement sur son relief (contraste topographique), mais aussi sur la répartition des phases (contraste « Z » de numéro atomique par des électrons rétrodiffusés).

- ✓ **L'émission des électrons secondaires (SE)** de faible énergie (typiquement de l'ordre de 10 eV), résultant soit de l'émergence d'électrons primaires très fortement ralentis par des chocs inélastiques, soit plus généralement de l'injection d'électrons arrachés aux atomes par ionisation. La quantité d'électrons secondaires émis dépend de l'angle d'incidence du faisceau primaire sur la surface ; plus l'incidence est rasante, plus le volume de matière excitée est grand et donc plus la production d'électrons secondaires est importante.

- ✓ **L'émission des électrons rétrodiffusés (BSE)** est constituée d'électrons primaires qui après avoir subi un certain nombre de chocs élastiques avec les noyaux atomiques et inélastiques avec les électrons orbitaux, retrouvent la surface et ressortent de l'échantillon avec une énergie plus au moins proche de l'énergie initiale du faisceau. Dans ce cas, la quantité des électrons rétrodiffusés dépend de la nature chimique de surface traversée et elle est fortement liée au numéro atomique Z des atomes atteints par le faisceau. Plus le numéro atomique est grand, plus l'énergie d'émission sera importante et plus l'image obtenue sera claire dans les zones contenant des atomes lourds (grand numéro atomique). Ce type d'émission permet d'avoir une image avec différence de contraste chimique indiquant la différence de nature chimique des éléments constituant la surface observée.

Comme on le constate sur la figure (II.13), lors de l'ionisation des atomes par les électrons incidents, des rayons X vont être émis et sont caractéristiques de chaque élément chimique. L'énergie de ces photons dépend du numéro atomique des éléments et le nom de leur environnement chimique. L'analyse de ces rayonnements X, appelée spectrométrie dispersive en énergie (EDS), permet de faire une analyse chimique élémentaire et quantitative, c'est-à-dire connaître quels types d'atomes présents sur un point, une ligne ou bien sur l'ensemble de la surface étudiée, avec une quantification des pourcentages atomiques de chaque élément. Cette analyse est également utilisée pour faire ressortir par cartographie la distribution latérale des éléments issus de la zone numérisée sous forme d'image. Dans ces travaux, l'appareil utilisé pour l'analyse des échantillons est un microscope environnemental FEI Quanta 200F équipé d'un canon à émission de champs schottky.

3.3 La micro-spectroscopie Raman [12, 13]

La micro-spectroscopie Raman (μ -Raman) est un outil d'analyse physico-chimique non destructive qui permet d'obtenir la composition moléculaire et la structure (liaisons chimiques, arrangement cristallin, symétrie, phase...) de divers milieux : solides ou liquides, organiques ou minéraux, semi-conducteurs ou isolants. Cette technique fournit une analyse qualitative, relativement rapide et locale, qui permet l'obtention de la composition d'une zone de l'ordre du μm^3 afin d'analyser très localement les phases en présence.

Le principe de cette technique repose sur l'étude des transitions vibrationnelles d'une molécule ou d'une structure cristalline à partir du processus de diffusion inélastique de la lumière. Lorsqu'un faisceau de lumière monochromatique produit par un laser continu de fréquence ν_0 (dont la fréquence est bien supérieure à la fréquence de vibration des liaisons moléculaires) est

focalisé sur l'échantillon à analyser, les photons incidents sont en grande partie transmis, réfléchis ou absorbés et une fraction bien plus faible est diffusée soit de façon élastique (diffusion Rayleigh de fréquence ν_0), c'est-à-dire sans changement d'énergie, la plupart de ces photons ont la même longueur d'onde que le rayonnement incident. Soit de façon inélastique (diffusion Raman de fréquence ν_d) due à une transition énergétique entre les photons incidents et la molécule, causant ainsi une transition de niveaux vibrationnels. Une partie de l'énergie incidente est absorbée (ou cédée) produisant ainsi les radiations Stokes (ou anti-Stokes). La variation de l'énergie observée sur les photons nous renseigne alors sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée.

La figure (II.14) ci-dessus illustre les mécanismes de diffusion Raman et Rayleigh. Si la fréquence du photon diffusé ($\nu_0 - \nu$) est inférieure à celle du photon incident (ν_0), il y a un gain d'énergie vibrationnelle pour la molécule (et perte d'énergie pour le photon incident), on parle alors de raie Stokes. Par contre, dans le cas contraire ou le photon incident est diffusé à une fréquence ($\nu_0 + \nu$), il y a une perte d'énergie vibrationnelle pour la molécule (et un gain d'énergie pour le photon), ce qui correspond à la raie anti-Stokes. [14]

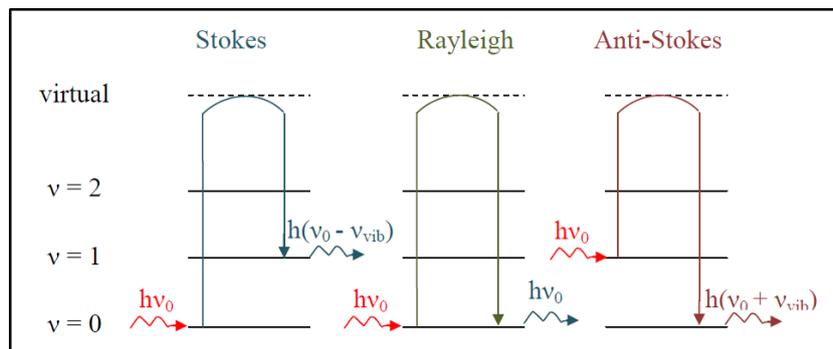


Figure II.14. Mécanisme de diffusion Raman et Rayleigh (cas $\nu_0 \gg \nu_{vib}$).

Cet échange d'énergie permet sous certaines conditions d'accéder aux différents états d'énergie vibrationnelle (ou rotationnelle) d'une molécule ou d'un réseau cristallin : l'enregistrement de l'intensité de cette lumière diffusée en fonction de la différence d'énergie constitue le spectre Raman.

Dans ces travaux, les analyses μ -Raman effectuées en surfaces et ainsi qu'en coupes transversales des échantillons, ont été réalisées sur des spectromètres Raman Jobin Yvon High Resolution (LabRAM HR et LabRAM HR Evo) équipés d'un microscope (Olympus BX 41) et d'un détecteur avec un dispositif à couplage de charge CCD refroidi par effet Peltier. La source d'excitation a été produite soit par un Laser He-Ne dont la longueur d'onde est de $\lambda=632.8$ nm

pour le LabRAM HR, soit par une diode laser de longueur d'onde $\lambda=532$ nm pour le LabRAM HR Evo. Lorsqu'un objectif $\times 50$ Longue Focale est utilisé pour les analyses, chaque spectre Raman enregistré correspond à une surface de $2 \times 2 \mu\text{m}$ analysée sur l'échantillon. Les spectres Raman enregistrés à l'aide du logiciel LabSpec avec une résolution spectrale d'environ 0.5 cm^{-1} . En travaillant principalement avec l'oxyde de cérium et les dépôts calcomagnésiens, le temps acquisition de chaque spectre était d'environ 120s, aussi bien dans la gamme des bas nombres d'onde (100 à 1300 cm^{-1}) que dans la gamme des grands nombres d'onde (3000 à 4000 cm^{-1}) correspondants aux vibrations de type OH.

Les spectres Raman, représentés par l'intensité (en unité arbitraire) en fonction du nombre d'onde (cm^{-1}), sont constitués de raies ou de bandes dont leur position dans le spectre peut être liée à la fréquence d'un mode de vibration et leur intensité dépend du nombre de molécules dans les différents modes vibrationnels qui leurs sont associées.

Des cartographies Raman ont été également réalisées sur des coupes transversales de certains échantillons. Contrairement à l'imagerie EDS qui donne la distribution des éléments chimiques, l'imagerie Raman permet d'obtenir la distribution spatiale des différents constituants qui composent les surfaces inhomogènes. Le principe est montré sur la figure (II.15).

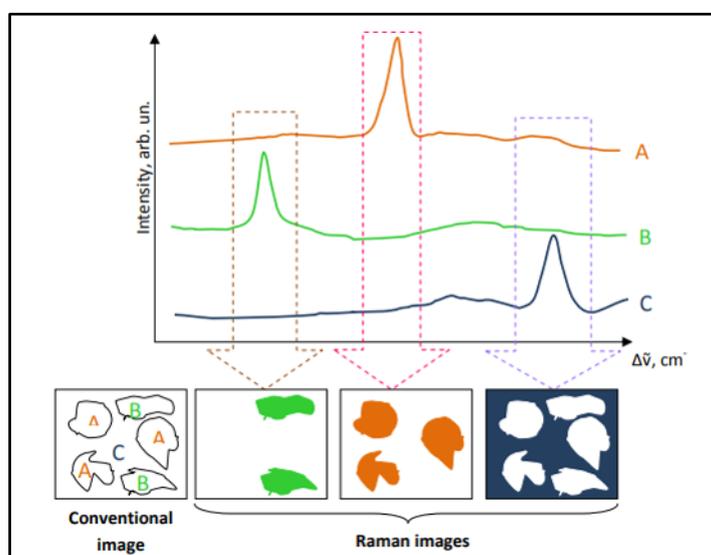


Figure II.15. Principe de la cartographie Raman.

Avec cette technique, une zone d'intérêt est sélectionnée sur la coupe transversale visualisée grâce à une caméra vidéo. La zone à analyser est ensuite représentée en pixel de taille définie. Le laser est alors focalisé sur le premier pixel et le spectre Raman obtenu est enregistré. L'échantillon étant monté sur une platine motorisée, est déplacé de façon à ce que le laser

focalisé sur le deuxième pixel, où un autre spectre est collecté, etc... il y a donc à la fin de l'analyse autant de spectre que de pixels. La durée de l'expérience dépend notamment de la surface d'analyse, du pas de déplacement et du temps d'acquisition d'un spectre définis au départ. Il existe deux modes d'acquisition, le mode point-par-point (méthode Raster) et le mode en ligne. Dans ce travail, le mode point-par-point est le seul utilisé. Cependant, l'ensemble des paramètres d'analyse cartographique sont différents d'un échantillon à un autre.

3.4 La diffraction des rayons X [15]

Tout comme la micro-spectroscopie Raman, la diffraction des rayons X (DRX) est aussi une méthode d'analyse qui permet d'apporter des informations de façon non destructive sur la composition (nature chimique), mais aussi bien sur la structure cristallographique des phases présentes dans l'échantillon analysé, ainsi que des informations liées à la microstructure (estimation de la taille des grains, effet de texturation, ...). Le schéma conventionnel d'un diffractomètre est donné en figure (II.16.a). La largeur du faisceau est contrôlée par la taille des fentes utilisées afin d'obtenir une résolution optimale.

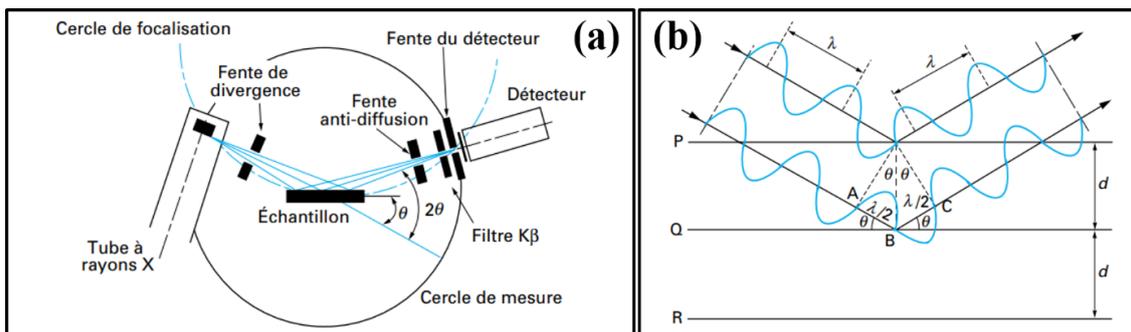


Figure II.16. (a) Schéma d'un diffractomètre, (b) diffraction des rayons X par la loi de Bragg.

Cette méthode d'analyse est basée sur l'interaction d'un rayonnement électromagnétique incident (rayons X) avec la matière. Cette interaction donne naissance à une émission dans toute les directions d'un rayonnement de même longueur d'onde (λ), mais certains faisceaux vont interférer entre eux, engendrant ainsi des intensités maximums dans certaines directions caractéristiques de la structure cristalline du matériau, on parle alors de phénomène de diffraction.

La direction des faisceaux diffractés est donnée par la loi de Bragg (Figure II.15.b), selon laquelle les rayons parallèles du faisceau incident arrivent à la surface d'analyse sous un angle incident de Bragg (θ) et réfléchis sous le même angle sur une famille de plans interréticulaires désignés par les indices de Miller $\{h,k,l\}$, de distance réticulaire d_{hkl} . La différence de marche

entre les rayons réfléchis par deux plans consécutifs vaut $2.d_{hkl}.\sin\theta$ et se généralise pour une interférence additive selon la loi de Bagg :

$$2.d_{hkl}.\sin\theta = n.\lambda \quad (\text{III.21})$$

Avec : d_{hkl} : distance interréticulaire entre les plans (hkl) du réseau cristallin.

θ : angle d'incidence des rayons X par rapport à la surface de l'échantillon.

n : ordre de diffraction, nombre entier généralement égal à 1.

λ : longueur d'onde du rayonnement X incident.

Dans le cadre de notre étude, cette technique a été utilisée pour identifier les différentes phases cristallines en présence dans les revêtements, déterminer les paramètres de maille de ces phases et estimer la taille moyenne des cristallites. Les analyses DRX ont été effectuées en surface des échantillons à l'aide d'un diffractomètre D8-Advance de Bruker AXS, équipé d'une source de rayonnement X au cuivre ($\lambda_{\text{Cu-K}\alpha 1} = 0.15406 \text{ nm}$), et d'un détecteur permettant la détection en temps réel des photons diffractés sur une plage angulaire 2θ de 90° . Les acquisitions ont été faites à une vitesse de balayage de $0.04^\circ/6\text{s}$ dans une plage 2θ allant de 5° à 70° . Les données collectées sont représentées sous forme d'un graphe appelé diffractogramme.

Les diffractogrammes obtenus après analyse, présentent l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ . Chaque phase cristallisée présente un diffractogramme spécifique, puisque les positions des raies dépendent des dimensions de la maille élémentaire et les intensités dépendent de l'arrangement et de la nature des atomes. Par conséquent, chaque substance ou phase peut être identifiée par son empreinte caractéristique. L'identification des phases a été effectuée sur le logiciel DIFFRAC.EVA à l'aide de diffractogrammes de référence, issus de la base de données J.C.P.D.S (Joint Committee for Powder Diffraction Standard). Tandis que la taille moyenne des cristallites peut être estimée par la formule (II.22) appelée formule de Scherrer, décrite comme suit :

$$T_{hkl} = \frac{0.9\lambda}{b.\cos\theta} \quad (\text{III.22})$$

Où : T_{hkl} est la taille de cristallite (nm), λ est la longueur d'onde (nm) de la radiation incidente, θ est l'angle de Bagg ($^\circ$) et b est la largeur de pic de diffraction à mi-hauteur (rad).

Références bibliographiques

1. ASTM-International, Standard for the Preparation of Substitute Ocean Water. D 1141-98 (reapproved 2003), 1998.
2. Diard, J.-P., C. Montella, and B. Le Gorrec, Cinétique électrochimique. Collection Méthodes. 1996, Paris: Hermann. 1 vol. (XV-373 p.).
3. Orazem, M.E., N. Pébère, and B. Tribollet, Enhanced Graphical Representation of Electrochemical Impedance Data. Journal of The Electrochemical Society, 2006. 153(4): p. b129-b136.
4. Conway, B.E., Theoretical Treatment and Modeling of the Double Layer at Electrode Interfaces, in Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications, B.E. Conway, Editor. 1999, Springer US: Boston, MA. p. 125-168.
5. Claude, G. and T. Hisasi, Méthodes électrochimiques appliquées à la corrosion Techniques stationnaires. Techniques de l'ingénieur Essais et expertise en corrosion et vieillissement, 2010. base documentaire : TIB499DUO(ref. article : cor810).
6. Claude, G. and T. Hisasi, Méthodes électrochimiques appliquées à la corrosion Techniques dynamiques. Techniques de l'ingénieur Essais et expertise en corrosion et vieillissement, 2010. base documentaire : TIB499DUO(ref. article : cor811).
7. Jorcin, J.B., Spectroscopie d'impédance électrochimique locale: caractérisation de la delamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu. 2007.
8. Fricke, H., XXXIII. The theory of electrolytic polarization. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 1932. 14(90): p. 310-318.
9. Brug, G.J., et al., The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1984. 176(1): p. 275-295.
10. Jacky, R., Microscopie électronique à balayage Principe et équipement. Techniques de l'ingénieur Techniques d'analyse par imagerie, 2013. base documentaire : TIB387DUO(ref. article : p865).
11. Jacky, R., Microscopie électronique à balayage Images, applications et développements. Techniques de l'ingénieur Techniques d'analyse par imagerie, 2013. base documentaire : TIB387DUO(ref. article : p866).
12. Jacques, B., et al., Spectrométrie Raman. Techniques de l'ingénieur CND : méthodes surfaciques, 1999. base documentaire : TIB586DUO(ref. article : p2865).
13. Marc, D.F., et al., Spectroscopie Raman des défauts dans les matériaux. Techniques de l'ingénieur Matériaux pour l'optique, 2017. base documentaire : TIB450DUO(ref. article : e6322).
14. Maslova, O.A., Spectroscopy and Raman imaging of inhomogeneous materials. 2014, Université d'Orléans.
15. Norbert, B., Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X. Techniques de l'ingénieur Études de structure et caractérisation, 1996. base documentaire : TIB386DUO(ref. article : p1080).

Chapitre III

Dépôts d'oxyde
de cérium CeO_2

Tables des matières

1	Choix du bain d'électrodéposition.....	85
1.1	Comportement électrochimique du substrat d'acier en milieu KNO_3	85
1.2	Comportement électrochimique du substrat d'acier dans le bain $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O}$...	87
1.2.1	Déposition des ions cérium sur le substrat d'acier	87
1.2.2	Effet de la concentration de solution en $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O}$	89
1.2.3	Effet de l'ajout d'un sel support.....	91
1.3	Comportement électrochimique du substrat d'acier en milieu ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O}$ 0.05M et KNO_3 0.6M).....	93
1.3.1	Effet de la vitesse de balayage en potentiel.....	93
1.3.2	Influence du potentiel des bornes cathodiques du balayage.....	94
1.4	Bilan.....	97
2	Elaboration et caractérisation des dépôts à base de cérium sur acier	98
2.1	Influence des paramètres d'électrodéposition	98
2.1.1	Influence de la densité de courant	98
2.1.1.1	Morphologie des dépôts.....	102
2.1.1.2	Analyse Raman des dépôts	105
2.1.2	Influence du temps d'électrodéposition	107
2.2	Discussion sur les mécanismes de formation des films et sélection des conditions d'électrodéposition	108
2.3	Analyse de composition et de structure du dépôt formé à $(-1 \text{ mA.cm}^{-2}, 30\text{min})$	109
3	Comportement électrochimique du dépôt CeO_2 dans l'eau de mer.....	111
3.1	Suivi de l'OCP, courbes de polarisation potentiodynamiques	111
3.2	Mesures de la résistance de polarisation R_p	114
3.3	Caractérisation des échantillons après 6 jours d'immersion dans l'eau de mer	116
3.4	Bilan.....	120

Chapitre III

Dépôts d'oxyde de cérium CeO₂

Elaboration, caractérisations et tests de corrosion

Ce présent chapitre est consacré à l'élaboration/caractérisation des revêtements d'oxyde de cérium sur le substrat d'acier en vue d'améliorer sa résistance à la corrosion dans l'eau de mer artificielle. Trois parties structurent ce chapitre, la première est dédiée à l'étude du comportement électrochimique du substrat d'acier dans le milieu de synthèse des dépôts. Pour cela, plusieurs paramètres ont été étudiés afin de choisir la composition du bain conduisant à l'électrodéposition efficace d'un revêtement de CeO₂ (concentration de nitrate de cérium Ce(NO₃)₃, 6H₂O, ajout de sel support KNO₃, vitesse de balayage...).

Dans la seconde partie, l'influence des paramètres d'électrodéposition dans un milieu mixte (Ce(NO₃)₃, 6H₂O + KNO₃) tels que la densité de courant et le temps d'électrodéposition, sur les caractéristiques finales des dépôts (épaisseur, morphologie, composition et structure) ont été étudiés afin de réunir les conditions optimales de déposition de telle manière à obtenir des dépôts uniformes et homogènes. La morphologie de ces dépôts a été obtenue sur les surfaces et les coupes transversales des échantillons, par des observations microscopiques (MEB). Des analyses par DRX et μ -Raman ont été réalisées pour obtenir la composition et les propriétés microstructurales des dépôts formés sur acier.

Les performances anticorrosives du revêtement d'oxyde de cérium ont été évaluées et comparées à celles de l'acier pendant 6 jours d'immersion dans un milieu d'eau de mer artificielle (norme ASTM D1141), en employant des techniques électrochimiques tels que : le suivi du potentiel à circuit ouvert (OCP), les courbes de polarisation potentiodynamiques et les mesures de la résistance de polarisation linéaire (R_P).

1 Choix du bain d'électrodéposition

L'électrodéposition des films à base d'oxyde de cérium a été largement étudiée dans le bain de nitrate de cérium [1-3]. Cette méthode de formation de films est basée sur l'électrogénération de base qui consiste généralement en une réduction d'un précurseur d'hydroxyde (tels que l'oxygène dissous et les ions nitrate). Ces réactions de réduction conduisent forcément à l'augmentation du pH au voisinage de l'électrode de travail et ensuite à une précipitation d'oxyde/hydroxyde de cérium sur l'électrode.

Pour comprendre les mécanismes mis en jeu dans l'électrodéposition des couches d'oxyde/hydroxyde de cérium sur acier, des essais préliminaires de voltamétrie cyclique ont été effectués sur le substrat d'acier dans différents milieux. Pour cela, le comportement de l'acier a été d'abord étudié dans un milieu de nitrate de potassium KNO_3 dans le but de décerner les réactions de génération de base, où l'oxygène et les nitrates constituent les précurseurs des réactions cathodiques. Ensuite, pour étudier la déposition de cérium, le comportement de l'acier a été étudié d'une part dans un milieu de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à différentes concentrations, d'autre part en milieu chlorure $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ afin d'exclure les ions nitrate du bain d'électrodéposition et de voir la différence de comportement en présence ou en absence des nitrates. Notre choix s'est donc porté sur l'utilisation de bain d'électrodéposition à base de nitrate de cérium.

Cependant, malgré que la déposition est plus facile et le rendement est plus élevé en utilisant des solutions concentrées, pour des raisons économiques et pour avoir des dépôts plus homogène il est préférable de travailler avec des solutions faiblement concentrées. Néanmoins, l'électrodéposition des films dans des solutions à faibles concentrations est toujours contrainte par la faible mobilité des ions au sein de l'électrolyte, ce qui rend difficile la formation des dépôts, l'ajout d'un sel support (KNO_3) est donc nécessaire pour augmenter à la fois la conductivité ionique de la solution et aussi l'apport en ions nitrate. Pour étudier l'influence de l'ajout de KNO_3 (avec différentes concentrations) dans le milieu de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.05M sur le comportement électrochimique de l'acier, une série de mesures de voltamétrie a été réalisée en faisant varier d'une part la vitesse de balayage, d'autre part, les bornes de l'intervalle de balayage en potentiel (cathodique) en suivant au même temps l'évolution de l'état de surface des électrodes par des analyses de microscopie Raman des films déposés.

1.1 Comportement électrochimique du substrat d'acier en milieu KNO_3

Dans le but d'appréhender le comportement électrochimique et, ainsi, les réactions mises en jeu sur le substrat d'acier immergé dans une solution aqueuse de KNO_3 0.6M, une voltamétrie

cyclique a été réalisée en faisant un balayage aller/retour entre 0.55 et -2 V/ECS, avec une vitesse de balayage fixée à 20 mV/s. La courbe de polarisation obtenue est présentée sur la Figure (III.1) suivante.

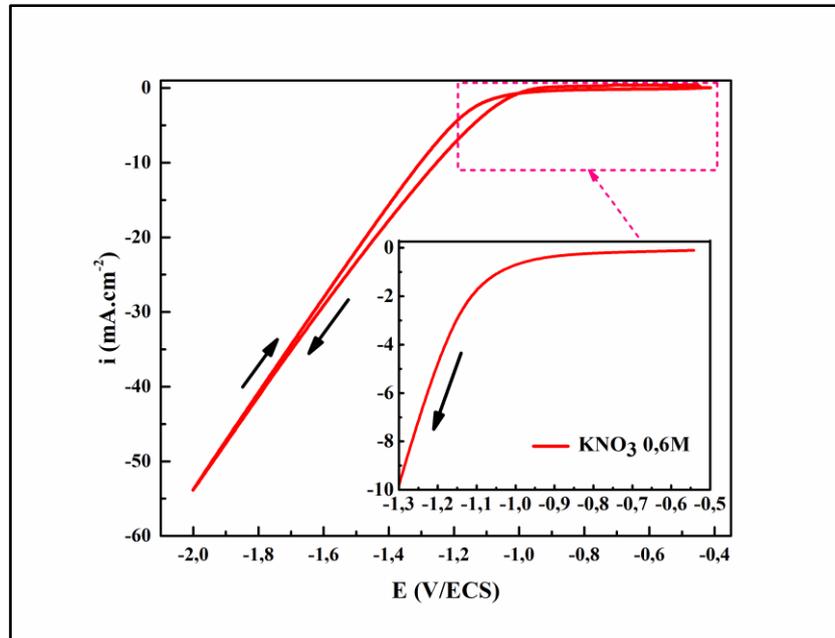


Figure III.1. Courbe de voltamétrie cyclique réalisée à 20mV/s, sur le substrat d'acier immergé dans une solution aqueuse de KNO_3 0.6M.

Dans une solution aqueuse de KNO_3 , l'oxygène dissout, les ions nitrate et l'eau sont susceptibles de se réduire sur l'acier dans ce domaine de potentiel. L'allure de la courbe de voltamétrie cyclique enregistrée dans ce milieu met en évidence des changements de pentes lors du balayage cathodique « aller ». Un palier de diffusion, entre -0.55 et -1 V/ECS est observé au début du balayage associé à la réduction de l'oxygène dissous dans la solution sous contrôle diffusionnel, à laquelle peut s'ajouter la réaction de réduction des ions nitrate présents dans le bain [4-6] ; Au-delà de -1 V/ECS, ce palier est ensuite suivi d'une chute importante de courant traduisant la réaction de transfert de charge associée à l'électrolyse de l'eau. Cette phase est accompagnée d'un fort dégagement de bulles gazeuses (vu à l'œil nu) associé à la réaction d'évolution du dihydrogène.

En revanche, les densités de courant enregistrées durant le balayage « retour » sont un peu plus faibles que celles enregistrées durant le balayage « aller », et l'hystérésis observée lors du balayage « retour » indique une évolution de l'état de surface de l'échantillon pendant la polarisation cathodique. Ce qui peut être expliqué par l'adsorption des bulles de dihydrogène

dégagées pendant le balayage « aller » sur la surface de l'électrode conduisant à une réduction de la surface électroactive et par conséquent le courant.

1.2 Comportement électrochimique du substrat d'acier dans le bain $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

1.2.1 Dépôt des ions cérium sur le substrat d'acier

Pour étudier la déposition du cérium sur le substrat d'acier, deux bains aqueux de sels de cérium ont été choisis. Une courbe de voltamétrie cyclique a été réalisée dans une solution aqueuse de nitrate de cérium $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à 0.2 M, où l'oxygène dissous et les ions nitrates sont les précurseurs des réactions cathodiques. En parallèle, une autre polarisation du substrat a été réalisée dans une solution de chlorure de cérium (en gardant la même concentration en cérium) $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à 0.2M, afin d'exclure les ions nitrate du bain. Dans ce cas, seule la réduction de l'oxygène dissous constitue la réaction d'électrogénération de base. La figure (III.2) ci-dessous montre les courbes de voltamétrie obtenues.

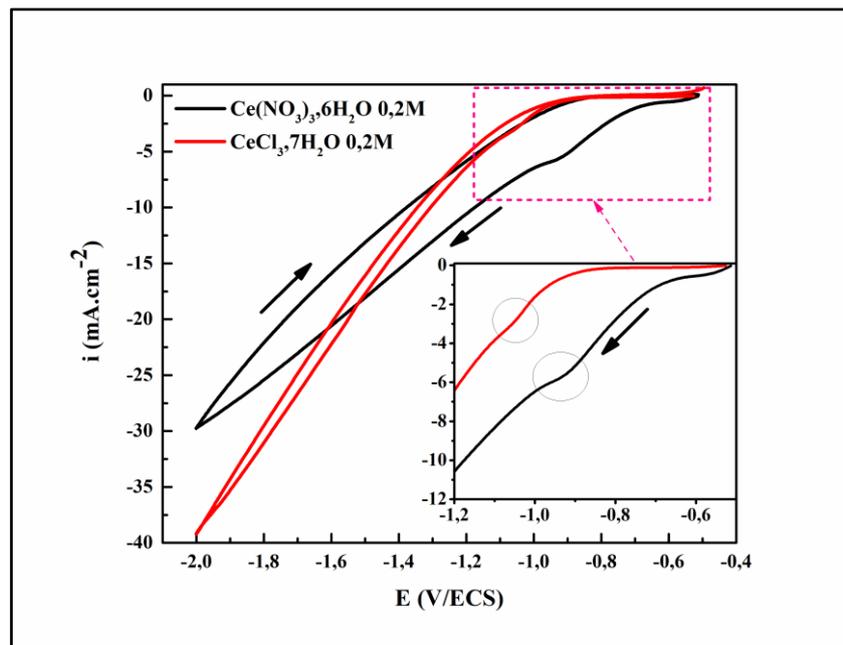


Figure III.2. Courbes de voltamétrie cyclique réalisées à 20mV/s, sur le substrat d'acier immergé dans différentes solutions aqueuses, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à 0.2M.

D'après les voltamogrammes obtenus dans les deux solutions, les courbes de balayage « aller » sont caractérisées par un palier de diffusion au début du balayage, suivi d'une chute de la densité de courant. Dans la solution chlorure de cérium, les ions chlorure n'ont pas d'activité électrochimique dans le domaine de potentiel exploré, seules les réactions de réduction d'oxygène et de l'eau sont probables. Dans ce cas, le palier de diffusion observé sur le

voltamogramme est seulement dû à la réaction de réduction de l'oxygène dissous sous contrôle diffusionnel et le changement de pente est attribué à la réaction d'évolution d'hydrogène. Tandis qu'en milieu nitrate, le palier observé est donc attribué à la réaction de réduction de l'oxygène dissous superposée à la réduction des nitrates [2, 7]. Ceci s'observe effectivement sur les densités de courant enregistrées dans les deux milieux au début des polarisations. Les densités de courant développées sur acier sont plus élevées en milieu nitrate. Cependant, il semble que la réaction de réduction de l'eau démarre plus rapidement à des potentiels moins cathodiques en milieu nitrate probablement dû à une forte augmentation du pH interfacial suite à une génération plus importante des ions hydroxyde par la réduction des nitrates. En revanche, la pente enregistrée en milieu chlorure est plus importante, ce qui indique que la cinétique de réduction de l'eau est plus rapide qu'en milieu nitrate. Ceci est conforme avec la littérature [8] dans laquelle est rapportée une vitesse de dépôt supérieure en milieu chlorure. En milieu nitrate, on observe un courant de réduction de l'eau plus faible. Ceci pourrait-être dû à une diminution du nombre de sites de réduction de l'eau suite à la réduction des ions nitrate qui nécessite des étapes intermédiaires d'adsorption [9]. Il en résulterait une réduction du nombre de sites actifs et/ou des interactions de ces ions avec les protons adsorbés.

Les courbes de polarisation montrent des inflexions de densité de courant marquées par des cercles sur la zone élargie de la figure (III.2). Ce pic est présent dans les deux solutions mais se produit à des potentiels différents. Il est observé à un potentiel de -0.92 V/ECS pour la solution de nitrate de cérium alors qu'il se produit à -1.08 V/ECS dans le cas de la solution de chlorure de cérium. Ce pic est vraisemblablement lié à la précipitation des ions cérium présents dans les deux solutions avec les ions hydroxyle générés par les réactions de réduction. Par ailleurs, cette inflexion est plus marquée en milieu nitrate malgré une concentration en ions cérium et un pH identiques (pH de la solution égal à 4) dans les deux milieux. Du fait de la réduction des ions nitrate, le pH interfacial augmente donc plus vite pour des potentiels faiblement cathodiques (entre -0.9 et -1 V/ECS) favorisant une précipitation plus tôt et plus importante en milieu nitrate. Dans la solution de chlorure de cérium, il faut donc attendre que le potentiel atteigne des valeurs plus cathodiques permettant la réduction de l'eau et ainsi conduire à un pH interfacial suffisant permettant la précipitation de l'hydroxyde de cérium.

Par ailleurs, les densités de courant enregistrées durant le balayage « retour », dans les deux milieux, sont plus faibles que celles du balayage « aller », et les hystérésis observées lors du balayage « retour » indiquent une diminution de la surface active liée à la formation d'un film à faible conductivité d'hydroxyde de cérium. Néanmoins, cette hystérésis est plus marquée en

milieu nitrate ce qui pourrait suggérer un dépôt plus épais et/ou plus recouvrant. Les images des électrodes prises à la fin des tests de polarisation (voir Figure III.3) confirment cette hypothèse. Ces images montrent que bien que les deux électrodes soient couvertes d'un film, la couche formée en milieu nitrate est plus épaisse et homogène. Par contre, le fort dégagement d'hydrogène sur la surface du substrat dans le bain de chlorure a conduit à la formation d'un dépôt rugueux.

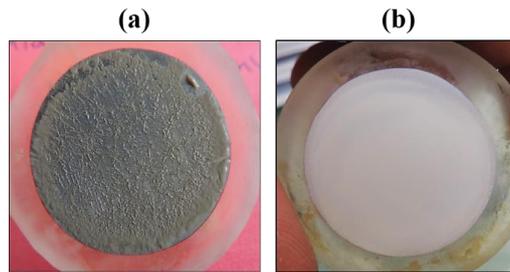


Figure III.3. Macrographies des électrodes d'acier après polarisation à 20mV/s, dans les solutions aqueuses de CeCl_3 0.2M (a) et $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O}$ 0.2M (b).

On peut donc conclure d'après ces résultats que l'électrodéposition des films à base de cérium est favorisée en milieu nitrate et c'est donc sur cette solution que portera la suite de l'étude.

1.2.2 Effet de la concentration de solution en $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O}$

Afin d'étudier l'effet de la concentration du $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O}$ sur l'électrodéposition des couches d'oxyde/hydroxyde de cérium, des courbes de polarisation cyclique ont été réalisées dans des solutions aqueuses préparées à différentes concentrations 0.01, 0.05, 0.1 et 0.2M de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O}$. La figure (III.4) montre les courbes de voltamétrie cyclique obtenues.

On constate alors que l'augmentation de la concentration en sel de cérium fait augmenter la densité de courant cathodique durant le balayage « aller » sur toute la gamme de potentiel. Cet effet pourrait être dû à une trop faible conductivité des solutions faiblement concentrées et donc une chute Ohmique importante. Par contre, pour la solution à 0.2M en nitrate de cérium, l'apparition de bulles gazeuses de dihydrogène observées à l'œil nu indique que la réaction de réduction de l'eau se produit sans encombre et conduit ainsi à un pH interfacial élevé. C'est pourquoi, les hystérésis observées lors du balayage « retour » s'élargissent à mesure que la concentration en sel de cérium augmente traduisant la formation d'un film qui bloque partiellement la surface des électrodes.

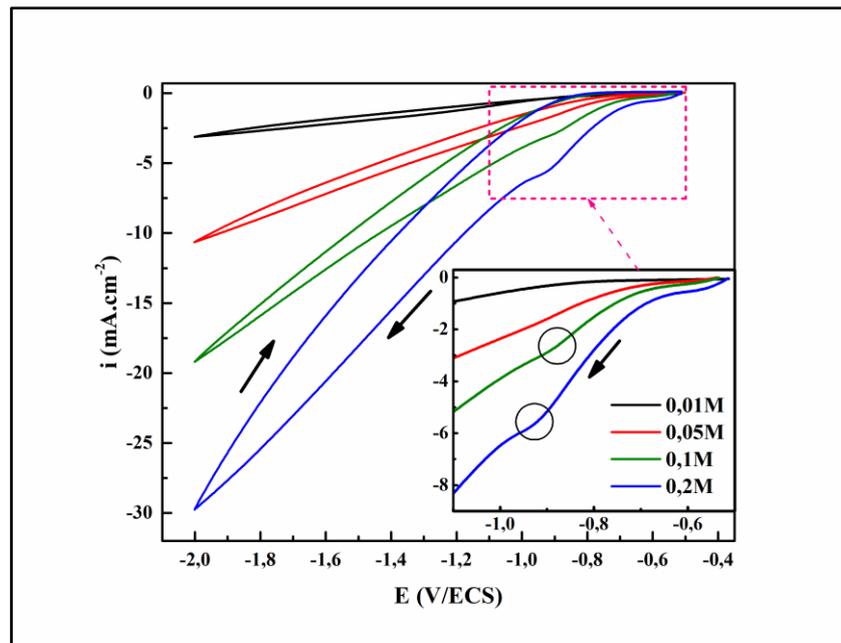


Figure III.4. Courbes de voltamétrie cyclique réalisées à 20mV/s, sur le substrat d'acier immergé dans une solution aqueuse de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à différentes concentrations.

Pour mieux illustrer cet effet, les images des électrodes présentées en figure (III.5) ont été prises après chaque polarisation dans les solutions de nitrate de cérium à différentes concentrations.

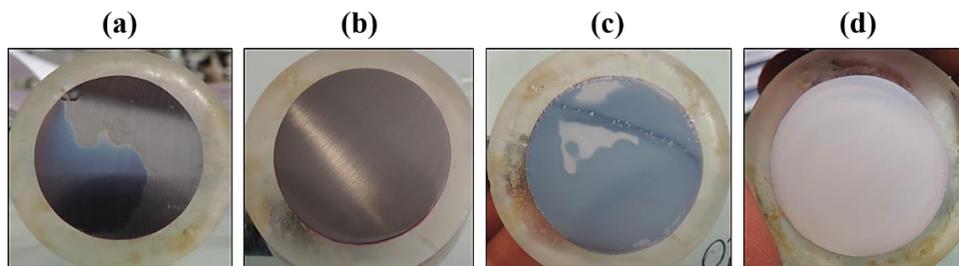


Figure III.5. Macrographies des électrodes d'acier après polarisation à 20mV/s, dans la solution aqueuse de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à différentes concentrations : (a) 0.01M ; (b) 0.05M ; (c) 0.1M et (d) 0.2M.

On remarque que la surface des électrodes polarisées dans les solutions faiblement concentrées (0.01 et 0.05M) ne présente quasiment aucun dépôt justifiant l'absence d'hystérésis des courbes de voltamétrie. Par contre, les surfaces des électrodes polarisées dans les bains plus concentrés sont recouvertes d'un film à base d'oxyde/hydroxyde de cérium, formé au cours de la polarisation. Cette couche devient de plus en plus épaisse quand la concentration en sel de cérium augmente, suggérant ainsi une électrodéposition favorisée à concentrations élevées.

Cela explique donc l'élargissement de l'hystérésis enregistrée sur les voltamogrammes obtenus dans les bains de nitrate de cérium à de fortes concentrations.

Les courbes de balayage « aller » obtenues dans les solutions de concentration 0.05, 0.1M et 0.2M en nitrate de cérium, laissent apparaître un pic cathodique apparent aux alentours de -0.9 V/ECS marqués par des cercles sur la zone élargie de la Figure (III.4). Cette inflexion de la densité de courant est plus marquée sur la courbe relative à la concentration la plus élevée et n'apparaît pas à plus faible concentration (0.01M). Ici encore, on peut attribuer ce pic à la précipitation de l'hydroxyde de cérium qui sera favorisée pour des solutions à plus forte teneur en nitrate et en cérium ; ces nitrates favorisent l'augmentation du pH interfacial en se réduisant. Ainsi, plus la concentration en nitrate et cérium est élevée, plus la précipitation des films sera favorisée et les couches formées seront plus épaisses.

Cependant, malgré un rendement de déposition plus élevé dans des solutions concentrées en nitrate de cérium, pour des raisons économiques et également pour favoriser une croissance des films d'oxyde de cérium plus progressives et plus homogènes puisqu'elle est contrôlée par la diffusion des ions cérium vers la surface du métal, on préférera travailler avec une concentration relativement faible. En effet, l'électrodéposition cathodique des couches à base d'oxyde de cérium met en jeu deux processus, la germination et la croissance [10], qui sont fortement influencés par la concentration du cérium dans le bain d'électrodéposition, et la vitesse de ces processus influe directement sur la morphologie finale du dépôt formé. En effet, si la concentration est élevée, le processus germination est limité par la croissance des cristaux, ce qui conduit à des dépôts sous forme de gros cristaux et le film devient non homogène.

Une concentration de 0.05M en Ce(NO₃)₃, 6H₂O a donc été choisie pour la suite de cette étude. Néanmoins, comme nous avons pu le constater (figure III.4) l'électrodéposition dans des solutions à faible concentration est contrainte par la conductivité ionique. C'est pourquoi la conductivité du bain d'électrodéposition a été augmentée par l'ajout d'un sel support.

1.2.3 Effet de l'ajout d'un sel support

Le choix du sel support s'est porté sur le KNO₃ qui va ainsi augmenter, à la fois, la conductivité ionique de la solution et l'apport en nitrate pouvant se réduire à la surface du métal et ainsi favoriser l'alcalinisation de l'interface. Pour cela, différentes concentrations en KNO₃ (0.05 ; 0.2 et 0.6M) ont été ajoutées dans le milieu Ce(NO₃)₃, 6H₂O à 0.05M. Ainsi, la conductivité du milieu électrolytique passe de 13.2 mS/cm dans le milieu exempt en KNO₃ à 70.5 mS/cm pour la concentration la plus élevée en KNO₃ (voir tableau II.2 du chapitre précédent).

Cette augmentation de la conductivité s'accompagne également par une légère augmentation du pH de la solution. On constate alors sur les voltamogrammes présentés sur la figure (III.6) que les densités de courant sont multipliées par un facteur 1.5 ; 2.5 et 4.5 par rapport à la solution en l'absence de sel support pour les concentrations en KNO_3 0.05 ; 0.2 et 0.6M respectivement. Ceci prouve bien l'effet de la conductivité de la solution sur les réactions cathodiques.

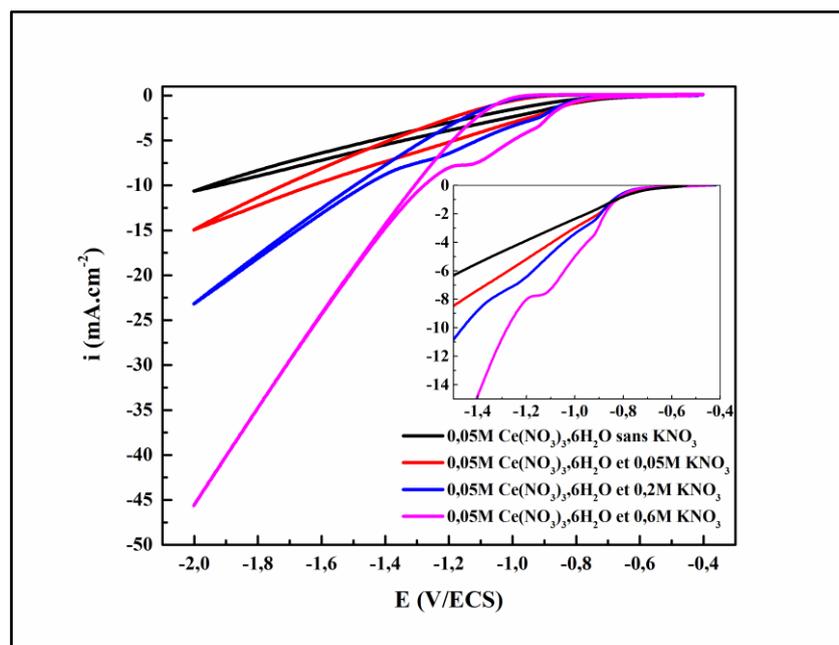


Figure III.6. Courbes de voltamétrie cyclique réalisées à 20mV/s, sur des substrats d'acier immergés dans un milieu aqueux $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O}$ à 0.05M, avec l'ajout de KNO_3 à différentes concentrations.

Par ailleurs, la légère inflexion observée aux alentours de -0.9 V/ECS dans le milieu $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O}$ à 0.05M exempte de sel support est plus accentuée par l'ajout de KNO_3 au milieu électrolytique. Son intensité augmente avec l'augmentation de la concentration en KNO_3 ajoutée (Figure III.6), signifiant une précipitation plus importante de cérium. Ce qui donne naissance à des dépôts plus importants comme cela a pu être constaté en observant l'état de surface des électrodes.

En fait, l'ajout des nitrates au milieu électrolytique, fait augmenter la conductivité du milieu, et faciliter ainsi le processus d'électrodéposition. De plus, les ions nitrate sont les précurseurs des réactions cathodiques d'électrodéposition des films à base d'oxyde de cérium, donc plus la concentration en nitrate est élevée plus la génération des ions hydroxyles à l'interface est favorisée et par conséquent, les ions cérium précipitent davantage sur la surface du substrat.

Cependant, on remarque sur les voltammogrammes obtenus, que la densité de courant tend à atteindre un régime permanent à une valeur de -8.17 mA.cm^{-2} dans le milieu le plus concentré en KNO_3 . Ce phénomène non observé à la plus faible concentration, est probablement dû au blocage de la surface de l'électrode par le film formé suite au précipitation des ions cérium avec les ions hydroxyle [7], qui sont plus générés dans le bain le plus concentré en nitrate. Ou bien, à une deuxième précipitation des ions cérium sous contrôle diffusionnel (transfert de matière).

Pour mieux interpréter et comprendre le comportement du substrat d'acier dans le milieu de 0.05M en $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 0.6M en KNO_3 où les réponses étaient plus visibles, une série de tests a été réalisée dans ce milieu en faisant, d'une part, varier la vitesse de balayage, d'autre part, réduire la borne cathodique des balayages cycliques et analyser la surface des électrodes après polarisation.

1.3 Comportement électrochimique du substrat d'acier en milieu ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.05M et KNO_3 0.6M)

1.3.1 Effet de la vitesse de balayage en potentiel

La figure (III.7) présente les voltammogrammes enregistrés sur le substrat d'acier dans une solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à 0.05 M et KNO_3 à 0.6 M à différentes vitesses de balayage.

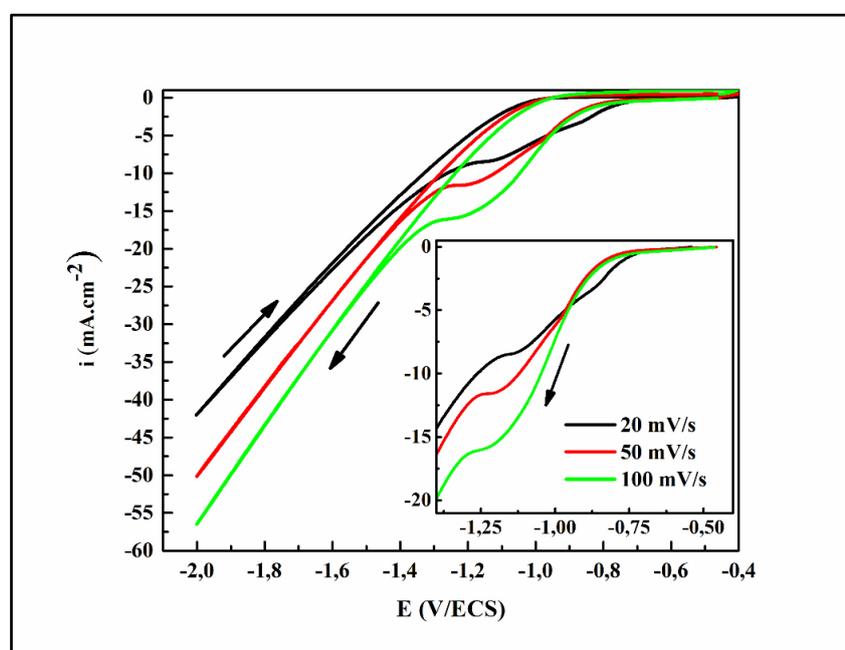


Figure III.7. Courbes de voltammétrie cyclique réalisées, à différentes vitesses de balayage (20, 50 et 100 mV/s), sur des substrats d'acier immergés dans un milieu aqueux $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à 0.05M et KNO_3 à 0.6M .

Deux aspects sont décelés. Le premier est relatif aux densités de courant qui augmentent avec l'augmentation de la vitesse de balayage, cela est expliqué par un blocage moindre de la surface et par conséquent une réduction du proton favorisée. Le second aspect concerne la disparition du premier pic de précipitation, enregistré à environ -0.92 V/ECS à une vitesse de balayage de 20mV/s, en augmentant la vitesse de balayage. Cela indique que la cinétique du processus électrochimique relatif à la précipitation du cérium est lente. De plus, le deuxième pic se déplace vers des valeurs de potentiel plus cathodiques avec l'augmentation de la vitesse de balayage. En revanche, la relation reliant la densité de courant des pics en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage $i_p=f(v_b^{1/2})$, n'est pas linéaire. A cet effet, on peut dire que le processus qui caractérise ce phénomène n'est pas contrôlé par un transport de masse vers l'électrode. De ce fait, on ne peut pas assimiler la formation de ce palier à une deuxième précipitation des ions cérium sur la surface du substrat.

1.3.2 Influence du potentiel des bornes cathodiques du balayage

Afin d'appréhender l'effet du potentiel sur la cinétique d'électrodéposition et de suivre l'évolution de l'état de surface de l'électrode en fonction du balayage de potentiel, nous avons effectué une série d'essais de polarisation cyclique dans différents domaines en changeant le potentiel des bornes cathodiques du cycle de balayage. Les analyses de surface des électrodes par la microscopie Raman, ont été effectuées après chaque polarisation dans les différents domaines de balayage.

La figure (III.8) ci-dessous présente les courbes de voltamétrie cyclique obtenues dans les différents domaines de balayage. La vitesse de balayage utilisée a été fixée à 20 mV/s. Les images des électrodes, illustrées sur la figure (III.9), ont été prises après chaque polarisation dans les différents domaines de balayage afin de visualiser l'influence du potentiel des bornes cathodiques du balayage sur l'état de surface de celles-ci.

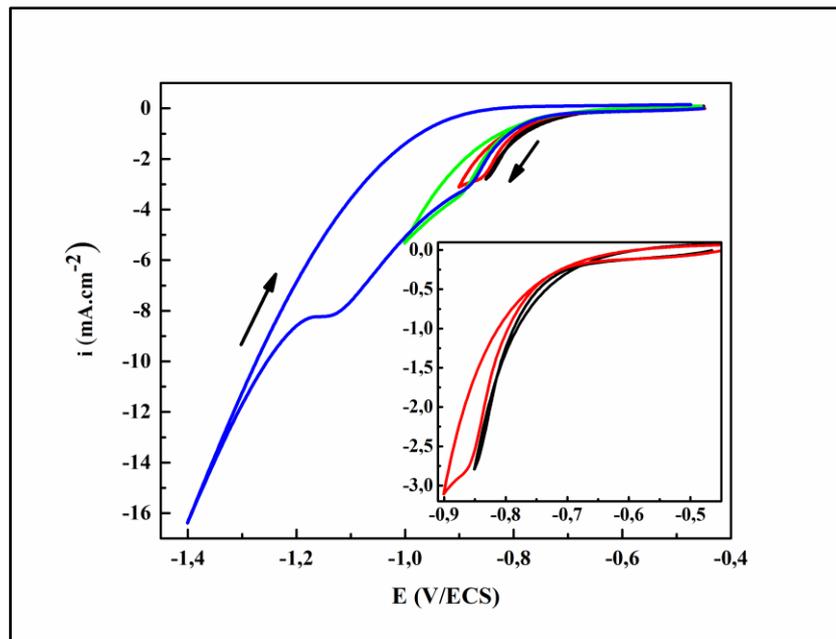


Figure III.8. Courbes de voltammétrie cyclique réalisées, à 20 mV/s, sur des substrats d'acier immergés dans un milieu aqueux $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O}$ à 0.05M et KNO_3 à 0.6M dans différents domaines de balayage.

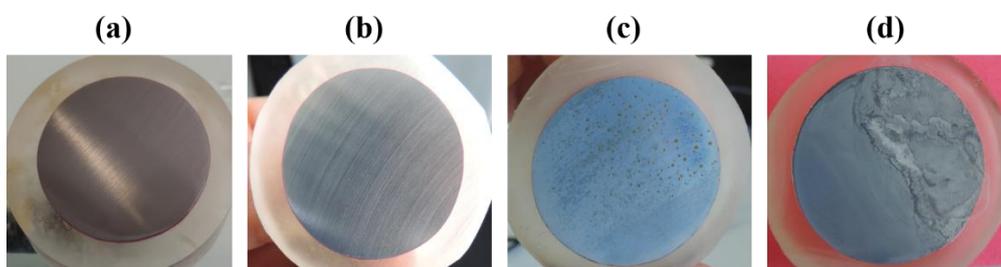


Figure III.9. Macrographies des électrodes d'acier après polarisation à 20mV/s, dans la solution aqueuse de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O}$ à 0.05M et KNO_3 à 0.6M, dans différents domaines de balayage : (a) $E = [-0.45, -0.85]$ V/ECS ; (b) $E = [-0.45, -0.9]$ V/ECS ; (c) $E = [-0.45, -1]$ V/ECS ; (d) $E = [-0.45, -1.4]$ V/ECS.

En combinant les résultats de l'ensemble des courbes de voltammétrie cyclique obtenues, avec les analyses μ -Raman de surface des électrodes après polarisation (non présentées ici), on peut dire que :

- ✓ Quand $E = [-0.45, -0.85]$ V/ECS, les courbes de polarisation aller et retour sont superposées. La surface de l'électrode n'a pas évolué dans ce domaine. Ce qui est confirmé par l'image de la surface de l'électrode (Figure III.9.a) qui ne présente aucun dépôt visible. De même, l'analyse Raman de la surface n'a pas permis de mettre en évidence de pic caractéristique

de l'oxyde de cérium. La précipitation des ions cérium dans cette gamme de potentiel n'a pas eu lieu et l'augmentation du courant cathodique est liée à la réduction de l'oxygène dissous et/ou des nitrates. Cette réduction ne permet pas d'augmenter suffisamment le pH interfacial et donc la précipitation de l'hydroxyde de cérium.

- ✓ Quand $E = [-0.45, -0.9]$ V/ECS, une faible hystérésis du courant est observée sur la courbe lors du balayage retour. Cela semble indiquer une modification de la surface de l'échantillon lors de sa polarisation cathodique. Les analyses Raman effectuées sur cette surface montrent la présence d'un pic de faible intensité vers 450 cm^{-1} correspondant au mode de vibration de Ce-O de la cérine (CeO_2) [1, 2, 11, 12]. Ces résultats confirment que le pic d'intensité de courant, observé dans ce domaine après les réactions d'électrogénération de base (réduction de l'oxygène dissous et des nitrates), correspond bien à la précipitation des ions cérium sur la surface de l'acier avec les ions hydroxyle produits.
- ✓ Quand $E = [-0.45, -1]$ V/ECS, l'hystérésis observée lors du balayage anodique dans ce domaine est un peu plus marquée par rapport au domaine précédent. Ceci indique une modification plus importante de la surface de l'électrode par le dépôt d'oxyde de cérium. En effet, l'image de l'électrode après polarisation (Figure III.9.c) montre un recouvrement total de sa surface dans ce domaine (cette image n'ayant pas été prise immédiatement après le test de polarisation, des points de corrosion à l'interface de l'acier en contact avec l'air sont apparus). Les analyses Raman du film formé indiquent qu'il est bien composé de cérine.
- ✓ Quand $E = [-0.45, -1.4]$ V/ECS, la courbe laisse apparaître une large hystérésis du courant, qui traduit une importante évolution de l'état de surface de l'électrode dans ce domaine de potentiel. De -1.13 à -1.17 V/ECS, la courbe enregistre des densités de courant stationnaires. Ce petit palier de courant est attribué au blocage de la surface par le film formé dessus. La poursuite du balayage vers des potentiels plus cathodiques entraîne à nouveau une augmentation de la densité de courant due à la réaction d'évolution d'hydrogène. Au même temps, des bulles gazeuses de H_2 commencent à être observées. Ce phénomène peut indiquer que le film précédemment formé sur la surface du substrat subit une dégradation locale permettant au gaz de s'évacuer et de réactiver la surface. En effet, le film formé dans ce domaine est plus épais mais il est fragile, d'ailleurs une partie de celui-ci s'est détachée lors de la sortie de l'électrode de la solution (voir Figure III.9.d). Les analyses Raman de la couche formée restante montrent toujours la présence du pic de vibration Ce-O caractéristique à l'oxyde de cérium.

A la lumière de ces résultats, on peut dire qu'en se déplaçant vers des potentiels cathodiques, la génération des ions hydroxyle devient de plus en plus importante. De ce fait, les ions cérium précipitent davantage avec les ions hydroxyle sur la surface de l'acier, et le film formé devient de plus en plus épais jusqu'à atteindre un recouvrement total de la surface (représenté par un courant stationnaire). La poursuite du balayage vers des potentiels plus cathodiques entraîne la dégradation du film par les bulles de d'hydrogène formées suite à la réduction de l'eau.

1.4 Bilan

D'après l'ensemble de ces résultats, il s'est avéré, en première lieu, que l'électrodéposition des films céramiques à base de cérium est possible en milieu nitrate ainsi qu'en milieu chlorure. Cependant, l'électrodéposition en milieu nitrate est plus bénéfique du fait que les ions nitrate jouent un rôle de précurseur des réactions cathodiques de précipitation de ces couches.

Le comportement de l'acier dans le milieu de nitrate de cérium, est beaucoup influencé par la concentration du bain électrolytique. Plus la concentration est élevée, plus l'électrodéposition des films est favorisée. Cependant, le mécanisme d'électrodéposition qui est régi par un processus de nucléation-croissance est beaucoup influencé par la concentration des ions cérium en solution. En effet, lorsque la concentration du cérium est élevée, la formation des nucléons sur la surface du substrat est ralentie par la croissance des ceux-ci, ce qui conduit à la formation des dépôts sous forme de gros cristaux et les films sont non homogènes. De plus, pour des raisons économiques, il est préférable d'utiliser des solutions de faibles concentrations. Une concentration de 0.05M en $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a donc été choisie dans ce travail.

Néanmoins, il est nécessaire d'augmenter la mobilité des ions dans le milieu électrolytique pour améliorer la précipitation des ions cérium sur la surface de l'acier. De ce fait, nous avons choisi d'ajouter un sel support de KNO_3 , permettant d'augmenter la fois la conductivité de la solution électrolytique et l'apport en ions nitrate. Les résultats montrent que la conductivité du milieu électrolytique augmente avec la concentration de KNO_3 et par conséquent, les ions cérium présents diffusent facilement dans le bain pour se précipiter à la surface de l'acier. De plus, l'augmentation de la concentration en nitrate permet, suite à sa réduction, d'augmenter le pH interfacial et donc la précipitation des ions cérium et le dépôt devient de plus en plus épais.

Ainsi, dans la suite de cette étude, nous avons opté pour une composition du bain électrolytique de 0.05M en $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 0.6M en KNO_3 pour l'élaboration des revêtements d'oxyde de cérium dans la suite de cette étude.

2 Elaboration et caractérisation des dépôts à base de cérium sur acier

Les dépôts électrolytiques à base d'oxyde de cérium ont été élaborés en mode galvanostatique à partir d'un électrolyte aqueux de 0.05M en Ce(NO₃)₃, 6H₂O et 0.6M en KNO₃. Ce mode de synthèse des dépôts est préféré au mode potentiostatique dans la mesure où il permet de contrôler la quantité de charge cathodique appliquée. L'objectif de cette étude s'agit d'optimiser les conditions de formation, tels que la densité de courant appliquée ainsi que le temps de déposition, permettant d'obtenir des films recouvrant au mieux la surface de l'acier, bien adhérents et homogènes, et présentant le moins de défauts (fissures et pores) possibles.

2.1 Influence des paramètres d'électrodéposition

2.1.1 Influence de la densité de courant

Pour étudier l'influence de la densité de courant, les dépôts ont été élaborés en imposant différentes densités de courant cathodique : 0.25 ; 0.5 ; 1 ; 1.5 mA.cm⁻² pendant 20min. Ces valeurs de densité de courant ont été choisies à partir des courbes de polarisation cyclique faites sur l'acier dans ce milieu.

La figure (III.10) présente l'évolution du potentiel cathodique en fonction de la densité de courant appliquée. Dans un premier temps, on remarque que le potentiel chute rapidement durant les premiers instants de l'électrodéposition quelle que soit la densité de courant appliquée. Les valeurs atteintes sont plus cathodiques à mesure que la densité de courant appliquée est plus grande. Cependant, l'allure des courbes enregistrées change en fonction de la densité de courant appliquée. A la plus basse densité de courant, le potentiel tend à remonter légèrement durant le premier quart du temps d'électrodéposition (300 s) avant de se stabiliser à -0.71 V/ECS, valeur supérieure à laquelle aucun dépôt de cérium n'a pu être observé lors des tests de voltamétrie; le pH interfacial lié à la réaction cathodique n'est alors pas suffisant pour favoriser le développement de l'hydroxyde de cérium compte tenu du caractère acide de la solution (pH=4.2) et d'une corrosion résiduelle du substrat d'acier qui peut également avoir lieu. Poupard [13] a aussi observé ce phénomène dans ses travaux de thèse, pendant l'électrodéposition des films d'oxyde de cérium sur zinc. En parallèle, il a indiqué une perte de masse assez importante durant la formation du dépôt à faibles densités de courants dû à une dissolution partielle du substrat. Cependant, un léger film recouvrant partiellement la surface de l'électrode d'acier est observé (voir Figure III.11) du fait de la durée de la polarisation.

Pour $i = -0.5 \text{ mA.cm}^{-2}$, la courbe se caractérise par une diminution du potentiel durant la période d'électrodéposition, indiquant un recouvrement progressif de la surface du substrat ; recouvrement de plus en plus effectif à mesure que le potentiel devient de plus en plus cathodique. Cependant, durant les 50 premières secondes de déposition, une augmentation suivie d'une diminution du potentiel a également été enregistrée. Ce phénomène pourrait être lié à la diminution du pH interfacial durant quelques secondes en raison de la consommation rapide des ions OH^- pour former le dépôt d'hydroxyde de cérium, et donc la dissolution partielle du substrat. Cependant, la vitesse de la réaction de déposition étant plus rapide que celle de la dissolution du substrat, le potentiel devient de plus en plus cathodique pour se stabiliser au bout de 20 min à -0.84 V/ECS .

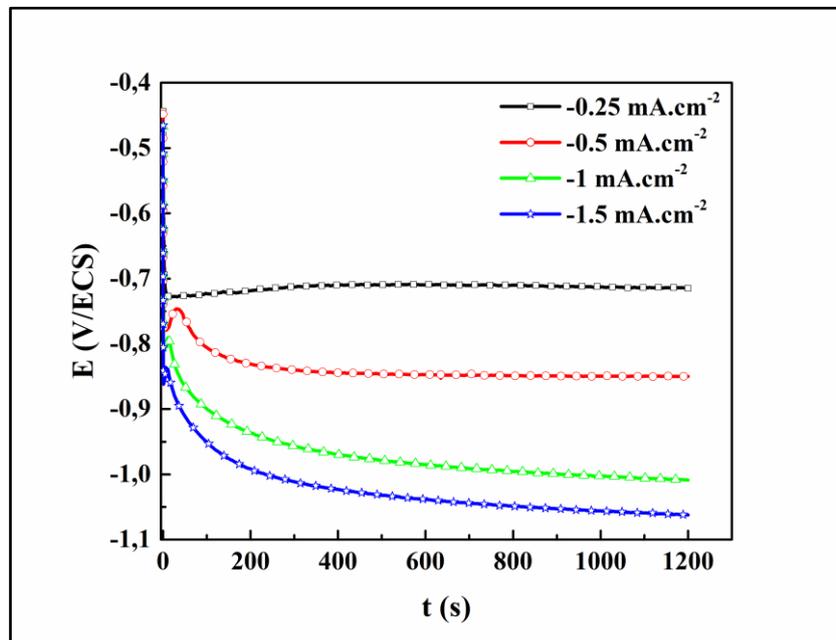


Figure III.10. Evolution du potentiel pendant l'électrodéposition des couches à base d'oxyde de cérium en fonction des différentes densités de courant appliquées.

Ce comportement peut être expliqué par le développement d'une couche poreuse pendant les premiers instants qui entre en compétition avec la dissolution du substrat par pénétration de la solution à travers les pores. En effet, la surface de l'électrode à la fin de la polarisation est complètement recouverte d'un dépôt de couleur gris foncé (voir Figure III.11), ce qui nous laisse penser à la formation d'une couche à base de cérium mélangée avec des produits de corrosion de l'acier. Cette hypothèse sera vérifiée par des analyses de composition de la couche formée.

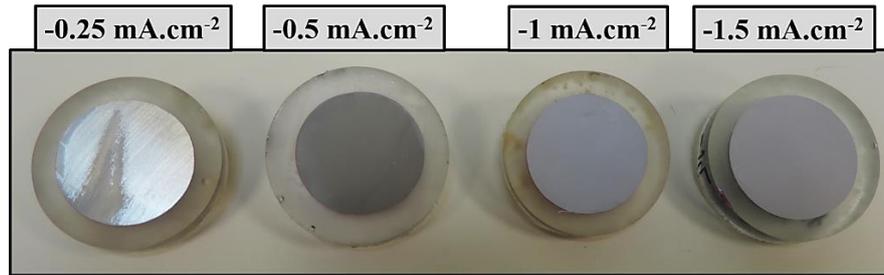


Figure III.11. Macrographies des électrodes montrant l'influence de la densité de courant appliquée sur l'aspect des dépôts formés pendant 20 min d'électrodéposition.

Pour les densités de courant plus élevées (-1 mA.cm^2 et -1.5 mA.cm^2) une légère remontée du potentiel est également observée, mais cette dernière se produit à des temps de plus en plus courts et est beaucoup moins marquée. Du fait du courant cathodique élevé, la consommation des ions OH^- par la déposition de l'hydroxyde de cérium est très vite contrebalancée par la réaction cathodique. Le potentiel reprend alors sa décroissance pour atteindre des potentiels de plus en plus cathodiques indiquant un recouvrement progressif de l'électrode par le dépôt de cériine. Les valeurs du potentiel final enregistrées au bout de 20 min d'électrodéposition sont respectivement -1 et -1.06 V/ECS pour les densités de courant de -1 et -1.5 mA.cm^2 . En revanche, aucune stabilisation réelle du potentiel n'a été enregistrée, ce qui indique que l'évolution de la surface de l'électrode se fait de manière continue et que la surface n'est pas complètement bloquée.

En fait, l'allure des courbes représentant la variation du potentiel en fonction de la densité de courant appliquée lors de l'électrodéposition, est en général liée aux réactions de réduction qui se produisent à la surface de l'électrode. Selon la littérature [3, 14], une évolution continue et monotone du potentiel en fonction du temps traduit le déroulement d'une seule réaction cathodique prédominante, alors que des variations brusques de celui-ci indiquent généralement une compétition de plusieurs réactions de réduction mises-en-jeu sur la surface du substrat jusqu'à ce qu'une seule réaction prédomine. Il est aussi à souligner que le mode de croissance des films électrodéposés est en fonction de la densité de courant appliquée. Il a été rapporté dans la littérature [3, 15] que dans le cas de fortes densités de courant, la vitesse d'électrogénération est élevée, ainsi, la vitesse de nucléation contrôle le processus de déposition. Cependant, à faibles densités de courant, le mécanisme est contrôlé par la vitesse de croissance des noyaux. A cet effet, il paraît qu'aux faibles densités de courant appliquées, les réactions de réduction des nitrates et de l'oxygène sont en compétition comme l'indique la chute modérée du potentiel aux alentours de -0.84 V/ECS pour $i = -0.5 \text{ mA.cm}^2$. Dans ce cas,

on peut dire qu'aux premiers stades de déposition du film à base de cérium (chute lente du potentiel), la nucléation et la croissance des noyaux se déroulent aux même temps. Cependant, la stabilisation du potentiel à -0.84 V/ECS indique un changement de mécanisme, et la vitesse de croissance des noyaux semble prédominer le processus du développement du film. De ce fait, il semble que la formation de gros cristaux retarde le recouvrement total de la surface dans le cas de $i = -0.25$ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. En revanche, en appliquant des densités de courant élevées, la production des ions hydroxyle est plus importante, ceci pourrait principalement être dû à une prédominance plus importante de la réaction de réduction de l'eau comme semblerait l'indiquer le potentiel le plus bas atteint (-1.06 V/ECS). Cette diminution du potentiel est due à l'augmentation de l'impédance de surface qui ralentit le transfert de charges sur l'électrode. Dans ce cas, la première période du processus d'électrodéposition (une chute rapide du potentiel) correspond à un mécanisme de nucléation et croissance élémentaires. Cependant la pseudo-stabilité, enregistrée plus loin, est le signe d'un changement de mécanisme, la nucléation des cristallites semble être prédominante dans le mécanisme de formation du film à base de cérium aux densités de courant élevées. Ce comportement a été déjà observé dans d'autres travaux sur des substrats en acier et en zinc [3, 13, 14, 16, 17].

A la fin de chaque essai d'électrodéposition, des mesures de pH de la solution ont été prélevées. La figure (III.12) représente l'évolution du pH_{final} de la solution en fonction de la densité de courant appliquée.

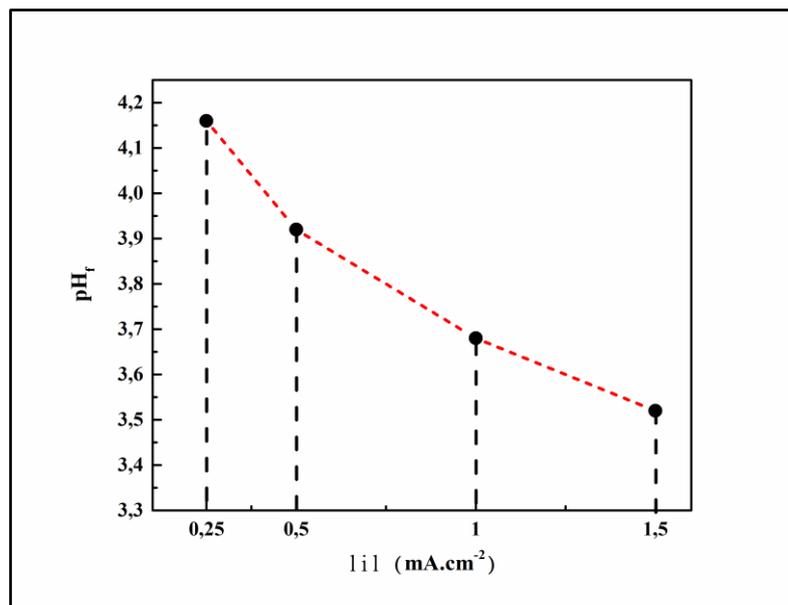
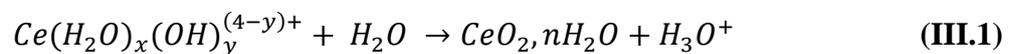


Figure III.12. Evolution du pH_{final} de l'électrolyte après l'électrodéposition de la couche à base d'oxyde de cérium en fonction des différentes densités de courant appliquées.

On observe quasiment aucun changement du pH de la solution du fait de la polarisation à la plus faible valeur de densité de courant. Cependant, une diminution progressive de celui-ci est enregistrée avec l'augmentation du courant appliqué, passant d'un pH initial de 4.2 à 3.92 ; 3.68 et 3.55 pour les densités de courants cathodiques -0.5 ; -1 et -1.5 mA.cm⁻² respectivement. Cette acidification est principalement attribuée à la consommation des ions OH⁻ qui sert à former l'hydroxyde de cérium Ce(OH)₃, associée à l'oxydation de l'eau se produisant à l'anode. De plus, la réaction de formation de CeO₂ s'accompagne d'une acidification. Zhou et al [18] ont ainsi montré qu'une forte concentration en OH⁻ facilite l'oxydation du Ce(III) en Ce(IV) au voisinage de l'interface. Cette oxydation (réaction (III.1)) est également accompagnée de la production d'ions hydronium, qui entraînent aussi une diminution du pH de la solution selon l'équation suivante :



Afin de comprendre ces phénomènes et valider les hypothèses proposées, des analyses de morphologie et de composition des couches formées sont nécessaires. Les résultats sont présentés dans ce qui suit.

2.1.1.1 Morphologie des dépôts

Les films humides, juste sortis du bain d'électrodéposition, ont l'aspect d'un gel opaque. Une fois séchés, l'influence de la densité de courant d'électrodéposition sur la morphologie finale des dépôts formés a été étudiée par le microscope électronique à balayage (MEB), sur la surface des dépôts ainsi que sur leurs coupes transversales. La figure (III.13) présente les images MEB obtenues en surface des dépôts formés pendant 20min à différentes densités de courant.

La morphologie des dépôts obtenus est généralement la même que celle décrite dans la littérature [2, 4, 6, 12, 13, 19-21]. Cette morphologie des films électrodéposés évolue avec la densité de courant appliquée. Pour la plus faible densité de courant (-0.25 mA.cm⁻²), le dépôt formé n'est pas homogène et ne recouvre pas toute la surface de l'acier. Sa structure est constituée d'une morphologie aciculaire surmontée par des nodules. Les observations de ces nodules avec des grossissements élevés, ont révélé qu'elles sont constituées d'agrégats d'aiguilles. En fait, cette morphologie a été expliquée dans la littérature [22], par l'interaction des liaisons hydrogène caractéristiques d'hydroxyde de cérium Ce(OH)₃.

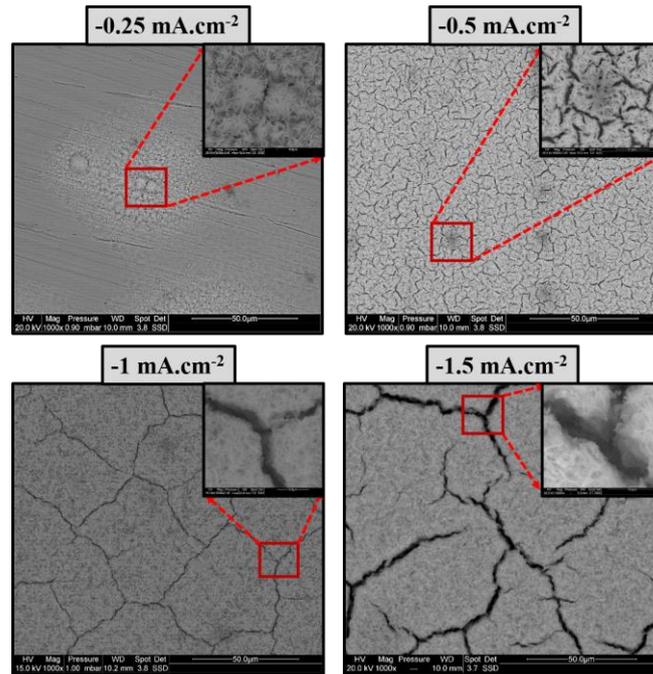


Figure III.13. Images MEB montrant la morphologie en surface des dépôts formés sur acier à différentes densités de courant, pendant 20min d'électrodéposition.

Cependant, on peut constater qu'à partir d'une densité de courant de -0.5 mA.cm^{-2} , les films formés recouvrent entièrement la surface de l'acier. La microstructure aciculaire de ces dépôts semble évoluer partiellement avec la densité de courant appliquée et/ou l'épaisseur du dépôt. Les aiguilles constituant le dépôt semblent être plus denses et plus attachées en augmentant la densité de courant. En revanche, la composition de ces dépôts évolue de manière significative avec la densité de courant appliquée. Les analyses EDS (non présentées ici) montrent que la teneur massique en Ce et O augmente avec la densité de courant tandis que celle du Fe diminue. Ces observations suggèrent que la densité de courant influe sur le mode de croissance des dépôts, qui est lui-même conditionné par la valeur de l'énergie interfaciale. En effet, l'épaississement du film et/ou l'augmentation de la teneur en Ce(OH)_3 à la surface du dépôt [23], peut conduire à l'effondrement des nano-aiguilles [22]. Le dépôt devient alors plus dense.

Les dépôts formés à $i \leq -0.5 \text{ mA.cm}^{-2}$ présentent un réseau de craquelures important. Il semble que ces fissures sont moins nombreuses à mesure que la densité de courant appliquée augmente, en revanche, elles deviennent plus larges. La formation de ces fissures pourrait être associée à différents processus : la formation de bulles d'hydrogène libérées pendant le processus d'électrodéposition des films à la surface de l'acier lorsque les densités de courant cathodiques augmentent, au processus de déshydratation lui-même [11], et/ou à la contrainte de cisaillement entre le substrat et le dépôt qui s'épaissit en augmentant la densité de courant cathodique

appliquée [2]. Les taux de fissuration déterminés par le logiciel ImageJ sur les surfaces des dépôts sont les suivantes : 11.38 ; 3.44 et 5.63% pour les dépôts formés à -0.5 ; -1 et -1.5 mA.cm⁻² respectivement. D'après ces résultats, on peut dire que le revêtement formé à -1 mA.cm⁻² présente moins de défauts ouverts.

Afin d'avoir plus d'information sur la structure des couches déposées, des coupes transversales de ces échantillons ont été réalisées et observées par le MEB. Ces images (Figure III.14) montrent que les dépôts formés présentent une bonne continuité à l'interface avec le substrat quelle que soit la densité de courant appliquée.

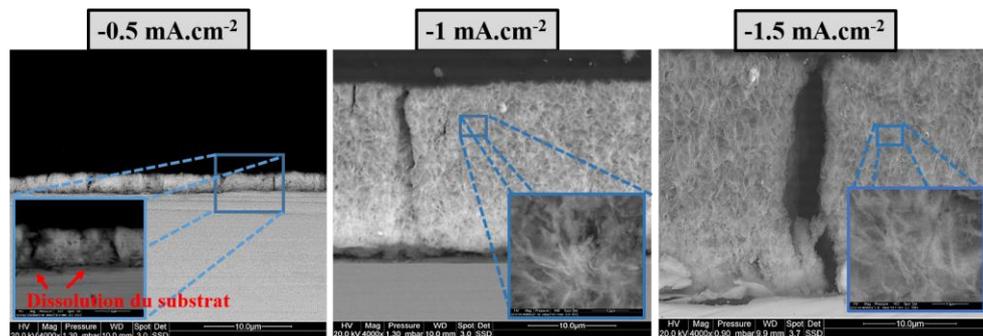


Figure III.14. Images MEB montrant la morphologie en section transversale des dépôts formés sur acier à différentes densités de courant, pendant 20min d'électrodéposition.

L'évolution de l'épaisseur des dépôts semble être également en accord avec l'évolution du potentiel enregistré pendant la déposition. En effet, l'épaisseur augmente avec la densité de courant appliquée. Les valeurs d'épaisseur mesurées à partir de ces images sont présentées dans le tableau (III.1) ci-dessous.

Tableau III.1. Epaisseurs des dépôts formés pendant 20 min à différentes densités de courant.

Densité de courant appliquée (mA.cm ⁻²)	-0.5	-1	-1.5
Épaisseur du dépôt (μm)	2.3	19	26

La couche déposée à la plus faible densité de courant est très fine, environ 2.3 μm (±0.4). Il est à mentionné que l'image du dépôt formé à -0.5 mA.cm⁻² montre une possible dissolution du substrat (présence de taches noires à l'interface dépôt/substrat sur l'image du zoom). En effet, les analyses EDS de l'interface (non présentées ici) montrent un pourcentage élevé de Fer. Ceci est en accord avec l'évolution du potentiel enregistré durant la formation du dépôt à cette valeur de courant. Dans ce cas, la croissance du film à base de cérium est contrainte par la formation

d'une couche d'oxyde de fer à l'interface de l'acier. En revanche, les couches formées aux densités de courant plus cathodiques sont largement plus épaisses.

La microstructure des dépôts semble également être influencée par la densité de courant de déposition. La structure en aiguille est orientée préférentiellement perpendiculairement à la surface du substrat (voir les zooms des zones encadrées par des carrés bleus sur la figure (III.14)). La densification des films s'amplifie avec l'augmentation de la densité de courant jusqu'à disparition d'aspect « aiguille » et peut mener à des craquelures larges et parfois même à l'écaillage [24]. En effet, ces images confirment que les dépôts sont plus denses et que les fissures sont plus larges en augmentant la densité de courant appliquée. Par ailleurs, la majorité de ces fissures sont traversantes jusqu'à l'interface de l'acier.

2.1.1.2 Analyse Raman des dépôts

Afin d'avoir la composition des couches formées à différentes densités de courant des analyses par le μ -Raman ont été effectuées sur la surface des échantillons. La figure (III.15) ci-dessous présente les spectres Raman obtenus.

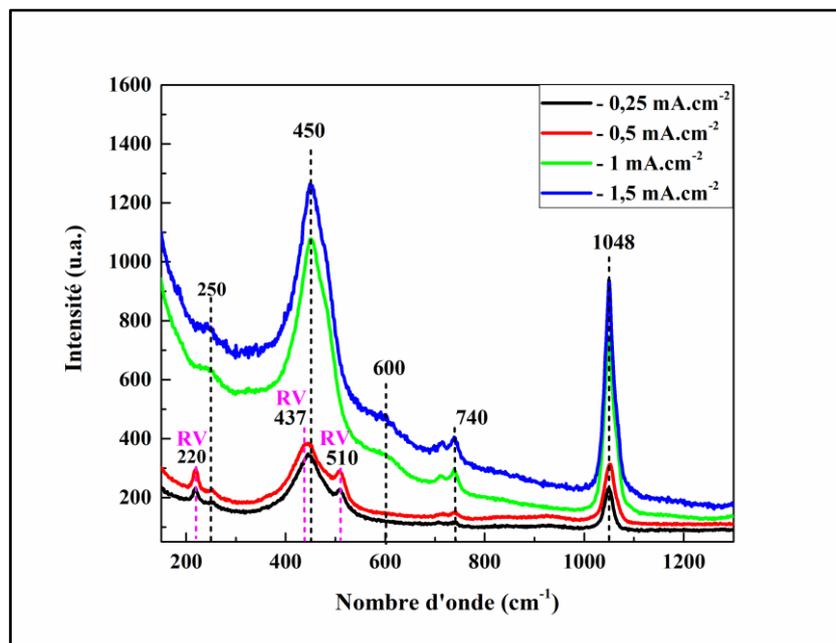


Figure III.15. Spectres Raman obtenus sur la surface des dépôts formés sur acier à différentes densités de courant, pendant 20min d'électrodéposition.

Les spectres Raman montrent tous la présence d'un pic intense situé à 450 cm^{-1} attribué, selon la littérature, au mode F2g triplement dégénéré de la structure de fluorite (cubique) de la cérine CeO_2 [25-27], qui provient des vibrations symétriques des atomes d'oxygène autour de Ce^{4+} . Il

faut souligner que les structures de type fluorite sont très sensibles aux troubles liés à l'oxygène [28]. Par conséquent, tout changement dans l'état ionique de Ce ou le réseau d'oxygène affecte fortement ce mode de vibration. Cependant, ces structures sont bien connues pour une facilité relative à former des oxydes non-stoechiométriques capables de conserver en première approximation la structure fluorite, dans la gamme de $1.522 < x < 2$ pour CeO_x [29].

Dans notre cas, on remarque que ce pic est asymétrique et il est déplacé vers des valeurs de nombre d'onde inférieures à mesure que la densité de courant de formation est moins cathodique. Cela est généralement influencé par différents paramètres tels que la taille des particules, la présence de lacunes en oxygène et/ou l'incorporation d'ions étrangers dans sa structure [13]. En effet, l'élargissement de ce pic indique la formation d'une phase nanocristalline. Alors que sa forte asymétrie et la présence de deux pics larges et de faible intensité aux alentours de 250 et 600 cm⁻¹ indique la présence de défauts/déformations ponctuels dans la structure cristalline de la cérine. Cette dernière bande est attribuée à la présence de lacunes en oxygène dans la structure du dépôt, résultant de la réduction de Ce⁴⁺ aux ions Ce³⁺ [30, 31]. Cela suggère donc la formation d'une couche d'oxyde non-stoechiométrique CeO_{2-x}. Certaines études montrent que la concentration de Ce³⁺ augmente à mesure que la taille des cristallites diminue [32, 33]. Ce qui explique donc l'élargissement du pic de vibration à 450 cm⁻¹ avec l'augmentation de la densité de courant appliquée.

Ces spectres sont également caractérisés par la présence de pics de vibration à 1048 et 740 cm⁻¹ correspondant à la vibration des liaisons N-O du groupe nitrate [34] incorporé dans le film d'oxyde de cérium [6]. La présence de nitrate est expliquée par la conséquence d'un processus de croissance rapide [12], mais peut également être liée à la compensation des charges dans la couche d'oxyde non-stoechiométrique.

En revanche les spectres Raman obtenus sur les dépôts formés aux plus faibles densités de courant (-0.25 et -0.5 mA.cm⁻²) présentent des pics supplémentaires aux alentours de 220, 437 et 510 cm⁻¹, caractéristiques aux modes de vibration d'un hydroxysels de fer (II et III), rouille verte (RV) issue de la corrosion résiduelle de l'acier, où le pic à 437 cm⁻¹ peut être attribué au mode d'étirement Fe²⁺-OH et celui à 515 cm⁻¹ au mode d'étirement Fe³⁺-OH [35, 36]. Ce même composé a été également détecté, dans les travaux de Hamlaoui et al [37], sur des films à base d'oxyde cérium électrodéposés sur un acier au carbone. Ce résultat confirme donc la fiabilité de l'hypothèse faite précédemment sur le processus de dissolution du substrat qui entre en compétition avec la croissance du dépôt, pour expliquer la stabilisation rapide du potentiel à

des valeurs faibles pendant la déposition des couches à faibles densités de courant. Ces couches d'oxyde de cérium sont donc mélangées avec les produits de corrosion du fer.

D'après ces analyses Raman, les dépôts formés à -1 et -1.5 mA.cm^{-2} présentent la même composition. Cependant, les observations MEB de ceux-ci montrent une morphologie différente. Le dépôt formé à densité de courant la plus cathodique présente un réseau de défauts plus important caractérisé par des fissures plus larges. A cet effet, une densité de courant de -1 mA.cm^{-2} est sélectionnée pour étudier l'effet du temps d'électrodéposition sur la formation des couches d'oxyde de cérium sur acier.

2.1.2 Influence du temps d'électrodéposition

Afin d'étudier l'influence du temps d'électrodéposition sur les propriétés morphologiques finales des films à base de cérium, des dépôts ont été élaborés sur le substrat d'acier, en imposant une densité de courant de -1 mA.cm^{-2} pendant 10, 20 et 30min d'électrodéposition. La figure (III.16) ci-dessous présente les images MEB obtenues en surface des dépôts formés.

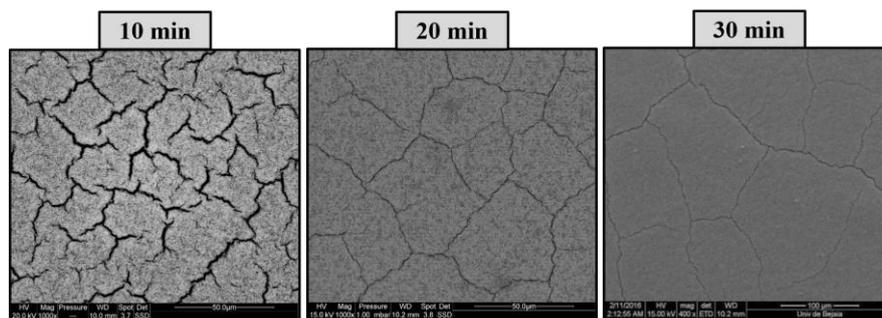


Figure III.16. Images MEB montrant la morphologie en surface des dépôts formés sur acier à $i = -1 \text{ mA.m}^{-2}$, pendant différents temps d'électrodéposition.

Ces images montrent que les propriétés morphologiques et structurales des dépôts évoluent avec le temps de déposition. Les aiguilles constituant les dépôts paraissent plus attachées, ce qui permet donc la formation des films plus denses et compacts. Cela est peut-être influencé par la taille des cristallites mais aussi par la formation de liaisons plus fortes en augmentant le temps de déposition.

Ces images montrent aussi que la morphologie des dépôts à base d'oxyde de cérium présente un réseau de fissures important quelle que soit la densité de courant appliquée et/ou le temps imposé. Cependant, il paraît que le degré de fissuration devient moins important en augmentant le temps de déposition, ce qui est contradictoire aux résultats rapportés dans la littérature qui dit que le degré de fissures augmente avec le temps de déposition. Le taux de fissuration

déterminé par le logiciel ImageJ sur les surfaces des échantillons sont les suivantes : 10.07 ; 3.44 et 2.38 % pour les dépôts formés pendant 10 ; 20 et 30min respectivement. Ce qui nous permet de dire que le revêtement formé pendant 30min présente moins de défauts ouverts. Cela est peut-être expliqué par le développement de liaisons d'interaction plus fortes entre les particules constituant le dépôt.

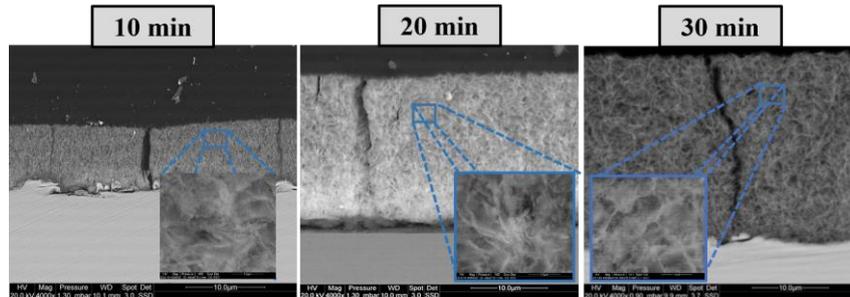


Figure III.17. Images MEB montrant la morphologie en section transversale des dépôts formés sur acier à $i = -1 \text{ mA.m}^{-2}$, pendant différents temps d'électrodéposition.

Les images MEB faites sur les coupes transversales de ces échantillons (Figure II.17) montrent l'évolution de l'épaisseur des couches en fonction du temps d'électrodéposition. Les valeurs d'épaisseur des dépôts sont présentées dans le tableau (III.2) ci-dessous. Ces images confirment une autre fois que la structure des dépôts devient plus homogène et dense en augmentant le temps de déposition.

Tableau III.2. Epaisseurs des dépôts formés à -1 mA.m^{-2} , pendant différents temps.

Temps d'électrodéposition (min)	10	20	30
Epaisseur du dépôt (μm)	9.2	19	24.34

2.2 Discussion sur les mécanismes de formation des films et sélection des conditions d'électrodéposition

L'étude de l'influence des paramètres expérimentaux sur la composition et la morphologie finales des dépôts nous a permis d'apporter une meilleure compréhension des mécanismes de formation de ces derniers. Il est connu que pendant les premiers stades de déposition, la nucléation et la croissance des germes sont en compétition. Cependant, la densité de courant imposée est un paramètre déterminant sur la morphologie est la structure finale des dépôts. Pour des densités de courant élevées, le taux de nucléation est plus grand que celui de la croissance, alors que ce dernier est prédominant pour les densités de courant les plus faibles. Ce qui

explique donc les différences des courbes d'évolution du potentiel en fonction du temps, pour les différentes densités de courant. A fortes densités de courant cathodiques ($|i| \geq 1 \text{ mA.cm}^{-2}$), les premiers stades d'évolution du potentiel peuvent être attribués à la formation d'une fine couche constituée de petites particules qui vont recouvrir rapidement toute la surface et ainsi conduire à une pseudo-stabilisation de celui-ci. Ce second stade peut être donc assimilé à l'empilement de nouvelles couches (croissance 3D) [38]. En revanche, pour de faibles densités de courant, le développement de cristallites prend plus de temps et la taille de ceux-ci devient plus grande. De plus, l'application d'une densité de courant trop faible peut entraîner des difficultés quant au contrôle de la qualité des films formés, en raison de la dissolution partielle du substrat en milieu acide sous faible polarisation. Cela va retarder d'avantage la formation et la croissance du dépôt, ce qui conduit donc à l'établissement d'une couche fine et non homogène sur toute la surface, constituée de grosses particules du dépôt mélangées à des produits de corrosion du fer. Cependant, le temps d'électrodéposition ne semble pas avoir un effet important sur le mécanisme de formation des dépôts, mais plutôt sur l'épaisseur et la morphologie finale des couches obtenue. En effet, en augmentant le temps d'électrodéposition, une couche de plus en plus épaisse, dense et compacte est obtenue.

Compte tenu de ces résultats, un temps de 30 min et une densité de courant de -1 mA.cm^{-2} , semblent les paramètres les plus adaptés pour conduire à la formation d'un dépôt homogène, finement faïencé et non fragile par le dégagement d'hydrogène. Les dépôts d'oxyde cérium sont formés dans ces conditions (densité de courant et temps imposés) pour le reste de cette étude.

2.3 Analyse de composition et de structure du dépôt formé à $(-1 \text{ mA.cm}^{-2}, 30\text{min})$

Afin d'étudier la composition et la structure cristalline du dépôt, la surface de l'échantillon a été analysée par μ -spectroscopie Raman et par la DRX. Le spectre Raman et le diffractogramme obtenus sont présentés sur la figure (III.18) ci-dessous.

Le spectre Raman obtenu (Figure III.18.a) montre typiquement les mêmes bandes de vibration obtenues précédemment sur les dépôts formés à -1 et -1.5 mA.cm^{-2} pendant 20 min (figure III.15). Il est à souligner que le pic principal d'étirement des liaisons Ce-O de la cérine est plus intense par rapport à celui obtenu sur le dépôt formé à la même densité de courant pendant 20 min, cause de l'épaississement de la couche déposée en augmentant le temps de déposition. On remarque également que ce pic est légèrement moins décalé et moins asymétrique dans ces conditions de formation du dépôt. Les pics de vibration à 250 et 600 cm^{-1} reflétant la présence de défauts structuraux, ainsi que le pic de vibration des nitrates sont aussi moins intenses. Ces

observations indiquent que le revêtement formé dans ces conditions présente moins de lacunes en oxygène dans sa structure cristalline. Suggérant ainsi que la couche formée est majoritairement constituée de Ce^{4+} .

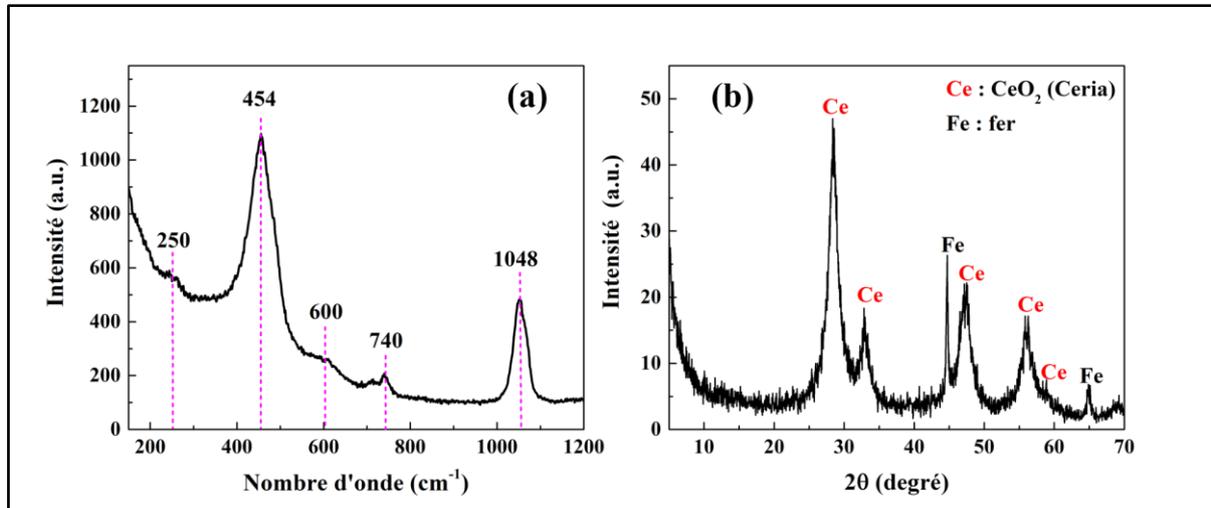


Figure III.18. (a) Spectre Raman et (b) diffractogramme obtenus sur la surface du dépôt CeO_2 formé sur acier à $-1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, pendant 30min.

L'analyse DRX de cet échantillon confirme la composition du dépôt, le diffractogramme obtenu (Figure III.18.b) présente également des pics caractéristiques de l'oxyde de cérium, qui sont attribués à la cérique (CeO_2). Les principaux pics de diffraction de celui-ci situés à $2\theta = 28.5^\circ$; 33° ; 47.4° ; 56.3° ; 59° correspondent respectivement aux plans cristallographiques (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1), (2 2 2) de la structure cristalline cubique de la cérique (en référence au fichier JCPDS n° 34-0394). L'élargissement des pics suggère la formation d'un film d'oxyde nanostructuré composé de cristallites de tailles très fines. En effet, le calcul de la taille des cristallites en utilisant la relation de Scherrer donne une valeur inférieure à 4 nm. Ceci a été calculé pour le plan (111) de CeO_2 , en prenant en compte l'élargissement du pic. Le diffractogramme présente également deux raies situées à $2\theta = 44,6^\circ$, 65° qui sont attribués au substrat α -Fe (en référence au fichier JCPDS n° 65-4899).

Maintenant que la composition et la structure du dépôt CeO_2 ($-1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 30min) sont connues, les propriétés protectrices contre la corrosion marine de celui-ci ont été évaluées par des tests d'immersion dans une solution d'eau de mer artificielle norme ASTM D1141, dont la composition est présentée dans le tableau (II.3) du chapitre précédent.

3 Comportement électrochimique du dépôt CeO₂ dans l'eau de mer

Le comportement électrochimique, en particulier la résistance à la corrosion du revêtement d'oxyde de cérium élaboré sur acier à une densité de courant de -1 mA.cm^{-2} pendant 30 min, à partir d'un électrolyte aqueux de 0.05M en Ce(NO₃)₃, 6H₂O et 0.6M en KNO₃, a été étudié et comparé à celui de l'acier nu pendant six jour d'immersion dans l'eau de mer artificielle. Le potentiel à circuit ouvert (OCP) a été enregistré pendant toute la période de l'immersion. Les courbes de polarisation ont été obtenues après 1 et 6 jours d'immersion, dans un intervalle de $\pm 1 \text{ V/OCP}$ avec une vitesse de 10mV/min. Les polarisations cathodiques et anodiques ont été réalisées sur deux échantillons différents afin d'éviter les modifications de surface dues à chacune des polarisations. Les courbes cathodiques et anodiques obtenues ont été combinées pour tracer une courbe de polarisation complète.

Les mesures de la résistance de polarisation linéaire (R_p) ont été effectuées à une vitesse de balayage de 0.2 mV/s dans un intervalle de $\pm 15 \text{ mV}$ autour du potentiel d'abandon. Des mesures d'impédance électrochimique ont été également réalisées au potentiel d'abandon de l'acier nu et revêtu, à différents temps d'immersion dans l'eau de mer artificielle, avec une amplitude de signal égale à 10 mV dans un domaine de fréquence allant de 100 KHz à 10 mHz, à raison de 10 points/décade. Les résultats d'impédance seront traités et présentés dans le chapitre V.

3.1 Suivi de l'OCP, courbes de polarisation potentiodynamiques

L'évolution du potentiel de l'acier nu et revêtu par la couche d'oxyde de cérium, enregistrée pendant 6 jours d'immersion dans l'eau de mer, est présentée sur la figure (III.19) ci-dessous.

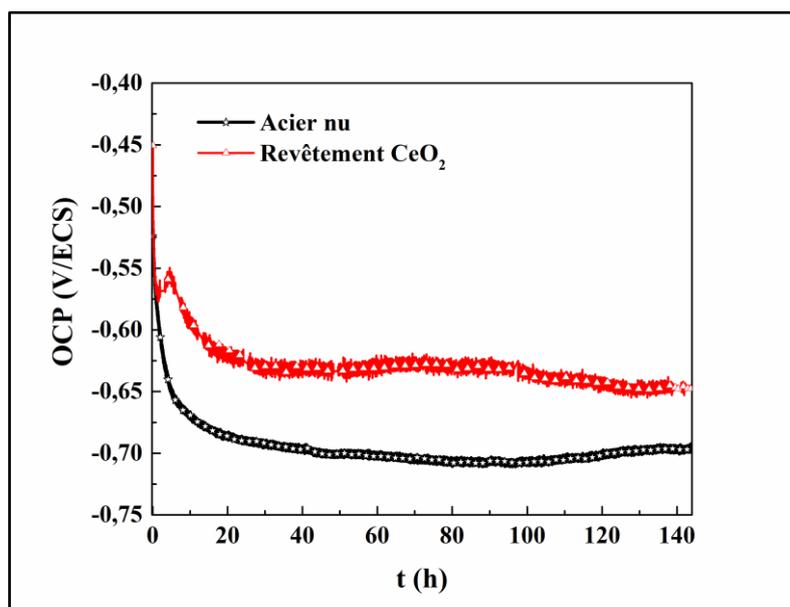


Figure III.19. Evolution de l'OCP de l'acier nu et revêtu par CeO₂ pendant 6 jours d'immersion dans l'eau de mer artificielle.

On constate dans les premières minutes d'immersion, que le potentiel initial de l'acier revêtu est légèrement moins négatif que celui de l'acier nu. Ce léger anoblissement de l'OCP est dû à la présence du revêtement qui ralentit l'accès de l'électrolyte pour atteindre facilement la surface de l'acier. Une chute rapide du potentiel caractérise la courbe OCP de l'acier nu, suivi d'une pseudo-stabilité de celui-ci pour une longue durée d'immersion, autour de -700 mV/ECS. Cette valeur de potentiel correspond au potentiel d'abandon d'un acier au carbone en eau de mer [39], donnant lieu à un processus de corrosion généralisée.

La courbe OCP de l'acier revêtu présente également une chute de potentiel lors de son immersion dans l'eau de mer. En revanche, à partir de 2h d'immersion, le potentiel augmente légèrement puis diminue à nouveau continuellement jusqu'à une valeur de -650 mV/ECS. Ce changement de comportement peut être expliqué par l'effet du processus de pénétration des espèces corrosives à travers les défauts ouverts (porosités et fissures ouvertes) du film de CeO₂ qui conduit à une réactivité électrochimique par un processus de corrosion. Mais du fait de la présence des nitrates oxydants au sein du dépôt, la dégradation partielle du substrat dans les défauts du revêtement peut donner lieu à la formation d'une couche d'oxyde qui bloque les sites actifs et réduit ainsi l'accès de l'oxygène dissous. Cette couche s'accumule progressivement autour de la zone corrodée et conduit à la formation d'une couche de plus en plus épaisse et poreuse, ce qui accélère d'avantage le processus de corrosion et donc contribue à la variation du potentiel.

Ces résultats sont confirmés par des expériences de polarisation potentiodynamique effectuées après 1 et 6 jours d'immersion en eau de mer. Les courbes de polarisation sont présentées sur la figure (III.20) ci-dessous. Compte tenu du protocole utilisé pour l'obtention de ces courbes (tracés des branches cathodiques et anodiques à partir du potentiel d'abandon), le potentiel de corrosion E_{corr} reflète les observations faites sur le potentiel d'abandon. Par contre, au bout d'un jour d'immersion, le courant cathodique de l'acier revêtu est légèrement plus faible et le palier de diffusion de l'oxygène semble presque avoir disparu comparé à celui de l'acier nu. La présence du dépôt de cérium joue le rôle de barrière à la diffusion de O₂ et réduit la surface active pour la réduction de l'eau. En revanche, la cinétique de dissolution anodique de l'acier revêtu est légèrement plus rapide que celle de l'acier nu. Cela pourrait être due à l'infiltration des espèces corrosives à travers les défauts ouverts du revêtement ainsi qu'à la présence des

nitrate qui fait accélérer le processus de corrosion de l'acier et conduit à une branche anodique légèrement plus intense. Notons toutefois qu'après 1 jour d'immersion, le système était encore loin d'être stabilisé et l'interprétation de ces courbes de polarisation reste donc difficile.

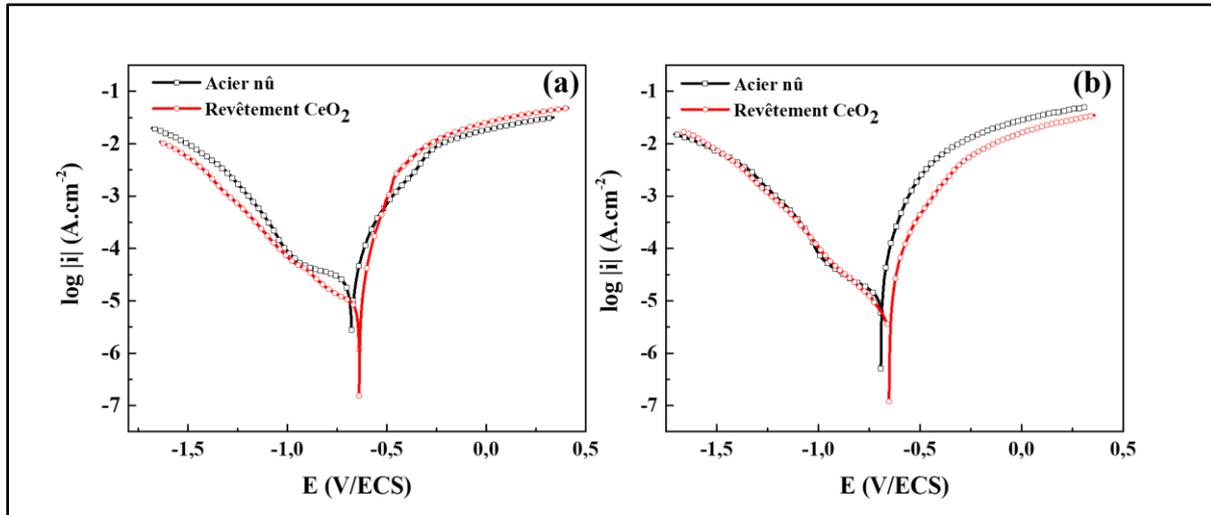


Figure III.20. Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier nu et revêtu par CeO_2 obtenues après 1 (a) et 6 (b) jours d'immersion dans l'eau de mer artificielle.

Par contre, après 6 jours d'immersion, la branche cathodique de l'acier revêtu devient superposable à celle de l'acier nu ce qui indique que le film d'oxyde de cérium n'a plus d'influence et/ou que la couche de produit de corrosion de l'acier nu a le même effet que celui de la couche de cérium. Le courant cathodique a toutefois légèrement diminué entre l'immersion à 1 et 6 jours suggérant la présence d'une couche limitante (oxyde de fer et/ou cérium). En parallèle, la cinétique de dissolution anodique sur les deux échantillons suit quasiment la même pente, cependant, les densités de courants enregistrées sur l'acier revêtu sont légèrement réduites par rapport à celles enregistrées après une journée d'immersion, cela veut dire que le processus anodique de l'acier revêtu est modifié au cours du temps d'immersion. Ce comportement est peut-être dû à la formation d'une couche dense de produits de corrosion sur les deux surfaces (nue et revêtue) qui conduit à la diminution de la surface active et limite ainsi le processus de réduction cathodique.

A partir des courbes de polarisation, le potentiel de corrosion (E_{corr}) et la densité de corrosion (i_{corr}) sont déterminés par la méthode d'extrapolation de Tafel. Cette méthode nous donne une approche approximative puisque les systèmes ne sont pas régis par un pur transfert de charge. Les valeurs de E_{corr} et i_{corr} sont données dans le tableau (III.3) ci-dessous.

Tableau III.3. Potentiel de corrosion (E_{corr}) et courant de corrosion (i_{corr}) des échantillons après 1 et 6 jours d'immersion dans l'eau de mer.

Echantillons	1 jour		6 jours	
	E_{corr} mV/ECS	i_{corr} $\mu\text{A.cm}^{-2}$	E_{corr} mV/ECS	i_{corr} $\mu\text{A.cm}^{-2}$
Acier nu	-672	26	-700	13
Dépôt CeO ₂	-640	11	-660	8

Les résultats révèlent que le potentiel de corrosion de l'acier est déplacé vers des valeurs plus nobles en présence du revêtement d'oxyde de cérium. Après, 1 jour d'immersion, la valeur de i_{corr} de l'acier est réduite de moitié par le revêtement CeO₂, indiquant ainsi une amélioration de la résistance à la corrosion de l'acier dans l'eau de mer durant les premiers instants d'immersion, la couche de CeO₂ inhibe le processus cathodique indiqué par la faible pente de la branche cathodique (Figure III.20.a), et réduit ainsi le courant de corrosion de l'acier. En revanche, après 6 jours d'immersion, les valeurs de i_{corr} de l'acier nu et revêtu sont très proches. La couche de produits de corrosion se développe sur la surface revêtue. Le revêtement perd ces capacités protectrices et sa résistance à la corrosion diminue. Cependant, la densité de courant de l'acier nu se réduit de moitié. La couche de produits de corrosion formée sur sa surface, limite la diffusion de l'oxygène et donc la densité de courant de corrosion.

3.2 Mesure de la résistance de polarisation R_p

La résistance de polarisation est inversement proportionnelle à la densité de courant de corrosion. La figure (III.21) présente les résultats des mesures de la résistance de polarisation effectuées sur acier nu et revêtu par la couche de CeO₂ en fonction du temps d'immersion dans l'eau de mer artificielle. Ces mesures montrent que le revêtement de cérium améliore la R_p de l'acier. La valeur initiale de R_p enregistrée sur l'acier revêtu est autour de 1.6 k Ω .cm² après 30min d'immersion et elle est 2 fois supérieure à celle enregistrée sur l'acier nu (environ 800 Ω .cm²). La courbe $R_p = f(t)$ correspondant au revêtement de CeO₂ se caractérise par une légère chute de la R_p pendant les premières heures d'immersion. Ce stade pourrait correspondre à la réactivité électrochimique de la surface suite au processus de pénétration des espèces corrosives (chlorures essentiellement) au sein des défauts du dépôt. Au-delà de 12h d'immersion, la R_p croît légèrement et reste presque constante à environ 1,7 k Ω .cm² pendant l'immersion. Elle est 1,7 fois supérieure à la R_p de l'acier nu (environ 1 k Ω .cm²). Ceci coïncide avec l'évolution du

potentiel d'abandon enregistré sur ce revêtement et la réduction de la dissolution de l'acier observée par les mesures de polarisation.

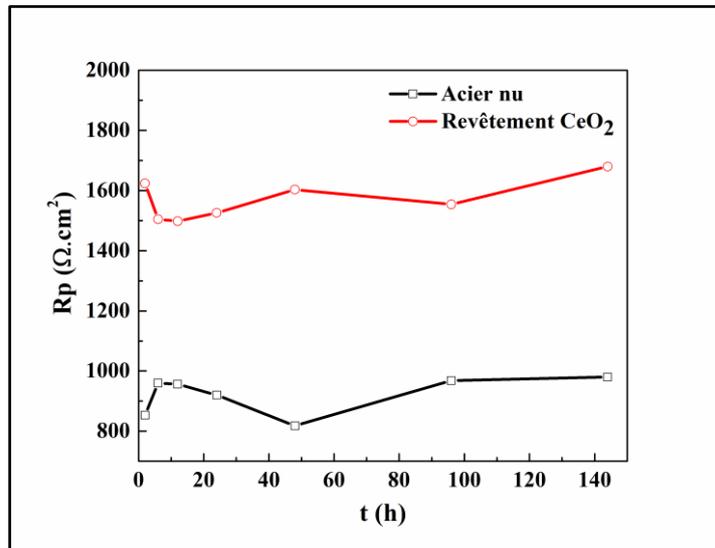


Figure III.21. Variation de la résistance de polarisation (R_p) de l'acier nu et revêtu par CeO_2 en fonction du temps d'immersion dans l'eau de mer artificielle.

Malheureusement, la corrosion de l'acier se produit rapidement à travers les défauts ouverts du revêtement et les produits de corrosion se répartissent sur toute la surface de l'échantillon, comme illustré sur l'image en surface de l'échantillon après 6 jours d'immersion (voir Figure III.22). Le revêtement blanc n'est plus visible et les produits de corrosion orange et noir couvrent toute la surface. L'acier non recouvert montre quant-à-lui la présence d'une zone cathodique grise sur près de la moitié de la surface et une zone anodique noire surmontée d'amas de produits de corrosion oranges.

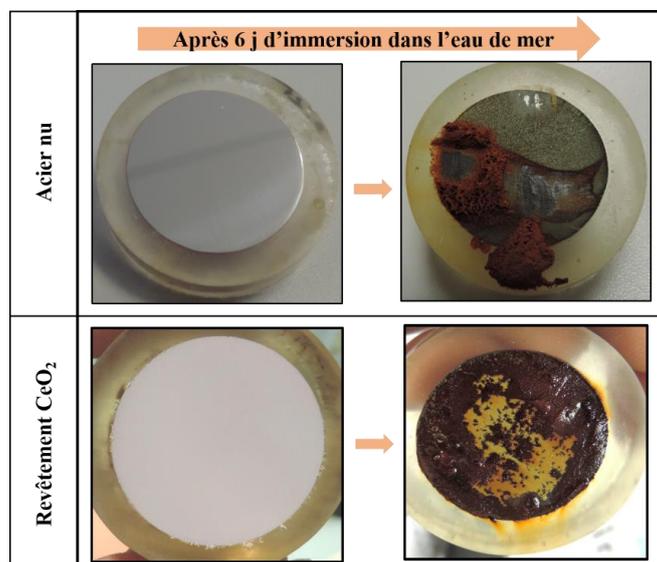


Figure III.22. Macrographies des électrodes d'acier nu et revêtu par CeO_2 après 6 jours d'immersion dans l'eau de mer artificielle.

3.3 Caractérisation des échantillons après 6 jours d'immersion dans l'eau de mer

Afin d'obtenir la composition des produits de corrosion formés sur les deux échantillons, les surfaces ont été d'abord analysées par DRX. Les diffractogrammes obtenus sur les deux échantillons sont présentés sur la figure (III.23).

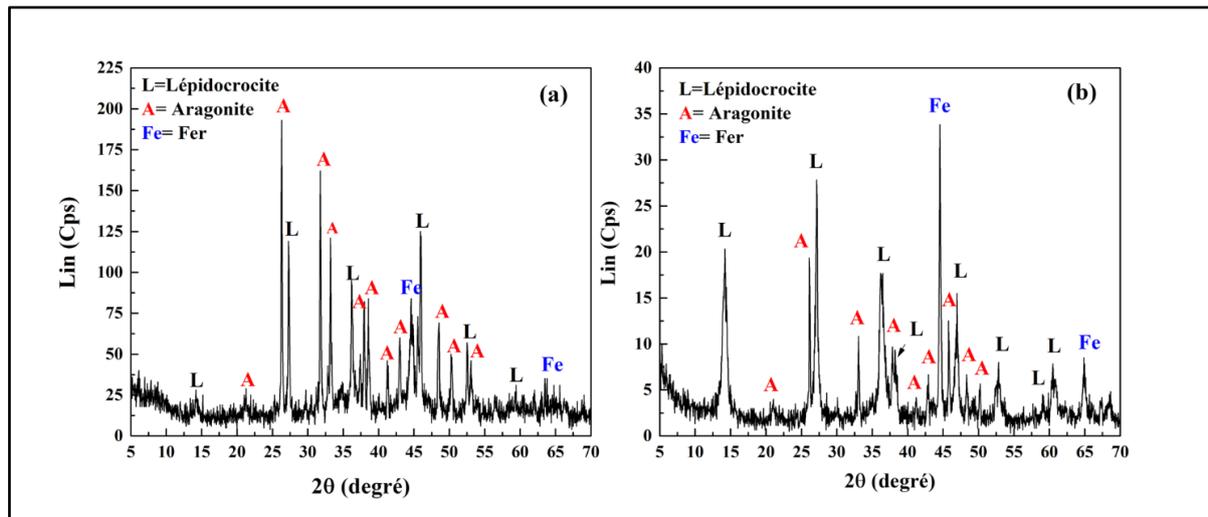


Figure III.23. Diffractogrammes obtenus sur la surface de l'acier nu (a) et revêtu par CeO_2 (b), après 6 jours d'immersion dans l'eau de mer artificielle.

Les deux diffractogrammes montrent des pics caractéristiques de la lépidoocrocite situés à $2\theta = 14,1^\circ; 27^\circ; 36,2^\circ; 38^\circ; 46,9^\circ; 49,2^\circ; 52,7^\circ; 60,1^\circ; 60,7^\circ$ (référence au fichier JCPDS n° 70-8045), de l'aragonite à $2\theta = 21^\circ; 26,2^\circ; 33,1^\circ; 37,2^\circ; 41,2^\circ; 42,9^\circ; 45,8^\circ; 48,3^\circ; 50,2^\circ; 59,2^\circ; 68,6^\circ$ (référence au fichier JCPDS n° 70-9854) et du fer α à $2\theta = 44,6^\circ, 65^\circ$ (référence au fichier JCPDS n° 65-4899). L'aragonite est l'une des formes allotropiques du CaCO_3 qui compose le dépôt calcomagnésien susceptible de se former sur acier dans l'eau de mer. Elle paraît préférentiellement sur les sites cathodiques où se produit une augmentation du pH. Cependant, aucun autre produit de corrosion du fer hormis la lépidoocrocite n'a été observée. Dans tous les cas, le Fer- α du substrat est observé indiquant une couche de produit de corrosion et/ou calcomagnésienne de faible épaisseur. Pour aller plus loin dans la caractérisation de la couche de corrosion de l'acier nu formée après immersion dans l'eau de mer, des analyses par μ -Raman ont été réalisées sur l'interface métal/produit de corrosion en grattant la couche de produits de corrosion sur les deux zones, anodique et cathodique. La figure (III.24) ci-dessous présente les spectres Raman obtenus.

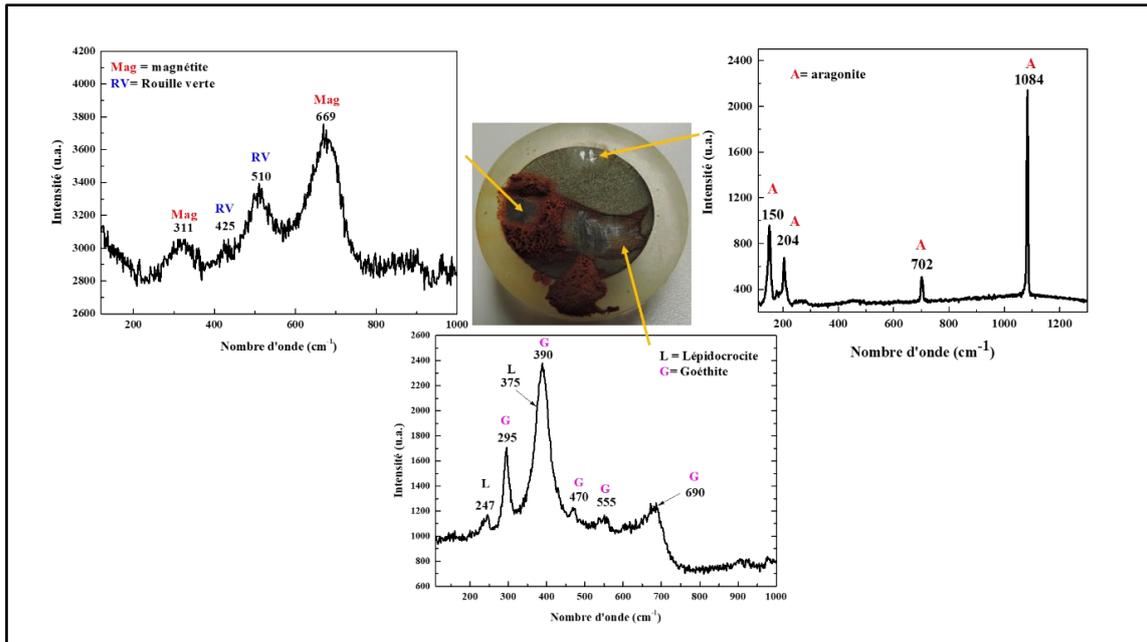


Figure III.24. Spectres Raman obtenus sur la surface de l'acier nu après 6 jours d'immersion dans l'eau de mer artificielle.

Alors qu'en partie externe on retrouve la présence de Lépidocrocite (spectre non montré), le produit de corrosion identifié dans la partie interne de la couche orange à la zone anodique est la goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$), oxohydroxyde ferrique [40, 41]. A l'interface de l'acier, une couche fine et noire est constituée d'un mélange de magnétite Fe_3O_4 [42], indiquée par la présence de pics à 311 et 669 cm^{-1} , et de rouille verte (RV) [35, 36] indiquée par ces pics principaux situés à 425 et 510 cm^{-1} . Cependant, la couche formée sur la zone cathodique est globalement constituée de cristaux d'aragonite, et un mélange de magnétite et de RV est aussi détecté à l'interface (spectre non montré). Les différents types de rouilles vertes ne peuvent pas être discriminés par cette technique, mais d'après les travaux de Refait et al [43], il est vraisemblable que la RV observée dans la zone anodique soit une RV sulfatée alors que celle observée dans la zone cathodique soit une RV carbonatée. En effet, lors d'un processus de corrosion en milieu marin, il a été montré que la $\text{RV}(\text{SO}_4)$ se forme préférentiellement à l'interface du métal [44] alors que le processus cathodique permet de déplacer l'équilibre calcocarbonique vers les CO_3^{2-} du fait de l'augmentation du pH local favorisant ainsi la formation de la $\text{RV}(\text{CO}_3)$ [43].

D'autre part, le diffractogramme de l'acier revêtu, ne présente aucune raie de diffraction de la cérine. Cela nous laisse penser que la couche de CeO_2 est presque complètement dégradée au cours de son immersion dans l'eau de mer. Pour mieux illustrer cette dégradation du revêtement

CeO_2 , une coupe transversale de l'électrode d'acier revêtu par CeO_2 , après 6 jours d'immersion, a été observée au MEB puis analysée par EDS et μ -Raman.

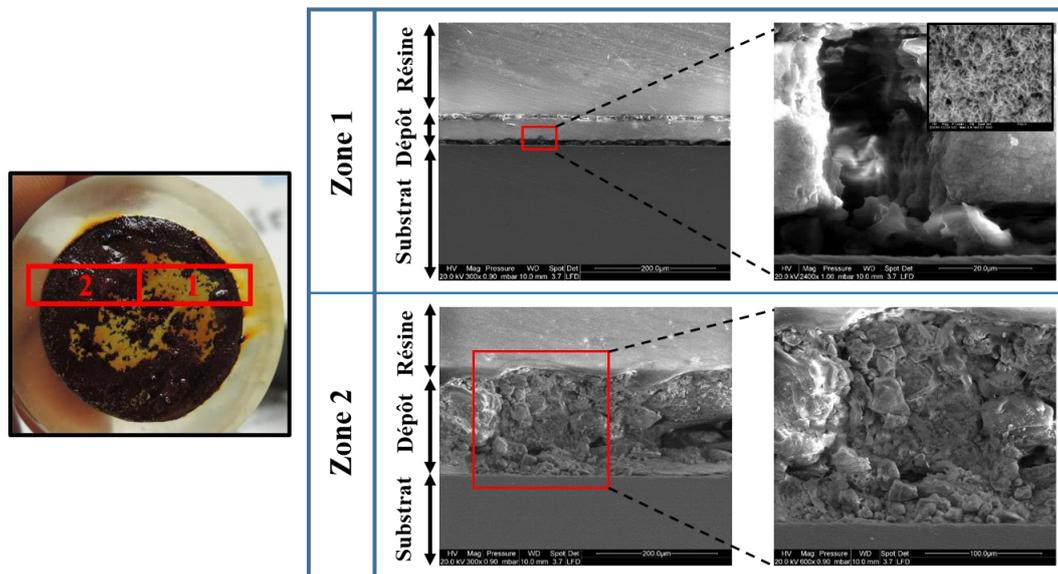


Figure III.25. Images MEB montrant la morphologie en coupe transversale de l'acier revêtu par CeO_2 après 6 jours d'immersion dans l'eau de mer artificielle.

Les observations MEB (Figure III.25) révèlent que l'état de surface de cet échantillon se caractérise par deux zones distinctes. Une couche homogène et décollée du substrat (zone 1) est observée sur la surface orange de l'échantillon. Les observations de cette couche avec des grossissements élevés révèlent une morphologie aciculaire similaire à celle de l'oxyde de cérium. En effet, les analyses de cette couche par le μ -Raman (Figure III.26) montrent qu'elle est majoritairement composée de CeO_2 mélangé à la lépidocrocite. En revanche, une couche noire constituée de lépidocrocite, rouille verte et magnétite est observée à l'interface du substrat. Ces produits ont déjà été observés sur l'échantillon d'acier nu après 6 jours d'immersion en eau de mer. Cependant, la majeure partie noire de la surface de l'échantillon est principalement dégradée et recouverte par une couche dense et épaisse de produit de corrosion (zone 2). Une cartographie élémentaire effectuée par EDS sur cette couche est présentée en Figure (III.27). La couche est principalement constituée de fer, oxygène, cérium et carbone. La présence excessive du carbone est la conséquence d'infiltration de la résine dans la couche de corrosion poreuse. Cette analyse montre que le CeO_2 est toujours présent mais complètement dégradé par les produits de corrosion de l'acier.

Malheureusement les analyses μ -Raman de la couche (zone 2) n'ont pu être réalisées du fait d'une très forte fluorescence liée à l'infiltration de résine au sein de la couche de corrosion poreuse.

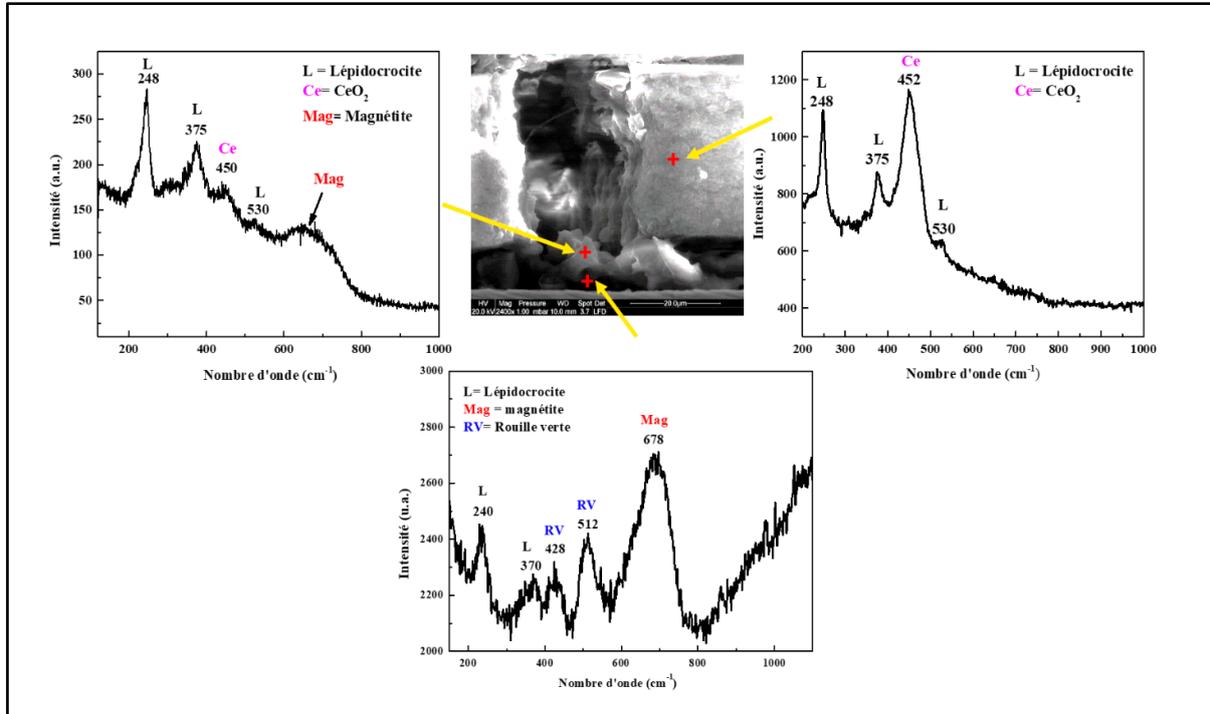


Figure III.26. Spectres Raman obtenus sur la couche (zone 1) de la coupe transversale de l'acier revêtu par CeO_2 après 6 jours d'immersion dans l'eau de mer artificielle.

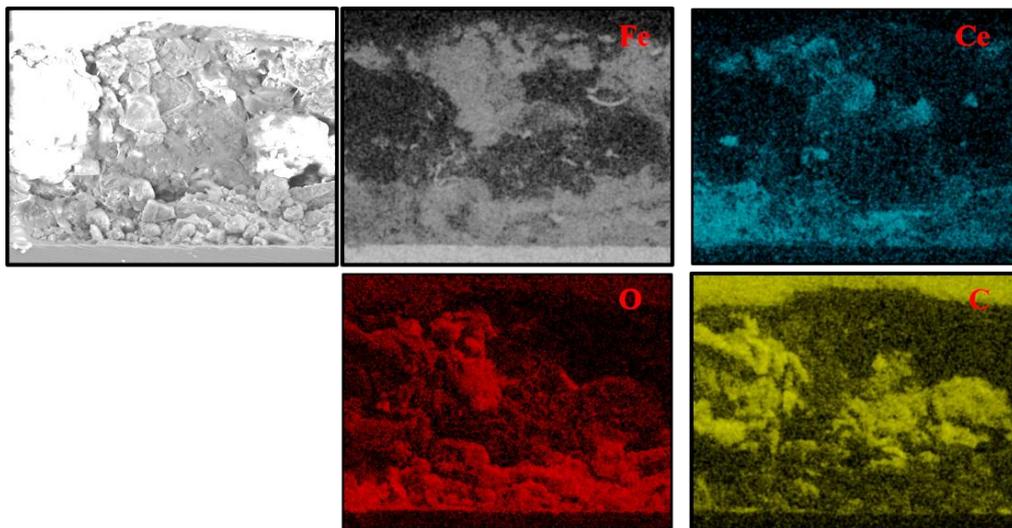


Figure III.27. Cartographie des éléments (Fe, Ce, O, et C) présents dans la couche (zone 2) de la coupe transversale de l'acier revêtu par CeO_2 après 6 jours d'immersion dans l'eau de mer artificielle.

3.4 Bilan

L'ensemble de ces résultats confirme donc que la corrosion de l'acier débute au niveau des défauts ouverts du revêtement CeO_2 . L'oxygène et les ions corrosifs peuvent atteindre la surface du substrat par diffusion à travers ces défauts ou le long de l'interface revêtement/acier. Cela peut entraîner la destruction progressive des liaisons d'adhérence, suite aux réactions cathodiques, et à une accumulation de produits de corrosion conduisant à la formation de cloques ou à la délamination complète du revêtement. La présence des ions nitrate incorporés dans le film d'oxyde de cérium lors de sa formation, favorise et accélère la dégradation de l'acier. A cet effet, la majeure partie de la surface de l'acier revêtu est dégradée après 6 jours d'immersion dans l'eau de mer.

Le revêtement à base d'oxyde de cérium ne semble donc pas pouvoir apporter une protection à long terme du substrat en acier dans une solution marine en raison de la présence de défauts ouverts. Il est important de développer une technique capable de sceller ces défauts ouverts et/ou éventuellement d'apporter une protection active modifiant son comportement à la corrosion lors de son exposition au milieu marin. C'est la raison pour laquelle nous nous sommes focalisés sur la possibilité de renforcer ce dépôt de CeO_2 par soit un dépôt calcomagnésien ou un dépôt calcaire pouvant se former par polarisation cathodique respectivement dans l'eau de mer en présence ou en absence de magnésium, soit un dépôt magnésien formé dans une solution de nitrate de magnésium hexahydraté ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) à 0.1M.

Références bibliographiques:

1. Poupard, S., F. Pedraza, and J. Creus, Diffusion of a Corroding Electrolyte through Defective Electroplated Ceria Based Coatings. Vol. 289-292. 2009. 235-242.
2. Arurault, L., et al., Electrochemical preparation of adherent ceria coatings on ferritic stainless steel. Vol. 466. 2004. 75-80.
3. Hamlaoui, Y., et al., Cathodic electrodeposition of cerium-based oxides on carbon steel from concentrated cerium nitrate solutions: Part I. Electrochemical and analytical characterisation. Vol. 113. 2009: Materials Chemistry and Physics. 650–657.
4. Hamlaoui, Y., et al., Cathodic electrodeposition of cerium-based oxides on carbon steel from concentrated cerium nitrate solutions: Part I. Electrochemical and analytical characterisation. 2009. 113: p. 650–657.
5. Zhitomirsky, I. and A. Petric, Electrolytic and electrophoretic deposition of CeO₂ films. Materials Letters, 1999. 40(6): p. 263-268.
6. Poupard, S., F. Pedraza, and J. Creus, Synthesis and characterisation of thin cerium-based oxide films by celd on zinc metal. Vol. 7. 2007.
7. Brossard, J.-M., et al., Characterization of thin solid films containing yttrium formed by electrogeneration of base for high temperature corrosion applications. Surface and Coatings Technology, 2004. 185(2): p. 275-282.
8. Helen Annal Therese, G. and P. Vishnu Kamath, ChemInform Abstract: Electrochemical Synthesis of LaMnO₃ Coatings on Conducting Substrates. Chemistry of Materials - CHEM MATER, 1998. 10: p. 3364-3367.
9. Dima, G.E., A.C.A. de Vooy, and M.T.M. Koper, Electrocatalytic reduction of nitrate at low concentration on coinage and transition-metal electrodes in acid solutions. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2003. 554-555: p. 15-23.
10. Li, F.-B., G.E. Thompson, and R.C. Newman, Force modulation atomic force microscopy: background, development and application to electrodeposited cerium oxide films. Applied Surface Science, 1998. 126(1): p. 21-33.
11. Creus, J., et al., Synthesis and characterisation of thin cerium oxide coatings elaborated by cathodic electrolytic deposition on steel substrate. Surface and Coatings Technology, 2006. 200(14): p. 4636-4645.
12. Martínez, L., et al., Surface study of cerium oxide based coatings obtained by cathodic electrodeposition on zinc. Vol. 257. 2011. 6202.
13. Poupard, S., Electrodeposition, caractérisation et propriétés anti-corrosion de films à base d'oxyde de cérium sur des alliages de zinc. 2009. p. 1 vol. (206 p.).
14. Therese, G.H.A. and P.V. Kamath, Cathodic reduction of different metal salt solutions Part I: synthesis of metal hydroxides by electrogeneration of base. Journal of Applied Electrochemistry, 1998. 28(5): p. 539-543.
15. Matsumoto, Y., J. Hombo, and C. Qiong, A new electrochemical synthesis of iron spinel oxide in LiOH. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1990. 279(1): p. 331-336.
16. Golden, T. and Q. Wang, Anodic Electrodeposition of Cerium Oxide Thin Films II. Mechanism Studies. Vol. 150. 2003.

17. Bard, A.J. and L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2000: Wiley.
18. Zhou, X.-D., W. Huebner, and H.U. Anderson, Room-temperature homogeneous nucleation synthesis and thermal stability of nanometer single crystal CeO₂. *Applied Physics Letters*, 2002. 80(20): p. 3814-3816.
19. Tang, J., et al., A corrosion resistant cerium oxide based coating on aluminum alloy 2024 prepared by brush plating. Vol. 257. 2011. 2806-2812.
20. Živković, L.S., et al., Corrosion study of ceria coatings on AA6060 aluminum alloy obtained by cathodic electrodeposition: Effect of deposition potential. *Surface and Coatings Technology*, 2014. 240: p. 327-335.
21. Avramova, I., et al., Characterization of nanocomposite CeO₂-Al₂O₃ coatings electrodeposited on stainless steel. *Composites Science and Technology*, 2005. 65(11): p. 1663-1667.
22. Chang, H.-Y. and H.-I. Chen, Morphological evolution for CeO₂ nanoparticles synthesized by precipitation technique. *Journal of Crystal Growth*, 2005. 283(3): p. 457-468.
23. Nazeri, A., P.P. Trzaskoma-Paulette, and D. Bauer, Synthesis and Properties of Cerium and Titanium Oxide Thin Coatings for Corrosion Protection of 304 Stainless Steel. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1997. 10(3): p. 317-331.
24. Bouchaud, B., *Electrosynthèse de nouveaux revêtements à base d'élément de terres rares destinés à accroître la durabilité à haute température des matériaux des turbines*. 2009. p. 1 vol. (166 p.).
25. Gouadec, G. and P. Colomban, Raman Spectroscopy of nanomaterials: How spectra relate to disorder, particle size and mechanical properties. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2007. 53(1): p. 1-56.
26. Shyu, J.Z., W.H. Weber, and H.S. Gandhi, Surface characterization of alumina-supported ceria. *The Journal of Physical Chemistry*, 1988. 92(17): p. 4964-4970.
27. Zhang, Z., et al., An investigation of the effects of CeO₂ crystal planes on the aerobic oxidative synthesis of imines from alcohols and amines. Vol. 36. 2015. 1623-1630.
28. Tiwari, S., et al., Effect of strain due to Ni substitution in CeO₂ nanoparticles on optical and mechanical properties. *Scripta Materialia*, 2017. 129: p. 84-87.
29. Brindelle, G., Fission gas release mechanism between 600°C and 800°C during thermal transient on irradiated fuel. 2017, Université Paris-Saclay.
30. Wu, Z., et al., Probing Defect Sites on CeO₂ Nanocrystals with Well-Defined Surface Planes by Raman Spectroscopy and O₂ Adsorption. *Langmuir*, 2010. 26(21): p. 16595-16606.
31. Lee, Y., et al., Raman analysis of mode softening in nanoparticle CeO_{2-δ} and Au-CeO_{2-δ} during CO oxidation. *Journal of the American Chemical Society*, 2011. 133(33): p. 12952-12955.
32. Taniguchi, T., et al., Tuning Growth Modes of Ceria-Based Nanocubes by a Hydrothermal Method. *Crystal Growth & Design*, 2011. 11(9): p. 3754-3760.
33. Tok, A.I.Y., et al., Hydrothermal Synthesis and Characterization of Rare Earth Doped Ceria Nanoparticles. Vol. 466. 2007. 223-229.

34. Klopogge, T., et al., Infrared and Raman study of interlayer anions CO₂-3, NO₃, SO₂-4, and ClO₄ in Mg/Alhydrotalcite. 2019.
35. Refait, P., A. Charton, and J.M.R. Génin, Identification, composition, thermodynamic and structural properties of a pyroaurite-like iron(II)-iron (III) hydroxy-oxalate green rust. *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*, 1998. 35(10): p. 655-666.
36. Boucherit, N., A. Hugot-Le Goff, and S. Joiret, Raman studies of corrosion films grown on Fe and Fe-6Mo in pitting conditions. *Corrosion Science*, 1991. 32(5): p. 497-507.
37. Hamlaoui, Y., F. Pedraza, and L. Tifouti, Investigation of electrodeposited cerium oxide based films on carbon steel and of the induced formation of carbonated green rusts. *Corrosion Science*, 2008. 50(8): p. 2182-2188.
38. Dini, J.W., *Electrodeposition: The Materials Science of Coatings and Substrates*. 1993: Noyes Publications.
39. Xiuming, Y., et al., Effect of Heat Treatment on the Corrosion Behavior of AISI 4135 Steel under Natural Seawater Film at Different Temperatures. Vol. 9. 2014. 3760-3771.
40. Yamashita, M., et al., The long term growth of the protective rust layer formed on weathering steel by atmospheric corrosion during a quarter of a century. *Corrosion Science*, 1994. 36(2): p. 283-299.
41. Aramendia, J., et al., Structural and chemical analyzer system for the analysis of deposited airborne particles and degradation compounds present on the surface of outdoor weathering steel objects. *Microchemical Journal*, 2015. 123: p. 267-275.
42. De Faria, D.L.A., S. Venâncio Silva, and M.T. De Oliveira, Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. *Journal of Raman Spectroscopy*, 1997. 28(11): p. 873-878.
43. Refait, P., et al., Localized corrosion of carbon steel in marine media: Galvanic coupling and heterogeneity of the corrosion product layer. *Corrosion Science*, 2016. 111: p. 583-595.
44. Pineau, S., et al., Formation of the Fe(II-III) hydroxysulphate green rust during marine corrosion of steel associated to molecular detection of dissimilatory sulphite-reductase. *Corrosion Science*, 2008. 50(4): p. 1099-1111.

Chapitre IV

Dépôts mixtes
Calcomagnésiens
et calcaires/ CeO_2

Tables des matières

1 Synthèse et caractérisation des dépôts mixtes calcomagnésiens-calcaires/CeO₂	126
1.1 Comportement électrochimique de CeO ₂ /acier dans l'eau de mer artificielle	126
1.2 Formation et composition des dépôts calcomagnésiens	127
1.2.1 Courbes chronoampérométriques brutes	127
1.2.2 Courbes chronoampérométriques normalisées.....	129
1.2.3 Caractérisation des dépôts	131
1.2.3.1 Composition des dépôts (Analyses par DRX et μ -Raman)	131
1.2.3.2 Morphologie structurale des dépôts formés à -1.1 et -1.5 V/ECS.....	136
1.2.3.3 Analyses de composition en coupe transversale.....	137
1.3 Formation et composition des dépôts calcaires	143
1.3.1 Courbes chronoampérométriques normalisées.....	143
1.3.2 Composition des dépôts	145
2 Comportement des dépôts mixtes calcomagnésiens-calcaires/ CeO₂ dans l'eau de mer	150
2.1 Dépôts calcomagnésiens (formés dans l'eau de mer artificielle)	150
2.1.1 Suivi de l'OCP des dépôts dans l'eau de mer artificielle	150
2.1.2 Mesure de la résistance de polarisation R _p	152
2.2 Dépôts calcaires (formés dans l'eau de mer artificielle exempte de Mg)	154
2.2.1 Suivi de l'OCP des dépôts dans l'eau de mer artificielle.....	154
2.2.2 Mesures de la résistance de polarisation R _p	155
3 Bilan	157

Chapitre IV

Dépôts mixtes

calcomagnésiens et calcaires/CeO₂

Formation, caractérisations et tests de corrosion

La formation du dépôt calcomagnésien a été beaucoup étudiée depuis plusieurs décennies. Nombreuses études ont été menées sur différents substrats (acier carbone, acier inoxydable, or...) et dans différents milieux (eau de mer naturelle, eau de mer artificielle sans Mg ou sans Ca, ...) comme nous l'avant présenté dans le premier chapitre.

Dans ce chapitre, nous allons étudier la possibilité de formation d'un dépôt calcomagnésien sur un acier recouvert d'une couche de CeO₂ dans l'eau de mer artificielle, afin de combler les défauts ouverts du revêtement CeO₂ et d'améliorer sa résistance à la corrosion marine. Au départ, une voltamétrie cyclique a été effectuée sur acier revêtu par CeO₂ dans une solution d'eau de mer artificielle afin d'étudier son comportement électrochimique et la possibilité de déposer le dépôt calcomagnésien sur la couche d'oxyde de cérium dans ce milieu. Ensuite, les dépôts calcomagnésiens et calcaires ont été déposés sur la surface et à l'intérieur des défauts du film CeO₂, par polarisation cathodique en imposant différents potentiels cathodiques dans une eau de mer artificielle en présence ou non du magnésium sous faible agitation hydrodynamique. La durée des polarisations a été fixée à 24h (durée permettant d'observer clairement la formation du dépôt).

La morphologie des dépôts a été obtenue sur les surfaces et les coupes transversales des échantillons, par des analyses microscopiques (MEB). Des analyses par DRX et μ -Raman ont été réalisées pour obtenir la composition et les propriétés microstructurales des dépôts formés. Les propriétés anticorrosives des revêtements calcomagnésiens-calcaires/CeO₂ ont été également évaluées et comparées à celles de l'acier nu et revêtu par CeO₂ pendant 6 jours d'immersion dans un milieu d'eau de mer artificielle par le suivi du potentiel à circuit ouvert (OCP) et les mesures de résistance de polarisation linéaire (R_P).

1 Synthèse et caractérisation des dépôts mixtes calcomagnésiens-calcaires/CeO₂

1.1 Comportement électrochimique de CeO₂/acier dans l'eau de mer artificielle

Avant de réaliser les essais de formation du dépôt calcomagnésien à potentiel imposé sur le revêtement de CeO₂, il est intéressant d'étudier le comportement électrochimique de l'acier revêtu par CeO₂ en eau de mer dans le domaine cathodique et ainsi observer les réactions mises en jeu. Pour cela, des essais de voltamétrie cyclique ont été réalisés sur acier nu et revêtu, en faisant un balayage « aller » entre le potentiel d'abandon des échantillons (à l'immersion) et -2 V/ECS puis un « retour » au potentiel de départ, avec une vitesse de balayage fixée à 20 mV/s. La figure (IV.1) ci-dessous présente les courbes de voltamétrie obtenues. Pour comparaison, la même polarisation a été réalisée sur acier nu.

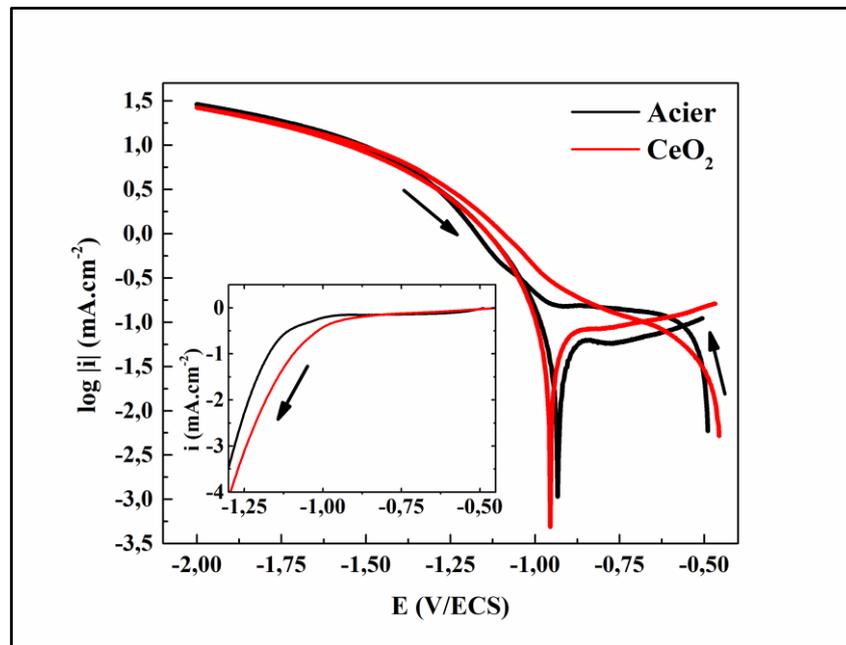


Figure IV.1. Courbes de voltamétrie cyclique réalisées à 20mV/s, sur le substrat d'acier nu et revêtu de CeO₂ immergés dans une solution d'eau de mer artificielle.

D'après l'allure des voltammogrammes obtenus et notamment le changement de pentes lors du balayage « aller », les courbes peuvent se décomposer en trois parties distinctes. La courbe enregistrée sur l'acier nu, montre une augmentation brutale du courant sur une plage de 80 mV de balayage en partant du potentiel d'abandon, suivie d'un palier de diffusion jusqu'à environ -1 V/ECS, correspondant à la réduction de l'oxygène dissous sur l'acier. Au-delà d'environ -1 V/ECS, une augmentation notable de la densité de courant est observée sur les deux

échantillons, correspondant à la réaction de réduction de l'eau qui est contrôlée par le transfert de charge.

En revanche, la courbe « aller » de l'acier revêtu de CeO₂ présente un comportement légèrement différent. Le pallier de diffusion est moins bien marqué (pseudo plateau) et le courant de réduction de l'oxygène dissous est de plus faible intensité. Ce comportement est lié à la couche de cérium réduisant la surface active et limitant la diffusion des espèces électroactives. En revanche, la réduction de l'eau semble démarrer plus tôt du fait d'un pH interfacial plus important. En effet, la réduction de l'oxygène dissous conduit à une augmentation du pH interfacial au sein des fissures du dépôt de cérium. Contrairement à l'acier nu, la convection naturelle ne permet pas de réduire le gradient de pH et la réduction de l'eau peut donc démarrer à des potentiels moins cathodiques. Par contre, pour des potentiels plus cathodiques, la réduction de l'eau sur l'acier revêtu, accompagnée d'un dégagement de bulles d'hydrogène (visible à l'œil nu), tend à rejoindre la courbe de l'acier nu. Ce comportement peut s'expliquer par l'endommagement d'une grande partie de la couche de CeO₂ et le détachement du revêtement au cours de la polarisation, augmentant ainsi la surface active de réduction de l'eau. Cette dégradation est confirmée par le balayage retour. Les deux courbes sont superposées, signe que les deux électrodes présentent quasiment la même surface active et que le dépôt ne présente plus d'effet ou n'existe plus. Le pallier de diffusion de l'oxygène a disparu du fait de l'absence d'oxygène à l'interface totalement consommé lors du balayage aller. Le potentiel de corrosion se retrouve donc aux alentours de -950 mV/ECS, correspondant au potentiel de corrosion d'un acier nu dans une eau de mer désaérée. De plus, un dépôt calcomagnésien est potentiellement présent à la surface des électrodes, notamment sous forme de brucite du fait de la très forte polarisation appliquée lors du balayage aller.

1.2 Formation et composition des dépôts calcomagnésiens

Compte tenu des résultats de voltamétrie, les essais de formation d'un dépôt calcomagnésien sur le revêtement CeO₂ ont été réalisés dans 800ml d'eau de mer artificielle (pH=8,2), en imposant différents potentiels cathodiques : - 1 ; - 1.05 ; - 1.1 ; - 1.15 et - 1.2 V/ECS pendant 24h, sous une faible agitation hydrodynamique.

1.2.1 Courbes chronoampérométriques brutes

La figure (IV.2) présente l'évolution du courant durant la polarisation cathodique du revêtement CeO₂ dans l'eau de mer artificielle, à différents potentiels.

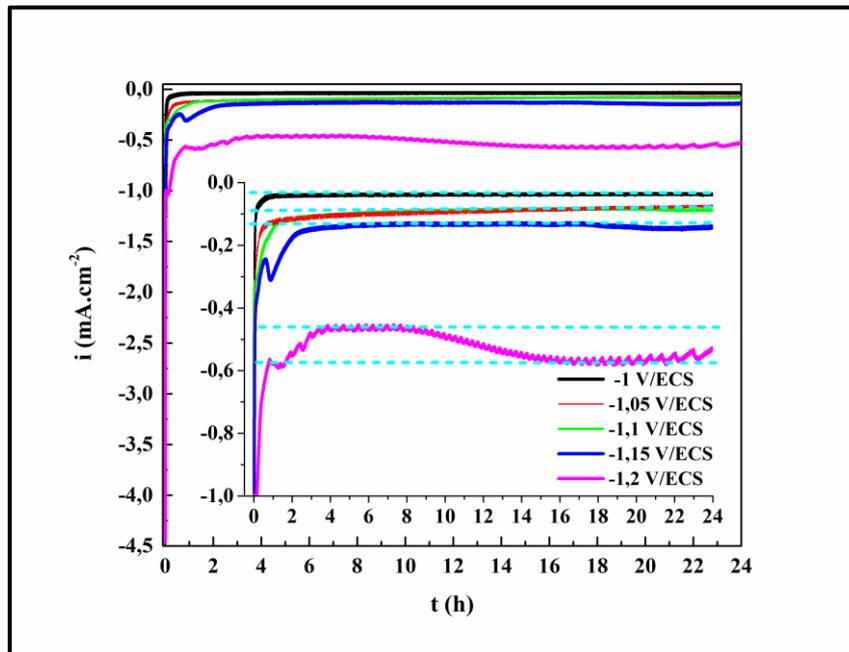


Figure IV.2. Courbes chronoampérométriques brutes du revêtement CeO₂ polarisé à différents potentiels, pendant 24h dans l'eau de mer artificielle.

Pour l'ensemble des potentiels étudiés, on observe une chute brutale du courant en valeur absolue. Cette baisse de courant est la conséquence d'une part, d'une diminution de la concentration en oxygène dissous à proximité de l'électrode qui est d'autant plus marquée que l'agitation du milieu est faible, d'autre part, de la réduction de la surface active de l'électrode du fait de la formation des premiers germes du dépôt calcomagnésien. Après cette chute brutale, le courant tend à se stabiliser au bout d'une heure pour une polarisation de -1V/ECS à une valeur de courant d'environ $-38 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Pour des potentiels plus cathodiques, -1.05, -1.1 et - 1.15 V/ECS il met environ 6h pour se stabiliser à des valeurs plus élevées d'environ -76 ; - 84 et $-130 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ respectivement. Cependant, pour le potentiel le plus cathodique - 1.2V/ECS, l'évolution de la densité de courant reste variable durant toute la période de déposition. Après la chute rapide au cours de la première heure, le courant continue à diminuer plus lentement durant les deux heures suivantes et se stabilise à une valeur de $-460 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. A partir de 9h de polarisation, le courant augmente lentement (d'environ $100 \mu\text{A}$) et se stabilise à nouveau à une valeur de $-560 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ à partir de 16h de polarisation.

Cette différence de comportement entre ces échantillons est liée à la valeur du potentiel appliqué qui a une influence directe sur les réactions de réduction se déroulant sur leur surface. En effet, à mesure que le potentiel appliqué est plus cathodique, la réduction de l'eau est favorisée et le bullage de dihydrogène devient plus important. Ce qui peut conduire à la

fragilisation/décollement de la couche de CeO₂ et/ou du dépôt calcomagnésien, expliquant donc les changements brusques de la densité de courant enregistré durant la polarisation au potentiel le plus cathodique (-1.2V/ECS).

1.2.2 Courbes chronoampérométriques normalisées

Il est également possible de comparer l'effet du potentiel de polarisation sur le taux de blocage de surface des électrodes grâce aux courbes chronoampérométriques normalisées. La figure (IV.3) ci-dessous, montre les évolutions du courant normalisé qui résulte des potentiels cathodiques imposés.

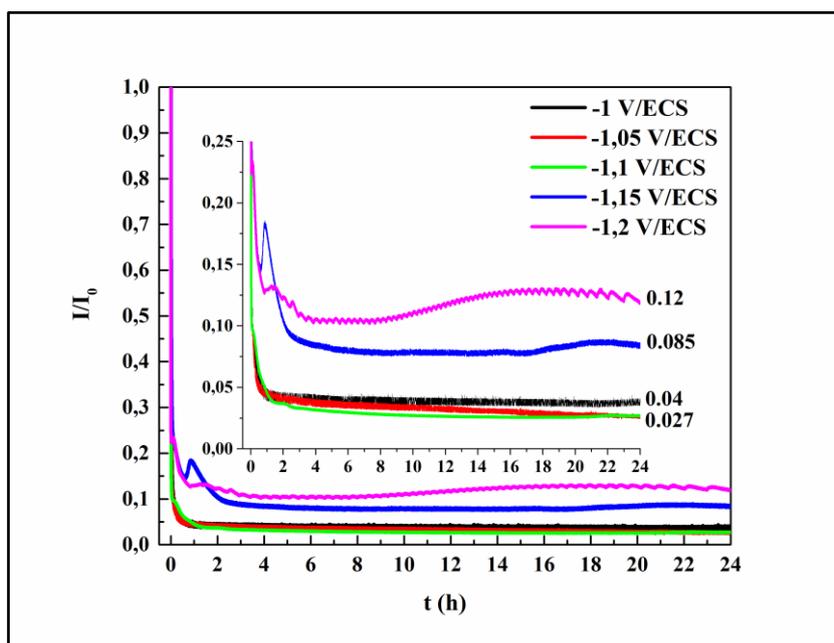


Figure IV.3. Courbes chronoampérométriques normalisées du revêtement CeO₂ polarisé à différents potentiels, pendant 24h dans l'eau de mer artificielle.

Ces courbes montrent que pour les potentiels imposés de -1 ; -1.05 et -1.1V ECS, le courant normalisé diminue rapidement au cours de la polarisation et se stabilise durant toute la période de déposition. Un courant résiduel quasiment nul ($i/i_0 = 0.04$ pour -1 V/ECS et environ 0.027 pour -1.05 et -1.1V/ECS) indique donc un meilleur blocage de la surface active des électrodes. Cela peut signifier que les défauts ouverts présents sur le revêtement CeO₂ sont quasiment comblés pendant la polarisation, et que le dépôt formé dans ces conditions est suffisamment bloquant. A -1.15V/ECS, le courant chute durant la première demi-heure de polarisation, puis il augmente légèrement durant la deuxième. Cela peut être expliqué par un léger décollement du revêtement suite au bullage de dihydrogène qui fait augmenter légèrement la surface active. A partir de 1h de polarisation le courant chute à nouveau et se stabilise au bout de 6h

d'immersion à une valeur relativement plus élevée ($i/i_0=0.085$) indiquant une surface active partiellement bloquée mais vraisemblablement par un dépôt calcomagnésien majoritairement composé de brucite [1]. Pour le potentiel le plus cathodique -1.2V/ECS le courant résiduelle reste encore plus élevé ($i/i_0 = 0.118$) indiquant que la surface reste partiellement plus active. Cela peut être expliqué par la formation d'un dépôt majoritairement composé de gel de brucite non bloquant. On peut également suspecter une dégradation partielle du revêtement CeO₂.

Après 24h de polarisation dans l'eau de mer artificielle, ces échantillons sont séchés à l'air comprimé et réservés au dessiccateur avant d'effectuer des caractérisations de structure et de composition des dépôts formés.

Pour illustrer l'effet du potentiel sur la formation du dépôt calcomagnésien sur le revêtements CeO₂, des images de surface des différents échantillons ont été prises au microscope optique après polarisation. Elles sont présentées sur la figure (IV.4) ci-dessous.

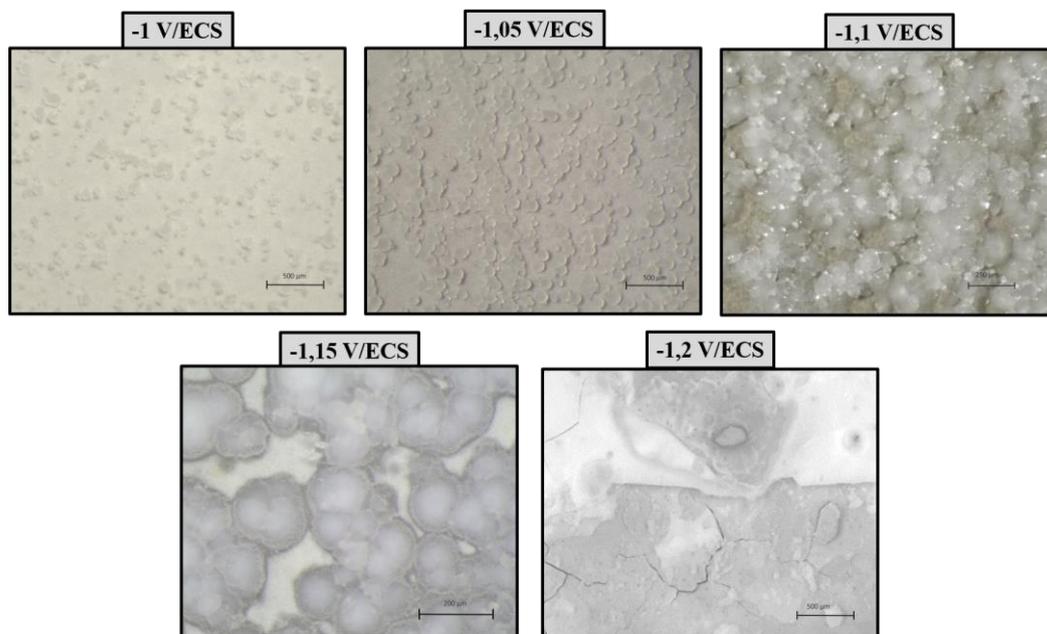


Figure IV.4. Photographies au microscope optique des dépôts calcomagnésiens formés à différents potentiels, pendant 24h dans l'eau de mer artificielle, sur le revêtement CeO₂.

D'après les images prises au microscope optique, on observe la présence d'amas de cristaux brillants formés sur la surface des échantillons polarisés à différents potentiels, à l'exception de -1.2 V/ECS . On note que ces amas de cristaux sont plus volumineux à mesure que le potentiel appliqué est plus cathodique. Par contre, ils sont plus denses et recouverts bien la surface du revêtement dans le cas des polarisations aux deux potentiels : -1.1 et -1.15 V/ECS . A -1.2V , ces amas ne sont plus visibles et un film blanchâtre (dense et non homogène) s'est formé. Le dépôt

semble fragile et présente plein de fissures et défauts. Ce qui est en accord avec une valeur élevée du courant résiduel.

1.2.3 Caractérisation des dépôts

Afin d'identifier les phases formées sur les échantillons et de pouvoir interpréter au mieux les résultats électrochimiques, des analyses par DRX, des observations par MEB couplées aux analyses par EDS et μ -Raman ont été effectuées sur les surfaces des électrodes.

1.2.3.1 Composition des dépôts (Analyses par DRX et μ -Raman)

La figure (IV.5) ci-dessous présente les diffractogrammes X obtenus sur la surface des échantillons polarisés à différents potentiels.

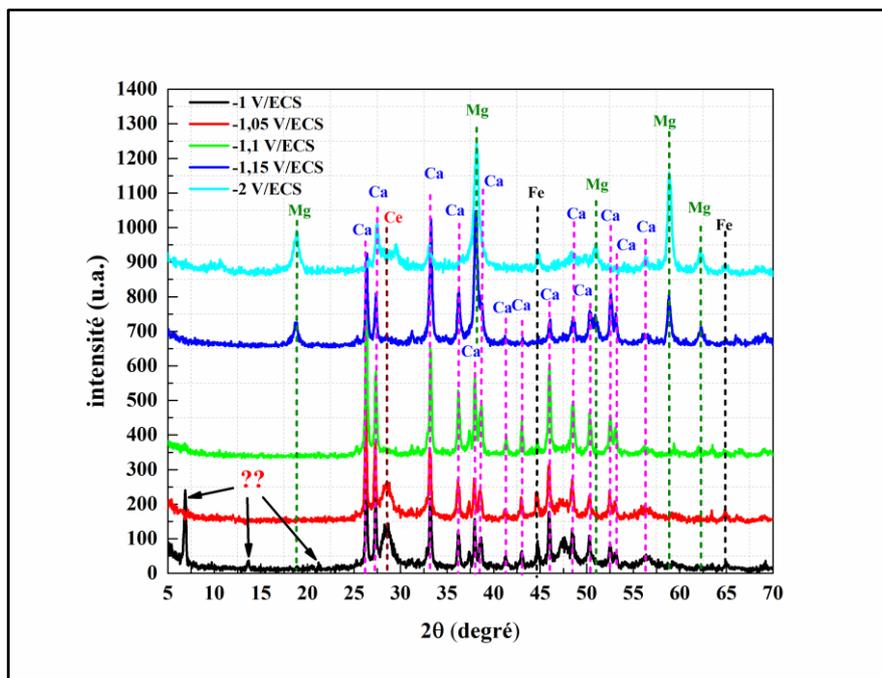


Figure IV.5. Diffractogrammes des rayons X des dépôts calcomagnésiens formés à différents potentiels, pendant 24h dans l'eau de mer artificielle, sur le revêtement CeO₂. Avec :

Ce=Céria, Ca=Aragonite, Mg= Brucite, Fe= Fer.

L'identification des raies a montré la présence de carbonate de calcium (sous forme d'aragonite) sur l'ensemble des dépôts formés quel que soit le potentiel appliqué. Seuls les diffractogrammes obtenus sur les dépôts formés aux potentiels les moins cathodiques (-1 et -1.05 V/ECS) présentent un pic à $2\theta = 28,5^\circ$ caractéristique de l'oxyde de cérium (CeO₂), indiquant que le revêtement CeO₂ n'est pas totalement recouvert par le dépôt formé à ces potentiels. Cela est aussi remarqué par la présence de deux pics de diffraction de la phase α -fer à $2\theta = 44,6^\circ, 65^\circ$ (en se référant au fichier JCPDS n° 65-4899), attribué à la réponse du substrat à travers les défauts toujours présents sur le revêtement CeO₂.

L'ensemble des diffractogrammes présente des pics caractéristiques d'aragonite situés à $2\theta = 26.2^\circ$; 27.2° ; 33.1° ; 37.2° ; $38.6,2^\circ$; 41.2° ; 42.9° ; 45.8° ; 48.3° ; 50.2° ; 52.4° ; 53° (en référence au fichier JCPDS n° 70-9854). Pour le dépôt formé à -1.1 V/ECS, seule cette phase est observée indiquant que l'aragonite recouvre toute la surface du revêtement CeO₂.

Pour les potentiels plus cathodiques (-1.15 et -1.2 V/ECS) la brucite est présente à la surface des échantillons. Cette phase est identifiée sur les diffractogrammes par ces principaux pics à $2\theta = 18.6^\circ$; 38° ; 50.8° ; 58.5° ; 62.2° (en référence au fichier JCPDS n° 71-5972). Il est à noter que l'intensité de ces pics est plus importante sur le dépôt formé au potentiel le plus cathodique (-1.2 V/ECS). En revanche, les pics correspondant à l'aragonite sont moins intenses à ce potentiel. On peut dire qu'en augmentant le potentiel de polarisation, la brucite se forme d'avantage et la déposition d'aragonite est partiellement inhibée.

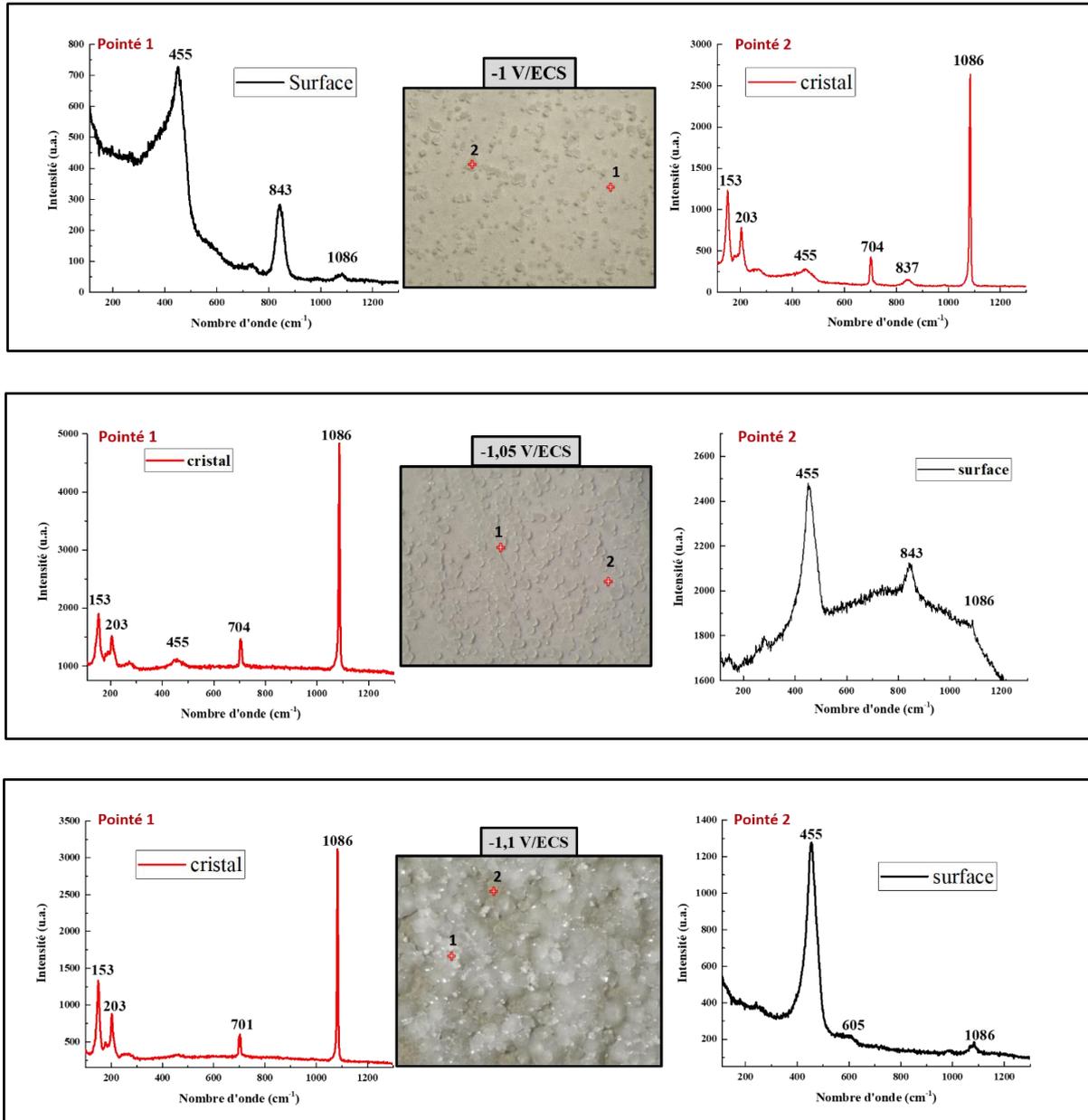
Cet effet a été déjà remarqué dans plusieurs études sur la formation du dépôt calcomagnésien sur différents substrats métalliques. En fait, si le potentiel imposé est faiblement cathodique, seule la réduction de l'oxygène dissous aura lieu, par conséquent, l'augmentation du pH au voisinage de l'interface (substrat/solution) est faible. Dans ce cas, la précipitation de carbonate de calcium est favorisée, et forme ainsi une couche dense et compact, principalement composé d'aragonite, recouvrant de plus en plus la surface du substrat. En revanche, si la valeur du potentiel imposé est suffisamment cathodique pour dépasser le potentiel de réduction de l'oxygène, la réaction de réduction de l'eau sera favorisée. Cette dernière, n'étant pas limitée, entraîne une production importante d'ions OH⁻ à l'interface métal/solution. La forte augmentation du pH interfacial conduit dans ce cas à la précipitation de l'hydroxyde de magnésium sur la surface du métal. Cependant, ce précipité forme une couche poreuse et gélatineuse, à cause du fort dégagement de bulles de dihydrogène, qui n'est pas bloquante. Ce qui explique donc l'élévation du courant résiduel enregistré au potentiel le plus cathodique.

De plus, les pics de fer détectés à nouveau sur le dépôt formé à ce potentiel (-1.2 V/ECS) sont la conséquence de la destruction du dépôt qui est due au fort dégagement de dihydrogène pendant la polarisation (formation de fissures profondes sur le dépôt qui atteignent l'interface du substrat). Cela a aussi une influence directe sur l'élévation du courant résiduelle, en effet, la surface reste active à ce potentiel.

Concernant l'échantillon polarisé au potentiel le moins cathodique (-1 V/ECS), le diffractogramme présente des pics de diffraction non identifiés à 6.85° ; 13.61° et 21.19° correspondant respectivement à des distances inter-planaires de 12.88 ; 6.5 et 4.18 Å. Ces pics

ne sont pas observés sur d'autres échantillons. La base JCPDS n'a pas permis d'identifier le composé auquel appartiennent ces pics. Ce point sera discuté dans ce qui suit.

La surface de ces échantillons a été également analysée par μ -spectroscopie Raman afin de déterminer la composition des amas de cristaux formés et la nature de la couche sur laquelle se sont formés ces amas. Les analyses Raman effectuées sur ces dépôts sont présentées sur la figure (IV.6) ci-dessous.



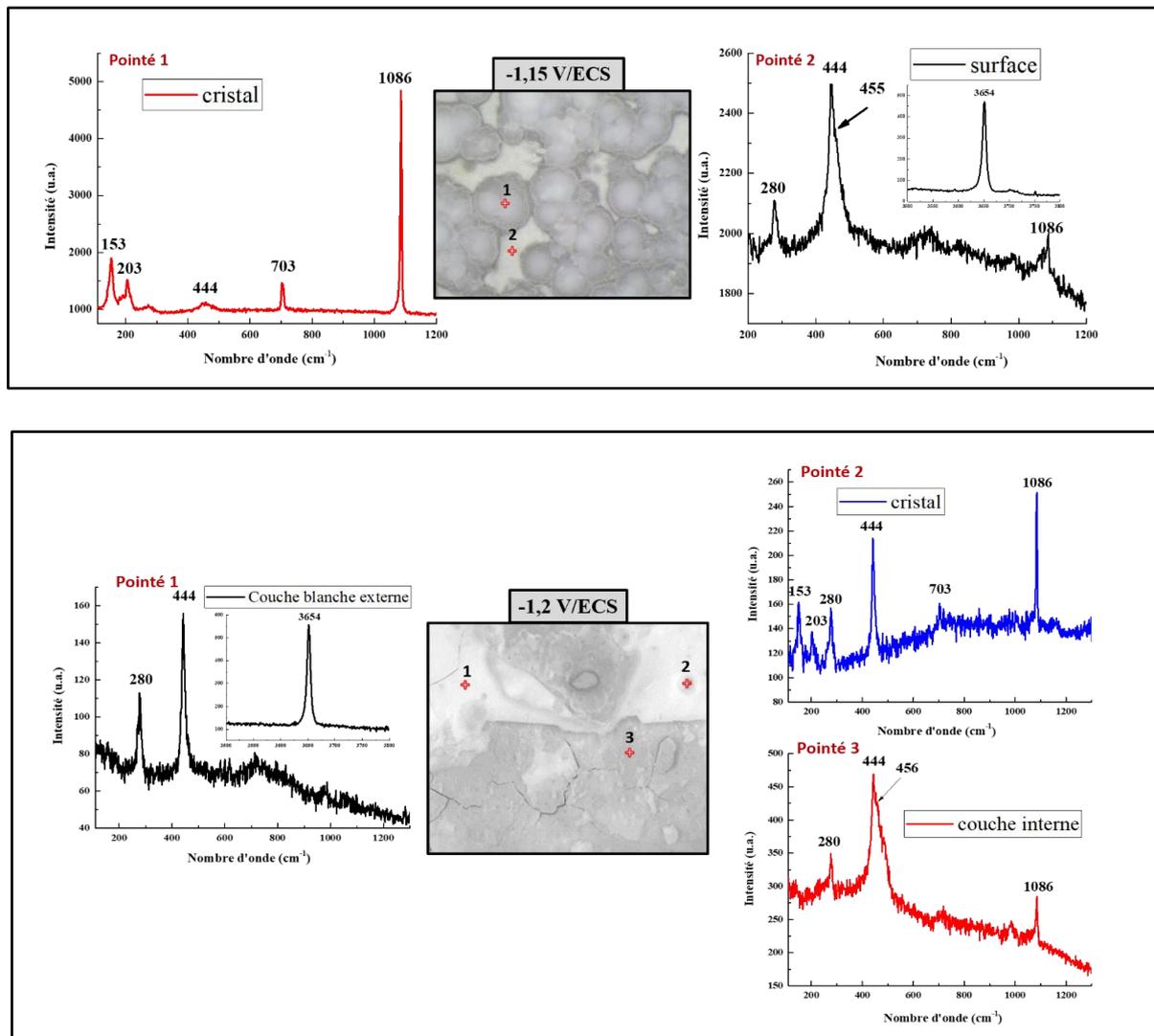


Figure IV.6. Spectres Raman obtenus sur la surface des dépôts calcomagnésiens formés à différents potentiels, pendant 24h dans l'eau de mer artificielle, sur le revêtement CeO₂.

Les résultats révèlent que, quel que soit le potentiel de déposition appliqué, les cristaux constituant ces amas sont constitués de carbonate de calcium sous la forme allotropique d'aragonite. Cette phase est caractérisée par un pic intense à 1086 cm⁻¹ correspondant au mode de vibration symétrique du groupement CO₃²⁻ et des pics moins intenses situés à 153 ; 203 et 704 cm⁻¹ caractéristiques de l'aragonite [2], nettement visibles sur l'ensemble des spectres Raman obtenus sur ces amas.

La couche en surface (autours de ces amas d'aragonite) est généralement constituée d'oxyde de cérium pour les dépôts obtenus à $E \leq -1.1$ V/ECS identifié par son pic caractéristique autours de 456 cm⁻¹ correspondant au mode de vibration de Ce-O caractéristique de CeO₂. Par ailleurs, la présence d'une bande de vibration de faible intensité à 1086 cm⁻¹ associée à l'oxyde de cérium indique une incorporation de carbonate de calcium dans la couche de d'oxyde de cérium.

Pour les échantillons polarisés à -1 et -1.05 V/ECS une bande de vibration Raman située à 843 cm⁻¹ apparaît. Elle, est probablement liée à l'adsorption de l'oxygène dissous dans l'eau de mer sur les défauts/lacunes d'oxygène sous forme d'espèces η²-peroxo [3, 4]. Ce même pic de vibration a été également observé dans une étude de Creus et al [5] sur un dépôt de CeO₂ formé sur acier par électrodéposition dans un bain mixte (eau-alcool éthylique) de CeCl₃. Malheureusement, aucune interprétation/explication n'a été donnée sur ce pic. Pushkarev et al [4], ont étudié l'adsorption de l'oxygène par spectroscopie Raman in-situ, pour caractériser les défauts d'électrons sur la surface de l'oxyde de cérium nanocristallin partiellement réduit. Il s'est avéré que les bandes situées dans la gamme (entre 877-831 cm⁻¹) sont attribuées aux vibrations d'étirement d'espèces O-O du dioxygène lié à des défauts de deux électrons à la surface de CeO₂ pour former des espèces peroxyde O₂²⁻. Dans l'étude de Issa Hamoud [6], le H₂O₂ concentré est ajouté sur la poudre d'oxyde de cérium, l'observation d'une faible bande située à 830 cm⁻¹ a été attribuée à l'adsorption de H₂O₂ sur des défauts de surface sous forme d'espèces η²-peroxo bidentate. Ces espèces sont formées par chimisorption de H₂O₂ sur les sites Ce(III). D'après toutes ces références, on peut dire que la polarisation du revêtement d'oxyde de cérium dans l'eau de mer à faible potentiel favorise peut-être la réduction des ions Ce(IV) en Ce(III), par conséquent, la présence de sites réduit favoriserait la dissociation d'oxygène moléculaire sous forme d'espèces peroxo.

Pour les échantillons polarisés à -1.15 V/ECS et -1.2 V/ECS, la brucite Mg(OH)₂ est clairement identifiée par ses bandes de vibration caractéristiques à 280 et 444 cm⁻¹ et une bande située dans le domaine des vibrations des liaisons O-H à 3650 cm⁻¹ [7]. L'élargissement du pic à 444 cm⁻¹ observé sur certains pointés (pointé 2 de l'échantillon polarisé à -1.15 V/ECS et pointé 3 de l'échantillon polarisé à -1.2 V/ECS) est lié à la superposition de la bande de vibration du CeO₂ très proche (située à 455 cm⁻¹). Cette analyse montre que la couche est constituée d'un mélange d'oxyde de cérium et de brucite.

Par contre, l'échantillon polarisé à -1.2 V/ECS présente deux couches de couleur et composition différentes. C'est dans la couche interne de couleur grise qu'on retrouve le mélange de CeO₂ et de brucite Mg(OH)₂. En revanche, la couche externe blanchâtre est seulement constituée de brucite. Cette couche s'écaille et se détache facilement de l'autre. En effet les bulles d'hydrogène formées suite à la réaction de réduction de l'eau s'échappent de la surface métallique jusqu'à la surface du dépôt en créant ainsi des craquelures et des porosités dans la couche traversée. Ce dégagement va entraîner une augmentation du pH local lors de son passage favorisant donc la formation de la brucite. Du fait de ce résultat, aucune analyse complémentaire

n'a été menée sur cet échantillon. En effet, la trop forte polarisation ayant dégradé la couche, il ne nous est pas paru opportun d'aller plus loin.

Comme nous pouvons le constater, les images prises par le microscope optique des échantillons à la fin des expériences de polarisation, couplées aux analyses DRX et Raman ont confirmé que les dépôts qui recouvrent mieux la surface du revêtement d'oxyde de cérium sont ceux obtenus à -1.1 et -1.15 V/ECS.

1.2.3.2 Morphologie structurale des dépôts formés à -1.1 et -1.15 V/ECS

Afin d'observer la morphologie structurale de ces dépôts et de voir la répartition de ces précipités formés sur le revêtement d'oxyde de cérium, des observations par MEB ont été effectuées, en surface et en coupe transversale, sur les dépôts formés à -1.1 et -1.15 V/ECS qui présentaient le plus d'amas d'aragonite. La figure (IV.7) montre les images prises par MEB sur la surface des revêtements.

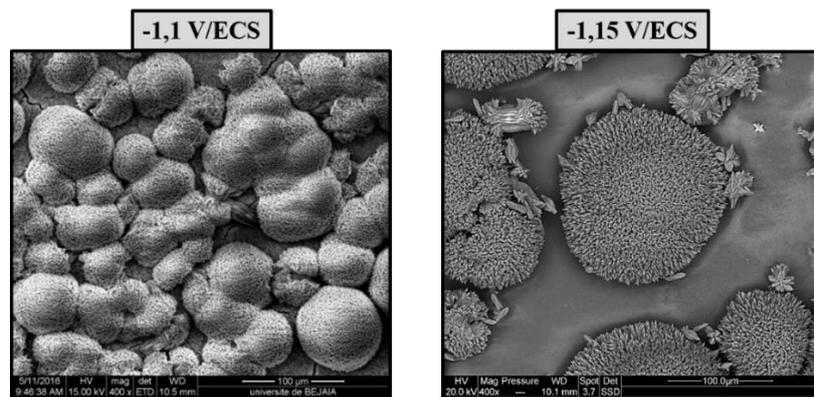


Figure IV. 7. Images MEB montrant la morphologie en surface des dépôts calcomagnésiens, formés à -1.1 et -1.15 V/ECS, pendant 24h dans l'eau de mer artificielle, sur le revêtement CeO₂.

Ces images MEB montrent la formation des amas de cristaux sous forme de « chou-fleur » sur le revêtement d'oxyde de cérium caractéristique de l'aragonite. En fait, dans l'eau de mer, le carbonate de calcium précipite préférentiellement sous forme d'aragonite, à cause de la présence des ions Mg²⁺ dans la solution d'eau de mer [8]. Le magnésium inhibe la nucléation de la calcite et favorise la formation de l'aragonite. Ces cristaux sont plus nombreux et recouvrent entièrement la surface du revêtement pour un potentiel de -1.1 V/ECS. En revanche, ils sont plus gros et un peu moins nombreux sur l'échantillon polarisé à -1.15 V/ECS.

A la périphérie de ces amas, la nature et la microstructure du dépôt semble changer avec le potentiel appliqué. En effet, l'observation de la couche sur l'échantillon polarisé à -1.1 V/ECS

montre une morphologie aciculaire semblable à celle de l'oxyde de cérium. Cependant, à -1.15 V/ECS, la morphologie de cette couche est différente. Elle apparaît sous forme d'une légère nappe gélatineuse et identifiée précédemment par le μ -Raman comme étant la brucite. Par ailleurs, la couche à -1.1 V/ECS est principalement constituée d'oxyde de cérium.

Pour aller plus loin dans l'analyse de ces dépôts et de voir la répartition de ces précipités à l'intérieur de la couche d'oxyde de cérium, les coupes transversales des échantillons ont été observées au MEB et analysées par EDS et μ -Raman.

1.2.3.3 Analyses de composition en coupe transversale

✓ Dépôt formé à -1.1 V/ECS

La figure (IV.8) montre l'image prise au microscope optique (avec un objectif $\times 50$) sur la section transversale de l'échantillon polarisé à -1.1 V/ECS, ainsi que la distribution spatiale obtenue par imagerie μ -Raman de l'aragonite et l'oxyde de cérium de la zone encadrée par un rectangle orange sur l'image (a) de la section. Cette cartographie μ -Raman a été réalisée en mode d'acquisition point par point (méthode Raster) sur une surface de $100.7 \times 50.5 \mu\text{m}$, avec une source Laser 532 nm. Un pas de $2 \mu\text{m}$ dans la direction des x et de $3.9 \mu\text{m}$ dans la direction des y ont été choisis. Ainsi chaque pixel correspond à une surface analysée d'environ $7.8 \mu\text{m}^2$. L'intensité de chaque pixel est alors proportionnelle à la surface des bandes de vibration caractéristiques de chaque composé (pics à 1086 cm^{-1} pour l'aragonite et 455 cm^{-1} pour l'oxyde de cérium). Pour chaque point d'analyse, deux acquisitions de 30 s ont été cumulées. Ce qui fait en total 714 spectres sur une durée d'acquisitions totale de 12h.

L'image microscopique de la section transversale montre la présence de boules, marquées avec une couleur gris clair, sur la surface de la couche d'oxyde de cérium. La composition de ces boules obtenues par des analyses μ -Raman (non présentées) montrent qu'il s'agit bien d'amas d'aragonite observés avant sur la surface de cette échantillon. Les résultats de cartographie obtenues sur cette section transversale montrent que l'aragonite est bien incorporée à la surface et au sein de la couche de CeO₂. L'aragonite est non seulement détectée sur la surface mais également bien incorporée à l'intérieur de la couche d'oxyde de cérium. Ce qui nous permet de dire que la formation d'aragonite sur le revêtement d'oxyde de cérium se fait à travers les défauts ouverts, conduisant donc au remplissage de ces défauts et par conséquent à un blocage de surface.

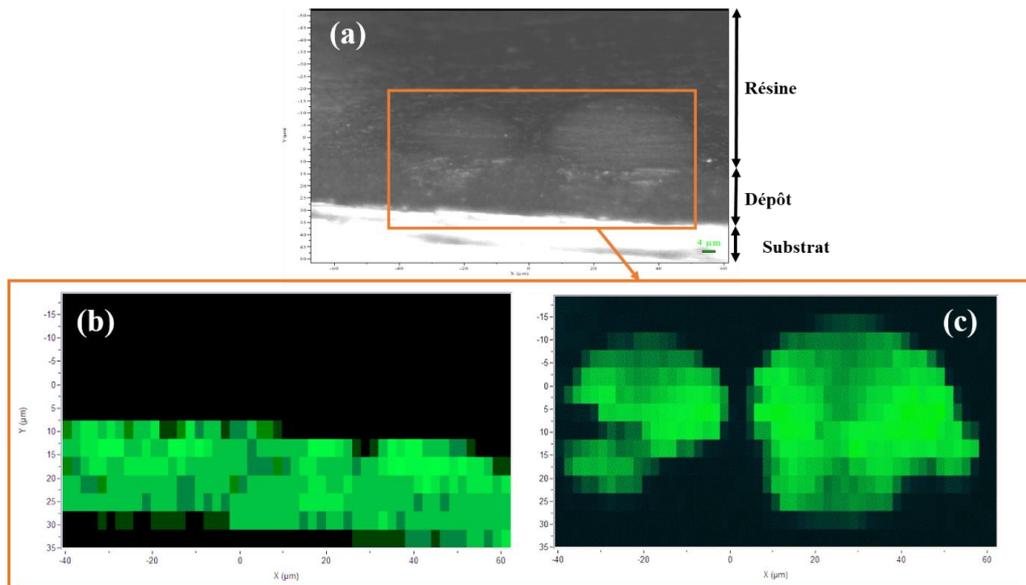


Figure VI.8. (a) vue au microscope optique (objectif x50) de la section transversale du dépôt calcomagnésien, formés à -1.1 V/ECS, pendant 24h dans l'eau de mer artificielle, sur le revêtement CeO₂. Cartographie μ -Raman de la zone encadrée par le rectangle orange sur l'image de la section transversale : (b) CeO₂ et (c) aragonite.

Etonnamment, les analyses μ -Raman de cette section transversale n'indiquent aucune bande de vibration correspondant à la brucite. Néanmoins, la cartographie Raman n'a pas été portée dans la gamme de vibration des OH où la brucite présente une bande intense à 3650 cm^{-1} typique de ce composé. Les autres bandes de vibration à 280 et 444 cm^{-1} de la brucite étant de plus faible intensité, il est possible que nous ne les ayons pas détectés (voir discussion plus loin). Il se peut également que la zone choisie pour réaliser cette cartographie Raman ne contient pas de brucite.

L'observation par MEB de la partie interne de cette couche, présentée sur la figure (IV.9.a), montre une structure homogène très semblable à celle de l'oxyde de cérium (morphologie aciculaire). L'analyse EDS (spectre 1 de la figure IV.9.b) confirme qu'il s'agit bien de l'oxyde de cérium. On détecte également la présence d'un peu de fer (8.1%) provenant vraisemblablement de la corrosion résiduelle du substrat, du calcium (4.2%) ainsi que 1.7% de magnésium.

Cependant, on observe la présence d'une couche fine intermédiaire dense et compacte entre le dépôt et le substrat, qui a un aspect différent de la couche supérieure. Cette couche se caractérise par une couleur différente (gris clair), traduisant ainsi une composition différente. L'analyse EDS de cette dernière (spectre 2 de la figure IV.9.b) montre qu'elle est encore constituée d'oxyde de cérium mais avec des proportions en fer plus importantes (23%) confirmant sa provenance de

la corrosion résiduelle. On note également un pourcentage massique plus élevé de magnésium (8.1%) dans cette couche interfaciale. Cela traduit une pénétration des ions Mg²⁺, présents dans l'eau de mer, à l'interface du dépôt/acier.

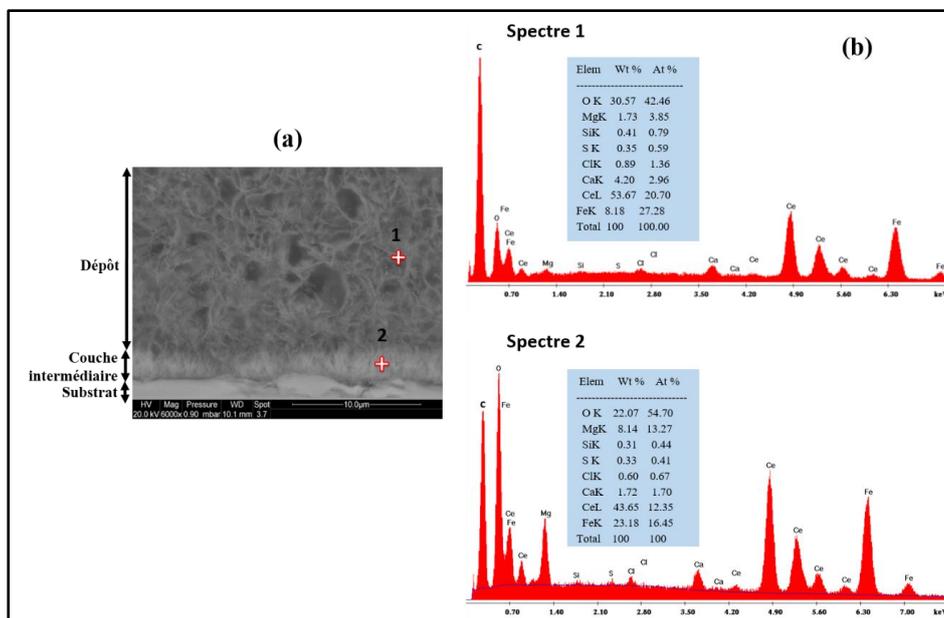


Figure IV.9. Spectres EDS et pourcentage atomique (b) obtenus sur les zones pointées sur l'image MEB de la section transversale du dépôt calcomagnésien, formés à -1.1 V/ECS, pendant 24h dans l'eau de mer artificielle, sur le revêtement CeO₂.

Cette couche intermédiaire comprend 22 % d'oxygène, 8.1 % de magnésium et 23.2 % de fer et pourrait correspondre à un composé issu de la corrosion résiduelle du fer incorporant du magnésium et éventuellement du cérium. Des produits de corrosion sous protection cathodique en milieu marin ont déjà été observés au cours d'autres études. Par exemple, Barchiche et al [9] a mis en évidence la présence d'un hydroxysel à valence mixte Fe(II)-Fe(III) où rouille verte sur un acier carbone polarisé à -1.1 V/ECS en eau de mer. De même, Zanibellato [10] a pu identifier la présence de pyraurite, oxyhydroxyde de Fe et de Mg incorporant des ions CO₃²⁻ dans sa structure. Yang et al [11], ont également remarqué la co-précipitation du magnésium et d'hydroxyde de fer sur un acier dans des conditions de protection cathodique dans l'eau de mer artificielle.

Par ailleurs, cette couche intermédiaire a été analysée par μ -Raman afin de déterminer la nature du composé formé. Les spectres Raman obtenus sur les deux zones analysées précédemment par EDS, sont présentés sur la figure (IV.10). Les résultats révèlent que la couche supérieure de la section transversale (pointé 1) est bien composée de d'oxyde de cérium (bande de vibration à 455cm⁻¹) incorporant un peu de carbonate de calcium (bande de vibration de carbonate à

1086 cm⁻¹). Cependant, le spectre Raman obtenu sur la couche intermédiaire (pointé 2) est beaucoup plus complexe. Il indique la présence de bandes de vibration intenses caractéristiques à l'aragonite (à 152 ; 203 ; 707 et 1086 cm⁻¹), ainsi que des bandes d'intensité plus faible à 237, 435 et 515 cm⁻¹ attribuées à une rouille verte, issue de la corrosion résiduelle de l'acier à l'interface [12, 13]. La présence des bandes de vibration à 450, 530 cm⁻¹ dont la signature est similaire à celles de la rouille verte mais légèrement décalées (435 et 515 cm⁻¹), pourrait être attribuées à un composé de type pyroaurite, un oxyhydroxycarbonate ou oxyhydroxysulfate de fer, incorporant du magnésium en proportion variable en remplaçant le Fe²⁺ [14]. La bande de vibration à 450 cm⁻¹ pourrait également être attribuée à la brucite. En effet, le spectre Raman dans la gamme de vibration des OH (voir spectre encadré du pointé 2) présente une bande de vibration fine et intense à 3654 cm⁻¹ caractéristique de la vibration des ions OH⁻ de la brucite. La bande de vibration à 280 cm⁻¹ de la brucite est également présente. Ceci expliquerait donc le pourcentage massique élevé du magnésium identifié par l'analyse EDS au sein de cette couche.

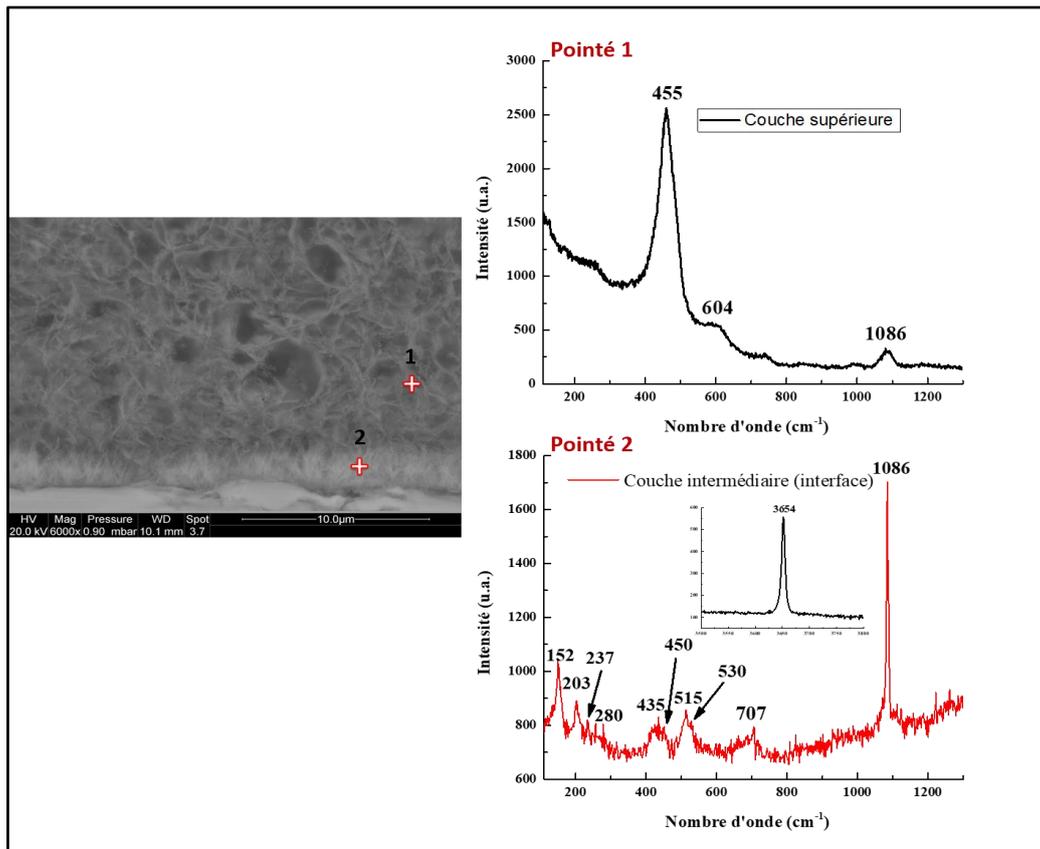


Figure IV.10. Spectres Raman obtenus sur la section transversale du dépôt calcomagnésien formé à -1.1 V/ECS, pendant 24h dans l'eau de mer artificielle, sur le revêtement CeO₂. Pointé 1 : sur la couche supérieure ; pointé 2 : sur la couche intermédiaire (dépôt/substrat).

✓ Dépôt formé à -1.15 V/ECS

La figure (IV.11) présente l'image MEB de la section transversale du dépôt formé à -1.15 V/ECS, ainsi que la cartographie élémentaire obtenue par EDS, montrant la distribution des différents éléments (Ce, Mg, Ca, O) constituant cette couche formée sur acier.

Selon l'image MEB de la coupe transversale (Figure IV.11.a), le dépôt formé à -1.15 V/ECS est en fait différent du dépôt formé à -1.1 V/ECS. Cette section peut être décrite comme une structure bi-couche nettement visible avec la différence de couleur et de structure. La couche interne (gris claire) présente une morphologie aciculaire semblable à celle du revêtement CeO₂, par contre, la couche externe (gris foncé) a une structure gélatineuse. Cela indique que la composition chimique de ces deux couches est différente. Comme le révèlent les analyses EDS de la coupe transversale, la couche interne en contact avec le substrat (gris clair) est principalement composée de cérium et d'oxygène correspondant à la couche du revêtement CeO₂. Le magnésium est également détecté avec une concentration homogène sur l'ensemble de la couche interne, ce qui indique une incorporation du magnésium dans la structure de l'oxyde de cérium. Cependant, le magnésium et l'oxygène sont les éléments majeurs qui constituent la couche externe (gris foncé). Concernant le calcium, il est détecté sur la couche interne du dépôt et sa répartition est non homogène.

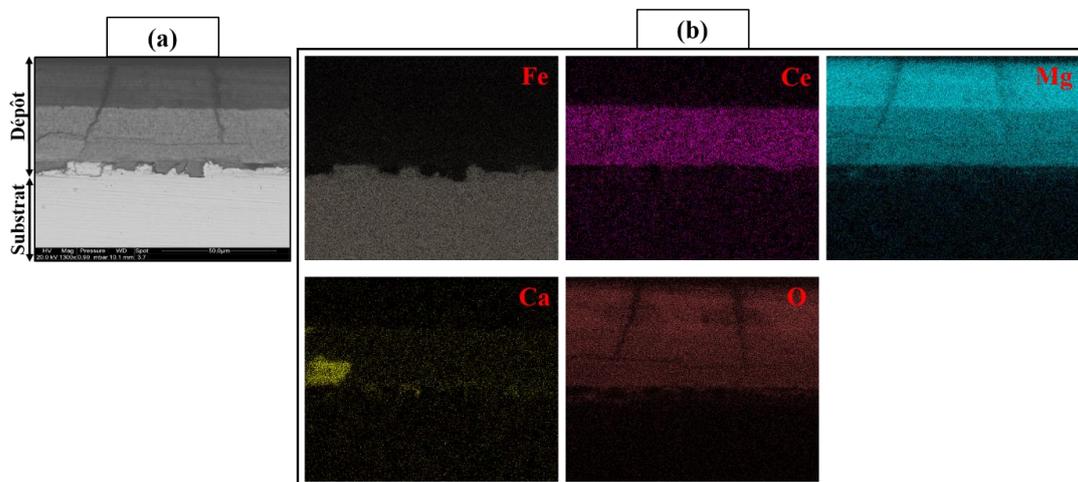


Figure IV.11. (a) Image MEB de la section transversale du dépôt calcomagnésien, formé à -1.15 V/ECS, pendant 24h dans l'eau de mer artificielle, sur le revêtement CeO₂. (b) cartographie EDS montrant la distribution spatiale du : Ce= cérium, Mg= magnésium, Ca= calcium et O = oxygène dans le dépôt.

Par ailleurs, un important réseau de fissures profondes qui atteignent l'interface de l'acier, est observé sur cette coupe transversale. La formation de ces défauts est la conséquence du fort

dégagement de bulle de dihydrogène issus de la réaction de réduction de l'eau durant la polarisation cathodique de l'échantillon dans l'eau de mer.

Afin d'identifier la nature des composés constituant ces couches, cette même coupe transversale a été analysée par le μ -Raman. La figure (IV.12) présente les spectres Raman obtenus.

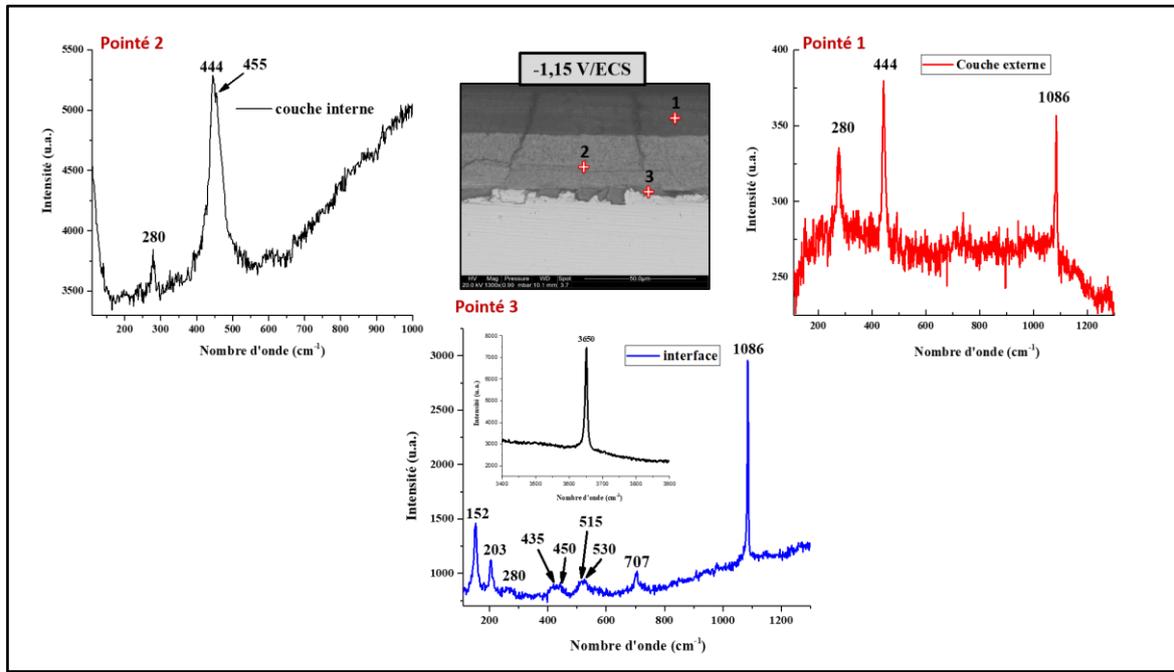


Figure IV.12. Spectres Raman obtenus sur la section transversale du dépôt calcomagnésien formé à -1.15 V/ECS, pendant 24h dans l'eau de mer artificielle, sur le revêtement CeO₂.

Pointé 1 : sur la couche externe ; pointé 2 : sur la couche interne ; pointé 3 : à l'interface dépôt/substrat.

Les résultats μ -Raman révèlent que la couche externe (pointé 1) de la section transversale, constitué principalement de Mg (observé par les analyse EDS), présente des bandes de vibration caractéristiques à la brucite, nettement visible à 280 et 444 cm⁻¹ et une bande intense située dans le domaine de vibration des liaisons OH à 3650 cm⁻¹. La présence du pic de vibration observé à 1086 cm⁻¹ est liée à la présence d'aragonite dans le dépôt. Le spectre Raman obtenu sur la couche interne (pointé 2) présente également des bandes de vibration de la brucite, cependant, l'élargissement du pic obtenu à 444 cm⁻¹ est la conséquence de la présence de pic de vibration à 455 cm⁻¹ attribué à l'oxyde de cérium, indiquant ainsi que la brucite est bien incorporée au sein de la couche de CeO₂. Cependant, le spectre Raman obtenu à l'interface dépôt/substrat (pointé 3), présente des bandes de vibration similaires à celles observées précédemment sur la couche intermédiaire de la section transversale du dépôt formé à -1.1 V/ECS. On retrouve typiquement des bandes de vibration caractéristiques d'aragonite (152 ; 203 ; 707 et 1086 cm⁻¹),

et les bandes d'intensité plus faible à 435 et 515 cm⁻¹ que l'on a déjà attribuées à la rouille verte. Les bandes de vibration à 450 et 530 cm⁻¹, qu'on a assimilées à la pyroaurite carbonatée, sont aussi observées à l'interface de cet échantillon. Comme précédemment, une bande peu intense à 280 cm⁻¹ et une bande de vibration à 3650 cm⁻¹ dans la zone de vibration des OH sont également observées. Ce qui indique la présence de Mg(OH)₂ à l'interface avec le métal.

Pour conclure, la formation de la brucite est tributaire du pH interfacial et de la concentration des ions Mg²⁺ en solution, elle influe sur la cinétique de précipitation de carbonate de calcium mais aussi sur la forme allotropique déposée. En effet, les ions magnésium présent dans l'eau de mer font retarder la précipitation de CaCO₃, en plus, ils favorisent la formation de l'aragonite. Pour étudier l'effet de Mg²⁺ sur la formation et la composition des dépôts, ainsi que sur le blocage de la surface du revêtement CeO₂, nous avons effectué des expériences de déposition calcaire par polarisation cathodique de l'acier revêtu par l'oxyde de cérium dans l'eau de mer exempte de magnésium.

1.3 Formation et composition des dépôts calcaires

Les ions Mg²⁺ est l'un des constituants majeurs de l'eau de mer. Sa concentration dans l'eau de mer artificielle (ASTM D1141) vaut en moyenne 5.46 10⁻² mol/L, ce qui en fait le second ion le plus abandon après l'ion chlorure. Pour étudier l'influence du magnésium sur la formation et la composition du dépôt calcomagnésien, ainsi que sur le taux de blocage de surface des électrodes (CeO₂/acier), nous allons étudier la formation des dépôts calcaires sur le revêtement CeO₂ dans une solution d'eau de mer artificielle exempte de Mg²⁺ (pH=8,2). C'est-à-dire, en utilisant une eau de mer artificielle préparée en excluant le sel MgCl₂.6H₂O mais en compensant la diminution de la force ionique et de la concentration en Cl⁻ par ajout de NaCl à la préparation. Les expériences de polarisation ont été réalisées en imposant des potentiels cathodiques : - 1 ; - 1.1 ; - 1.15 V/ECS pendant 24h, avec une faible agitation hydrodynamique.

1.3.1 Courbes chronoampérométriques normalisées

La figure (IV.13) montre l'évolution, en fonction du temps, des courants normalisés qui résultent des potentiels cathodiques imposés.

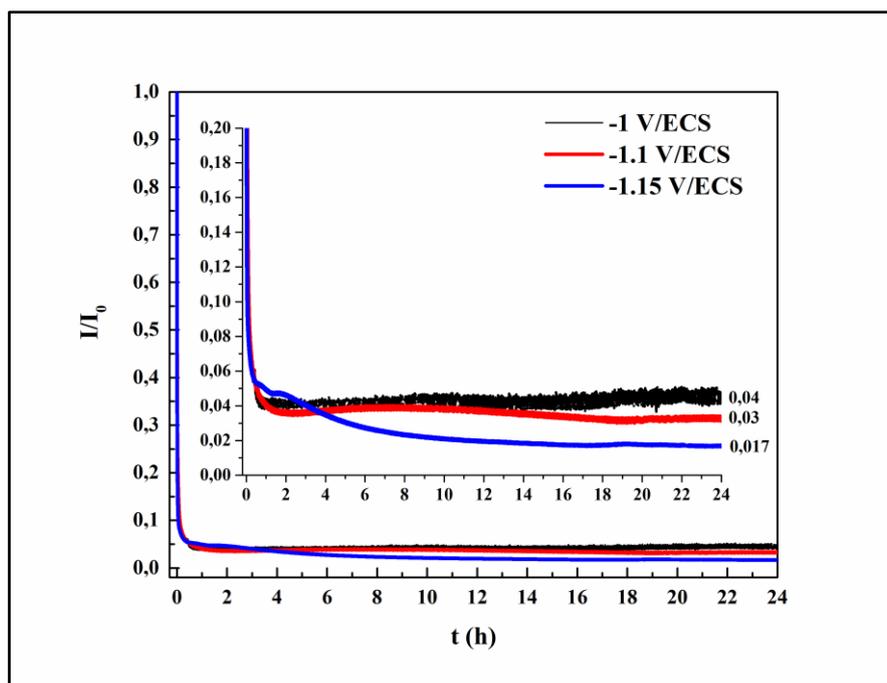


Figure IV.13. Courbes chronoampérométriques normalisées du revêtement CeO₂ polarisé à différents potentiels, pendant 24h dans l'eau de mer artificielle exempte de Mg.

D'après l'allure de ces courbes, un comportement similaire est observé sur le dépôt CeO₂ polarisé dans l'eau de mer en présence du magnésium. Le courant normalisé chute rapidement durant les premiers moments de polarisation quel que soit le potentiel appliqué. Pour le potentiel de -1 et -1.1 V/ECS, cette chute du courant se poursuit rapidement d'une pseudo-stabilisation durant toute la période de déposition. Au potentiel -1.15 V/ECS, le blocage de surface est un peu plus lent par rapport aux autres potentiels. En revanche, le courant résiduelle enregistré à ce potentiel, étant légèrement plus faible ($i/i_0 = 0.017$ pour -1.15 V/ECS), par rapport à ceux enregistrés pour les autres potentiels ($i/i_0 = 0.04$ et 0.03 pour -1 et -1.1 V/ECS). Ces valeurs de courant résiduel sont plus faibles à mesure que le potentiel appliqué est plus cathodique. Ce qui indique un meilleur blocage de la surface des échantillons en augmentant le potentiel cathodique appliqué, et que les dépôts formés sont suffisamment bloquants. Contrairement à ce qui était observé pendant la formation du dépôt calcomagnésien dans l'eau de mer en présence de Mg (où on a enregistré un courant résiduel de $i/i_0 = 0.085$ pour -1.15 V/ECS), dû à la formation d'une couche de brucite peu bloquante sur la surface de l'échantillon.

A l'issu de ces résultats, on s'attend à ce que le dépôt formé sur les échantillons soit plus important à mesure que le potentiel est plus cathodique. Pour visualiser l'état de surface des dépôts formés à différents potentiels, des images de surface des différents échantillons ont été prises par le microscope optique après polarisation. Elles sont présentées sur la figure (IV.14).

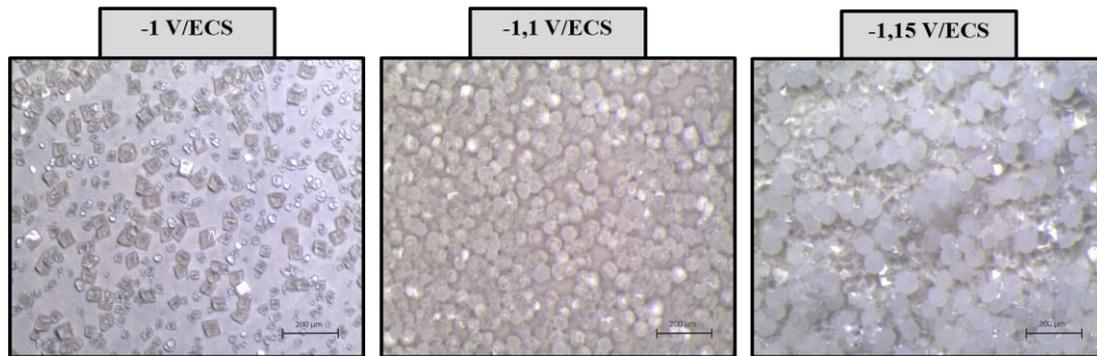


Figure IV.14. Photographies au microscope optique des dépôts calcaires formés à différents potentiels, pendant 24h dans l'eau de mer artificielle sans Mg, sur le revêtement CeO₂.

En effet, les observations de surface des échantillons confirment la présence d'un dépôt minéral quel que soit le potentiel imposé. On note cependant que la surface des échantillons est beaucoup plus recouverte de ce dépôt en augmentant le potentiel de déposition, ce qui est en accord avec les résultats obtenus par la chronoampérométrie. A cet effet, on peut dire que le taux de blocage de la surface par ce dépôt est plus important à mesure que le potentiel de déposition est plus cathodique.

Pour le dépôt formé au potentiel le moins cathodique, on observe la présence de grains brillants de forme cubique éparpillés sur toute sa surface. Cette forme cubique est caractéristique de la calcite [15]. Cependant, à partir de -1.1 V/ECS, les dépôts sont constitués d'un mélange de grains cubiques et sphériques. La forme sphérique est généralement caractéristique de la vaterite ou de l'aragonite [15]. Ces grains sphériques sont plus présents sur le dépôt formé au potentiel le plus cathodique.

1.3.2 Composition des dépôts

Afin d'identifier les phases des dépôts formées sur les échantillons, des analyses par DRX et μ -Raman ont été effectuées sur la surface des électrodes. La figure (IV.15) ci-dessous présente les diffractogrammes des rayons X obtenus sur la surface des échantillons polarisées à différents potentiels dans l'eau de mer artificielle exempte de Mg.

L'identification des raies de diffraction obtenues, montre que, quel que soit le potentiel de polarisation des échantillons, les dépôts formés sont essentiellement constitués de carbonate de calcium sous forme de calcite. Les principaux pics de diffraction de la calcite sont situés à $2\theta = 23^\circ$; 29.4° ; 35.9° ; 39.4° ; 43.1° ; 47.5° ; 48.5° et 57.4° (en référence au fichier JCPDS n° 05-0586). Il est à noter que le pic principal de la calcite (à 29.4°) est plus intense sur le diffractogramme correspondant au dépôt formé à -1.1 V/ECS. En revanche, aucune autre phase de carbonate de calcium n'a été observée sur ces échantillons.

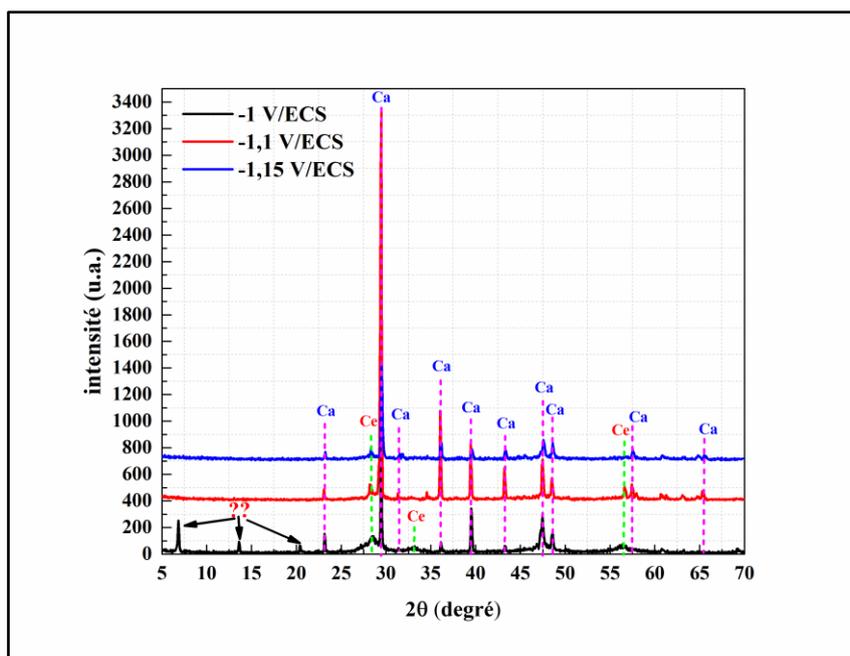


Figure IV.15. Diffractogrammes des rayons X des dépôts calcaires formés à différents potentiels, pendant 24h dans l'eau de mer artificielle exempte de Mg, sur le revêtement CeO₂.

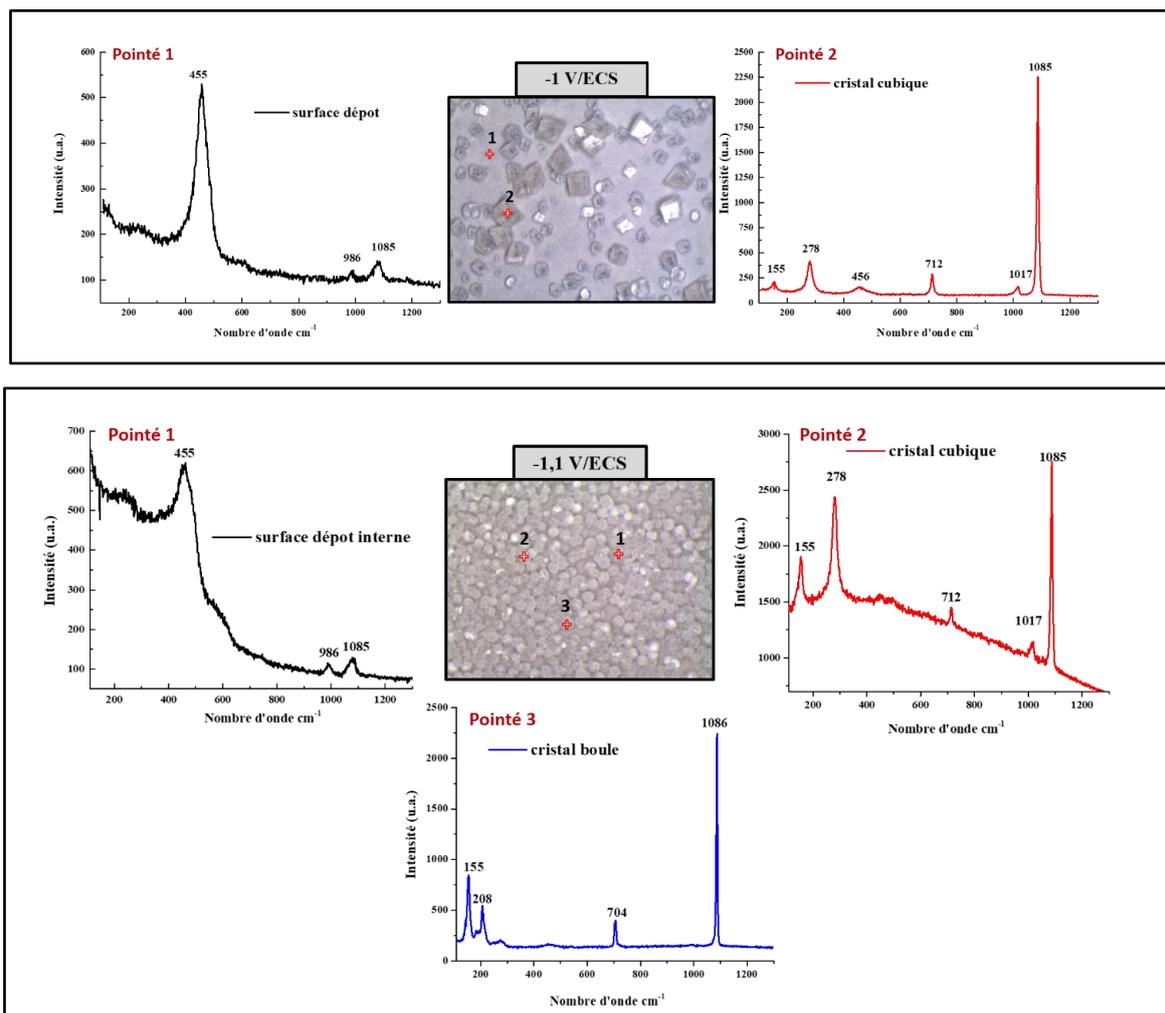
Avec : Ce= Céria, Ca= Calcite.

Les diffractogrammes présentent également un pic de diffraction caractéristique de l'oxyde de cérium à $2\theta = 28.5^\circ$. L'intensité de ce pic est plus faible à mesure que le potentiel de déposition est plus cathodique, indiquant donc un recouvrement plus important du revêtement CeO₂ par le dépôt calcaire.

Cependant, les pics de diffraction (situés à 6.85° ; 13.61° et 21.19°) qui ont déjà été observés sur le dépôt calcomagnésien formé à -1 V/ECS dans l'eau de mer en présence de Mg, sont également présents en absence de Mg au même potentiel de polarisation. Cette succession de raies de diffraction à $2\theta = 6.85^\circ$; 13.61° et 21.19° fait penser au pics de diffraction des produits de corrosion du fer (II et III) tel que la rouille verte (RV) [16, 17]. Les composés de RV constituent un cas particulier d'hydroxy-sel en feuillets à valence mixte M(II)-M'(III), qui peuvent être constitués à partir de divers cations divalents, comme le Fe(II), Mg(II), Zn(II)... , et de cations trivalents comme le Fe(III), Al(III), Cr(III). Les plus communs sont les hydroxy-carbonates tel que la pyroaurite $Mg_6^{II} Fe_2^{III} (OH)_{16} CO_3 \cdot 4H_2O$ [18], l'hydrotalcite $Mg_6^{II} Al_2^{III} (OH)_{16} CO_3 \cdot 4H_2O$ [19] ou la reevesite $Ni_6^{II} Fe_2^{III} (OH)_{16} CO_3 \cdot 4H_2O$ [20]. d'autres variétés sont également connues, tel que l'iowaite $Mg_6^{II} Fe_2^{III} (OH)_{16} Cl_2 \cdot 4H_2O$, analogue chloruré de la pyroaurite. C'est pour cette raison que nous avons pensé à un hydroxysel à valence mixte de type RV incorporant des cations trivalents Ce(III) dans sa structure.

A cet effet, nous avons essayé d'identifier les conditions de formation de ce produit inconnu. Des dépôts calcaires/calcomagnésiens ont été formés sur CeO₂, à un potentiel de -1 V/ECS, dans un milieu eau de mer artificielle en présence ou non de sulfate et/ou de magnésium. En effet, les pics de diffraction inconnus sont toujours détectés sur les dépôts quel que soit le milieu de formation (diffractogrammes non présentés). En revanche, ces pics de diffraction n'ont pas été observés sur des diffractogrammes obtenus sur des dépôts calcaires formés au même potentiel (-1 V/ECS) dans un milieu contenant Ca(NO₃)₂ 0.1M + NaHCO₃ 10⁻³ M + KNO₃ 0.3M (diffractogramme non présenté). Cela suggère que les pics de diffraction observés sont peut-être attribués à un produit de corrosion résiduel qui se forme au potentiel de -1 V/ECS uniquement en présence de Chlorure. Ce produit pourrait donc être un hydroxysel à valence mixte de type RV chloruré, intégrant des cations divalents Fe(II) et trivalents Fe(III)-Ce(III).

Les surfaces de ces échantillons ont été également analysées par μ -spectroscopie Raman afin d'en réaliser une analyse plus locale et voir s'il existe une disparité entre les grains observés. Les analyses μ -Raman effectuées sur ces dépôts sont présentées sur la Figure (IV.16) suivante.



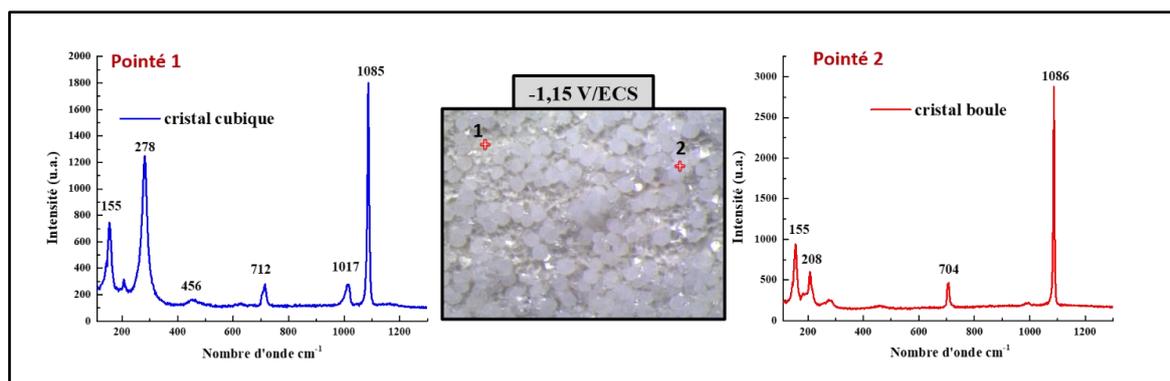


Figure IV.16. Spectres Raman obtenus sur la surface des dépôts calcaires formés à différents potentiels, pendant 24h dans l'eau de mer artificielle sans Mg, sur le revêtement CeO₂.

Ces analyses révèlent que les grains de forme cubique sont bien des cristaux de calcite. Les spectres Raman obtenus sur ces grains présentent une bande de vibration principale de la calcite, situé à 1085 cm⁻¹ qui correspond au mode d'élongation du carbonate, et des pics secondaires situées à 155 ; 278 et 712 cm⁻¹ [21]. Cependant, une bande de vibration supplémentaire apparaît à 1017 cm⁻¹. Cette dernière correspond au mode de vibration symétrique de l'ion sulfate et a été attribuée au sulfate de calcium CaSO₄ [22]. Ce même pic a été également observé dans les travaux de Barchiche [1], sur l'étude in-situ des dépôts calcaires formés sur acier, à différents potentiels, dans une eau de mer artificielle sans Mg. La présence de ce pic a été expliquée par une possible formation de calcite accompagnée de celle de CaSO₄ qui pourrait, par exemple, se développer sur la surface des cristaux de calcite [22].

Les spectres obtenus sur les couches internes (à la périphérie de ces grains) des dépôts formés à -1 et -1.1 V/ECS, présentent une bande de vibration d'oxyde de cérium située à 455 cm⁻¹, et également une bande de vibration des carbonates à 1085 cm⁻¹, indiquant ainsi l'incorporation de carbonate de calcium dans la structure de la couche de CeO₂. Tandis que le pic à faible intensité, situé à 986 cm⁻¹, correspond au vibration d'étirement S-O symétriques des ions sulfates SO₄²⁻ libres [1, 23, 24]. En revanche, les spectres Raman obtenus sur les grains sphériques (observés à partir de -1.1 V/ECS) présentent des pics caractéristiques d'aragonite. Pour conclure, ces résultats montrent qu'en eau de mer artificielle exempte de Mg, seul le carbonate de calcium précipite sur le revêtement CeO₂, et la forme allotropique de CaCO₃ formé est majoritairement la calcite mais de l'aragonite peut se former lorsque le potentiel est suffisamment cathodique. La proportion d'aragonite doit être faible au regard de la calcite car elle n'a pas pu être mise en évidence lors des analyses par DRX.

En revanche, seule l'aragonite s'est formée dans l'eau de mer en présence de Mg. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés dans la littérature [9, 25], et confirme que la précipitation

de CaCO₃ est fortement influencée par le magnésium. En effet, le Mg retarde la précipitation de carbonate de calcium et favorise aussi la formation de l'aragonite au détriment de la calcite. Une fois que les dépôts calcaires/calcomagnésiens formés sur le revêtement CeO₂ ont été caractérisés, rappelons que l'objectif principal de la formation de ces dépôts était de renforcer les performances anticorrosives du revêtement CeO₂. Des tests de corrosion de l'ensemble des dépôts mixtes ont donc été menés dans une eau de mer artificielle, pour évaluer leur pouvoir protecteur, et de voir l'influence de la composition du dépôt formé en présence et en absence de Mg sur la résistance à la corrosion marine de ces dépôts. D'après le nombre d'amas de CaCO₃ formés sur la surface du dépôt CeO₂ en absence de Mg, et le taux de blocage élevé, qui est également relié au recouvrement de la surface qui évolue avec le potentiel appliqué, on peut s'attendre à ce que les dépôts mixtes calcaires/CeO₂ présentent une meilleure résistance vis-à-vis la corrosion marine. Les résultats de cette étude feront l'objet de la partie suivante.

2 Comportement des dépôts mixtes calcomagnésiens-calcaires/ CeO₂ dans l'eau de mer

Dans le but de voir l'apport des dépôts calcomagnésiens/calcaires sur les performances du revêtement d'oxyde de cérium pour protéger l'acier contre la corrosion marine, le comportement électrochimique de l'ensemble des dépôts, formés à différents potentiels dans l'eau de mer en présence et en absence de magnésium, a été étudié et comparé à celui de l'acier nu et revêtu par CeO₂ pur pendant 6 jours d'immersion dans l'eau de mer artificielle (norme ASTM D1141). Pour cela, le potentiel à circuit ouvert (OCP) a été enregistré durant toute la période d'immersion, et les mesures de la résistance de polarisation linéaire (Rp) ont été effectuées à une vitesse de balayage de 0.2 mV/s dans un intervalle de ±15 mV autour du potentiel d'abandon.

2.1 Dépôts calcomagnésiens (formés dans l'eau de mer artificielle)

2.1.1 Suivi de l'OCP des dépôts dans l'eau de mer artificielle

La figure (IV.17) présente l'évolution du potentiel de l'acier nu, du revêtement CeO₂ ainsi que des dépôts calcomagnésiens formés à différents potentiels dans l'eau de mer artificielle sur le revêtement CeO₂, enregistrés pendant 6 jours d'immersion dans l'eau de mer.

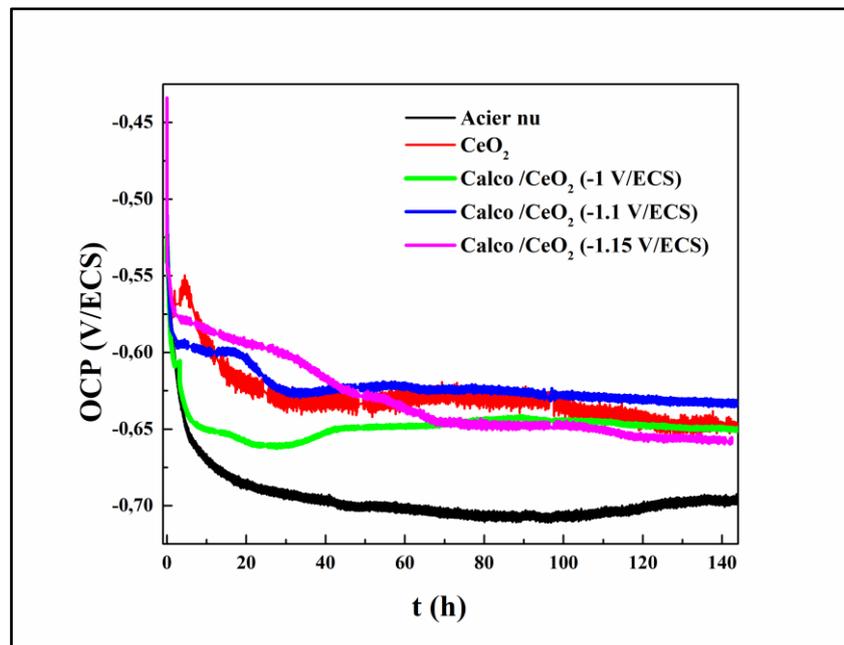


Figure IV.17. Evolution de l'OCP pendant 6 jours d'immersion dans l'eau de mer, de l'acier nu, du revêtement CeO₂ et des dépôts calcomagnésiens/CeO₂ formés à différents potentiels.

Dans un premier temps, on remarque que le potentiel initial (à l'immersion) de l'acier revêtu par les dépôts mixtes Calcomagnésiens/CeO₂ est légèrement supérieur à celui de l'acier revêtu

par un dépôt de cérine pur. Ce léger anoblissement du potentiel d'abandon est lié au réseau de défauts ouverts du dépôt CeO₂ réduit après la formation des dépôts calcomagnésiens.

Néanmoins, le potentiel d'abandon du dépôt formé à -1 V/ECS semble suivre durant les 10 premières heures le même comportement que l'acier nu. Ensuite, il se stabilise à une valeur plus anodique correspondant au potentiel d'abandon du revêtement CeO₂ pur à la fin de l'immersion. Ce comportement est peut-être dû à la présence d'une couche de corrosion résiduelle à l'interface de l'acier formée durant la polarisation à -1 V/ECS dans l'eau de mer. Cette couche d'oxyde de fer s'accumule autour des défauts ouverts qui sont moins comblés par le dépôt calcomagnésien (peu de cristaux d'aragonite sont formés sur ce dépôt) et conduit à la formation d'une couche de corrosion de plus en plus épaisse et à une acidification locale, ce qui accélère d'avantage le processus de corrosion. D'ailleurs la surface de cet échantillon après 6 jours d'immersion dans l'eau de mer est complètement corrodée (voir figure IV.18) et ressemble à celle du dépôt CeO₂ (voir figure (III.22) du chapitre précédent).

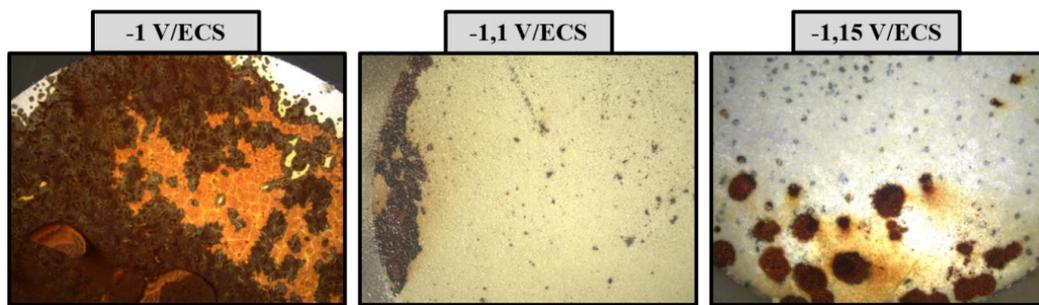


Figure IV.18. Photographies au microscope optique des dépôts calcomagnésiens/CeO₂ formés dans l'eau de mer artificielle à différents potentiels, après 6 jours d'immersion dans l'eau de mer artificielle.

Cependant, l'infiltration de l'électrolyte à travers les revêtements mixtes formés à des potentiels plus cathodiques semble être réduite. Le potentiel des échantillons revêtus chute lentement durant les premières heures d'immersion. Ce dernier diminue progressivement pour se stabiliser au bout de 20 h à -0.63 V/ECS dans le cas du dépôt formé à -1.1 V/ECS et au bout de 40h à -0.65 V/ECS pour celui formé à -1.15 V/ECS. C'est la conséquence de la présence du dépôt calcomagnésien qui colmate les défauts du dépôt CeO₂ et ralenti ainsi la diffusion de l'oxygène et d'autres espèces oxydantes (tels que les chlorures et les sulfates) à travers le revêtement pour atteindre l'interface de l'acier. Cependant, cette différence de comportement entre ces deux échantillons est peut-être liée au taux de recouvrement des revêtement CeO₂ par le dépôt calcomagnésien. En effet, le dépôt formé à -1.1 V/ECS est presque totalement recouvert par de nombreux amas de cristaux d'aragonite, tandis qu'à -1.15 V/ECS, les cristaux d'aragonite sont

moins nombreux et une nappe de brucite poreuse s'est déposée sur toute la surface du dépôt (voir Figures IV.4).

La figure (IV.18) présentant l'aspect des échantillons après 6 jours d'immersion dans l'eau de mer, montre que les dépôts formés à -1.1 et -1.15 V/ECS présentent de nombreux points de corrosion sur la surface entière des échantillons malgré que les dépôts calcomagnésiens sont toujours présents. Cela est plus marqué sur le dépôt formé à -1.15 V/ECS. Pour le dépôt formé à -1 V/ECS, une couche de produit de corrosion est clairement visible mais on distingue encore la présence du revêtement mixte légèrement coloré en orange sur une petite partie de la surface.

2.1.2 Mesures de la résistance de polarisation R_p

Afin d'estimer la résistance à la corrosion marine des dépôts mixtes calcomagnésiens/CeO₂, des mesures de la résistance de polarisation (R_p) ont été effectuées à différents temps d'immersion dans l'eau de mer, sur l'acier nu, le revêtement CeO₂ et les dépôts mixtes calcomagnésiens/CeO₂ formés à différents potentiels dans l'eau de mer artificielle. La figure (IV.19) présente les résultats obtenus.

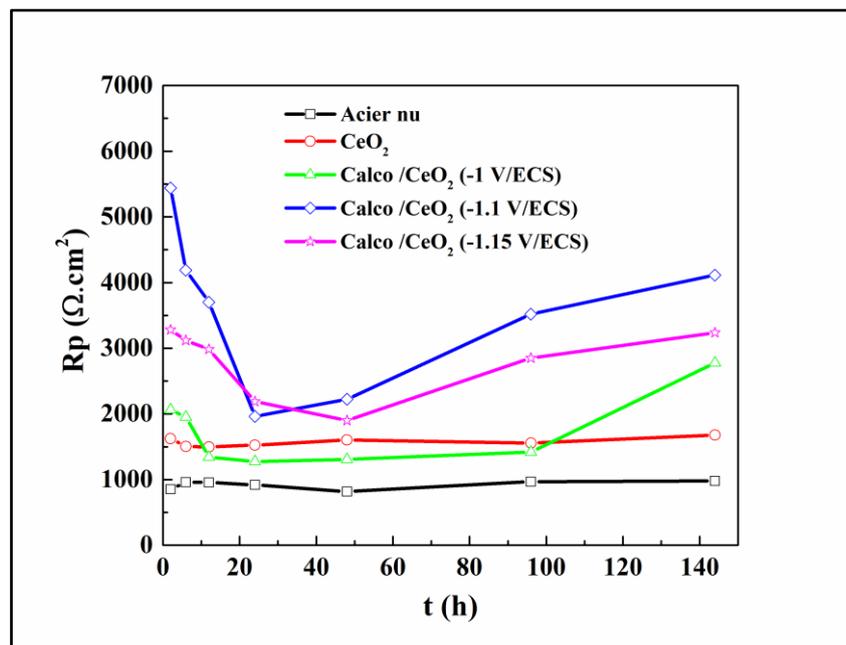


Figure IV.19. Variation de la résistance de polarisation (R_p) de l'acier nu, du revêtement CeO₂ et des dépôts calcomagnésiens/CeO₂ formés à différents potentiels, en fonction du temps d'immersion dans l'eau de mer artificielle.

Ces mesures montrent que les dépôts calcomagnésiens améliorent légèrement la R_p du dépôt CeO₂ à l'exception du dépôt formé à -1 V/ECS. En effet, bien que ce dernier présente des valeurs initiales de R_p légèrement supérieures à celle obtenues pour le dépôt CeO₂ pur durant

les premières heures d'immersion, la R_p chute après 10h d'immersion à des valeurs inférieures à celles de CeO₂ et se stabilise à environ 1.3 kΩ.cm² jusqu'à 96 h d'immersion. Au-delà de cette durée, elle remonte à une valeur 2 fois supérieure à la fin du test d'immersion.

En revanche, les valeurs de la R_p des dépôts mixtes formés aux potentiels les plus cathodiques restent supérieures à celles du revêtement CeO₂ pur durant toute la période d'immersion, en particulier pour le dépôt formé à -1.1 V/ECS. La valeur initiale de la R_p enregistrée par ce dépôt est d'environ 5.4 kΩ.cm² tandis qu'elle est d'environ 3.2 kΩ.cm² pour le dépôt formé à -1.15 V/ECS. Néanmoins, les deux revêtements mixtes présentent un comportement similaire. Les courbes se caractérisent par une chute de la R_p durant les premières heures d'immersion puis elles remontent à des valeurs supérieures d'environ 4.1 et 3.3 kΩ.cm² pour les dépôts formés à -1.1 et 1.15 V/ECS respectivement. Cependant, cette variation de la R_p est plus lente dans le cas du dépôt formé au potentiel le plus cathodique durant les premières heures d'immersion, mais les valeurs enregistrées par le dépôt formé à -1.1 V/ECS restent supérieures durant toute la durée d'immersion. Cette différence du pouvoir protecteur est probablement liée à la différence de composition des dépôts calcomagnésiens formés à différents potentiels. En effet, le dépôt formé à -1.1 V/ECS est principalement composé d'amas d'aragonite qui comble la majorité des défauts ouverts que présente le revêtement CeO₂ et limite ainsi la diffusion de l'oxygène et l'accès des différentes espèces corrosives (principalement les chlorures) vers l'interface de l'acier. Tandis qu'à -1.15 V/ECS, moins d'amas d'aragonite sont formés sur le dépôt, et une couche fine de brucite recouvre la surface entière du revêtement, c'est-à-dire moins de blocage de la surface. Cette dernière a un caractère poreux et se dissout en contact avec l'eau de mer [25, 26]. Ce qui pourrait donc favoriser l'infiltration de l'électrolyte vers l'interface de l'acier et accélérer le processus de corrosion. Cependant la dissolution de la brucite entraîne à son tour une élévation locale du pH par la libération des ions hydroxyde. Ce qui provoque un déplacement d'équilibre calco-carbonique de l'eau de mer et favorise ainsi la précipitation de carbonate de calcium sous forme d'aragonite. D'ailleurs le nombre de cristaux d'aragonite observés sur ce dépôt a augmenté après le test de corrosion. Cela peut créer des zones de confinement pauvres en oxygène au-dessous de la couche d'aragonite et favoriser ainsi la corrosion localisée. De ce fait, les valeurs de R_p enregistrées par ce dépôt restent inférieures à celles enregistrées par le dépôt formé à -1.1 V/ECS.

Ces résultats montrent que les dépôts calcomagnésiens améliorent légèrement la résistance contre la corrosion marine du revêtement CeO₂ et agit comme une barrière contre la diffusion des espèces corrosives à travers les dépôts mixtes. Néanmoins, la protection apportée par ces

dépôts ne dure pas longtemps et la corrosion localisée a lieu à travers les défauts non couverts par le dépôt calcomagnésien.

2.2 Dépôts calcaires (formés dans l'eau de mer artificielle exempte de Mg)

2.2.1 Suivi de l'OCP des dépôts dans l'eau de mer artificielle

La figure (IV.20) présente l'évolution du potentiel d'abandon des échantillons d'acier revêtu par les dépôts mixtes calcaires/CeO₂ formés à différents potentiels dans l'eau de mer artificielle exempte de Mg, comparée à celles de l'acier nu et revêtu par le dépôt CeO₂ pur, enregistrés pendant 6 jours d'immersion dans l'eau de mer artificielle.

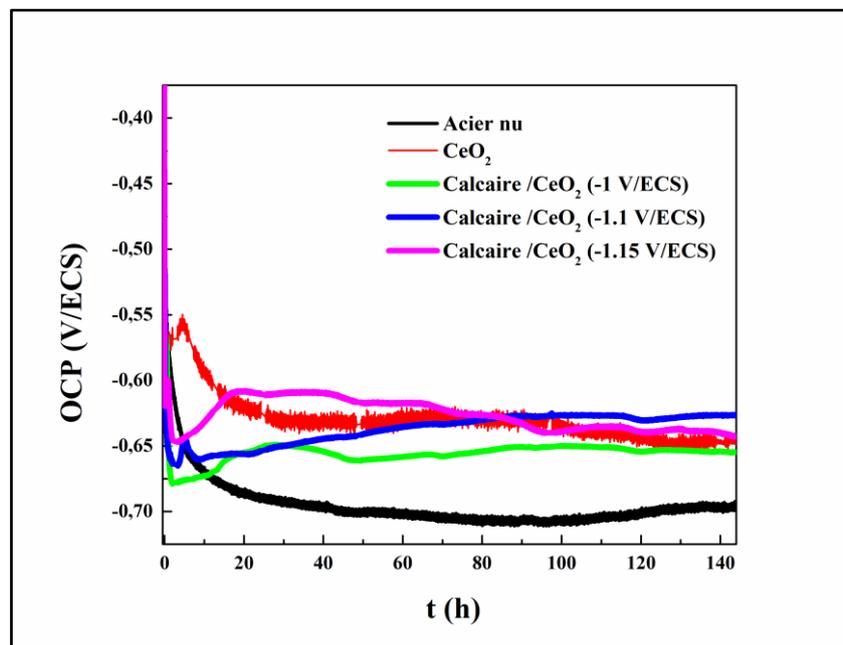


Figure IV.20. Evolution de l'OCP pendant 6 jours d'immersion dans l'eau de mer, de l'acier nu, du revêtement CeO₂ et des dépôts calcaires/CeO₂ formés à différents potentiels dans l'eau de mer exempte de Mg.

Les courbes OCP des dépôts mixtes formés dans l'eau de mer en absence de Mg diffèrent de celles des dépôts formés dans l'eau de mer en présence de Mg pendant les premières heures d'immersion. Lorsque les échantillons sont plongés dans la solution corrosive, on remarque que le potentiel initial des dépôts mixtes est légèrement moins négatif que celui du dépôt CeO₂ pur. Cependant, cette dernière chute brutalement durant les premières heures et atteint des valeurs plus cathodiques que celles de l'acier nu. On note que cette chute de potentiel d'abandon est d'autant plus rapide et importante sur les dépôts formés à des potentiels moins cathodiques. En effet, après 2h d'immersion le potentiel des échantillons chute jusqu'à environ -680 ; -665 et

- 647 mV/ECS dans le cas des dépôts mixtes formés à -1 ; -1.1 et -1.15 V/ECS respectivement. Cela est probablement la conséquence d'une pénétration importante de l'électrolyte vers l'interface de l'acier à travers les porosités existantes entre les amas de cristaux de calcaire ainsi que les défauts ouverts de la couche de cérine qui sont moins comblés dans le cas des dépôts formés à des potentiels moins cathodiques (rappelons que le blocage de la surface des dépôts était plus important à mesure que le potentiel de formation est plus cathodique). Ce qui conduit donc à la formation d'une couche de corrosion fine à l'intérieur de ces défauts.

Cette chute de potentiel est directement suivie d'une augmentation de celui-ci et atteint à la fin de la durée d'immersion des valeurs proches de celles du revêtement CeO₂ pur. Ce comportement pourrait être lié à une accumulation progressive autour des zones corrodées et conduit ainsi à la formation d'une couche de plus en plus épaisse et répartie sur toute la surface des échantillons. En effet, les images prises au microscope optique sur la surface des dépôts mixtes à la fin de l'immersion dans l'eau de mer (voir figure (IV.21) ci-dessous), présente un aspect similaire au dépôt CeO₂ pur (voir figure (III.22) du chapitre précédent).

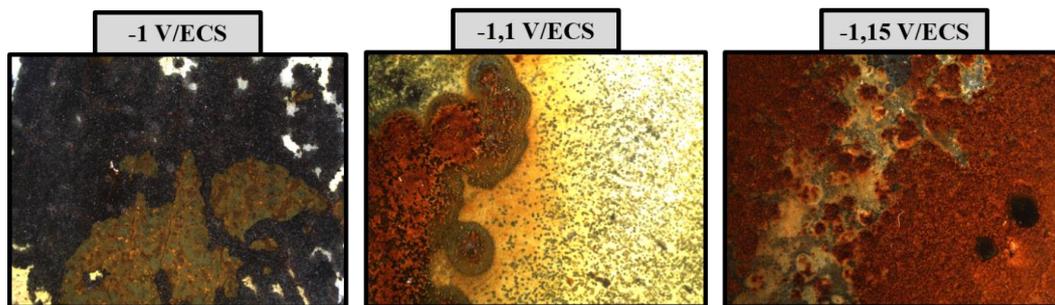


Figure IV.21. Photographies au microscope optique des dépôts Calcaires/CeO₂ formés à différents potentiels dans l'eau de mer artificielle exempte de Mg, après 6 jours d'immersion dans l'eau de mer artificielle.

2.2.2 Mesures de la résistance de polarisation R_p

En complément des mesures de l'OCP, les mesures de la résistance de polarisation des dépôts mixtes calcaires/CeO₂ ont été également effectuées dans l'eau de mer artificielle à différents temps d'immersion. La figure (IV.22) présente l'évolution de la R_p des dépôts mixtes, du revêtement CeO₂ et de l'acier nu, en fonction du temps d'immersion dans la solution corrosive.

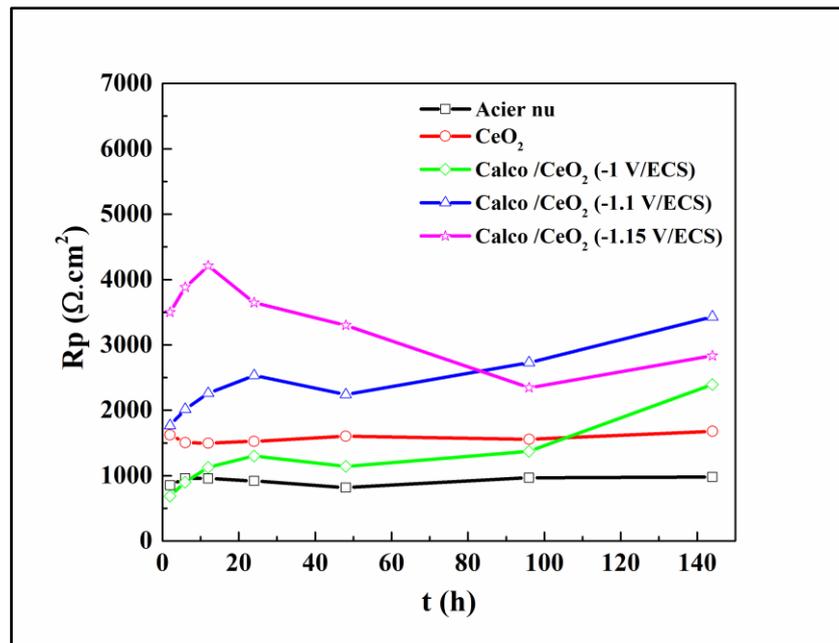


Figure IV.22. Variation en fonction du temps d'immersion dans l'eau de mer artificielle de la résistance de polarisation (R_p) de l'acier nu, du revêtement CeO₂ et des dépôts calcaires/CeO₂ formés à différents potentiels dans l'eau de mer artificielle exempte de Mg.

Les premières mesures obtenues sur les échantillons après 2h d'immersion montrent que les valeurs initiales de la R_p des dépôts mixtes varient en fonction du potentiel de formation de ces dépôts. En effet, la R_p initiale enregistrée par le dépôt formé au potentiel le plus cathodique est d'environ 3.5 kΩ.cm², tandis qu'elle est d'environ la moitié (1.7 kΩ.cm²) pour le dépôt formé à -1.1 V/ECS et de 0.6 kΩ.cm² pour le dépôt formé au potentiel le moins cathodique. Cela est liée au taux de blocage de la surface par les revêtements mixtes qui est plus important en augmentant le potentiel de formation des dépôts calcaires. Au-delà de 2h d'immersion, la R_p des dépôts mixtes augmente légèrement et les valeurs enregistrées par les dépôts formés aux potentiels les plus cathodiques restent supérieures à celles obtenues par le revêtement CeO₂ pur durant toute la période d'immersion, en revanche, la R_p du dépôt mixte formé à -1V/ECS est inférieure. Ce comportement a été également observé par le dépôt formé au même potentiel dans l'eau de mer en présence de Mg.

Cependant, la R_p apportée par les dépôts mixtes formés aux deux potentiels les plus cathodiques en absence de Mg reste inférieure à celle apportée par les dépôts formés en présence de Mg. Cela pourrait être dû à la présence à l'interface du substrat d'une couche fine de brucite mélangée à un oxyhydroxyde de fer intégrant des ions Mg, qui joue le rôle d'une couche bloquante. Cependant, la pénétration importante des espèces corrosives à l'interface de l'acier

provoque forcément une accumulation de produits de corrosion du fer autour des défauts, ce qui conduit à une dégradation totale des dépôts à une longue durée d'immersion.

3 Bilan

A l'issu des résultats de tests d'immersion, on peut dire que les dépôts calcomagnésiens et calcaires améliorent légèrement la résistance à la corrosion marine du revêtement CeO₂ pur. Il s'est avéré que les dépôts mixtes formés en eau de mer en présence de Mg, à des potentiels de -1.1 et -1.15 V/ECS, sont légèrement plus protecteurs que les dépôts formés aux mêmes potentiels dans une eau de mer en absence de Mg. Cela est peut-être dû au rôle bloquant que joue la couche intermédiaire formée sur le substrat d'acier, qui est composée de brucite et d'un produit d'oxyhydroxyde de fer intégrant des ions Mg. En effet, lors de l'immersion des échantillons dans l'eau de mer, une dissolution partielle de celle-ci aura lieu. Cela provoque généralement une alcalinisation locale et conduit donc à limiter la dissolution du substrat durant les premières heures d'immersion. Cette couche peut également contribuer à une meilleure adhérence des dépôts mixtes calcomagnésiens/CeO₂ sur la surface du substrat.

Malheureusement, la protection apportée par ces dépôts n'est pas efficace pour de longues durées d'immersion dans l'eau de mer. La corrosion semble localisée dans les porosités existantes entre les amas de cristaux de CaCO₃ ainsi que les défauts ouverts de la couche de cérine. Ce qui provoque donc une augmentation du degré d'acidité et entraîne d'avantage le processus de corrosion, et induit au final à une dégradation rapide de la surface des échantillons.

Références bibliographiques

1. Barchiche, C.-E., Caractérisation et cinétique de formation des dépôts calcomagnésiens sur acier en eau de mer artificielle. 2004. p. 1 vol. (185 p.).
2. Gabrielli, C., et al., Study of the Electrochemical Deposition of CaCO₃ by In Situ Raman Spectroscopy I. Influence of the Substrate. Vol. 150. 2003. C478-C484.
3. Lee, Y., et al., Raman analysis of mode softening in nanoparticle CeO_{2-δ} and Au-CeO_{2-δ} during CO oxidation. *Journal of the American Chemical Society*, 2011. 133(33): p. 12952-12955.
4. Pushkarev, V.V., V.I. Kovalchuk, and J.L. d'Itri, Probing Defect Sites on the CeO₂ Surface with Dioxygen. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004. 108(17): p. 5341-5348.
5. Creus, J., et al., Synthesis and characterisation of thin cerium oxide coatings elaborated by cathodic electrolytic deposition on steel substrate. *Surface and Coatings Technology*, 2006. 200(14): p. 4636-4645.
6. issa hamoud, H., Réactivité de catalyseurs à base de cérium pour l'oxydation catalytique des colorants textiles en procédé Fenton/photo Fenton. 2015.
7. Dawson, P., C.D. Hadfield, and G.R. Wilkinson, The polarized infra-red and Raman spectra of Mg(OH)₂ and Ca(OH)₂. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1973. 34(7): p. 1217-1225.
8. Morse, J.W., R.S. Arvidson, and A. Lüttge, Calcium Carbonate Formation and Dissolution. *Chemical Reviews*, 2007. 107(2): p. 342-381.
9. Barchiche, C., et al., Characterization of calcareous deposits in artificial seawater by impedance techniques: 3—Deposit of CaCO₃ in the presence of Mg(II). *Electrochimica Acta*, 2003. 48(12): p. 1645-1654.
10. Zanibellato, A., Synthèse et études physico-chimiques d'un agglomérat calcomagnésien formé sur acier en milieu marin : un éco-matériau pour la protection du littoral. 2016.
11. Yang, Y., J.D. Scantlebury, and E.V. Koroleva, A Study of Calcareous Deposits on Cathodically Protected Mild Steel in Artificial Seawater. *Metals*, 2015. 5(1): p. 439-456.
12. Refait, P., et al., Formation of the Fe(II)–Fe(III) hydroxysulphate green rust during marine corrosion of steel. *Corrosion Science*, 2003. 45(4): p. 833-845.
13. Trolard, F., et al., Identification of a green rust mineral in a reductomorphic soil by Mossbauer and Raman spectroscopies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997. 61(5): p. 1107-1111.
14. Frost, R.L., M.O. Adebajo, and K.L. Erickson, Raman spectroscopy of synthetic and natural iowaite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2005. 61(4): p. 613-620.
15. Beaunier, L., et al., Investigation of electrochemical calcareous scaling: Nuclei counting and morphology. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2001. 501(1): p. 41-53.
16. Langumier, M., et al., Formation of Fe(III)-containing mackinawite from hydroxysulphate green rust by sulphate reducing bacteria. *Corrosion Science*, 2009. 51(11): p. 2694-2702.

17. Sabot, R., et al., Influence of lactate ions on the formation of rust. *Corrosion Science*, 2007. 49(3): p. 1610-1624.
18. Bruun Hansen, H.C. and C.B. Koch, Synthesis and characterization of pyroaurite. *Applied Clay Science*, 1995. 10(1): p. 5-19.
19. Wiyantoko, B., et al., Synthesis and Characterization of Hydrotalcite at Different Mg/Al Molar Ratios. *Procedia Chemistry*, 2015. 17: p. 21-26.
20. Hansen, H., Formation of Synthetic Analogues of Double Metal-Hydroxy Carbonate Minerals under Controlled pH Conditions: I. The Synthesis of Pyroaurite and Reevesite. *Clay Minerals - CLAY MINER*, 1990. 25: p. 161-179.
21. Gabrielli, C., et al., In Situ Raman Spectroscopy Applied to Electrochemical Scaling. Determination of the Structure of Vaterite. *Journal of Raman Spectroscopy - J RAMAN SPECTROSC*, 2000. 31: p. 497-501.
22. Tlili, M., et al., Study of Electrochemical Deposition of CaCO₃ by In Situ Raman Spectroscopy II. Influence of the Solution Composition. *Journal of The Electrochemical Society*, 2003. 150: p. C485-C493.
23. Wang, W., et al., Mechanism and kinetics of titanium hydrolysis in concentrated titanyl sulfate solution based on infrared and Raman spectra. *Chemical Engineering Science*, 2015. 134: p. 196-204.
24. Tlili, M., et al., Characterization of CaCO₃ hydrates by micro-Raman spectroscopy. Vol. 33. 2002. 10-16.
25. Nguyen Dang, D., et al., Role of Brucite Dissolution in Calcium Carbonate Precipitation from Artificial and Natural Seawaters. Vol. 17. 2017.
26. Goreau, T.J., *Marine Electrolysis for Building Materials and Environmental Restoration*. 2012.

Chapitre V

Dépôts mixtes

$\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$

Tables des matières

1	Synthèse et caractérisation des dépôts mixtes $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$.....	162
1.1	Comportement électrochimique de CeO_2 /acier dans $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $6\text{H}_2\text{O}$ à 0.1M.....	162
1.2	Formation et caractérisation des dépôts $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$ dans une cellule électrochimique classique.....	163
1.2.1	Courbes chronoampérométriques (brutes et normalisées).....	163
1.2.2	Composition des dépôts (analyses par DRX et μ -Raman).....	166
1.3	Formation et caractérisation des dépôts $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$ dans une cellule électrochimique à deux compartiments.....	169
1.3.1	Courbes chronoampérométriques normalisées.....	169
1.3.2	Caractérisation des dépôts.....	171
1.3.2.1	Morphologie et composition des dépôts (en surface).....	171
1.3.2.2	Morphologie et composition des dépôts (en sections transversales).....	174
1.4	Bilan.....	177
2	Comportement électrochimique des dépôts mixtes $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$ dans l'eau de mer	178
2.1	Suivi de l'OCP des dépôts dans l'eau de mer artificielle	178
2.2	Courbes de polarisation potentiodynamique	182
2.3	Mesures d'impédance électrochimique	183
2.4	Caractérisation des échantillons après immersion dans l'eau de mer	186
2.5	Modélisation des diagrammes d'impédance, choix du circuit équivalent.....	193
2.5.1	Cas de l'acier nu :.....	194
2.5.2	Cas de l'acier revêtu (dépôt CeO_2 et dépôt mixte $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$).....	195
2.6	Bilan.....	200

Chapitre V

Dépôts mixtes $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$

Formation, caractérisations et tests de corrosion

Ce chapitre est dédié à l'étude des dépôts mixtes à base d'oxyde de cérium et d'hydroxyde de magnésium sur acier en vue d'améliorer sa résistance à la corrosion marine. Dans un premier temps, une voltamétrie cyclique a été effectuée sur acier revêtu par CeO_2 dans un milieu de nitrate de magnésium afin d'étudier son comportement électrochimique et la possibilité de déposer l'hydroxyde de magnésium sur la couche d'oxyde de cérium dans ce milieu. En second lieu, des couches à base de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ont été déposées sur la surface du revêtement d'oxyde de cérium, en appliquant différents potentiels cathodiques pendant 24h, dans un bain de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à 0.1M. Le pH de la solution de déposition est ajusté à 8.3 à l'aide d'une solution de NaOH à 0.1M, avant chaque essai de déposition. Comme c'était mentionné dans le chapitre II, ces expériences électrochimiques de déposition de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ont été réalisées au départ dans une cellule électrochimique classique à trois électrodes (comme le reste de toutes les expériences électrochimiques). Cependant, il s'est avéré que la solution s'acidifie rapidement pendant la déposition de la brucite. Afin d'éviter ce phénomène d'acidification, nous avons donc adapté une cellule à deux compartiments reliés par un pont salin à base de KNO_3 dans un tube en forme de U.

La morphologie de ces dépôts a été obtenue sur les surfaces et les coupes transversales des échantillons, par des observations microscopiques (microscope optique et MEB). Des analyses par DRX et μ -Raman ont été réalisées pour obtenir la composition et les propriétés microstructurales des couches formées. Pour voir l'apport du dépôt de brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sur la résistance à la corrosion marine du revêtement CeO_2 , des tests d'immersion dans une eau de mer artificielle (norme ASTM D1141) ont été effectués pendant 6 jours, par le suivi du potentiel à circuit ouvert (OCP), les mesures de la résistance de polarisation linéaire (R_p), les courbes de polarisation potentiodynamique et les mesures d'impédance électrochimique.

1 Synthèse et caractérisation des dépôts mixtes $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$

1.1 Comportement électrochimique de CeO_2 /acier dans $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$ à 0.1M

Le processus d'électrodéposition d'hydroxyde de magnésium a été étudié principalement à partir de solutions aqueuse de nitrate de magnésium hexahydratée [1-6]. Bien que le principe et la théorie de l'électrodéposition à partir d'une solution aqueuse de nitrate ont été développés par Switzer [7] et Matsumoto et al [8] pendant les années 1987, l'électrodéposition des films de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a été abordée qu'à partir des années 1998, par Thérèse et Kamath [9] ainsi que Dinamani et Kamath [3]. En effet, la déposition cathodique de l'hydroxyde de magnésium, fait intervenir les réactions d'électrogénération de base à la surface de l'électrode. Dans une solution aqueuse de nitrate de magnésium, les réactions cathodiques mises en jeu sont généralement la réduction des nitrates, la réduction de l'oxygène dissous et la réduction de l'eau sur la cathode (voir chapitre III).

Pour étudier la possibilité de déposer des couches de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sur le film de CeO_2 recouvrant l'acier, et de comprendre ces mécanismes mis-en-jeu lors de sa formation un test de voltamétrie cyclique a été réalisé sur un revêtement CeO_2 /acier immergé dans une solution de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$ à 0.1M, en faisant un balayage aller/retour entre -0.15 et -2.5 V/ECS, avec une vitesse de balayage fixée à 20 mV/s. La courbe de polarisation obtenue est présentée sur la figure (V.1) ci-dessous.

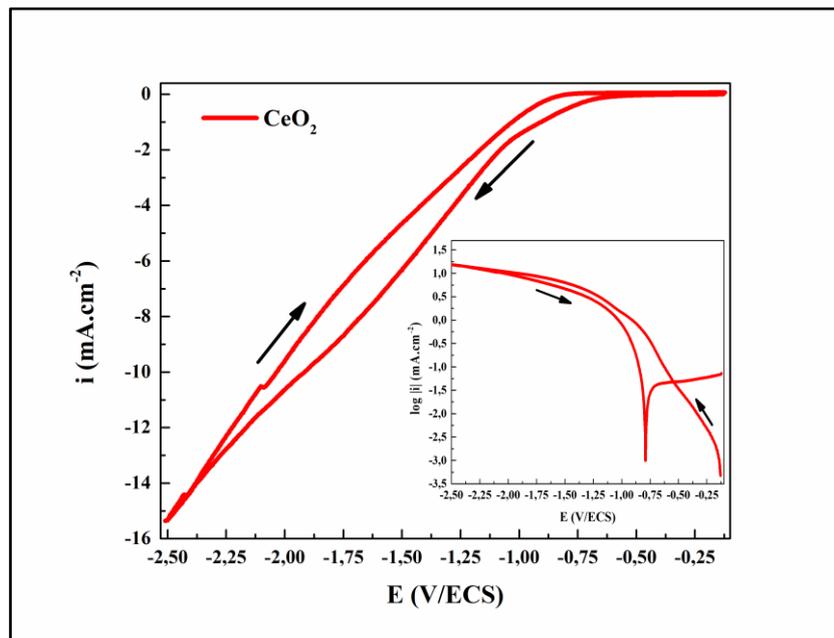


Figure V.1. Courbe de voltammétrie cyclique réalisée à 20mV/s, sur le substrat d'acier revêtu de CeO_2 immergé dans une solution de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$ à 0.1M.

L'allure de la courbe de voltamétrie enregistrée met en évidence des changements de pentes lors du balayage cathodique « aller » qui reflète généralement des processus de réduction qui commencent successivement les uns après les autres à des potentiels dont les valeurs sont proches et se poursuivent simultanément. Dans un premier temps, un pseudo-palier de diffusion entre -0.15 et -0.6 V/ECS est observé au début du balayage, attribué à la réduction des ions nitrate et de l'oxygène, suivi d'une chute de courant associée à l'électrolyse de l'eau. Contenance du confinement à l'intérieur des défauts où se produisent ces réactions, cela conduit à une augmentation très rapide du pH interfacial et donc à une réduction de l'eau à des potentiels moins cathodiques que sur une électrode d'acier nu. Cependant, la légère inflexion du courant observée vers un potentiel de -1 V/ECS est peut-être associée à la précipitation des ions magnésium avec les ions hydroxyle générés au voisinage de l'électrode de travail. Un fort dégagement de bulles d'hydrogène à travers le film est observé à l'œil nu vers un potentiel d'environ -1.8 V/ECS accompagné des détachements partiels de fines couches supérieures du dépôt.

Par ailleurs, les densités de courant enregistrées durant le balayage « retour » sont plus faibles que celles du balayage « aller », et l'hystérésis observé lors du balayage anodique indique une diminution de la surface active liée à la formation d'un film d'hydroxyde de magnésium (détecté par l'analyse μ -Raman de l'électrode après polarisation) qui bloque probablement les défauts du dépôt CeO_2 . Les légers sauts de courant enregistrés à des potentiels de -2.4 et -2.1 V/ECS pendant le balayage retour sont attribués aux détachements/décollements de certaines zones du dépôt (observés à l'œil nu).

1.2 Formation et caractérisation des dépôts $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$ dans une cellule électrochimique classique

L'étude de formation du dépôt $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a été effectuée dans 800 mL de solution de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à 0.1M en utilisant une cellule électrochimique classique à trois électrodes. Le pH de la solution a été fixé à 8.3 à l'aide d'une solution de NaOH à 0.1M. Connaissant désormais le comportement électrochimique du dépôt CeO_2 lors du balayage du potentiel pendant son immersion dans cette solution, différentes valeurs de potentiel cathodique ont été imposées : -1 ; -1.1 et -1.2 V/ECS pendant 24 h, et une faible agitation hydrodynamique a été appliquée.

1.2.1 Courbes chronoampérométriques (brutes et normalisées)

La figure (V.2) suivante présente l'évolution, en fonction du temps, du courant résultant de la déposition de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sur le revêtement de CeO_2 , à différents potentiels.

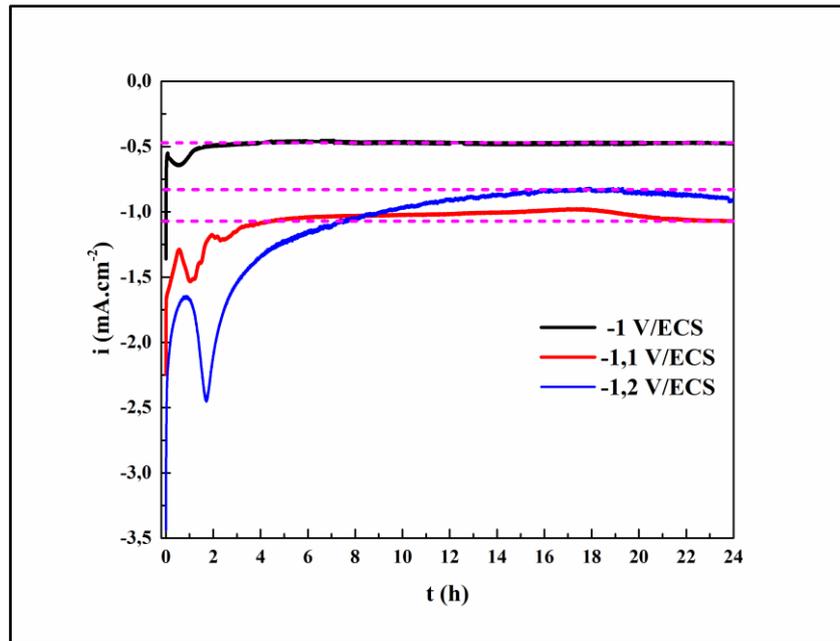


Figure V.2. Courbes chronoampérométriques brutes du revêtement CeO_2 polarisé à différents potentiels, pendant 24h dans $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $6\text{H}_2\text{O}$ à 0.1M.

D'un point de vue général, quel que soit le potentiel appliqué, la diminution du courant témoigne une réduction de la surface active par la formation d'un dépôt minéral. En comparant ces courbes avec celles obtenues dans le milieu d'eau de mer artificielle aux mêmes potentiels de polarisation, la décroissance du courant est beaucoup plus lente et le courant reste élevé sur toute la durée des expériences. Des sauts brusques du courant sont également observés sur ces courbes durant les deux premières heures de polarisation. Cela est peut-être attribué à la fragilisation du dépôt par le bullage de dihydrogène provenant de la réduction de l'eau, qui fait augmenter légèrement la surface active.

Il est à noter que durant les premières heures de polarisation, cette baisse de courant est d'autant plus lente à mesure que le potentiel appliqué est plus cathodique. En effet, le courant tend à se stabiliser à une valeur d'environ $-470 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ au bout de 2h de polarisation à -1 V/ECS . Tandis qu'il atteint un état de pseudo-stabilité, à environ $-1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, au bout de 5h de déposition pour $-1,1 \text{ V/ECS}$. En revanche, au potentiel le plus cathodique $-1,2 \text{ V/ECS}$, la chute du courant est plus lente, mais finit au bout d'environ 8h de polarisation à rejoindre et dépasser les valeurs enregistrées à $-1,1 \text{ V/ECS}$.

Afin de voir l'effet du potentiel sur le taux de blocage de surface des électrodes, la figure (V.3) montre les évolutions du courant normalisé qui résultent des potentiels cathodiques imposés.

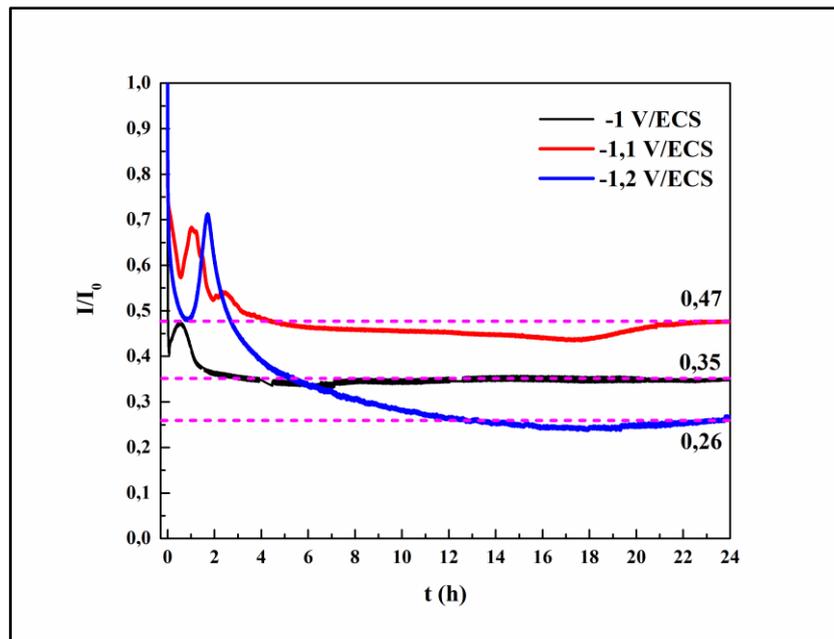


Figure V.3. Courbes chronoampérométriques normalisées du revêtement CeO_2 polarisé à différents potentiels, pendant 24h dans $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$ à 0.1M.

Ces courbes montrent que le courant normalisé diminue au cours de la polarisation des électrodes. Cela est la conséquence d'un blocage partiel de la surface des échantillons par précipitation d'un dépôt minéral sur la surface des échantillons. Les valeurs du courant résiduel étant de 0,35 ; 0,47 et 0,26 pour -1 ; -1.1 et -1.2 V/ECS respectivement, indique que le meilleur blocage de la surface est obtenu dans le cas de polarisation à -1.2 V/ECS. Ce phénomène est un peu surprenant d'autant que le dégagement de bulles de dihydrogène sera plus important au potentiel de réduction le plus cathodique.

Néanmoins, les valeurs du courant résiduel restent élevées quel que soit le potentiel appliqué. En fait, dans ce milieu d'étude, seul le $\text{Mg}(\text{OH})_2$ est susceptible de se précipiter dans ces conditions cathodiques. Comme c'était déjà dit dans le chapitre précédent, la brucite a un caractère gélatineux et non bloquant, ce qui explique donc cet effet.

Pour illustrer l'effet du potentiel sur l'état de surface des dépôts formés, des images de surface des électrodes ont été prises par le microscope optique. La figure (V.4) montrant ces images, révèle qu'un dépôt dense s'est formé sur toute la surface des échantillons. Alors que la brucite est connue par sa couleur blanchâtre, l'ensemble de ces dépôts montre la présence de deux phases, un dépôt gélatineux lisse de couleur beige, sur lequel des agrégats de particules, de formes aléatoires et de couleur blanche, sont observés. Ces agrégats sont plus nombreux sur le dépôt formé à -1.1 V/ECS.

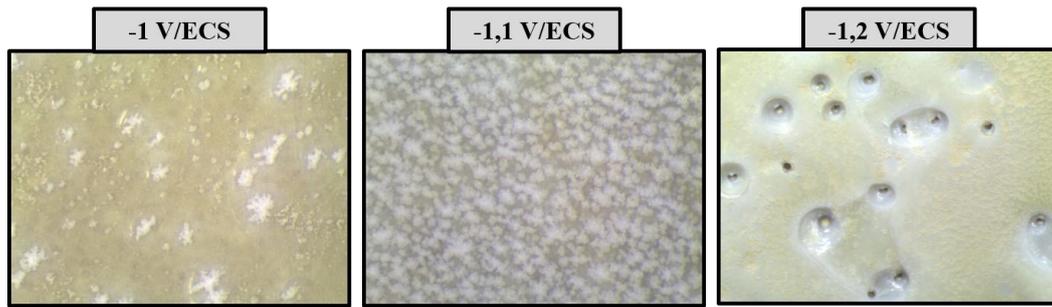
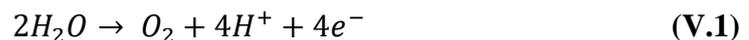


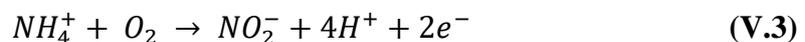
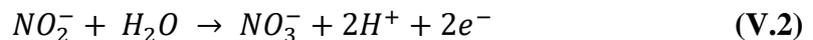
Figure V.4. Photographies au microscope optique des dépôts Mg(OH)₂ formés à différents potentiels, pendant 24h dans Mg(NO₃)₂, 6H₂O à 0.1M, sur le revêtement CeO₂.

Par ailleurs, le dépôt formé au potentiel le plus négatif présente de nombreux orifices caractérisés par un diamètre assez important. Ces orifices sont des conduites permettant aux bulles de dihydrogène, formées par la réaction de réduction de l'eau, de s'échapper de la surface métallique de l'électrode jusqu'à la surface du dépôt. Cependant, l'ensemble des dépôts formés présentent de nombreuses taches oranges aux voisinage des rebords des électrodes, qui sont peut-être dues à la corrosion résiduelle du substrat sur les bords.

A la fin des expériences de polarisation, le pH des solutions a été mesuré. Il s'est avéré que le pH des solutions chute de 8.2 jusqu'à des valeurs acides (d'environ 3). Cette acidification des milieux de déposition est la conséquence, d'une part, de la consommation des ions OH⁻ par la réaction de précipitation de Mg(OH)₂ sur la cathode, d'autre part, de la génération d'ions hydronium par la réaction d'oxydation de l'eau se déroulant sur l'anode suivant la réaction suivante :



Tandis que les ions nitrites NO₂⁻ et ammonium NH₄⁺ produits par les réactions de réduction des nitrates, peuvent également s'oxyder sur l'anode suivant les réactions suivantes



Ces réactions d'oxydation conduisent toutes à la libération des H⁺ et donc une acidification de la solution.

1.2.2 Composition des dépôts (analyses par DRX et μ-Raman)

Afin d'obtenir la composition de ces dépôts, des analyses par DRX et μ-Raman ont été effectuées. La figure (V.5) ci-dessous présente les diffractogrammes obtenus sur les dépôts formés à différents potentiels.

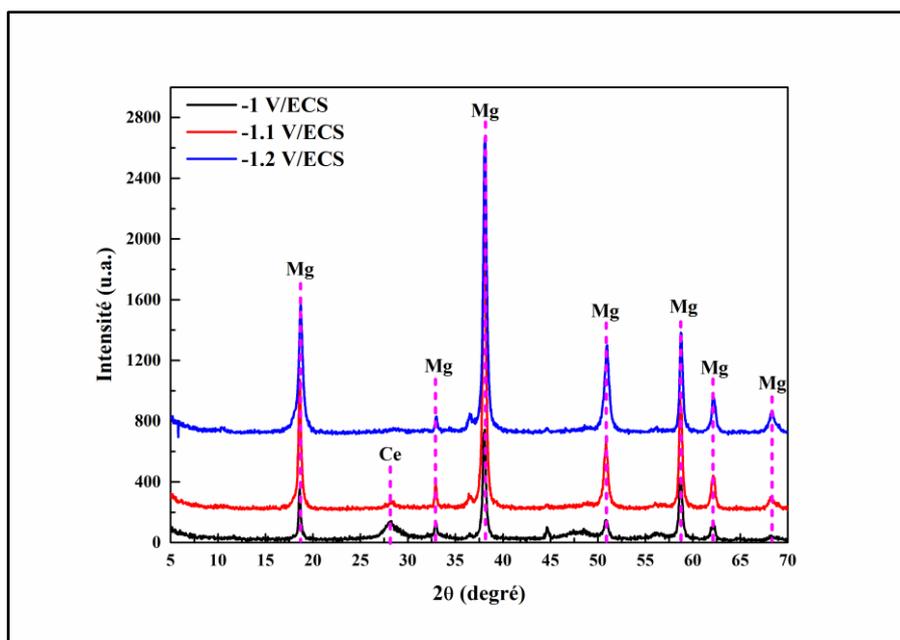


Figure V.5. Diffractogrammes des rayons X des dépôts Mg(OH)_2 formés à différents potentiels, pendant 24h dans $\text{Mg(NO}_3)_2$, $6\text{H}_2\text{O}$ à 0.1M, sur le revêtement CeO_2 . Ce=Céria, Mg= Brucite (Mg(OH)_2).

L'identification des pics de diffraction montre que quel que soit le potentiel appliqué, le dépôt formé est globalement composé d'hydroxyde de magnésium (brucite). L'ensemble des diffractogrammes obtenus présentent des pics de diffraction de la brucite, situés à $2\theta = 18.6^\circ$; 32.8° ; 38° ; 50.8° ; 58.5° ; 62° ; 68.2° (en référence au fichier n° 71-5972), qui deviennent plus intenses à mesure que le potentiel appliqué est plus cathodique. Contrairement au pic principale de diffraction de l'oxyde de cérium, observé à faible intensité (à $2\theta = 28.5^\circ$) sur le dépôt formé à -1 V/ECS, disparaît en augmentant le potentiel imposé. Cela veut dire, qu'en augmentant le potentiel de déposition la couche de Mg(OH)_2 formée devient plus épaisse et recouvre mieux la surface du revêtement CeO_2 .

Ces couches de brucite déposées sont également analysées par μ -Raman, la figure (V.6) montre les spectres Raman obtenus sur les dépôts. Ces analyses confirment que les dépôts formés à différents potentiels sont principalement composés de Mg(OH)_2 . Les spectres obtenus sur les surfaces beiges des dépôts (figure IV.6.a) présentent tous des pics de vibration situés à 280 et 444 cm^{-1} , dans le domaine des nombres d'onde faibles, et une bande de vibration intense à 3650 cm^{-1} , dans le domaine de vibrations d'étirement des groupes hydroxyle O-H, caractéristique de la brucite [10]. Les pics de vibration situés à 735 et 1048 cm^{-1} correspondent au mode d'étirement symétrique des liaisons N-O du groupe nitrate NO_3^- libre [11, 12], incorporé dans la couche de Mg(OH)_2 . L'incorporation des ions nitrates, présents dans l'électrolyte, dans la

structure de l'hydroxyde de magnésium formé par électrodéposition, peut-être la conséquence d'un processus de croissance rapide des dépôts [13].

Ces mêmes pics de vibration ont été aussi détectés en analysant les particules blanches observées sur la surface des différents dépôts (figure V.6.b), ce qui indique que ces particules ont la même composition que la surface beige des dépôts.

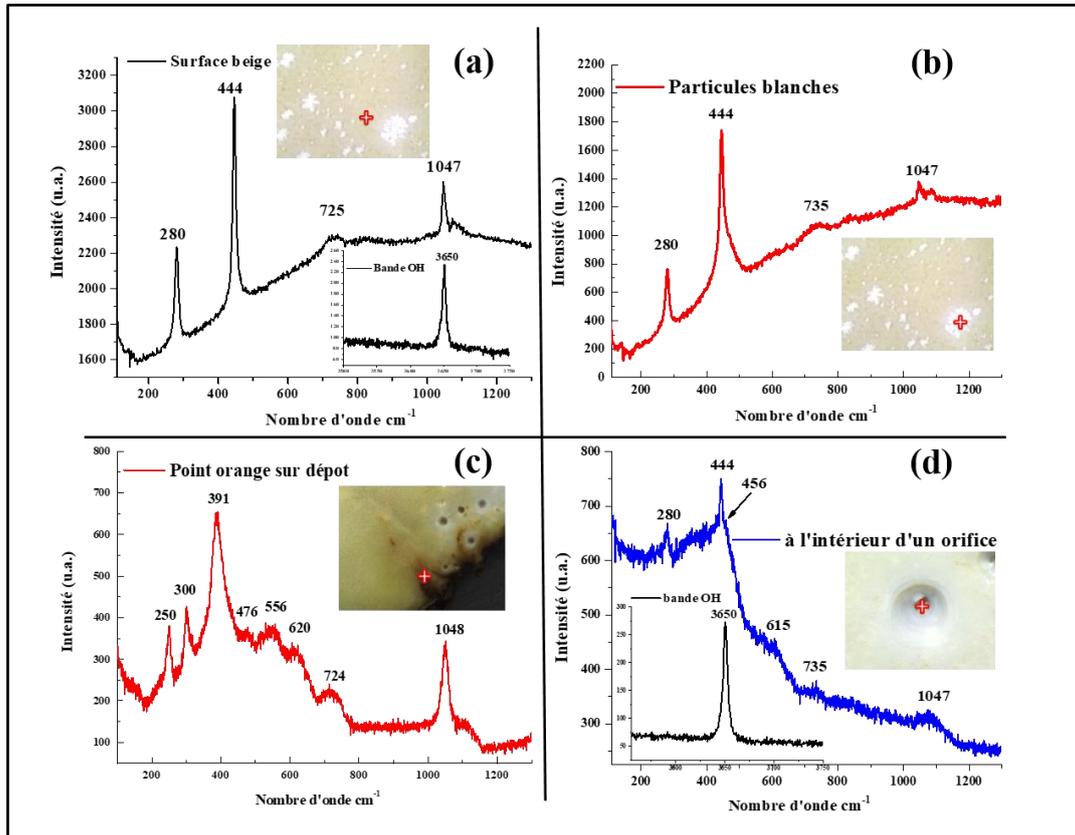


Figure V.6. Spectres Raman obtenus sur la surface des dépôts $\text{Mg}(\text{OH})_2$ formés à différents potentiels, pendant 24h dans $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$ à 0.1M, sur le revêtement CeO_2 . (a) = surface beige, (b) = particules blanches, (c) = taches oranges au voisinage des rebords, (d) = intérieur des orifices.

Les orifices observés sur le dépôt formé à -1.2 V/ECS ont été également analysés par μ -Raman. Les spectres obtenus (figure V.6.d) présentaient des bandes de vibration de la brucite et des nitrates libres. L'élargissement du pic de la brucite situé à 444 cm^{-1} est la conséquence de la présence d'un pic de faible intensité très proche (situé à 456 cm^{-1}), qui correspond au vibration de l'oxyde de cérium. Du fait que ces orifices sont formés par le passage de bulle de dihydrogène libéré par la réaction de réduction de l'eau, ce dégagement va entraîner une augmentation du pH local lors de son passage favorisant ainsi la précipitation de la brucite à l'intérieur des orifices.

Cependant, les spectres obtenus sur les taches oranges observés au voisinage des rebords des électrodes (figure V.6.c), montrent la présence de bandes de vibration situés à : 250 ; 300 ; 391 ; 476 et 556 cm⁻¹, qui sont caractéristiques de la goethite (α -FeOOH), oxohydroxyde ferrique [14, 15], responsable de la couleur orange/marron caractéristique de la rouille.

D'après l'ensemble des analyses effectuées, ces dépôts sont globalement composés de brucite. Cependant, de nombreux points oranges présentant une couches d'oxyde de fer se sont formées pendant l'électrodéposition de Mg(OH)₂. La formation de ces produits de corrosion du fer est peut-être dû à l'acidification de la solution au cours de la formation des dépôts. Pour éviter ce phénomène d'acidification de la solution de déposition et pour avoir des dépôts plus homogènes, des expériences électrochimiques de déposition ont été effectuées dans une cellule électrochimique à deux compartiments, afin de séparer l'électrode de travail (sur laquelle se passent les réactions d'électrogénération de base) et la contre électrode (sur laquelle se passent les réactions d'oxydation qui contribuent à l'acidification du milieu). Les deux cellules sont reliées par un pont salin de KNO₃ dans un tube en forme U pour assurer le passage du courant (voir Figure II.3 du chapitre II).

1.3 Formation et caractérisation des dépôts Mg(OH)₂/CeO₂ dans une cellule électrochimique à deux compartiments

Dans cette partie, l'hydroxyde de magnésium a été formé sur le revêtement d'oxyde de cérium dans le même bain d'électrodéposition (Mg(NO₃)₂.6H₂O 0,1 M). Le pH de la solution est toujours ajusté à 8,3 avec une solution de NaOH 0,1M. Ces couches ont été déposées sous polarisation potentiostatique seulement à -1 et -1.1V / ECS pendant 24h, puisque le dépôt formé précédemment à -1.2 V/ECS présente plusieurs orifices formés par le dégagement d'H₂. Après les expériences électrochimiques de déposition, les échantillons sont directement rincés par l'eau Milli-Q, et séchés à l'air pulsé. Ces échantillons revêtus ont été conservés dans un dessiccateur avant d'effectuer des caractérisations de structure et de composition des dépôts formés.

1.3.1 Courbes chronoampérométriques normalisées

La figure (V.7) présente l'évolution, en fonction du temps, du courant normalisé enregistré au cour de la formation du dépôt Mg(OH)₂ sur le revêtement de CeO₂, au potentiel de -1 et - 1.1V/ECS.

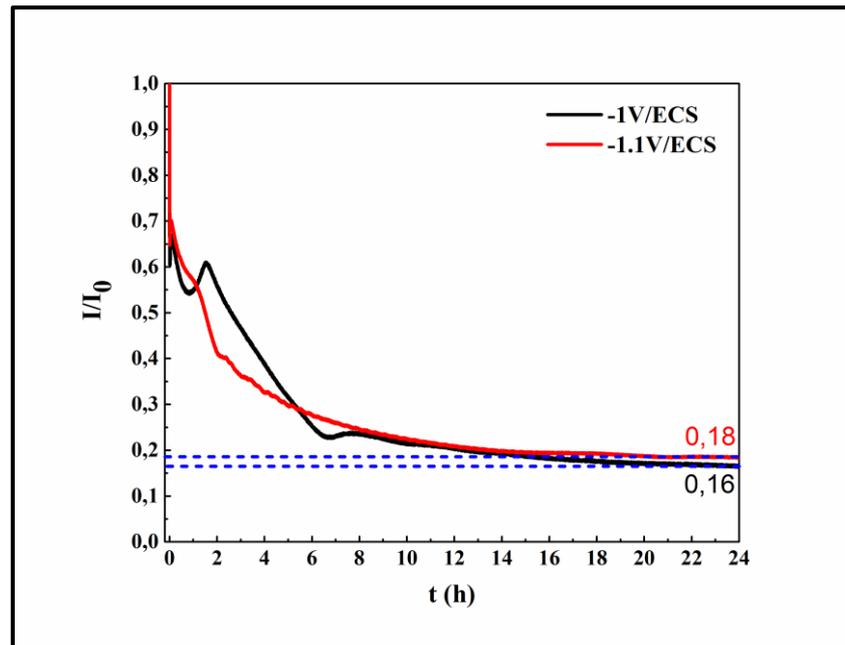


Figure V.7. Courbes chronoampérométriques normalisées du revêtement CeO_2 polarisé à différents potentiels, pendant 24h dans $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$ à 0.1M.

Ces courbes montrent un comportement similaire, caractérisé par une diminution importante du courant, indiquant ainsi une importante réduction de la surface active, où les réactions de réduction des nitrates, de l'oxygène dissous et de l'eau auront lieu en raison de l'augmentation du pH interfacial qui conduit à la précipitation de l'hydroxyde de magnésium.

En effet, pour les deux potentiels appliqués, les courbes affichent une décroissance significative du courant de réduction suivie d'un plateau de courant à environ 82 et 84% du courant initial. Ces valeurs de I/I_0 sont comparables à celles obtenues par Barchiche et al [16], sur la déposition d'une couche de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sur acier au carbone dans l'eau de mer artificielle exempte d'ions Ca^{2+} . Environ 20% de la surface de l'acier reste active en raison de la nature poreuse et gélatineuse de la couche de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Les bulles de dihydrogène qui se forment en raison de la réduction de l'eau influencent également la porosité des couches formées. En effet, le dégagement d'hydrogène commence sur l'acier au carbone à environ -1 V/ECS et la fluctuation du courant observée sur les courbes chronoampérométriques (Figure V.7) au cours de la diminution rapide devrait correspondre à des bulles d'hydrogène se dégageant à travers le dépôt.

Les valeurs du courant résiduel enregistrées dans les deux polarisations ($I/I_0 = 0.16$ et 0.18 pour -1 et -1.1 V/ECS respectivement) restent faibles et représentent à peu près la moitié de celles enregistrées précédemment pour les mêmes potentiels de déposition en utilisant une cellule électrochimique classique (résultats précédents Figure V.3). Cela est peut-être influencé par

l'acidité du milieu. En effet, le pH des solutions reste quasiment constant durant toute la durée de déposition. Cela confirme que l'acidification de la solution est principalement due aux réactions d'oxydation qui se déroulent à l'anode.

Pour illustrer l'aspect des dépôts formés dans ces conditions, la figure (V.8) ci-dessous présente les images des électrodes prises après chaque polarisation. On remarque que les dépôts formés sont uniformes sur toute la surface des échantillons, et présentent tous les deux une couleur blanche et nette, caractéristique de la brucite.

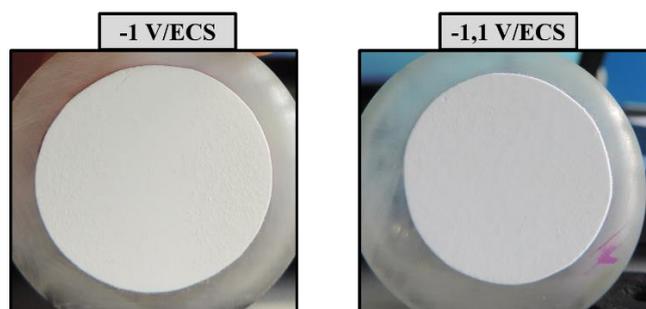


Figure V.8. Macrographies de surface des électrodes d'acier revêtus par un dépôt mixte $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$, formés à différents potentiels pendant 24h dans $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $6\text{H}_2\text{O}$ à 0.1M.

Pour étudier la structure morphologique ainsi que la composition de ces dépôts, des observations par MEB combinées aux analyses EDS, ainsi que des analyses par DRX et μ -Raman, ont été effectuées sur les surfaces et les sections transversales des échantillons.

1.3.2 Caractérisation des dépôts

1.3.2.1 Morphologie et composition des dépôts (en surface)

Les images MEB obtenues sur la surface des dépôts synthétisés aux deux potentiels de polarisation, illustrées sur la figure (V.9) ci-dessous, montrent que la morphologie des deux revêtements est homogène sur toute la surface des échantillons. Les dépôts sont caractérisés par une structure fibreuse, constituée de plaquettes hexagonales, caractéristiques de la brucite [1, 17-19]. Néanmoins, le revêtement synthétisé au potentiel le plus cathodique semble plus compact et dense (voir images c et d).

On remarque que la surface des deux revêtements présente un réseau de fissures moins dense comparé à celui observé sur le revêtement de CeO_2 pur. En effet, l'estimation de la surface de fissuration, déterminé par le logiciel ImageJ, est de 0,62 et 0,34% pour le revêtement mixte obtenu à -1V et -1,1 V/ECS respectivement. Tandis qu'elle est d'environ 2.38 % pour le revêtement d'oxyde de cérium pur.

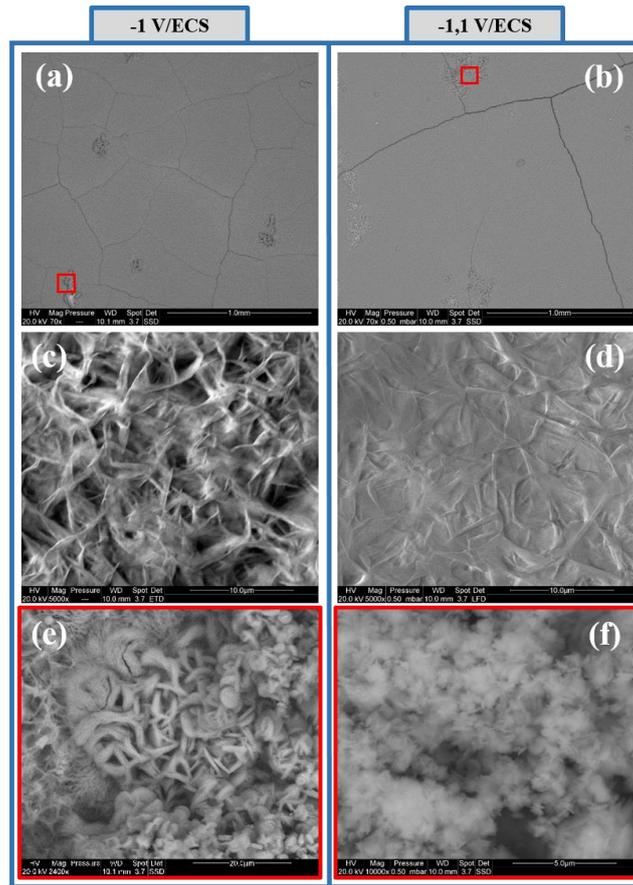


Figure V.9. Images MEB montrant la morphologie en surface des dépôts mixtes $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$, formés à différents potentiels pendant 24h dans $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$ à 0.1M.

Il a été constaté que le réseau de fissures observé sur le dépôt formé -1.1 V/ECS est moins important, en revanche, ces fissures semblent un peu plus larges. L'estimation de l'ouverture des fissures superficielles observées sur les dépôts sont d'environ 2 et 5 μm dans le cas du dépôt formé à -1 et -1.1 V/ECS respectivement. Cela est peut-être lié au dégagement plus élevé de bulles de dihydrogène libérées suite à la réaction de réduction de l'eau pendant la polarisation au potentiel le plus cathodique.

Cependant, les deux revêtements présentent des défauts localisés à la surface (zones entourées par un cadre rouge). Nous observons l'agglomération de plaquettes sans forme particulière dispersées sur toute la surface des dépôts qui sont peut-être formées par chevauchement des fibres constituant les dépôts (voir images e et f). Il est à noter que le dépôt formé à -1.1 V/ECS présente moins de défauts sur sa surface et que les particules constituant ces agglomérats sont très fines par rapport à l'autre dépôt. La composition chimique de ces agglomérats est la même que la surface nette des revêtements, avec un pourcentage légèrement supérieur de cérium. La quantification EDS réalisée sur ces agglomérats montre que le pourcentage de cérium est

légèrement plus élevé sur ces particules dans le cas du revêtement obtenu au potentiel le moins cathodique. Ces points spécifiques pourraient être les endroits où des bulles d'hydrogène sont libérées de l'interface de l'acier, entraînant avec elles des particules de CeO_2 qui se sont mélangées à la couche de brucite.

Pour étudier la composition (en surface) de ces dépôts, des analyses DRX ont été effectuées sur les surfaces de ces échantillons. La figure (V.10) suivante présente les diffractogrammes obtenus sur les dépôts mixtes $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$ formés à -1 et -1.1 V/ECS dans une solution de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.1M, en utilisant une cellule à deux compartiments reliés par un pont salin.

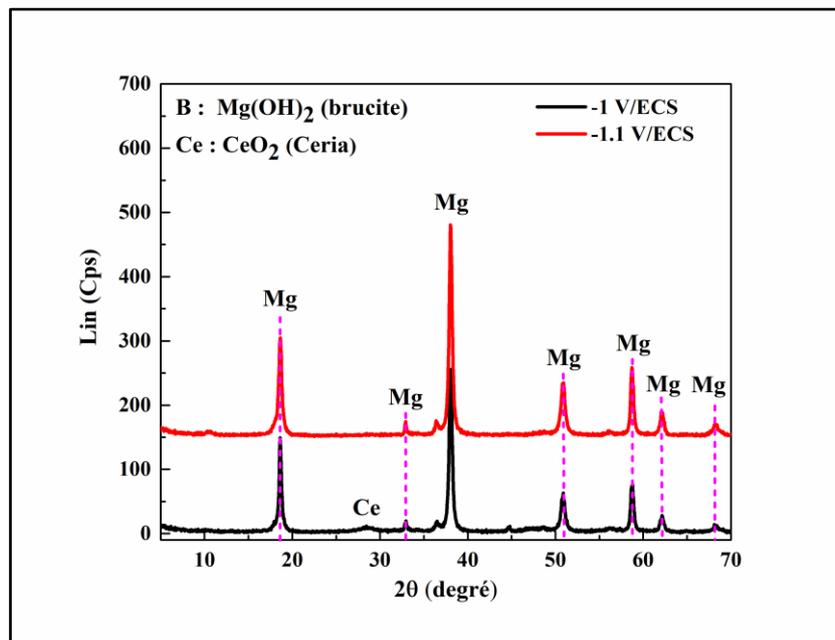


Figure V.10. Diffractogrammes des rayons X des dépôts mixtes $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$, formés à différents potentiels pendant 24h dans $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à 0.1M.

Ces analyses DRX révèlent que les revêtements étaient essentiellement composés de brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$. L'ensemble des pics obtenus montrent que les deux dépôts ont une structure bien cristallisée. Les diffractogrammes présentent des pics caractéristiques de la brucite situés à $2\theta = 18,6^\circ, 32,8^\circ, 38^\circ, 50,8^\circ, 58,5^\circ, 62^\circ, 68,2^\circ$ correspondant respectivement aux plans cristallographiques (0 0 1), (1 0 0), (0 1 1), (0 1 2), (1 1 0), (1 1 1), (0 1 3) du cristal hexagonal (en référence au fichier JCPDS n° 71-5972). La taille moyenne des cristallites calculée par l'équation de Scherrer pour les deux revêtements mixtes est d'environ 20 nm. La trace de CeO_2 est visible sur le revêtement synthétisé à -1 V/ECS par son pic à $2\theta = 28,5^\circ$. Comme les épaisseurs de dépôt sont les mêmes quel que soit le potentiel appliqué (voir image MEB ci-

dessous), la détection de CeO_2 à la surface peut s'expliquer par le pourcentage un peu élevé du cérium dans les défauts (agglomérats de particules), plus visibles sur ce revêtement.

1.3.2.2 Morphologie et composition des dépôts (en sections transversales)

Pour aller plus loin dans la caractérisation des revêtements mixtes $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$. Des observations par MEB combinées aux analyses EDS, et des analyses par μ -Raman des couches formées, ont été également effectuées sur les sections transversales des dépôts. Leurs morphologies sont illustrées sur la figure (V.11).

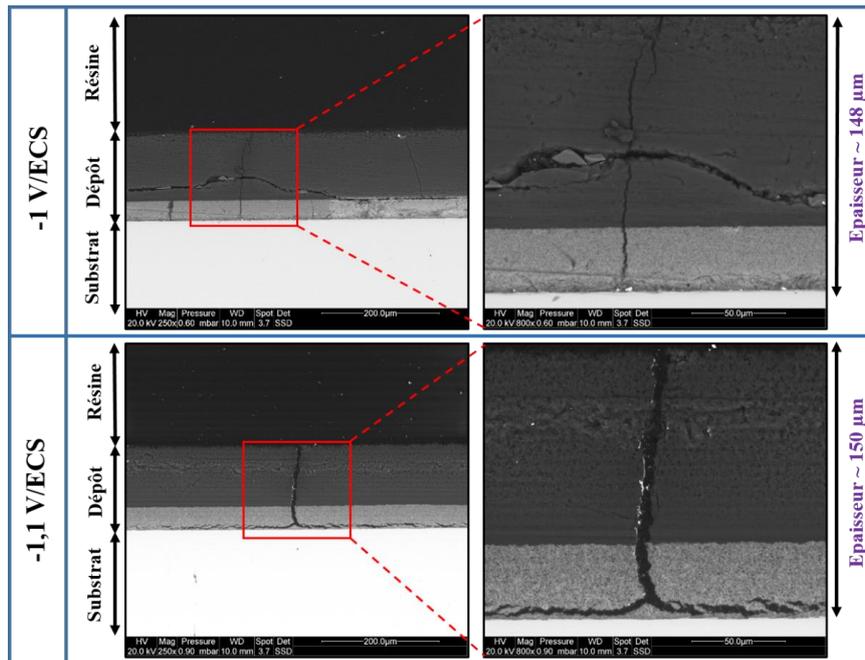


Figure V.11. Images MEB montrant la morphologie en section transversale des dépôts mixtes $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$, formés à différents potentiels pendant 24h dans $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$ à 0.1M.

Selon les images MEB des sections transversales, on peut décrire les revêtements mixtes par une structure bicouche. L'épaisseur des revêtements bicouches est presque égale, c'est-à-dire 148 et 150 μm pour les potentiels -1 et -1,1V / ECS appliqués respectivement. Les deux couches constituant les dépôts se distinguent par leurs couleurs, épaisseurs et structures différentes. Une couche interne (en contact avec le substrat) de couleur gris clair et d'épaisseur d'environ 25 μm qui est certainement la couche de CeO_2 pur, et une couche externe de couleur gris foncé plus épaisse et plus dense et compact, d'environ 125 μm , certainement composée de brucite déposée sur CeO_2 .

En effet, les analyses EDS effectuées sur les sections transversales des revêtements, révèlent que la couche interne (gris clair) est principalement composée de cérium et d'oxygène,

correspondant à la couche de CeO_2 . Le Mg est également détecté au sein de cette couche, avec une concentration qui augmente à mesure que nous nous éloignons de la surface de l'acier. En ce qui concerne la couche grise foncé supérieure, elle est globalement composée de magnésium et d'oxygène. Ces résultats sont présentés par une cartographie élémentaire de ses couches mixtes, effectuée sur les sections transversales (voir figure (V.12) ci-dessous).

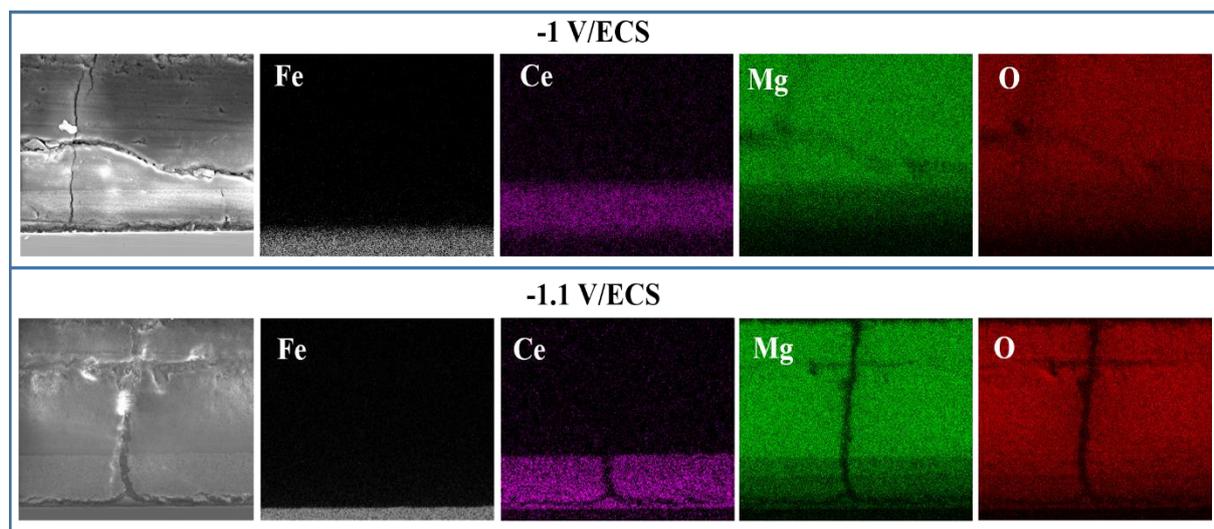


Figure V.12. Cartographie des éléments (Fe, Ce, Mg et O) présents dans les sections transversales des dépôts mixtes $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$, formés à différents potentiels pendant 24h dans $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$ à 0.1M.

Les images MEB en coupe transversale (Figures V.11) confirment également que le revêtement mixte formé à -1,1 V / SCE présente une structure plus uniforme et compact avec moins de fissures que le revêtement formé à -1 V/ECS. En revanche, les fissures observées sur ce revêtement sont plus grandes ($5,3 \pm 0,7 \mu\text{m}$) que celles obtenues à -1 V/ECS ($2,4 \pm 0,5 \mu\text{m}$). Pour les deux échantillons, ces fissures traversent la totalité du revêtement mixte et devraient résulter des bulles de H_2 qui se dégagent de l'acier suite à la réduction de l'eau.

Il est mentionné que la structure des revêtements à l'interface entre les deux couches est bien homogène dans les deux revêtements mixtes. Ce qui veut dire qu'il y a une bonne cohésion entre la couche de CeO_2 et celle de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. La Figure (V.13.a) montre une image MEB de l'interface entre ces couches (CeO_2 et $\text{Mg}(\text{OH})_2$). On remarque la formation d'une couche intermédiaire d'une épaisseur d'environ $8 \mu\text{m}$, qui semble plus dense et compacte. Les analyses EDS, Figure (V.13.b), effectuées sur celle-ci révèlent qu'elle est composée d'un mélange de Ce, O et Mg avec un pourcentage un peu élevé de cérium (pointé 3), comparé au pourcentage

trouvé sur les points 1 et 2. Il semble que le cérium diffuse dans la couche de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, ce qui forme une bonne cohésion entre les deux couches de CeO_2 et $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

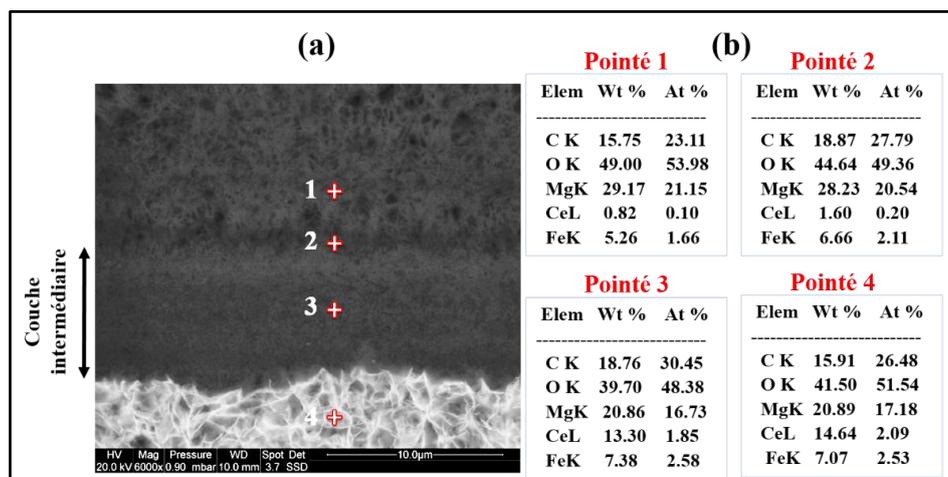


Figure V.13. (a) image MEB montrant la couche intermédiaire entre la couche $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et celle de CeO_2 du dépôt mixte formé à -1.1 V/ECS . (b) spectres EDS et pourcentages atomiques obtenus sur les zones pointées de l'image MEB.

Après les analyses élémentaires des sections transversales des revêtements mixtes, des analyses par spectroscopie μ -Raman ont été également réalisées sur les couches constituant les revêtements mixtes, pour déterminer la forme sous laquelle se trouvent ces éléments chimiques. Les spectres Raman obtenus sont présentés sur la figure (V.14) ci-dessous. Les résultats révèlent que le Mg se trouve uniquement sous forme de brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sur les deux couches; Les spectres Raman obtenus sur la couche inférieure (gris clair) des revêtements (Figure V.14.a) montrent la présence d'un pic intense à 455 cm^{-1} correspond au mode de vibration des liaisons Ce-O, caractéristique de l'oxyde de cérium (CeO_2). Nous avons également détecté la présence de la brucite, caractérisée par des pics de vibration à 280 et 444 cm^{-1} , et dans la partie hautes fréquences par un pic à 3654 cm^{-1} correspond à l'élongation des liaisons O-H des ions hydroxyle de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Ceci confirme l'incorporation de la brucite dans la structure de la couche d'oxyde de cérium. Cependant, les spectres Raman obtenus sur la couche supérieure (Figure V.14.b) des revêtements mixtes ne présentent que des pics caractéristiques de brucite. Ces spectres montrent également la présence des nitrates (bandes de vibration situées à 740 et 1048 cm^{-1}) incorporés dans les films de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

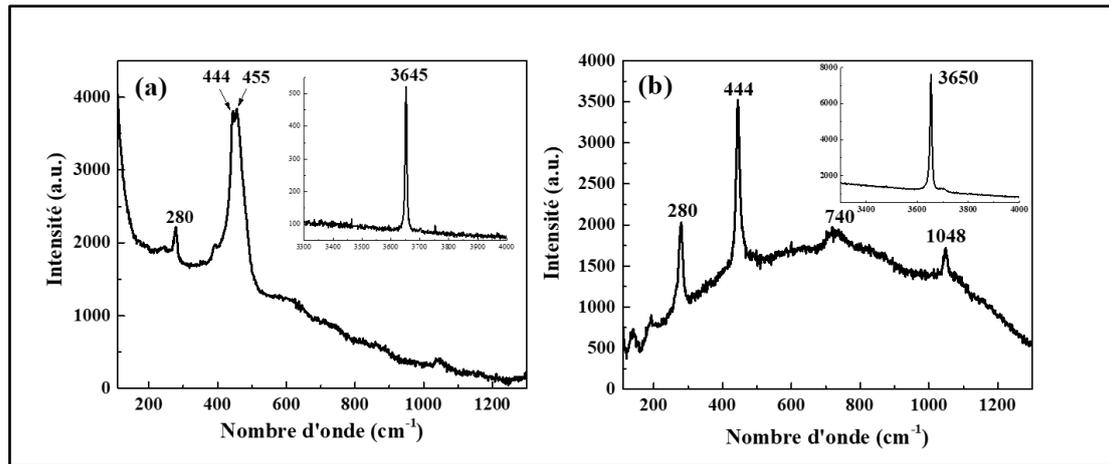


Figure V.14. Spectres Raman obtenus sur les sections transversales des dépôts mixtes $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$, formés à différents potentiels pendant 24h dans $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$ à 0.1M.

(a) = Couche intérieure (gris clair), (b) = Couche supérieure (gris foncé).

1.4 Bilan

L'ensemble de ces analyses montrent qu'un dépôt de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ peut être formé sur un revêtement d'oxyde de cérium par électrodéposition cathodique dans une solution de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$ à 0.1M. Les observations par MEB (en surface et en coupe transversale) des revêtements mixtes de $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$ montrent qu'ils présentent une microstructure uniforme et compacte. On peut conclure que la morphologie et la structure des dépôts mixtes dépendent du potentiel de déposition appliqué. En effet, le dépôt réalisé à -1.1 V/ECS présente une structure plus compacte et un réseau de fissures moins important. Cependant, ces fissures sont un peu plus larges à cause d'un plus fort dégagement d'hydrogène au potentiel le plus cathodique. Les analyses de composition des dépôts révèlent que la brucite est bien incorporée dans la structure de la couche de l'oxyde de cérium.

Maintenant que la caractérisation des dépôts mixtes $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$ est faite, et comme l'objectif principal de formation de ces couches c'est de renforcer le pouvoir protecteur du revêtement CeO_2 pur, la contribution de la couche de brucite à la résistance à la corrosion marine du revêtement d'oxyde de cérium a été évaluée par des tests de corrosion dans l'eau de mer artificielle (norme ASTM D1141).

2 Comportement électrochimique des dépôts mixtes $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$ dans l'eau de mer

Dans le but d'évaluer l'apport du dépôt $\text{Mg}(\text{OH})_2$ dans la résistance à la corrosion marine des revêtement CeO_2 , le comportement électrochimique des dépôts mixtes, synthétisés à -1 et -1.1 V/ECS, a été étudié et comparé à celui de l'acier nu et revêtu par le dépôt CeO_2 pur pendant 6 jours d'immersion dans l'eau de mer artificielle (norme ASTM D1141). Dans un premier lieu, le potentiel à circuit ouvert (OCP) a été enregistré durant toute la période d'immersion. Les mesures de la résistance de polarisation linéaire (R_p) ont été effectuées à une vitesse de balayage de 0.2 mV/s dans un intervalle de ± 15 mV autour du potentiel d'abandon. Les courbes de polarisation potentiodynamique ont été obtenues après 6 jours d'immersion des échantillons dans l'eau de mer, dans un intervalle de ± 1 V/OCP avec une vitesse de 10 mV/min. Pour chaque revêtement, les polarisations cathodiques et anodiques ont été réalisées séparément sur deux échantillons différents afin d'éviter les modifications de surface. Les courbes cathodiques et anodiques obtenues ont été combinées à l'OCP pour tracer une courbe de polarisation complète.

En complément de ces mesures stationnaires, des mesures d'impédance électrochimique ont été également effectuées sur les mêmes échantillons, dans le but de comprendre les mécanismes mis-en-jeu durant les tests d'immersion de ces dépôts mixtes dans l'eau de mer artificielle. Les mesures d'impédance électrochimique ont été effectuées au potentiel d'abandon de l'acier nu et revêtu, à différents temps d'immersion, avec une amplitude de signal égale à 10 mV dans un domaine de fréquence allant de 100 kHz à 10 mHz, à raison de 10 points/décade.

Néanmoins, la compréhension des mécanismes se déroulant sur une interface électrochimique nécessite d'abord certains renseignements sur la nature du système étudié. Pour cela, la caractérisation de surface des échantillons après les tests d'immersion en milieu corrosifs est indispensable afin de mieux interpréter les faits.

2.1 Suivi de l'OCP des dépôts dans l'eau de mer artificielle

La figure (V.15) montre les évolutions du potentiel d'abandon de l'acier nu, du revêtement CeO_2 pur et des revêtements mixtes $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$, enregistrées pendant 6 jours d'immersion dans l'eau de mer artificielle.

Nous remarquons d'abord que les potentiels initiaux des deux dépôts mixtes sont légèrement supérieurs à ceux de l'acier nu et revêtu par le dépôt CeO_2 pur. Cela est dû à la morphologie plus compact des dépôts mixtes par rapport au dépôt d'oxyde de cérium, mais aussi aux réseaux

de fissuration qui sont moins importants dans le cas des revêtements mixtes. Ce qui limite donc l'accès de l'électrolyte vers l'interface de l'acier.

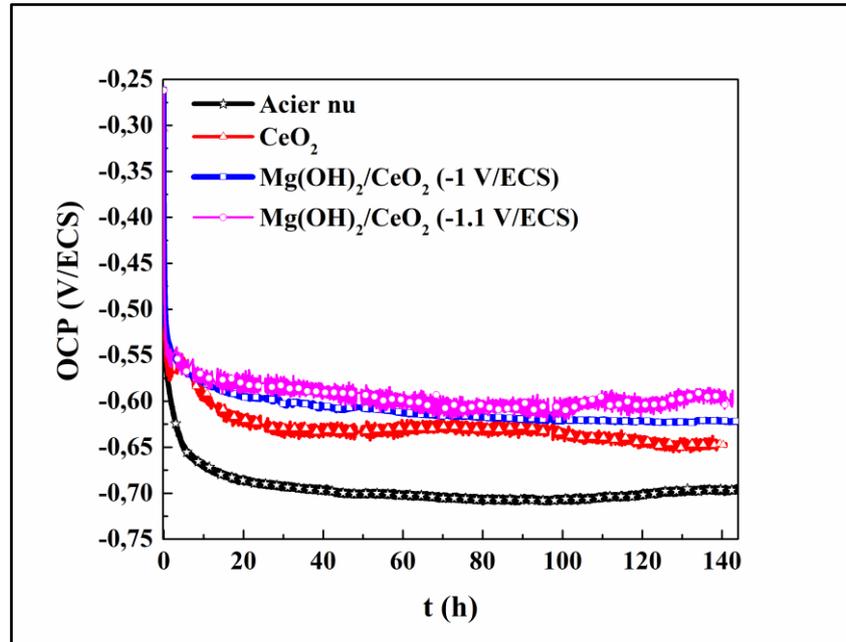


Figure V.15. Evolution de l'OCP de l'acier nu et revêtu par CeO_2 et par les revêtements mixtes $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$, pendant 6 jours d'immersion dans l'eau de mer artificielle.

Le comportement des revêtements mixtes dans l'eau semble être différent de celui du revêtement d'oxyde de cérium. Pour les revêtements mixtes, l'OCP diminue très lentement pendant l'immersion, et se stabilise autour de -600 mV/ECS après 70h d'immersion dans le cas du revêtement formé à -1.1 V/ECS ; tandis que l'OCP du dépôt formé à -1 V/ECS continue de descendre durant toute la période de l'immersion pour atteindre une valeur finale d'environ -620 mV/ECS. En revanche, l'OCP du revêtement CeO_2 pur chute rapidement et atteint une valeur moins noble à environ -650 mV/ECS à la fin de l'immersion. De plus, la légère augmentation du potentiel enregistrée vers 2h d'immersion, assimilée au processus de pénétration des espèces corrosives à travers les défauts ouverts du film d'oxyde de cérium pur n'est pas observée dans le cas des dépôts mixtes.

L'infiltration de l'électrolyte à travers les revêtements mixtes semble être réduite, provoquant un ralentissement de chute des valeurs de l'OCP. En effet, les valeurs de l'OCP enregistrées avec les dépôts mixtes restent supérieures à celles enregistrées avec le revêtement d'oxyde de cérium seul durant toute la période de l'immersion en particulier le dépôt formé au potentiel le plus cathodique, ce qui suggère que ce revêtement mixte présente une meilleure protection contre la corrosion par rapport aux autres.

2.2 Mesures de la résistance de polarisation R_p

Afin d'estimer les résistances à la corrosion marine de l'acier, apportées par les dépôts mixtes, des mesures de la résistance de polarisation des dépôts mixtes ont été effectuées à différents temps d'immersion dans l'eau de mer artificielle. La Figure (V.16) présente l'évolution des mesures de la R_p de l'acier nu, du revêtement CeO_2 et des revêtements mixtes $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$ en fonction du temps d'immersion dans de l'eau de mer artificielle. Ces mesures montrent que la R_p de l'acier est améliorée pour l'ensemble des revêtements, en particulier les revêtements mixtes. Nous remarquons que les valeurs de R_p des revêtements mixtes restent largement supérieures à celles du revêtement CeO_2 pur pendant toute la période de l'immersion, ce qui indique qu'ils présentent une meilleure résistance à la corrosion.

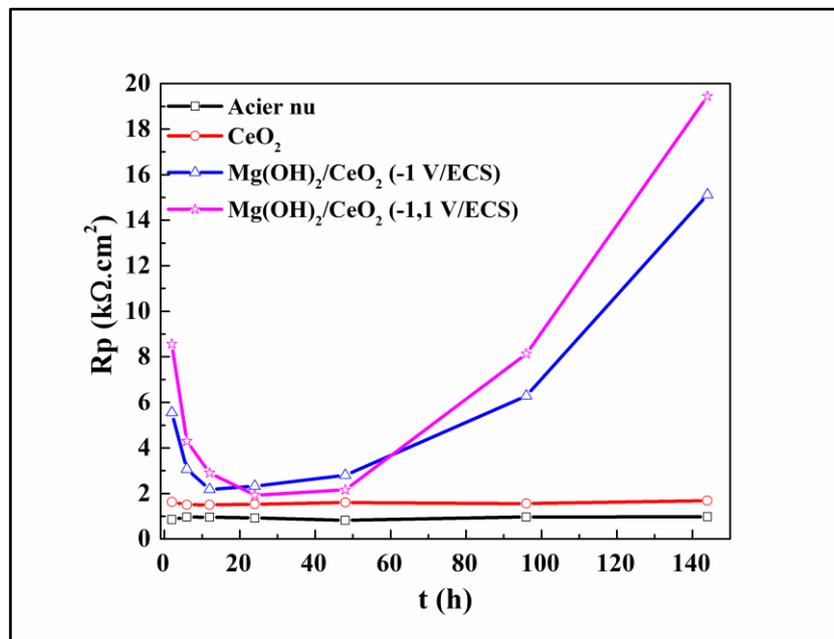


Figure V.16. Variation de la résistance de polarisation R_p de l'acier nu et revêtu par CeO_2 et par revêtements mixtes $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$, pendant 6 jours d'immersion dans l'eau de mer artificielle.

La courbe $R_p=f(t)$ du revêtement CeO_2 reste presque constante à environ $1.7 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ pendant l'immersion, qui est 1.7 fois supérieure à celle de l'acier nu (environ $1 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$). Tandis que, les revêtements mixtes présentent tous les deux une diminution de R_p pendant les premières heures d'immersion, qui est principalement dû à l'infiltration de l'électrolyte au travers des défauts résiduels des revêtements et du réseau de fissures de ces dépôts. Quoi qu'il en soit, il convient de noter que les résistances initiales sont d'environ 5 et $9 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ pour les revêtements mixtes formés à -1 et -1.1 V/ECS respectivement. Ce qui suggère que le film de brucite a un effet bénéfique provoquant un scellement partiel du film d'oxyde de cérium, en particulier le

dépôt formé à -1.1 V/ECS . Néanmoins, les défauts ouverts et les grandes fissures sont toujours présents, ce qui explique la diminution progressive de la R_p jusqu'à 24h d'immersion et sa stabilisation à environ $2 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$. Une dégradation locale de la surface de l'acier est possible à travers les défauts ouverts, provoquant la diminution de la valeur de la R_p et peut-être la modification de la composition chimique locale de la solution à l'intérieur des défauts. Après environ 40 heures d'immersion, la R_p augmente fortement et continuellement pendant la période d'immersion jusqu'à environ $19 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$ pour le dépôt mixte formé au potentiel le plus cathodique, environ 20 fois supérieure à celle l'acier nu et 10 fois plus que celle du dépôt CeO_2 . Cependant, la variation de R_p reste un peu lente dans le cas du dépôt formé à -1 V/ECS et atteint une valeur moins importante (environ $15 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$) à la fin de l'immersion.

Ces résultats coïncident avec l'évolution de l'OCP de ces échantillons. La résistance à la corrosion est alors fortement améliorée par les revêtements mixtes, en particulier le revêtement formé à -1.1 V/ECS . Cela est confirmé par les images des échantillons immergés, avant et après les tests de corrosion (voir Figure V.17 ci-dessous). Après 6 jours d'immersion dans l'eau de mer, aucune trace de produit de corrosion n'est visible sur le revêtement mixte $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$ formé à -1.1 V/ECS . La corrosion de l'acier est aussi fortement réduite par le revêtement mixte formé à -1 V/ECS , néanmoins, une corrosion localisée s'est produite sur cet échantillon. Tandis que, l'acier revêtu par le dépôt CeO_2 pur est complètement corrodé.

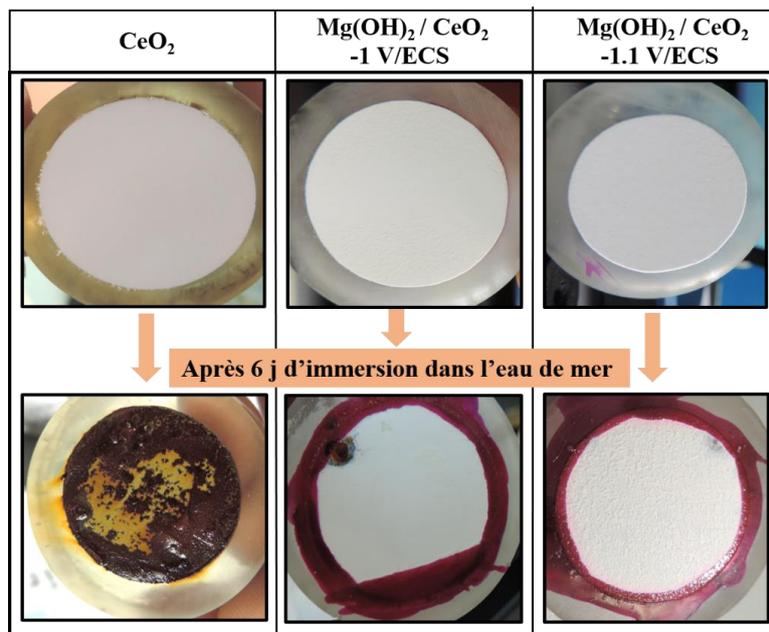


Figure V.17. Macrographies des électrodes d'acier nu et revêtu par CeO_2 et par les revêtements mixtes $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$, après 6 jours d'immersion dans l'eau de mer artificielle.

2.3 Courbes de polarisation potentiodynamique

Afin de comprendre au mieux les mécanismes de protection des dépôts mixtes $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$ contre la corrosion marine. Le comportement électrochimique du dépôt mixte élaboré à -1.1 V/ECS, qui présente une meilleure protection, a été évalué et comparé à celui du revêtement CeO_2 pur et à celui de l'acier nu dans l'eau de mer, par des expériences de polarisation potentiodynamique. La figure (V.18) présente les courbes de polarisation potentiodynamique obtenues après 6 jours d'immersion dans l'eau de mer.

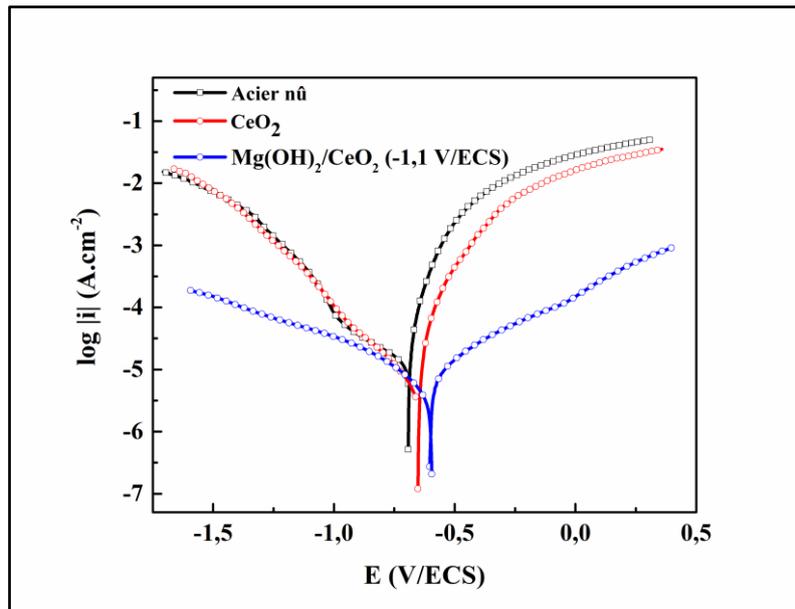


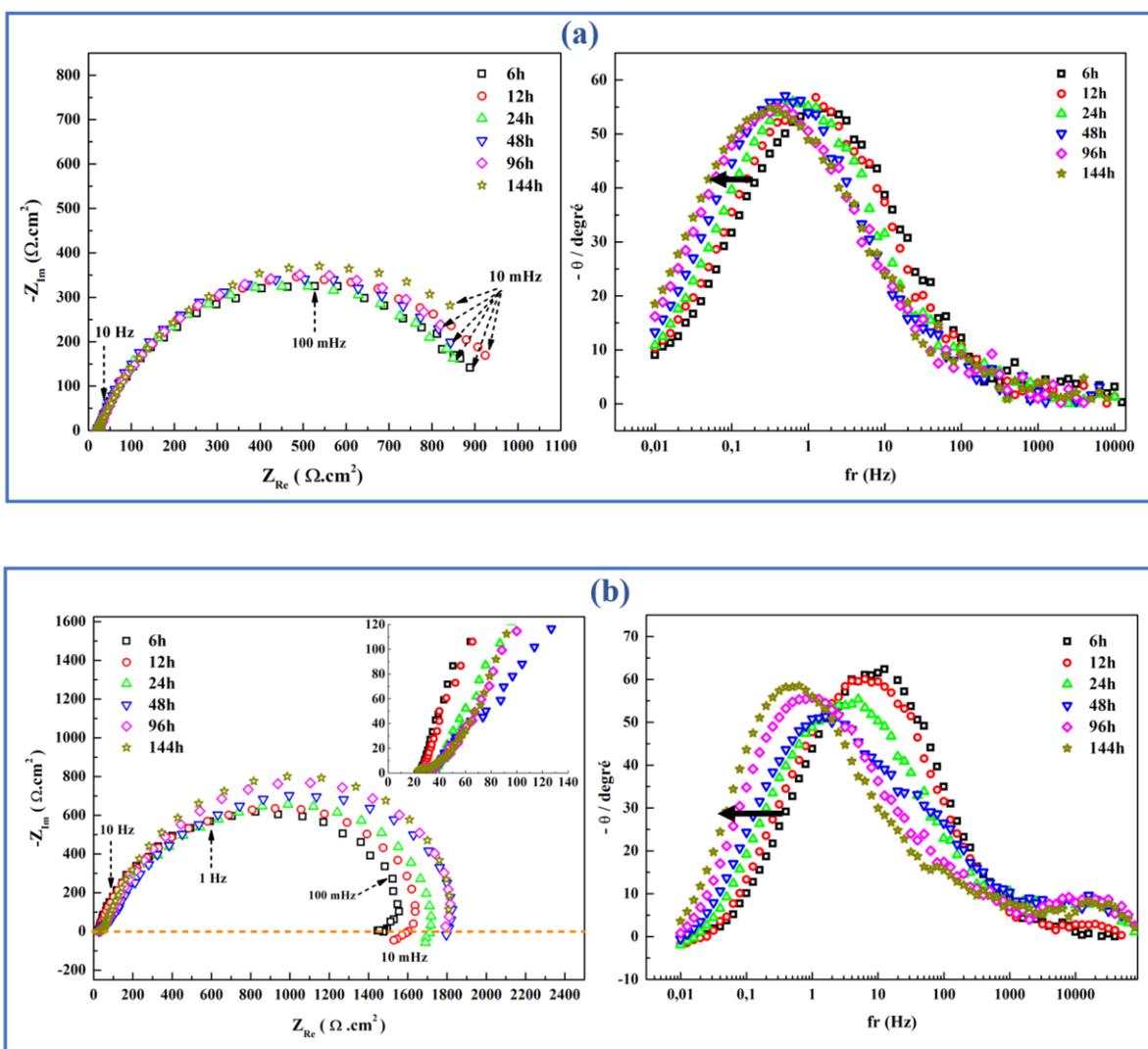
Figure V.18. Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier nu et revêtu par le dépôt CeO_2 pur et par le dépôt mixte $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$ (-1.1 V/ECS), après 6 jours d'immersion dans l'eau de mer artificielle.

Compte tenu de la méthode utilisée pour tracer ces courbes (de OCP vers le domaine anodique pour un échantillon et de OCP vers le domaine cathodique pour un autre échantillon), les valeurs de E_{corr} observées ici correspondent aux valeurs de OCP obtenues en fin des tests de corrosion. Par contre, ces courbes montrent clairement l'effet des revêtements sur les réactions anodiques et cathodiques, en particulier dans le cas du dépôt mixte $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$. Une diminution de la branche anodique due à la présence du dépôt mixte est observée. Cette branche est aplatie en raison du ralentissement des chemins d'infiltration de l'électrolyte vers le substrat et peut-être en raison d'une protection active assurée par la présence d'un film de brucite. Au même temps, la branche cathodique est fortement réduite. Le dépôt mixte inhibe la diffusion de l'oxygène et réduit ainsi le courant cathodique. Ces résultats montrent que le dépôt de brucite a amélioré la

résistance à la corrosion du revêtement à base d'oxyde de cérium déposé sur l'acier, en diminuant à la fois l'activité cathodique et anodique.

2.4 Mesures d'impédance électrochimique

La technique de spectroscopie d'impédance électrochimique a été également utilisée lors des expériences de tests d'immersion de ces échantillons dans l'eau de mer artificielle. Une procédure expérimentale permettant de prendre des mesures successives après 2 ; 6 ; 12 ; 24 ; 48 ; 96 et 144 h d'immersion, a été effectuée dans un intervalle de fréquences allant de 100 kHz jusqu'à 10 mHz avec une amplitude de signal de 10 mV. Cela nous a permis de comprendre l'effet protecteur du dépôt mixte $Mg(OH)_2/CeO_2$ (-1.1 V/ECS) comparé au revêtement CeO_2 pur et à l'acier nu, et de suivre les mécanismes mis-en-jeu.



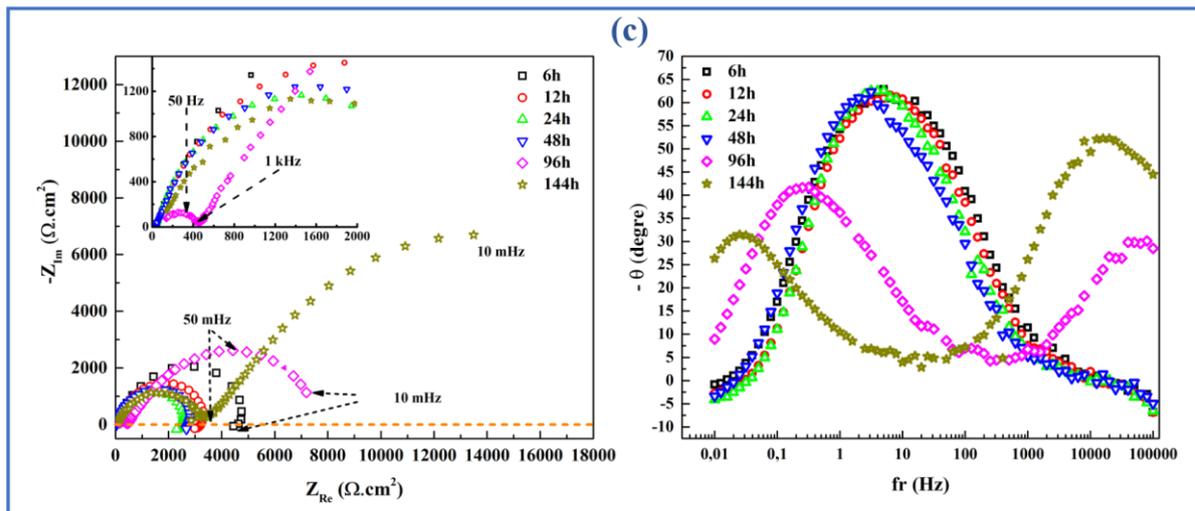


Figure V.19. Diagrammes d'impédance obtenus sur l'acier (a), le revêtement CeO_2 pur (b), et le dépôt mixte $Mg(OH)_2/CeO_2$ (c), immergés dans l'eau de mer artificielle, en présentation de Nyquist (figures de gauche) et bode (figures de droite).

Les résultats obtenus à l'aide de cette technique sont présentés sur la figure (V.19) ci-dessus, sous forme de diagrammes de Nyquist (figures de gauche) et Bode (figures de droite). On peut supposer que le système est quasi-stationnaire durant chaque mesure. Cependant, les mesures prises après 2h d'immersion uniquement ne sont pas présentées étant donné que le système n'était pas stable à ce temps.

D'un point de vu général, les spectres obtenus sur l'acier nu et revêtu sont clairement différents. L'analyse des diagrammes de Nyquist montre que le diagramme de l'acier se compose d'une seule boucle capacitive, un peu aplatie, et que le diamètre de ces boucles est quasiment inchangé durant toute la période d'immersion. Le tracé des phases associées, montre également que le système est régi par une seule constante de temps n'évoluant quasiment pas durant toute la période d'immersion. Ces observations montrent que le processus électrochimique de l'acier est stable et que la résistance de polarisation est quasiment constante durant toute la période d'immersion. Cette boucle est probablement la réponse de la double couche ou bien la couche de produit de corrosion de l'acier qui se forme sur sa surface.

En présence du revêtement CeO_2 , l'acier ne se comporte pas de la même façon. Les diagrammes de Nyquist enregistré après 6 et 12h d'immersion présentent une boucle capacitive à hautes et moyennes fréquences et une boucle inductive à BF. La boucle capacitive pourrait probablement être la réponse de la couche de cérium et ou de la couche d'oxyde qui se forme à l'interface de l'acier à travers les pores du dépôt. Une boucle inductive est généralement attribuée à un

processus de relaxation d'espèces adsorbées à l'interface du substrat, probablement lié au processus de dissolution du fer pour former une couche d'oxyde de fer. Ce processus est souvent visible lors d'un processus de corrosion en milieu confiné [20] comme c'est le cas ici au sein de la couche de cérium. En revanche, l'impédance de l'acier revêtu reste plus grande que celle de l'acier nu durant toute la période d'immersion. Cela est dû à la présence du film d'oxyde de cérium qui réduit la surface active et ralentit la pénétration de l'électrolyte et donc de l'oxygène, moteur du processus de corrosion. Il est à mentionner que le diamètre des boucles capacitives augmente légèrement avec le temps d'immersion, et une petite boucle capacitive aplatie à très HF commence à apparaître à partir de 24h d'immersion. En parallèle, deux constantes de temps apparaissent sur le diagramme de Bode. Ce phénomène est peut-être lié la formation d'une couche de produit de corrosion de plus en plus épaisse à l'intérieur des pores du dépôt. Cette hypothèse a été introduite après avoir effectué une mesure d'impédance sur une électrode de platine revêtu d'une couche de CeO_2 (formée à -1.5 mA.cm^{-2} pendant 30min dans un bain de 0.05M en $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 0.6M en KNO_3) immergée en eau de mer artificielle pendant 6 jours (résultats non montrés ici). Les diagrammes d'impédance obtenus sur ce système ne présentent ni la petite boucle HF, ni la boucle inductive à BF, observées sur acier. Ce qui indiquerait que ces deux boucles sont reliées au phénomène de corrosion se produisant sur acier.

Sur les diagrammes de Bode enregistrés (Figure V.19.b), on constate une légère diminution de phase avec le temps d'immersion, se traduisant par une augmentation de la distribution des constantes de temps. Ceci pourrait refléter la pénétration de la solution électrolytique à l'interface métal/revêtement [21]. A partir de 48h d'immersion, les diagrammes de Bode montrent 3 constantes de temps. Cela est peut-être lié au décollement du dépôt suite à la propagation de la couche d'oxyde sous-jacente au dépôt (voir discussion plus loin).

Concernant le dépôt mixte, les diagrammes d'impédance montrent une évolution importante du système électrochimique durant la période d'immersion. Les diagrammes de Nyquist enregistrés durant les premières heures, présentent une boucle capacitive à HF et une boucle inductive à BF. On remarque que le diamètre de cette boucle capacitive diminue avec le temps d'immersion, reflétant généralement une diminution de la résistance de polarisation du système provoquée par la pénétration de l'électrolyte à travers les défauts ouverts. Cependant, après 4 jours d'immersion, la boucle inductive n'est plus visible et on observe l'apparition d'une autre boucle capacitive à hautes fréquences. Ces deux boucles augmentent après 6 jours d'immersion, cela traduit une augmentation de la résistance de polarisation. On constate également l'augmentation du module de l'impédance (non présenté ici), qui traduit l'augmentation de la

résistance aux phénomènes rapides tel que le transfert de charges. Les diagrammes de Bode, présentant $\theta=f(\text{fr})$, sont également en accord avec l'évolution des diagrammes de Nyquist. Une seule constante de temps est observée au début de l'immersion, mais à partir de 4 jours, les diagrammes montrent 2 constantes de temps. L'origine de cette évolution sera discutée plus loin.

Ces résultats d'impédance sont en accord avec les mesures de la résistance de polarisation linéaire et des mesures de polarisation potentiodynamique. La forte augmentation de R_p du revêtement mixte $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$ et la diminution à la fois de l'activité anodique et cathodique pendant son immersion dans l'eau de mer, sont dues à un renforcement des propriétés barrières des dépôts mixtes durant leur immersion dans l'eau de mer. Ces couches mixtes peuvent donc associer une protection passive liée à leur effet barrière et une protection active permettant d'améliorer sa résistance à la corrosion dans l'eau de mer.

Pour mieux interpréter ces résultats et élaborer un modèle cinétique impliquant les différents phénomènes électrochimiques se déroulant aux interfaces solution/dépôt/substrat, il est nécessaire de caractériser l'état de surface des échantillons après immersion en eau de mer. Le but est de comprendre les mécanismes conduisant à l'évolution des impédances des systèmes. L'ensemble sera traduit par un circuit équivalent ou chaque élément aura un sens physique.

2.5 Caractérisation des échantillons après immersion dans l'eau de mer

Afin de comprendre l'effet de la couche de brucite sur le mécanisme de protection du revêtement de CeO_2 contre la corrosion marine de l'acier, les surfaces des dépôts mixtes après immersion dans l'eau de mer ont été analysées par DRX. Les coupes transverses de ces revêtements ont été observées par MEB et analysées par EDS et spectroscopie μ -Raman.

Les diffractogrammes obtenus sur les deux échantillons, montrés sur la figure (V.20) ci-dessous, présentent uniquement des pics caractéristiques de l'aragonite, qui se forme naturellement dans l'eau de mer et préférentiellement sur les zones alcalines (où se produit une augmentation du pH) et est favorisée par la présence de Mg. Ces résultats révèlent que les deux surfaces des dépôts mixtes sont complètement recouvertes par une épaisse couche d'aragonite formée lors de l'immersion dans l'eau de mer, ce qui pourrait expliquer l'anoblissement de l'OCP (Figure V.15) et la forte augmentation des R_p des revêtements mixtes obtenue après 6 jours d'immersion (Figure V.16). Tandis que la surface du dépôt CeO_2 brute, est complètement recouverte de lépidocrocite caractéristique de la couleur orange des dépôts après immersion dans l'eau de mer (voir le diffractogramme présenté sur la Figure (III.23.b) du chapitre 3).

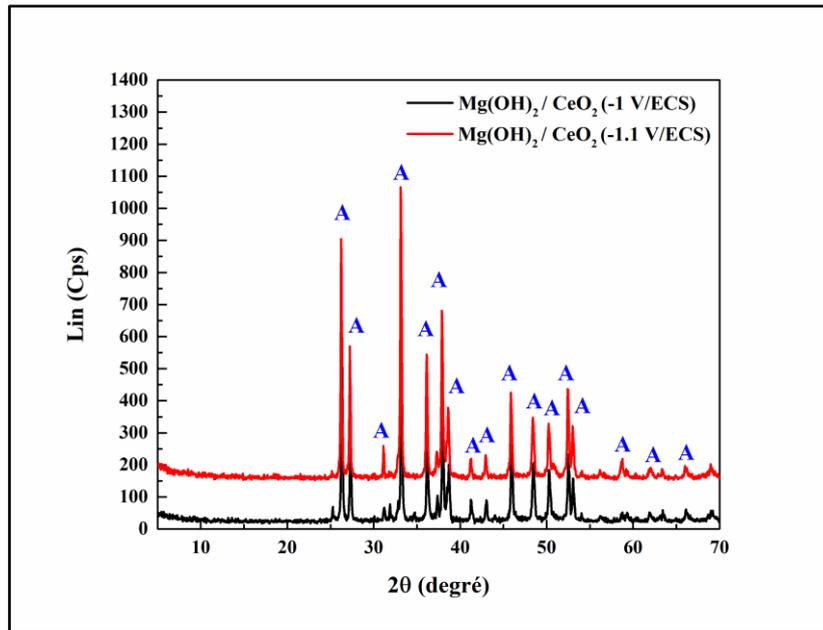


Figure V.20. Diffractogrammes obtenus sur les surfaces des dépôts mixtes $Mg(OH)_2/CeO_2$ après 6 jours d’immersion dans l’eau de mer artificielle.

Ces revêtements sont en fait plus complexes comme le révèle les sections transversales des deux dépôts mixtes après immersion dans l’eau de mer, observées par le microscope optique. Les images obtenues sur ces coupes transversales sont illustrées sur la figure (V.21) ci-dessous.

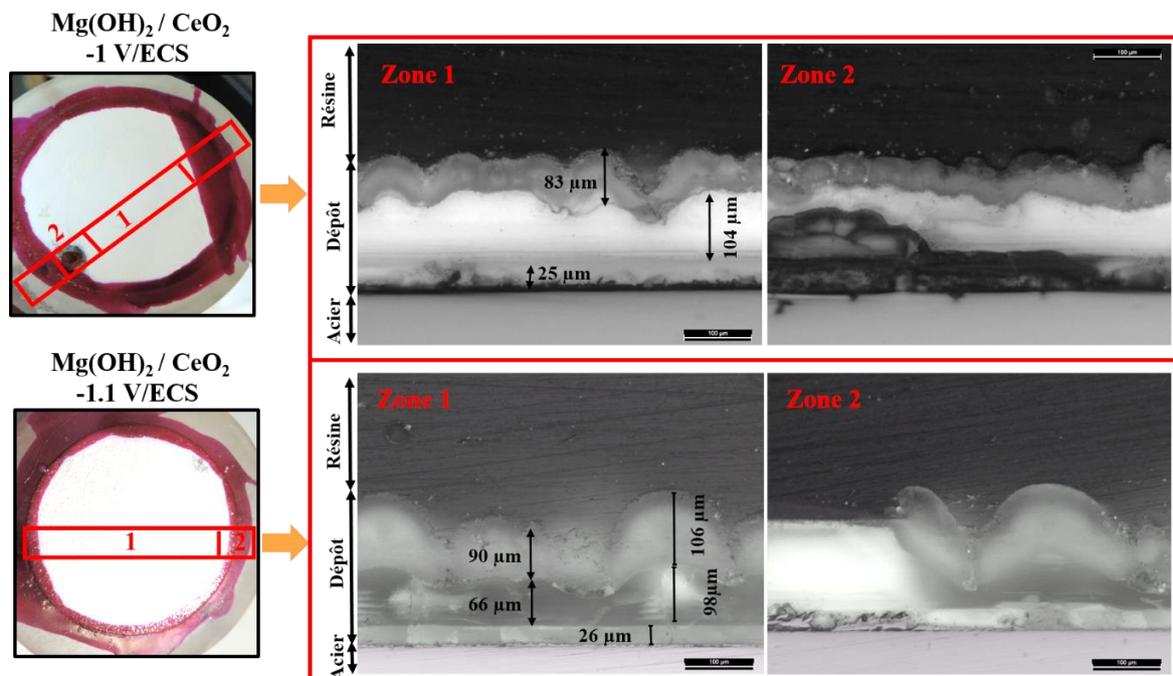


Figure V.21. Photographies au microscope optique montrant la morphologie en coupe transversale des dépôts mixtes après 6 jours d’immersion dans l’eau de mer artificielle.

Comme on le constate, les dépôts mixtes sont maintenant composés de trois couches différentes. La couche interne en contact avec l'acier correspond à la couche riche en cérium dont les caractéristiques et l'épaisseur ne sont pas changées après l'immersion dans l'eau de mer. La couche intermédiaire est principalement composée de brucite. On remarque que l'épaisseur de la couche de brucite a considérablement diminuée après son immersion dans l'eau de mer (voir image de zone 2 du dépôt mixte -1.1 V/ECS, prise à l'interface entre la zone protégée par le vernis, qui est restée tel quelle est, et la zone 1 mise en contact avec l'eau de mer), et un nouveau dépôt s'est formé sur ces revêtements mixtes. Cependant, la couche du dépôt formé sur la surface du revêtement mixte -1.1 V/ECS est plus épaisse.

La coupe transversale du dépôt mixte formé à -1 V/ECS présente une couche noir et fine sur toute l'interface de l'acier. Cette couche est probablement composée de produit de corrosion de l'acier. Cependant, l'observation du point de corrosion (zone 2) montre qu'une couche épaisse de produit de corrosion s'est développée sur le substrat d'acier au-dessous de la couche déposée.

Pour définir les éléments chimiques constituant ces couches, une cartographie élémentaire EDS (présentée sur la figure V.22) a été effectuée sur la section transversale du dépôt mixte $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$ formé à -1.1 V/ECS, qui présente une structure plus homogène, après son immersion dans l'eau de mer. Les résultats de la cartographie montrent que le calcium provenant de l'aragonite, qui compose la couche externe du dépôt, est également détecté à l'intérieur des grandes fissures jusqu'à la surface de l'acier. La couche intermédiaire est principalement composée de magnésium, qui est sans doute sous forme de brucite, alors que la couche interne est composée de cérium et de magnésium.

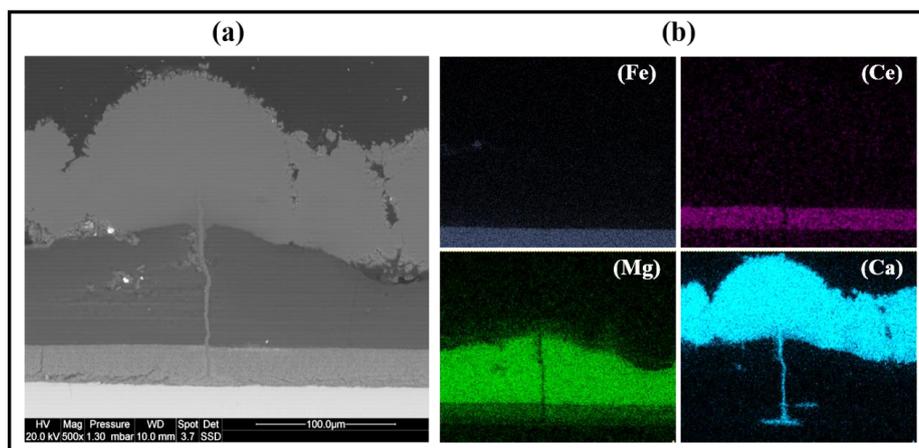


Figure V.22. (a) Image MEB et (b) Cartographie EDS de la section transversale du dépôt mixte $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$ formé à -1.1 V/ECS, après 6 jours d'immersion dans l'eau de mer artificielle.

Pour confirmer la composition de ces couches, les coupes transversales des dépôts mixtes sont également analysées par μ -Raman. L'ensemble des spectres obtenus sont présentés sur la figure (V.23) ci-dessous.

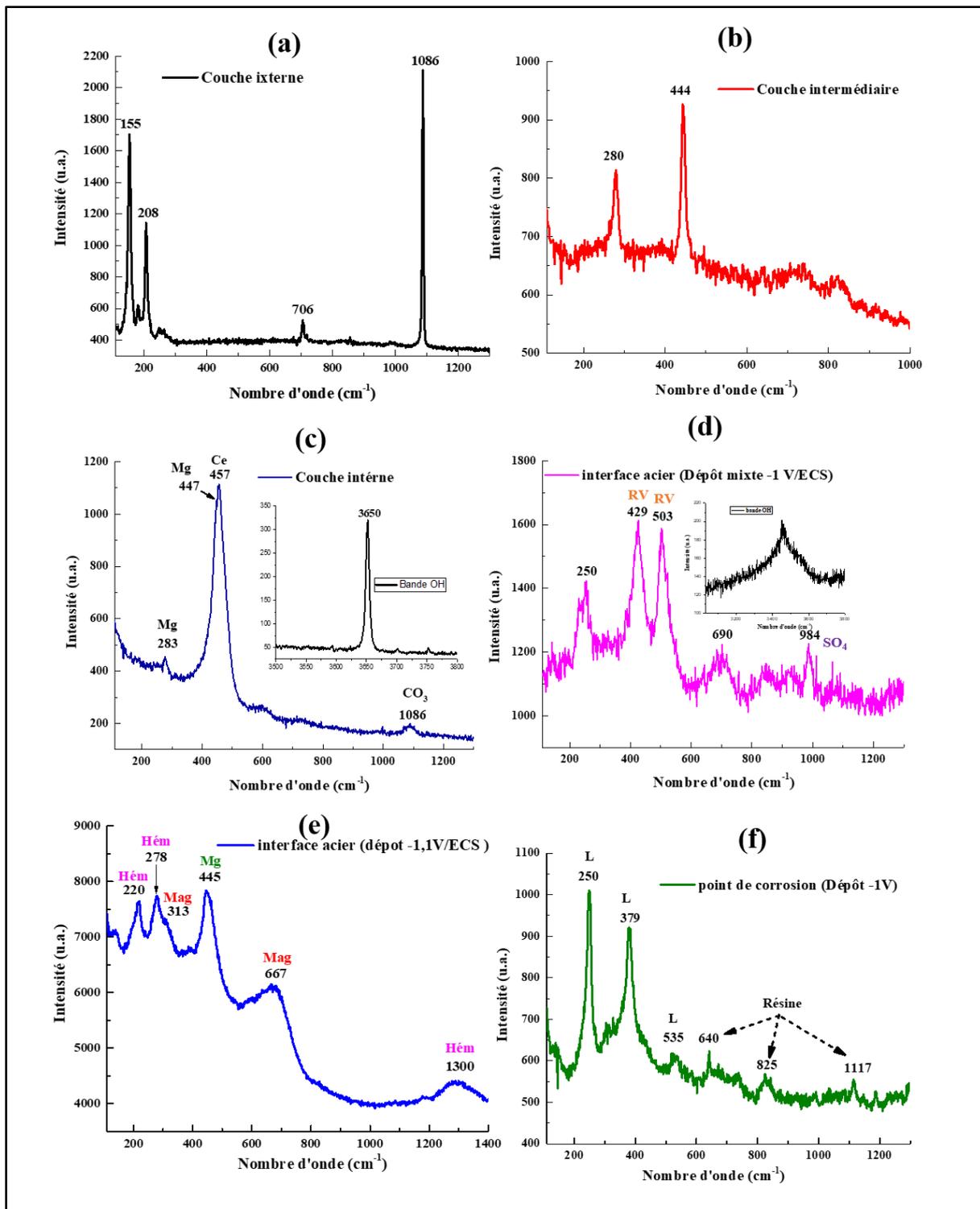


Figure V.23. Spectres Raman obtenus sur les coupes transversales des dépôts mixtes $Mg(OH)_2/CeO_2$ après 6 jours d'immersion dans l'eau de mer artificielle. Les spectres (a, b et

c) sont obtenus sur les deux échantillons. RV= rouille verte ; Mg= brucite ; Mag= magnétite ;
L= Lépidocrocite.

En effet, la couche externe formée sur les deux échantillons après leur immersion dans l'eau de mer est bien composée de cristaux d'aragonite comme le montre le spectre Raman de la figure (V.23.a). Il présente un pic intense à 1085 cm^{-1} correspondant au mode de vibration symétrique de CO_3^{2-} et des pics moins intenses à 155 ; 208 et 706 cm^{-1} caractéristique de l'aragonite. La couche intermédiaire des deux échantillons (Figure. V.23.b) correspond toujours à la couche de brucite formée précédemment. On retrouve les mêmes pics caractéristiques de la brucite situés à 280 et 444 cm^{-1} , et dans la partie grand nombre d'onde, un pic à 3654 cm^{-1} correspond à l'élongation des liaisons O-H de l'ion hydroxyle de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. En revanche, la couche interne (Figure. V.23.c) est constituée d'oxyde de cérium, marqué par la présence du pic à 457 cm^{-1} , contenant de la brucite observée également sur les sections transversales de ces échantillons avant les tests de corrosion. La principale différence réside dans la présence de carbonate de calcium, vraisemblablement de l'aragonite dans la couche interne (voir la petite bande de vibration à 1085 cm^{-1} sur la figure V.23.c).

Cependant, les spectres obtenus à l'interface de l'acier montrent la présence d'une couche d'oxyde de fer sur les deux échantillons. La couche noire formée à l'interface du dépôt mixte à -1 V/ECS après son immersion dans l'eau de mer est principalement constitué de rouille verte. Le spectre Raman obtenu sur cette couche (Figure V.23.d) présente des pics à 250 ; 429 et 503 cm^{-1} et une bande de vibration large dans le domaine hautes fréquences, caractéristique d'un composé type rouille verte [22, 23]. Le pic de sulfate situé à 984 cm^{-1} correspond à la présence de sulfate adsorbé mais ne permet en aucune manière de préciser le type de RV présente (carbonaté ou sulfaté) [22, 24, 25].

En revanche, les spectres Raman obtenus sur quelques zones à l'interface du dépôt mixte formé au potentiel le plus cathodique, après test de corrosion, présentent des pics caractéristiques d'un oxyde de fer, la magnétite Fe_3O_4 [26] situés à 313 et 667 cm^{-1} (voir figure V.23.e), ainsi qu'un pic de vibration, caractéristique de la brucite, situé 445 cm^{-1} . Cela indique que ces zones sont principalement constituées d'un mélange de brucite, qui a pénétrée à l'interface de l'acier, et de magnétite issue de l'oxydation partielle du substrat. La détection de bande de vibration situées à 220 ; 278 et 1300 cm^{-1} caractéristiques de l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est la conséquence d'une transformation partielle de la magnétite sous l'effet du laser.

L'analyse par le μ -Raman de la zone corrodée du dépôt mixte formé à -1 V/ECS montre également la présence d'une couche de magnétite à l'interface avec l'acier, mélangée avec la rouille verte. La couche de dessus, caractérisée par sa couleur orange, est principalement constituée de lépidocrocite qu'on voit clairement sur le spectre de la figure (V.23.f) avec la présence de bandes de vibration situées à 250 ; 379 et 535 cm⁻¹ caractéristiques de lépidocrocite [26, 27]. On remarque aussi la présence de quelques pics de vibration de la résine sur ce spectre Raman. Cela est dû à la pénétration de la résine à l'intérieur de cette couche de produit de corrosion à cause de son caractère poreux.

La présence de produits de corrosion du fer à l'interface du dépôt mixte formé à -1 V/ECS après son immersion dans l'eau de mer, ainsi que la formation d'un point de corrosion, sont peut-être dues à la morphologie du dépôt peu compacte mais peut-être aussi liées au réseau de fissures qui est plus important sur ce revêtement mixte. En effet, une pénétration plus importante des espèces corrosives à l'interface de l'acier à travers les pores et les fissures, favorise l'épaississement de la couche d'oxyde à l'interface de l'acier. De plus, la couche d'aragonite développée sur la surface de l'échantillon bloque la diffusion d'oxygène, ce qui peut créer une zone de confinement pauvre en oxygène, et fait donc accélérer le processus de corrosion d'acier.

Les analyses de ces échantillons expliquent les résultats électrochimiques des tests de corrosion obtenus. En effet, les résultats de la R_p des dépôts mixtes qui augmentent continuellement durant leur immersion dans l'eau de mer sont expliqués par la formation de la couche d'aragonite sur la surface des dépôts, qui bloque l'infiltration de l'électrolyte à travers les fissures et protège l'acier contre la corrosion marine. Cependant, les valeurs de R_p obtenues avec le dépôt mixte formé à -1.1 V/ECS restent un peu plus élevées par rapport à celle enregistrées avec le dépôt mixte formé à -1 V/ECS. Cela est peut-être dû à la couche de produits de corrosion qui s'est formée sur ce dernier. A cet effet, on peut dire que le revêtement mixte formé à -1.1 V/ECS est plus bénéfique contre la corrosion marine de l'acier.

Afin de voir la distribution de l'aragonite à l'intérieur du revêtement mixte formé -1.1 V/ECS après son immersion dans l'eau de mer, une cartographie au μ -Raman a été réalisée sur la même section que celle observée par le MEB. Cette cartographie a été réalisée en mode d'acquisition point par point (méthode Raster) sur une surface de 25×222 μm contenant la fissure (voir Figure V.25.a), avec une source laser 532 nm. Un pas de 1.7 μm dans la direction des x et de 7.14 μm dans la direction des y ont été choisis. Ainsi, chaque pixel correspond à une surface de 12 μm^2 alors que chaque spectre correspond à une surface analysée d'environ 4 μm^2 . L'intensité de chaque pixel est alors proportionnelle à la surface des bandes de vibration

caractéristiques de chaque composé, pics à 1086 cm^{-1} pour l'aragonite, 457 cm^{-1} pour CeO_2 et 3654 cm^{-1} pour la brucite (voir figure V.24.a). Mais comme la bande de vibration de CeO_2 à 457 cm^{-1} chevauche avec celle de la brucite à 446 cm^{-1} , une déconvolution gaussienne a été réalisée (voir Figure V.24.b) afin d'extraire la bande de cérium. La précision de la déconvolution a été vérifiée en comparant la cartographie de la brucite obtenue par la bande de vibration à hautes fréquences (3654 cm^{-1}) à celle obtenue par la déconvolution (à 447 cm^{-1}).

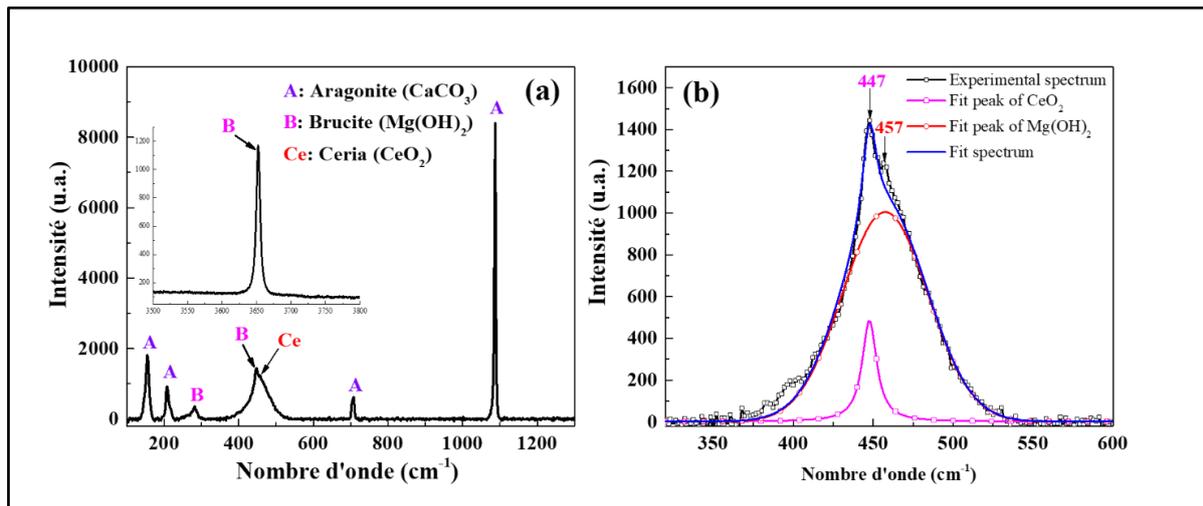


Figure V.24. (a) Exemple des spectres Raman utilisés pour la cartographie μ -Raman. (b) Déconvolution des spectres Raman de l'oxyde de cérium et de l'hydroxyde de magnésium.

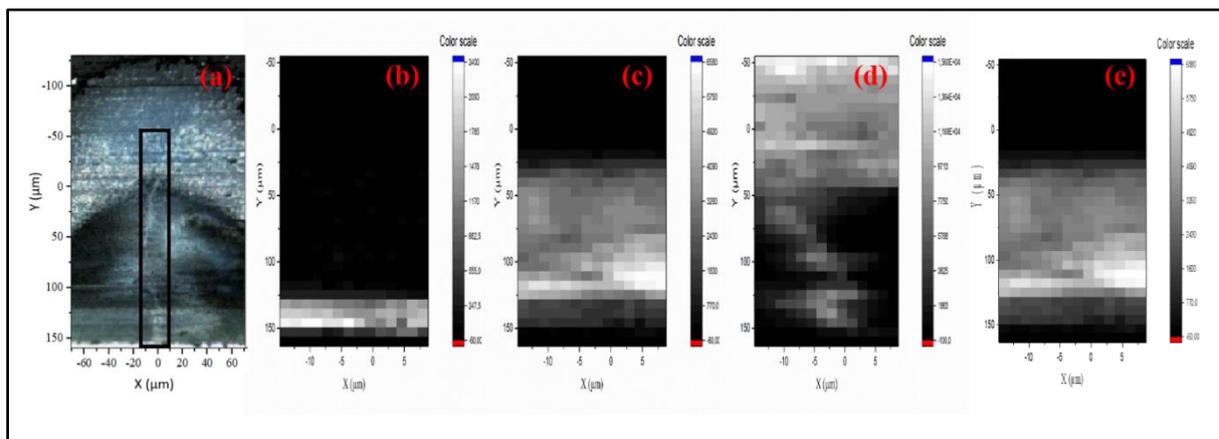
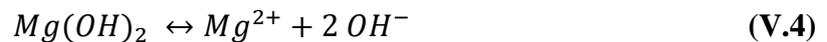


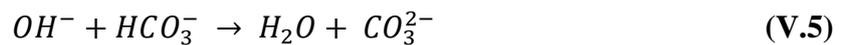
Figure V.25. (a) Vue au microscope optique (objectif $\times 50$) de la section transversale du revêtement mixte de $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$ (-1.1 V/ECS) après 6 jours d'immersion dans l'eau de mer. Cartographie μ -Raman de la zone encadrée par le rectangle noir sur la photo de la section transversale: (b) CeO_2 , (c) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ obtenue par la bande de vibration OH^- , (d) Aragonite et (e) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ obtenue par la déconvolution respectivement.

La figure (V.25.a) ci-dessus présente une vue au microscope optique de la zone analysée de la section transversale, prise avec un objectif $\times 50$. Les figures (V.25.b ; c ; d ; e) montrent la distribution spatiale des différents composés tels que l'aragonite, la brucite et l'oxyde de cérium. Ces résultats montrent que la brucite est bien incorporée à l'intérieur de la couche d'oxyde de cérium (présence de taches grises entre $y = 125$ et $150 \mu\text{m}$ correspondant à la couche d'oxyde de cérium) et que l'aragonite a non seulement remplie la fissure, mais a également été détectée dans les couches de brucite et d'oxyde de cérium autour de la fissure.

La précipitation de l'aragonite au-dessus et à l'intérieur des fissures des revêtements mixtes est principalement due à la couche de brucite. Ceci est lié à la dissolution partielle de la couche de Mg(OH)₂, comme l'ont démontré Nguyen et al [28]. En effet, la dissolution de l'hydroxyde de magnésium libère des ions hydroxyle qui permettent d'augmenter le pH local, ce qui favorise la formation de carbonate de calcium CaCO₃. De plus, en raison de la forte concentration en ions Mg²⁺, le carbonate de calcium précipite préférentiellement sous forme d'aragonite [29]. Etant donné que le pH de précipitation de Mg(OH)₂ est d'environ 9.3, au contact de l'eau de mer à pH = 8.2, la brucite commence à se dissoudre selon la réaction (V.4) suivante :



Cette réaction conduit à une augmentation du pH. Ce qui provoque donc un changement de l'équilibre entre les ions hydrogénocarbonate et carbonate présents dans l'eau de mer, suivant la réaction (V.5) ci-dessous [30, 31]:



Cela donne lieu à la précipitation de carbonate de calcium, suivant la réaction (V.6), dès que le produit de solubilité est atteint (V.7).



$$K_S = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{eq}} [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} = 9.42 \cdot 10^{-7} \text{ mol}^2/\text{L} \quad (\text{V.7})$$

Cette couche de CaCO₃ renforce le dépôt mixte Mg(OH)₂/CeO₂ et crée une barrière physique contre la diffusion de l'oxygène et les diverses espèces chimiques présentes dans l'eau de mer pour atteindre la surface du substrat.

2.6 Modélisation des diagrammes d'impédance, choix du circuit équivalent CE

Maintenant que la nature de l'interface et les mécanismes de dissolution/précipitation se produisant sur celle-ci sont connues à l'aide des analyses de surface, les diagrammes d'impédance de l'acier nu, dépôt CeO₂ et dépôt mixte Mg(OH)₂/CeO₂ ont été analysés en utilisant des circuits équivalents (CE) qui décrivent tous les phénomènes produits sur les

systèmes étudiés. Comme nous l’avons déjà constaté, l’ensemble des diagrammes de Nyquist ne présentent pas des demi-cercles bien définis, en raison de la dispersion de fréquence due à l’hétérogénéité de la surface et de la porosité des revêtements. Ainsi pour obtenir une analyse plus précise des résultats expérimentaux, un élément à phase constante (CPE) a été inclus dans l’ensemble des circuits équivalents. Ce dernier est caractérisé par deux paramètres : Q l’élément à phase constante, et α l’exposant CPE. Les valeurs des paramètres figurant dans les circuits équivalents extraites par ajustement des données expérimentales seront notées dans les tableaux (V.1 ; 2 et 3). Ces valeurs sont toutes normalisées par rapport à la surface totale de l’électrode.

2.6.1 Cas de l’acier nu :

La figure (V.26) représente le CE proposé pour simuler les diagrammes d’impédance de l’acier nu qui a subi une corrosion généralisée dans le milieu corrosif. Comme ces diagrammes présentaient tous une seule constante de temps, ils sont modélisés par un circuit équivalent simple comprenant une résistance d’électrolyte (Re) placée en série avec une résistance de transfert de charge à travers la couche de produits de corrosion (R₁) placée en parallèle avec un CPE. Les valeurs de ces paramètres obtenues après simulation des diagrammes sont présentées dans le tableau (V.1) ci-dessous.

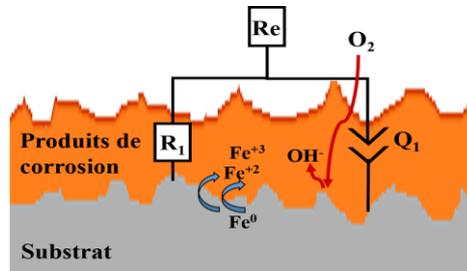


Figure V.26. Schéma montrant le circuit électrique équivalent utilisé pour analyser les données d’impédance du système acier nu/eau de mer.

Tableau V.1. Valeurs des paramètres obtenues après ajustement des diagrammes d’impédance du système acier nu/eau de mer, après différents temps d’immersion.

	6h	12 h	24 h	48 h	96 h	144 h
Re (Ω.cm⁻²)	21.6	22.2	21.4	22.6	21.16	20.6
Q₁.E-4 (F.cm⁻².s^{a-1})	13.8	16	21	26	32	34
A	0.76	0.78	0.79	0.79	0.75	0.74
R₁ (Ω.cm⁻²)	939	985	922	954	1047	1115

Les valeurs du paramètre Q_1 obtenues après ajustement des diagrammes (de l'ordre de $10^{-4} \text{ F.cm}^{-2}.\text{s}^{(\alpha-1)}$) sont environ 100 fois supérieures aux valeurs généralement observées dans le cas d'une double couche (métal/solution) qui sont de l'ordre de quelques dizaines de $\mu\text{F.cm}^{-2}.\text{s}^{\alpha-1}$ [32, 33]. Ces valeurs de Q_1 sont généralement attribuées aux couches épaisses et poreuses, qui ne peut s'agir dans ce cas que de la couche de produits de corrosion formée sur acier dans l'eau de mer.

En effet, lors de l'immersion de l'acier nu, l'oxygène vient se réduire en ions OH^- sur la surface de l'électrode tandis que le fer s'oxyde en ions Fe^{2+} . Cela conduit en premier lieu à la précipitation d'une couche de RV [34] qui peut se transformer en magnétite (La RV étant métastable de la magnétite) et/ou s'oxyder sous l'effet de l'oxygène en oxyhydroxyde ferrique. C'est pourquoi, la couche de produits de corrosion formée sur acier est constituée d'une couche de magnétite et de rouille verte à l'interface avec l'acier, et une couche épaisse essentiellement composée de lépidocrocite et de goethite ainsi que d'aragonite (détectées par les analyses de surface essentiellement dans les zones cathodiques). Plus cette couche devient importante, plus la surface active est réduite, d'autre part la diffusion de l'oxygène est ralentie par la présence de la couche de corrosion. Néanmoins, la réduction de l'oxygène se fait par les pores ouverts que présente cette couche. Ce qui explique donc la légère augmentation de R_1 avec le temps d'immersion.

2.6.2 Cas de l'acier revêtu (dépôt CeO_2 et dépôt mixte $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$)

En présence d'un revêtement CeO_2 , la surface active du substrat est très réduite. Cependant, les défauts ouverts au travers de cette couche protectrice constituent des voix préférentielles de pénétration de l'électrolyte. Dans un premier temps, l'oxygène dissous diffuse à travers les pores pour se réduire à l'interface de l'acier. Au même temps, les chlorures également présents favorisent la dissolution de l'acier. Il en résulte la formation d'une couche relativement dense mais poreuse, composée de RV et de magnétite (voir figure (III.26) du 3^{ème} chapitre). Cette dernière, indiquée en couleur bleu sur la figure (V.27), se traduit par une boucle capacitive aplatie caractérisée par la résistance R_1 et l'élément à phase constante CPE_1 dans le diagramme de Nyquist à 6 et 12h d'immersion. Le comportement inductif observé aux basses fréquences et caractérisé par les deux paramètres (L et R_L) reflète un processus d'absorption de $\text{FeOH}_{\text{ads}}^+$ suivi d'une désorption pour former la couche de RV d'après [35]. Compte tenu que ce processus se déroule au sein des pores du revêtement de cérium, il est alors vraisemblable de penser que l'oxygène vient alors se réduire au niveau de la magnétite, au-dessus de l'interface, favorisant en même temps l'oxydation de la RV pour conduire à la formation d'une couche

d'oxyhydroxide ferrique composée principalement de lépidocrocite détectée par les analyses de surface. Cette couche représentée en orange sur la figure (V.27.b), se traduit alors par l'apparition d'une deuxième constante de temps, comme signalé plus haut (après 24h d'immersion) et sera caractérisée par une résistance R_2 et un élément à phase constante CPE_2 . Les circuits équivalents proposés représentent ce qui se passe dans les pores du revêtement CeO_2 (voir figures V.27.a et b).

A partir de 48h d'immersion, la couche de cérium est toujours présente, mais certaines zones commencent à subir une délamination (décollement du dépôt de l'interface de l'acier) du fait de la pression exercée par la croissance des produits de corrosion. Ce qui limite donc la fonction protectrice du dépôt et permet à l'oxygène de venir se réduire plus facilement sur la surface d'acier, en favorisant ainsi une augmentation du pH interfacial et par conséquent la formation d'une couche de magnétite (détectée par Raman). De l'aragonite a également pu être observée. Cela conduit à une dégradation progressive du revêtement dans l'eau de mer qui se traduit sur les diagrammes d'impédance par l'apparition d'une troisième constante de temps observée après 48h d'immersion. Le CE proposé pour ce cas de figure est similaire à celui de 24h en considérant la réponse de l'interface de la zone confinée (voir figure V.27.c) en parallèle de la réponse de la zone délaminée. CPE_3 et R_3 présentent respectivement l'élément à phase constante et la résistance de la couche d'oxyde formée sous le dépôt délaminé.

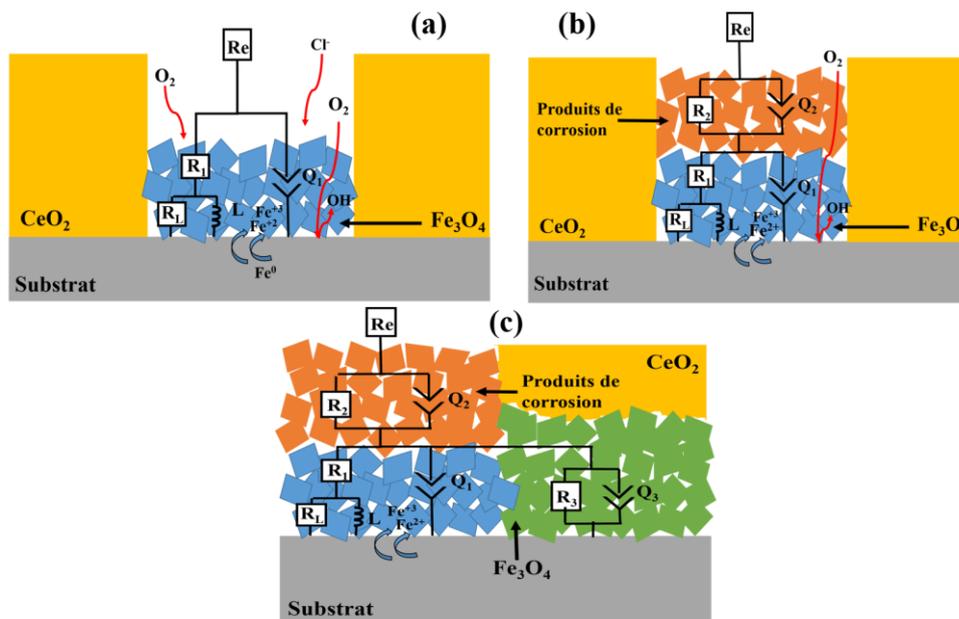


Figure V.27. Schéma montrant le circuit électrique équivalent utilisé pour analyser les données d'impédance du système dépôt CeO_2 /eau de mer, après (a) 6 et 12h, (b) 24h et (c) à partir de 48h d'immersion.

Concernant le dépôt mixte $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$, le processus durant les premières heures d'immersion est identique à celui observé pour le dépôt de CeO_2 seul. Une seule boucle capacitive associée à une boucle inductive, liées à la dégradation locale de l'acier à travers les défauts ouverts du revêtement de cérium. Cette boucle capacitive est toutefois plus grande dans le cas du dépôt mixte du fait de la présence de la couche de brucite qui limite l'apport en oxygène et réduit donc le processus de corrosion (la R_p est très supérieure à celle obtenue pour le dépôt de cérium seul). La différence réside également dans la résistance d'électrolyte. En effet, cette dernière est légèrement supérieure à celle de l'eau de mer traduisant la présence de la couche de brucite. Cela se traduit sur le diagramme d'impédance par un circuit R_f/C_f mis en série avec R_e mais dont la capacité C_f n'est pas mesurable aux fréquences étudiées ici, elle est donc indiquée en pointillés sur le circuit équivalent de la figure (V.28). C'est pourquoi, la résistance d'électrolyte obtenue, notée R_{HF} correspond à la somme de la résistance de l'eau de mer (R_e) et du film magnésien (R_f).

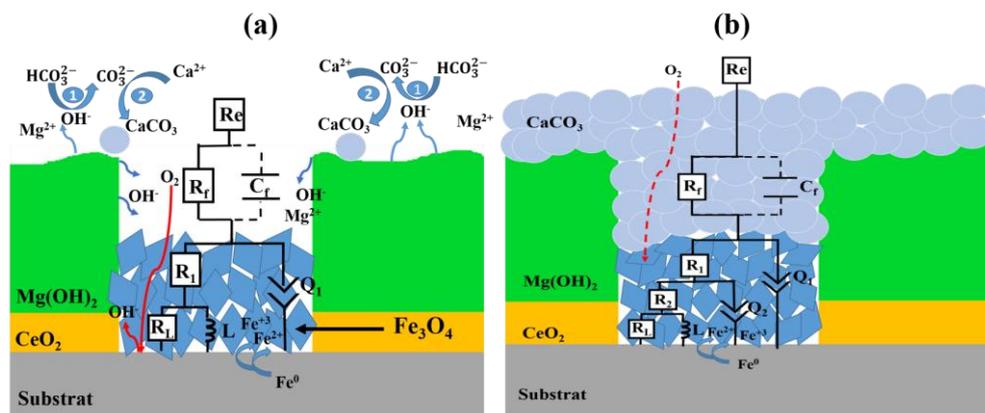


Figure V.28. Schéma montrant le circuit électrique équivalent utilisé pour analyser les données d'impédance du système dépôt mixte ($\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$) / eau de mer, après (a) 6 et 12h d'immersion et (b) à partir de 24h d'immersion.

Au cours des premières heures d'immersion, on observe encore ici une augmentation du processus de corrosion due à la présence des chlorures se traduisant par une acidification locale au niveau des fissures à l'interface avec le métal. Par contre, cette fois-ci, cette acidification va favoriser la dissolution du $\text{Mg}(\text{OH})_2$ initialement présent dans les défauts et donc augmenter le pH à l'interface et à l'intérieur des fissures. Cela va donc se traduire par la précipitation d'un oxyde de fer stable, probablement la magnétite détectée à l'interface de l'acier par les analyses μ -Raman, ainsi que la précipitation du carbonate de calcium. Le circuit équivalent proposé pour analyser les diagrammes d'impédance après 24h d'immersion (Figure V.28.b) va alors intégrer

deux constantes de temps correspondant est la combinaison de la réponse de la double couche (Q_2 et R_2) et de celle de la couche d'oxyde associée à la RV (Q_1 et R_1) qui bloque progressivement la surface.

L'utilisation de ces circuits équivalents ont ainsi permis d'obtenir des ajustements de bonnes qualités des diagrammes d'impédance comme l'illustrent les figures (V.29 et V.30). Les résultats de ces ajustements sont présentés dans les tableaux (V.2 et V.3) ci-dessous. Ils montrent en premier lieu que la résistance d'électrolyte R_e reste quasiment stable durant toute la période de l'immersion pour le système ($\text{CeO}_2/\text{eau de mer}$). En revanche, celle-ci (R_{HF}) augmente avec le temps dans le cas du système ($\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2/\text{eau de mer}$), à cause de la précipitation progressive de la couche d'aragonite qui se traduit par une augmentation progressive de R_f . Dans le cas des deux revêtements, les valeurs du paramètre Q_1 correspondant à la couche d'oxyde formée à l'interface de l'acier sont de l'ordre de $10^{-5} \text{ F.cm}^{-2}.\text{s}^{\alpha-1}$, ce qui représente généralement la réponse d'une couche d'oxyde mince et poreux [32, 36]. Cependant, ce paramètre atteint des valeurs de l'ordre de $10^{-8} \text{ F.cm}^{-2}.\text{s}^{\alpha-1}$ dans le cas du dépôt mixte après 4 et 6 jours d'immersion traduisant le caractère bloquant du film d'oxyde interfacial. En parallèle, R_L augmente fortement (passe d'environ 1300 à plus de $10^{+6} \Omega.\text{cm}^2$), signe d'un fort ralentissement du processus d'oxydation du fer. Tandis qu'elle reste presque constante pour le dépôt CeO_2 .

Tableau V.2. Valeurs des paramètres obtenues après ajustement des diagrammes d'impédance du système $\text{CeO}_2/\text{eau de mer}$, après différents temps d'immersion.

	6h	12h	24h	48h	96h	144h
Re ($\Omega.\text{cm}^{-2}$)	25.2	25.7	25.4	26.1	24	23
$Q_{1,E-5}$ ($\text{F.cm}^{-2}.\text{s}^{\alpha-1}$)	21	26	37	45.95	70.9	104
α_1	0.82	0.80	0.75	0.789	0.827	0.849
R_1 ($\Omega.\text{cm}^{-2}$)	1449	1438	1562	1617	1617	1681
$Q_{2,E-4}$ ($\text{F.cm}^{-2}.\text{s}^{\alpha-1}$)	/	/	2.9	4.8	10.7	16.8
α_2	/	/	0.729	0.716	0.64	0.54
R_2 ($\Omega.\text{cm}^{-2}$)	/	/	12	52	30	37
$Q_{3,E-6}$ ($\text{F.cm}^{-2}.\text{s}^{\alpha-1}$)	/	/	/	8.14	3.05	2.45
α_3	/	/	/	0.834	0.913	0.95
R_3 ($\Omega.\text{cm}^{-2}$)	/	/	/	10.5	9.5	6
R_L ($\Omega.\text{cm}^{-2}$)	213	299	380	339	393	398
L	808	1711	2921	4426	3993	3608

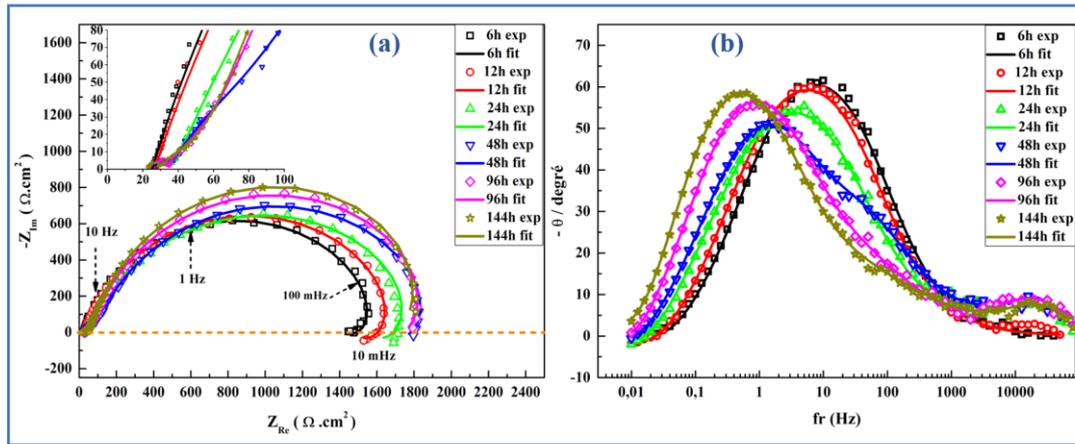


Figure V.29. Diagrammes d'impédance électrochimique expérimentaux et ajustés du système dépôt CeO₂/eau de mer, après différents temps d'immersion, en présentation de Nyquist (a) et Bode (b).

Dans le cas du système CeO₂/eau de mer, le paramètre Q₂ (correspondant à la couche de produits de corrosion formée à l'intérieur des pores) présente des valeurs de l'ordre de 10⁻⁴ F.cm⁻².s^{α-1}, (réponse d'une couche épaisse et poreuse). Ces valeurs augmentent légèrement avec le temps d'immersion pour atteindre des valeurs proches de celles trouvées sur l'acier /eau de mer. Cela reflète la dégradation progressive qu'a subi la couche de CeO₂ durant son immersion dans l'eau de mer. Cependant, le paramètre Q₃ qui correspond à la couche d'oxyde formée sous le dépôt après délamination, prend des valeurs de quelques μF.cm⁻².s^{α-1}, ce qui est typiquement signalé pour les couches minces d'oxyde barrière [36].

Concernant le système (Mg(OH)₂/CeO₂)/eau de mer, le paramètre Q₂ est de l'ordre de quelques dizaines de μF.cm⁻².s^α, valeurs correspondant à la réponse de la double couche électrique en accord avec la littérature [33]. La résistance au transfert de charges passe d'environ 1830 jusqu'à plus de 27400 Ω.cm² à la fin de l'immersion. Cela est dû au blocage de la surface du dépôt par la couche d'aragonite qui limite la diffusion de l'oxygène vers l'interface.

Tableau V.3. Valeurs des paramètres obtenues après ajustement des diagrammes d'impédance du système (Mg(OH)₂/CeO₂)/eau de mer, après différents temps d'immersion.

	6h	12h	24h	48h	96h	144h
R_{HF} (Ω.cm⁻²)	37.6	37.3	35.7	38.6	68	85.9
Q₁. E-5 (F.cm⁻².s^{α-1})	12.7	14.3	13	17.8	88 E-3	26.7 E-3
α₁	0.78	0.794	0.86	0.827	0.685	0.76

R₁ (Ω.cm⁻²)	4576	3019	393	515	400	3187
Q₂.E-6 (F.cm⁻².s^{α-1})	/	/	44.9	55.5	318	364
α₂	/	/	0.897	0.92	0.675	0.536
R₂ (Ω.cm⁻²)	/	/	1832	2012	7145	27424
R_L (Ω.cm⁻²)	1305	1058	607	638	2559	2.125 E+6
L	3985	2506.5	2499	3806.3	25579	5.67 E+5

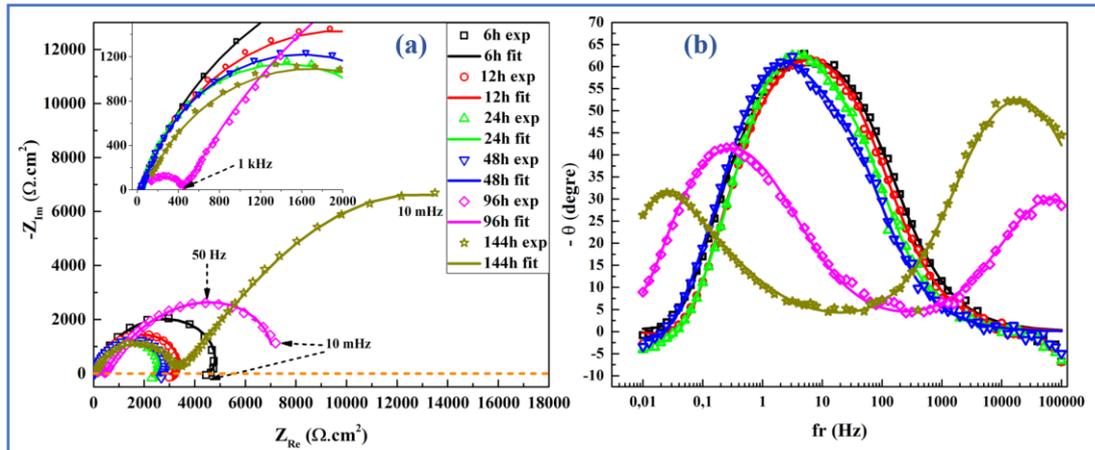


Figure V.30. Diagrammes d'impédance électrochimique expérimentaux et ajustés du système (Mg(OH)₂/CeO₂)/eau de mer, après différents temps d'immersion, en présentation de Nyquist (a) et Bode (b).

D'après l'ensemble de résultats des tests de corrosion, la forte augmentation de la Rp obtenue avec le dépôt mixte Mg(OH)₂/CeO₂ et la forte diminution, à la fois, de la branche cathodique ainsi que de la réaction anodique après 6 jours d'immersion, sont dues au renforcement des propriétés barrières de ces dépôts lors de son immersion dans l'eau de mer. Ces couches peuvent donc associer une protection passive liée à leur effet barrière et une protection active permettant d'améliorer et/ou de renforcer la protection passive.

2.7 Bilan

Les tests de corrosion des revêtements dans l'eau de mer artificielle révèlent que le dépôt mixte, formé au potentiel le plus cathodique (-1.1 V/ECS), présente une meilleure résistance à la corrosion. En effet cette couche de brucite offre au dépôt CeO₂, par sa dissolution partielle, une amélioration significative de la résistance à la corrosion marine. La dissolution partielle de la brucite a un double effet, d'une part, il favorise la précipitation du CaCO₃ au-dessus et à l'intérieur des fissures qui agit comme une barrière efficace, et d'autre part, en augmentant le pH interne, il favorise la formation d'une couche d'oxyde stable à l'interface dépôt/métal

limitant fortement la dissolution de l'acier. La résistance de polarisation du revêtement mixte augmente de manière significative tout au long de l'immersion dans l'eau de mer, tandis que celle du revêtement de cérium reste négligeable. Les revêtements mixtes $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$ semblent donc être une bonne technique de protection de l'acier contre la corrosion marine car ils combinent une protection active et passive. De plus, il est respectueux à l'environnement car une partie du revêtement mixte est en Mg naturellement présent dans l'eau de mer.

La couche de brucite améliore donc fortement la résistance à la corrosion marine du dépôt CeO_2 formé sur acier. La question qui se pose maintenant, cette couche de brucite parvient-elle à renforcer les propriétés mécaniques du revêtement d'oxyde de cérium ? Pour répondre à cette dernière, des tests de rayure ont été effectués dans le cadre de cette thèse, sur la surface des échantillons d'acier revêtu par le dépôt CeO_2 pur et par le dépôt mixte $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$ (formés à -1.1 V/ECS). Cette technique de caractérisation nous permet de faire une approche sur les propriétés mécaniques de ces revêtements et de voir l'apport de la couche de brucite sur la résistance à la rayure du dépôt d'oxyde de cérium. Le principe et les résultats de ces tests sont présentés en annexe (voir annexe A). Cette étude révèle que la couche de brucite apporte également un renforcement de la résistance à l'usure mécanique du revêtement CeO_2 pur. Le comportement élastique du dépôt CeO_2 est amélioré par la couche de brucite. Sachant que l'élasticité d'un matériau traduit sa capacité à conserver et restituer de l'énergie après déformation, on peut dire que le dépôt mixte résiste mieux à l'usures. A cet effet, le dépôt CeO_2 a subi des endommagements plus importants sous la pointe dans une gamme de forces très faibles. Dans un intervalle de force de $[0.01-1\text{N}]$, la pointe a vite pénétré l'épaisseur totale de la couche de cérium et atteint l'interface de l'acier à une force de 0.11N avec un taux de charge de $1\text{N}/\text{min}$. En revanche, avec ce même taux de charge mais dans un intervalle de force 10 fois plus grand, la pointe pénètre lentement dans le dépôt mixte, et atteint la surface de l'acier à 5.48N . Néanmoins, à partir de cette force une délamination totale du revêtement est observée.

Enfin, cette différence de comportement entre les deux revêtements est peut-être due à la structure plus compacte que présente la couche d'hydroxyde de magnésium formée sur le dépôt CeO_2 mais aussi à une adhérence plus importante du revêtement mixte sur le substrat par la pénétration du Mg à l'intérieur de la structure de l'oxyde de cérium et à l'interface de l'acier.

Références bibliographiques

1. Zou, G., R. Liu, and W. Chen, Highly textural lamellar mesostructured magnesium hydroxide via a cathodic electrodeposition process. *Materials Letters*, 2007. 61(10): p. 1990-1993.
2. Zou, G., et al., Morphology-tunable synthesis and characterizations of Mg(OH)₂ films via a cathodic electrochemical process. *Materials Chemistry and Physics*, 2008. 107(1): p. 85-90.
3. Dinamani, M. and P.V. Kamath, Electrosynthesis of Mg(OH)₂ coatings on stainless steel substrates. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2004. 34(9): p. 899-902.
4. Zhang, Y., X. Pei, and S. Jia, Cathodic deposition of Mg(OH)₂ coatings on pure Mg in three Mg salts aqueous solutions. *Surface Review and Letters*, 2017. 24.
5. Lv, Y., et al., Electrodeposition of Porous Mg(OH)₂ Thin Films Composed of Single-Crystal Nanosheets. *Journal of The Electrochemical Society*, 2012.
6. Cvetković, V.S., et al., Formation of needle-like and honeycomb-like magnesium oxide/hydroxide structures by electrodeposition from magnesium nitrate melts. *Electrochimica Acta*, 2018. 268: p. 494-502.
7. Switzer, J., *Electrochemical Synthesis of Ceramic Films and Powders*. Vol. 66. 1987. 1521-1525.
8. Matsumoto, Y., et al., A new preparation method of barium titanate perovskite film using electrochemical reduction. *Materials Research Bulletin*, 1992. 27(11): p. 1319-1327.
9. Therese, G.H.A. and P.V. Kamath, Cathodic reduction of different metal salt solutions Part I: synthesis of metal hydroxides by electrogeneration of base. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1998. 28(5): p. 539-543.
10. Dawson, P., C.D. Hadfield, and G.R. Wilkinson, The polarized infra-red and Raman spectra of Mg(OH)₂ and Ca(OH)₂. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1973. 34(7): p. 1217-1225.
11. Klopogge, T., et al., Infrared and Raman study of interlayer anions CO₂⁻³, NO⁻³, SO₄²⁻, and ClO₄⁻ in Mg/Alhydrotalcite. 2019.
12. Marchewka, M.K. and A. Pietraszko, Structural and vibrational studies of anilinium nitrate. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2005. 66(6): p. 1039-1048.
13. Martínez, L., et al., Surface study of cerium oxide based coatings obtained by cathodic electrodeposition on zinc. Vol. 257. 2011. 6202.
14. Yamashita, M., et al., The long term growth of the protective rust layer formed on weathering steel by atmospheric corrosion during a quarter of a century. *Corrosion Science*, 1994. 36(2): p. 283-299.
15. Aramendia, J., et al., Structural and chemical analyzer system for the analysis of deposited airborne particles and degradation compounds present on the surface of outdoor weathering steel objects. *Microchemical Journal*, 2015. 123: p. 267-275.
16. Barchiche, C., et al., Characterization of calcareous deposits in artificial seawater by impedance techniques: 3—Deposit of CaCO₃ in the presence of Mg(II). Vol. 48. 2003. 1645-1654.

17. Li, Y., et al., Carbon Cloth Supported Nano-Mg(OH)₂ for the Enrichment and Recovery of Rare Earth Element Eu(III) From Aqueous Solution. *Frontiers in chemistry*, 2018. 6: p. 118-118.
18. Zou, G., et al., Preparation and characterization of lamellar-like Mg(OH)₂ nanostructures via natural oxidation of Mg metal in formamide/water mixture. *Materials Research Bulletin*, 2007. 42(6): p. 1153-1158.
19. Balducci, G., L. Bravo Diaz, and D.H. Gregory, Recent progress in the synthesis of nanostructured magnesium hydroxide. *CrystEngComm*, 2017. 19(41): p. 6067-6084.
20. Calonnec, D., Rôle des sédiments argileux dans la corrosion des aciers au carbone. 2009. p. 1 vol. (163 p.).
21. Nguyen, A.S., et al., Impedance analysis of the distributed resistivity of coatings in dry and wet conditions. *Electrochimica Acta*, 2015. 179: p. 452-459.
22. Refait, P., et al., Formation of the Fe(II)–Fe(III) hydroxysulphate green rust during marine corrosion of steel. *Corrosion Science*, 2003. 45(4): p. 833-845.
23. Trolard, F., et al., Identification of a green rust mineral in a reductomorphic soil by Mossbauer and Raman spectroscopies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997. 61(5): p. 1107-1111.
24. Boucherit, N., A. Hugot-Le Goff, and S. Joiret, Raman studies of corrosion films grown on Fe and Fe-6Mo in pitting conditions. *Corrosion Science*, 1991. 32(5): p. 497-507.
25. Pineau, S., et al., Formation of the Fe(II–III) hydroxysulphate green rust during marine corrosion of steel associated to molecular detection of dissimilatory sulphite-reductase. *Corrosion Science*, 2008. 50(4): p. 1099-1111.
26. De Faria, D.L.A., S. Venâncio Silva, and M.T. De Oliveira, Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. *Journal of Raman Spectroscopy*, 1997. 28(11): p. 873-878.
27. Sabot, R., et al., Influence of lactate ions on the formation of rust. *Corrosion Science*, 2007. 49(3): p. 1610-1624.
28. Nguyen Dang, D., et al., Role of Brucite Dissolution in Calcium Carbonate Precipitation from Artificial and Natural Seawaters. Vol. 17. 2017.
29. Morse, J.W., R.S. Arvidson, and A. Lüttge, Calcium Carbonate Formation and Dissolution. *Chemical Reviews*, 2007. 107(2): p. 342-381.
30. Deslouis, C., et al., Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedances techniques: 2-deposit of Mg(OH)₂ without CaCO₃. *Electrochimica Acta*, 2000. 45(11): p. 1837-1845.
31. Gabrielli, C., et al., Study of the Electrochemical Deposition of CaCO₃ by In Situ Raman Spectroscopy I. Influence of the Substrate. Vol. 150. 2003. C478-C484.
32. Zhang, A.J., V. I. Birss, and P. Vanýsek, Impedance characterization of thin electrochemically formed palladium oxide films. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1994. 378(1): p. 63-75.
33. Lohrengel, M.M., Thin anodic oxide layers on aluminium and other valve metals: high field regime. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 1993. 11(6): p. 243-294.
34. Sabot, R., et al., Effet de différentes substances organiques sur les processus de corrosion des aciers. <http://dx.doi.org/10.1051/mattech:2006008>, 2005. 93.

35. Castro, E.B. and J.R. Vilche, Study of iron electrodisolution in carbonate/bicarbonate solutions by electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1992. 323(1): p. 231-246.
36. Gervasi, C.A. and J.R. Vilche, An impedance spectroscopy study of the anodically formed barrier layer on aluminium substrates. *Electrochimica Acta*, 1992. 37(8): p. 1389-1394.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ces travaux de thèse ont été consacrés au développement des couches mixtes à base de dépôts calcomagnésiens, calcaires et magnésiens/CeO₂, en vue de colmater les défauts ouverts de la couche d'oxyde de cérium et améliorer ainsi son comportement protecteur contre la corrosion de l'acier lors de son exposition au milieu marin.

Pour cela, des dépôts électrolytiques à base d'oxyde de cérium ont été d'abord élaborés sur le substrat d'acier en mode galvanostatique à partir d'un électrolyte aqueux de sel de cérium. Une étude préliminaire permettant de déduire les conditions optimales (choix du bain électrolytique et des paramètres d'électrodéposition) conduisant à la formation, par électrodéposition cathodique, d'un dépôt homogène et adhérent sur l'acier, et qui présente une structure avec le moins de défauts possibles, a été d'abord menée dans le chapitre III. Cette étude a montré en premier lieu que l'électrodéposition des films à base de cérium est plus bénéfique en milieu nitrate qu'en milieu chlorure, du fait de la présence des ions nitrate qui jouent un rôle de précurseur des réactions cathodiques de précipitation de ces couches. Cependant, son mécanisme qui est régi par un processus de nucléation-croissance est beaucoup influencé par la concentration des ions cérium et nitrate. Lorsque la concentration de la solution (Ce(NO₃)₃, 6H₂O) est élevée, l'électrodéposition des films est plus rapide et les films formés sont plus épais. En revanche, les dépôts sont constitués de gros cristaux et ne semblent pas homogènes. De plus, pour des raisons économiques, il est préférable d'utiliser des solutions faiblement concentrées. Néanmoins, l'électrodéposition est contrainte par la mobilité des ions dans le bain, d'où l'ajout d'un sel support (KNO₃) permettant d'augmenter à la fois la conductivité ionique du bain électrolytique et l'apport des ions nitrate. Les résultats révèlent que l'augmentation de la concentration du sel support dans le bain favorise la précipitation de couches plus épaisses et plus homogènes. A cet effet, une composition du bain électrolytique de 0.05M en Ce(NO₃)₃, 6H₂O et 0.6M en KNO₃ a été retenue pour former les dépôts d'oxyde de cérium.

L'étude de l'influence des paramètres expérimentaux sur la composition et la morphologie finales des dépôts nous a permis d'apporter une meilleure compréhension des mécanismes de formation de ces derniers. En fait, lorsque la densité de courant cathodique appliquée est élevée, le taux de nucléation est plus grand que celui de la croissance, alors que ce dernier est prédominant pour les faibles densités de courant et le processus de croissance des dépôts est contraint par la dissolution du substrat. Par conséquent, les couches formées aux faibles densités

de courant sont très fines, non homogènes, et constituées de grosses particules de CeO_2 mélangées à des produits de corrosion du fer. En revanche, en augmentant la densité de courant, ces couches deviennent homogènes, plus épaisses et plus denses. Néanmoins, le réseau de fissures formées semble plus large probablement due à un dégagement plus fort de bulles de dihydrogène suite à la réaction de réduction de l'eau. Le temps par contre, ne semble pas avoir un effet important sur le mécanisme d'électrodéposition, mais plutôt sur l'épaisseur et la morphologie finales des couches obtenues. En effet, l'augmentation du temps d'électrodéposition conduit à la formation de couches de plus en plus épaisses, denses et compactes, et le réseau de fissures semble être réduit. A l'issue de ces résultats les revêtements CeO_2 ont été élaborés à -1 mA/cm^2 pendant 30min d'électrodéposition pour le reste de l'étude.

Les tests de corrosion du dépôt CeO_2 effectués pendant 6 jours d'immersion dans l'eau de mer artificielle (ASTM D1141) ont démontré que la couche de cérine n'offre pas au substrat d'acier une protection élevée et de longue durée contre la corrosion marine du fait de sa structure hautement poreuse et craquelée. L'oxygène et les ions corrosifs peuvent atteindre la surface du substrat par diffusion à travers les défauts ouverts et le long de l'interface revêtement/acier. Cela peut entraîner la destruction progressive des liaisons d'adhérence, suite aux réactions cathodiques, et à une accumulation de produits de corrosion conduisant à la formation de cloques ou à la délamination complète du revêtement. A cet effet, la majeure partie de la surface de l'acier revêtu est dégradée après 6 jours d'immersion dans l'eau de mer. C'est la raison pour laquelle nous avons cherché à développer une nouvelle technique permettant de sceller ces défauts ouverts et d'améliorer ainsi la résistance à la corrosion marine de la couche de CeO_2 .

Dans un premier temps, des dépôts calcomagnésiens et calcaires ont été formés sur le revêtement CeO_2 par polarisation cathodique respectivement dans l'eau de mer artificielle (ASTM D1141) en présence ou non de Mg. Les résultats révèlent que le taux de blocage de la surface est relativement lié à la composition des dépôts qui est fortement influencée par la valeur du potentiel imposé. En présence du magnésium, les dépôts formés aux potentiels faiblement cathodiques sont essentiellement composés d'aragonite, et les amas d'aragonite précipités à la surface et à l'intérieur des défauts de la couche CeO_2 sont plus nombreux en augmentant la valeur du potentiel cathodique. Cependant, une couche composée de produits de corrosion résiduels mélangée à la brucite s'est formée à l'interface acier/dépôt mixte. En revanche, la brucite commence à précipiter sur la surface des dépôts à -1.15 V/ECS ; les amas d'aragonite sont moins nombreux mais plus gros. Au-delà de ce potentiel, seule la brucite s'est formée, et le dépôt est complètement dégradé à cause du fort dégagement de bulles de dihydrogène suite

à la réaction de réduction de l'eau qui prédomine aux potentiels les plus cathodiques. En revanche, en eau de mer artificielle exempte de Mg, les dépôts formés sur le revêtement CeO_2 sont essentiellement composés de carbonate de calcium. La forme allotropique de CaCO_3 formé est majoritairement la calcite mais de l'aragonite peut également précipiter lorsque le potentiel est suffisamment cathodique. Néanmoins, la proportion d'aragonite reste faible par rapport à la calcite.

L'apport des dépôts calcomagnésiens/calcaires sur les performances anticorrosives du revêtement CeO_2 a été évalué par des tests d'immersion des couches mixtes dans l'eau de mer artificielle. Les résultats révèlent que les dépôts formés en présence de magnésium, sont légèrement plus protecteurs que les dépôts formés en son absence, en particulier ceux formés à -1.1 et -1.15 V/ECS. Cela a été associé à la présence de la couche intermédiaire à l'interface de l'acier, composée de brucite et d'un produit d'oxyhydroxyde de fer intégrant des ions Mg^{2+} , qui joue un rôle bloquant. En effet, la dissolution partielle de la brucite peut provoquer une alcalinisation locale qui conduit à limiter la dissolution du substrat durant les premières heures d'immersion. Malheureusement, la protection apportée par ces dépôts n'est pas efficace pour de longues durées d'immersion dans l'eau de mer. La corrosion semble plus localisée dans les porosités existantes entre les amas de cristaux de CaCO_3 ainsi que les défauts ouverts de la couche de CeO_2 . Ce qui provoque donc une augmentation du degré d'acidité et entraîne d'avantage le processus de corrosion, et induit au final à une dégradation rapide de la surface des échantillons.

Pour mieux étudier le rôle bloquant que joue cette couche de brucite sur la protection anticorrosive du revêtement CeO_2 , des couches d'hydroxyde de magnésium ont été formées sur l'acier revêtu d'un dépôt CeO_2 , par polarisation cathodique à différents potentiels pendant 24h dans une solution de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à 0.1M. Les résultats de cette étude ont montré que les dépôts mixtes $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$ formés aux deux potentiels imposés (-1 et -1.1V/ECS) sont bien homogènes sur toute la surface du substrat. Cela permet un colmatage complet des défauts ouverts de la couche de céline. Mais à partir de -1.2 V/ECS, le dépôt présente de nombreux orifices suite au fort dégagement de bulles de dihydrogène. Cependant, le dépôt réalisé à -1.1 V/ECS présente une structure plus compacte et un réseau de fissures moins important. Néanmoins, ces fissures sont légèrement plus larges à cause d'un dégagement d'hydrogène plus important au potentiel le plus cathodique.

Les tests de corrosion des revêtements mixtes $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$ dans l'eau de mer artificielle montrent l'intérêt qu'apporte la couche de la brucite pour renforcer les propriétés barrières de la couche de CeO_2 . En effet, lors de l'immersion des dépôts mixtes dans l'eau de mer, la

dissolution partielle de la brucite a un double effet, d'une part, il favorise la précipitation du CaCO_3 au-dessus et à l'intérieur des fissures qui forme une barrière efficace contre la diffusion de l'oxygène, et d'autre part, l'augmentation du pH interne favorise la formation d'une couche d'oxyde stable à l'interface dépôt/métal limitant fortement la dissolution de l'acier. A cet effet, l'activité anodique et cathodique du revêtement mixte est réduite, et la résistance de polarisation augmente de manière significative durant son immersion dans l'eau de mer, en particulier le dépôt formé à -1.1V/ECS , tandis que celle du revêtement de cérium reste négligeable. Ces revêtements mixtes $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$ semblent donc être une bonne technique de protection de l'acier contre la corrosion marine car ils combinent une protection active et passive.

Cette différence de comportement du revêtement CeO_2 avant et après la formation de la couche de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, peut être aussi la conséquence d'une amélioration de ces propriétés mécaniques, tel que l'adhérence, suite à la formation de cet hydroxyde à l'intérieur de la structure de l'oxyde de cérium ainsi qu'à l'interface de l'acier. Cette hypothèse a mené à une étude préliminaire de la résistance mécanique de ces dépôts par des tests de micro-rayure effectués sur la surface des échantillons (voir annexe I), et dont les résultats ont révélé que la couche de brucite apporte également un renforcement de la résistance à l'usure mécanique du revêtement CeO_2 pur. Ceci peut faire l'objet d'une étude plus approfondie sur le comportement de ces couches.

Au final, ces travaux de thèse ont donc permis d'améliorer la résistance à la corrosion du revêtement CeO_2 en milieu marin, en agissant sur la morphologie et la structure de cette couche d'oxyde. En effet, la formation de dépôts calcomagnésiens, calcaires ou magnésiens sur le revêtement $\text{CeO}_2/\text{acier}$ réduit le réseau de fissures et porosités ouvertes de ce film d'oxyde et limite l'infiltration des espèces oxydantes à travers le dépôt pour atteindre l'interface de l'acier. Malheureusement, les dépôts mixtes calcomagnésiens/ CeO_2 et calcaires/ CeO_2 ne présentent pas une protection élevée et de longue durée, des produits de corrosion de l'acier sont vite apparus, par conséquent les dépôts se dégradent rapidement. En revanche, le dépôt mixte $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$ a montré un intérêt particulier contre la corrosion de l'acier dans l'eau de mer. La dissolution de la brucite offre l'avantage d'une protection à double effet, active et passive, par conséquent sa résistance augmente avec le temps d'immersion par la formation de l'aragonite sur sa surface et à l'intérieur des fissures qui limite fortement le processus de corrosion.

Néanmoins, des études plus approfondies sont nécessaires afin de mieux comprendre les différents phénomènes rencontrés dans notre recherche. Tout d'abord, les mécanismes de formation/croissance de ces dépôts sur la couche CeO_2 ainsi qu'à l'intérieur de sa structure doivent être étudiés précisément, par exemple, par le suivi de mesures d'impédance

électrochimique combinées à des analyses in-situ durant leur formation. Comme le temps de déposition est fixé dans notre étude, il serait également intéressant d'étudier l'influence de ce paramètre sur la composition et la morphologie finale des dépôts formés, ainsi que sur leur résistance à la corrosion.

Pour le dépôt mixte $Mg(OH)_2/CeO_2$ qui présente une meilleure résistance à la corrosion pendant 6 jours d'immersion dans l'eau de mer, il serait intéressant d'effectuer des tests de corrosion de plus longue durée pour estimer au bout de combien de temps cette protection s'amenuise. Et également de tester la résistance de ce dépôt mixte dans un milieu d'eau de mer naturelle, où plusieurs facteurs peuvent influencer son comportement, mais aussi en brouillard salin dans lequel la précipitation de $CaCO_3$ ne peut avoir lieu. Dans ce cas, on peut s'attendre à ce que la protection ne soit pas aussi efficace que dans l'eau de mer.

Enfin, ce revêtement mixte peut être synthétisé sur d'autres substrats que l'acier, tels que : l'Aluminium, Zinc, Cuivre, ... mais également sur des pièces métalliques plus complexes, reflétant plus la réalité, pour des applications marines.

Annexe I

Table des matières

1	Présentation de l'essai de rayure	211
2	Procédure expérimentale.....	212
3	Résultats et discussions.....	214
3.1	Revêtement CeO₂.....	214
3.2	Revêtement mixte Mg(OH)₂/CeO₂	217
4	Conclusion	220

Annexe I

Tests de rayure (scratch test)

Dans de nombreux cas, les traitements de surface ont pour objectif principal d'éviter l'usure du matériau, qui correspond à une perte progressive de matière à sa surface active par suite d'un mouvement relatif d'un autre corps sur cette surface. Elle peut être due à une multitude de causes, comme : le grippage et l'abrasion (dégradation mécanique), la corrosion (dégradation chimique), l'érosion (dégradation mécanique)

Les tests de rayures sont couramment employés pour caractériser un spectre beaucoup plus large de matériaux et déterminer ainsi leurs propriétés mécaniques. Ces tests sont simplement effectués et ne causent généralement pas de gros dommages du matériel [1]. Dans ce travail, la couche de brucite améliore fortement la résistance à la corrosion marine du dépôt CeO_2 formé sur acier. La question qui se pose maintenant est maintenant de savoir si cette couche de brucite parvient à renforcer les propriétés mécaniques du revêtement d'oxyde de cérium ?

C'est pour cela que des tests de rayure ont été effectués dans le cadre de cette thèse, sur la surface des échantillons d'acier revêtu par le dépôt CeO_2 pur (formé à -1 mA.cm^{-2}) et par le dépôt mixte $\text{Mg(OH)}_2/\text{CeO}_2$ (formé à -1.1 V/ECS). Cette technique de caractérisation nous permet de faire une approche sur les propriétés mécaniques de ces revêtements et de voir l'apport de la couche de brucite sur la résistance à la rayure du dépôt d'oxyde de cérium.

1 Présentation de l'essai de rayure

Le principe de l'essai de rayure consiste à déplacer une pointe dure (indenteur) parallèlement à la surface de l'échantillon, à une vitesse constante et avec une force d'appui croissante, notée L (Load), permettant de faire les rayures et des mesures de topographie par profilométrie. Ces essais permettent généralement d'analyser les phénomènes d'endommagement du matériau, tels que : la fissuration du matériau ou le délaminage d'un revêtement, qui peuvent être détectés par des mesures de la profondeur de pénétration, par des mesures de la force tangentielle, par la détection acoustique ou par observation microscopique. Les discontinuités enregistrées dans le comportement de l'échantillon permettent de déterminer les forces normales critiques, appelées généralement « critical load L_c », traduisant des étapes successives d'endommagement. C'est le cas de certains revêtements céramiques qui font apparaître une

première force critique (L_{c1}) liée à la première fissuration du film, suivie d'une seconde force critique (L_{c2}) plus élevée caractérisant l'arrachement total du revêtement.

L'essai de rayure a été évoqué pour la première fois dans les années 1950 par Heavens [2], en tant que méthode qualitative de la mesure de l'adhérence des films minces métalliques déposés par vaporisation sous vide sur des isolants tel que le verre. En appliquant une charge constante à la surface du revêtement par le biais d'un pénétrateur, il permet de comparer la résistance de différents revêtements par la détermination de charges critiques (L_c) auxquelles les endommagements spécifiques (fissurations, délaminations) sont apparus sur les revêtements, sans aborder l'adhérence interfaciale des revêtements. Des travaux ultérieurs réalisés par Benjamin et Weaver dans les années 1960 [3] ont proposé un modèle reliant cette notion de charge critique aux propriétés mécaniques du système couche-substrat et à l'adhérence interfaciale. Cependant, ce modèle ne s'applique que pour certains cas particuliers (films métalliques très minces sur un substrat dur) et ne prends pas en compte l'influence de l'épaisseur du film, ni celle de la force tangentielle. D'autres études ont également développé des modèles analytiques mais ils ne s'appliquent qu'à des cas spécifiques [4, 5]. A cet effet, les tests de rayure évoqués dans ce travail ont pour objectif d'une étude comparative de la résistance des dépôts aux rayures par la détermination des forces critiques auxquelles des endommagements apparaissent sur la surface des dépôts.

2 Procédure expérimentale

Les mesures de microrayure ont été réalisées sur la surface des revêtements à l'aide du micro scratch tester MST³ (présentées sur la Figure I.1) équipé d'un indenteur en diamant Rockwell avec un rayon de pointe de 100 μ m. La procédure utilisée comporte trois étapes distinctes : la mesure du profil initial de la surface (prescan), la rayure et la mesure du profil final de la rayure (postscan). La mesure du profil initial s'effectue par un balayage de la surface à une force d'appui constante et très faible, de l'ordre de 0.01N, avec une vitesse de 1mm/min. Une courbe de topographie de la surface à rayer est enregistrée pendant le passage de l'indenteur. Ensuite, l'indenteur revient à sa position d'origine pour effectuer l'étape de rayure à force croissante avec une vitesse d'avancement constante, le déplacement vertical de l'indenteur est mesuré au cours de la rayure et constitue la courbe de déplacement brut en fonction de la distance rayée. Cette courbe est automatiquement corrigée en retranchant le profil initial enregistré, appelée « penetration curve ». Elle correspond à la mesure de la profondeur de pénétration de la pointe de l'indenteur dans le matériau étudié additionnée au cé dage élastique du matériau. Enfin, le

profil final de la rayure, effectué avec une très faible force d'appuis constante, de l'ordre de 0.01N, avec une vitesse de 1mm/min, permet de mesurer la profondeur résiduelle de la rayure. Cette mesure présente la profondeur de la rayure après le retour élastique du matériau corrigée en retranchant le profil initial.

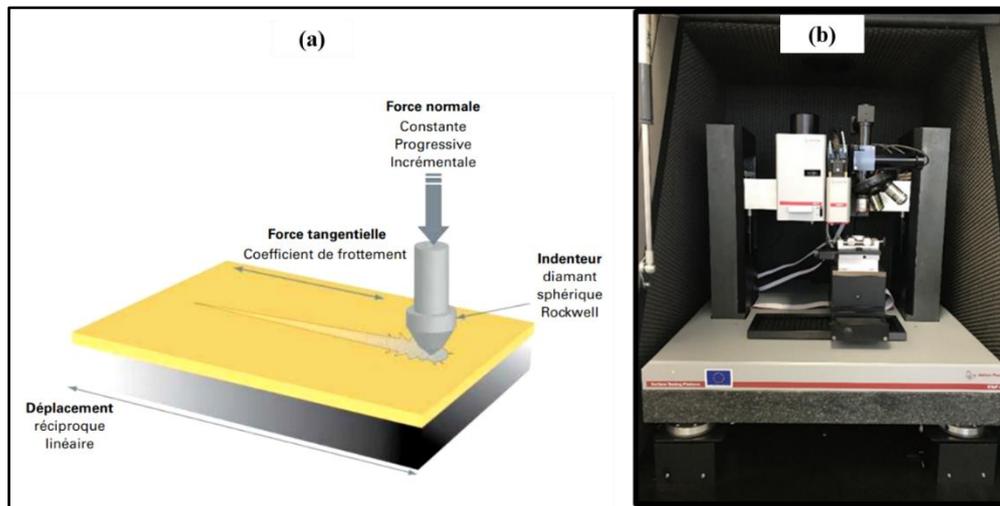


Figure I.1. (a) Principe de l'essai de rayure ; (b) Scratch tester MST³ disposant d'un indenteur associé à une tourelle porte objectif du microscope optique et d'un jeu table x-y assurant le déplacement de l'échantillon entre ces deux composants.

Afin de visualiser le sillon de rayure et pouvoir interpréter les endommagements du matériau, des outils modernes associent classiquement un indenteur avec un microscope optique via une platine de translation motorisée XYZ permettant de déplacer l'échantillon facilement entre l'indenteur et le microscope optique. L'intérêt étant de prendre des images séquentielles à différents points focaux qui se chevauchent légèrement, pour produire une image panoramique de la totalité de la rayure à l'aide d'un logiciel de traitement d'image qui permet de fusionner les parties superposées et produire ainsi une seule image. Cette image panoramique est automatiquement synchronisée en position aux données du test de rayure, permettant ainsi de corréler la position spatiale d'un endommagement avec les signaux enregistrés en ce point spatial précis et de définir ainsi les charges critiques tout aussi bien sur l'image panoramique que sur les signaux émis par les capteurs.

Pour assurer une bonne reproductibilité des essais, trois rayures de 4 mm ont été effectuées sur chaque revêtement avec les paramètres d'essais à savoir, la gamme de force appliquée, le taux de chargement et la vitesse de déplacement de la pointe au cours de l'étape de rayure présentés dans le tableau (I.1) ci-dessous. L'espacement entre deux rayures est de 2 mm pour le revêtement CeO₂ pur et 4 mm pour les dépôts mixtes Mg(OH)₂/CeO₂ puisque la brucite est

connu par son caractère fragile qui s'écaille. Les rayures sont ensuite observées au microscope optique afin de déterminer les différentes évolutions et endommagements des revêtements.

Tableau I.1. Paramètres appliqués pour les essais de rayure sur les dépôts.

Echantillon	Forces appliquées (N)	Taux de chargement (N/min)	Vitesse de déplacement (mm/min)
CeO ₂ pur	[0.01 ; 0.5]	0.5	4
	[0.01 ; 1]	1	4
Mg(OH) ₂ /CeO ₂ -1.1 V/ECS	[0.01 ; 1]	1	4
	[0.01 ; 10]	1	0.4

A la fin de chaque test de rayure, les résultats sont présentés par une superposition de trois courbes enregistrées lors de l'essai, avec l'image panoramique montrant une vue générale du sillon. La courbe rouge : correspond à l'évolution de la force normale appliquée F_n . La courbe bleue : correspond à l'évolution de la profondeur réelle enregistrée pendant le déplacement P_d (penetration depth), et la courbe verte : correspond à l'évolution de la profondeur résiduelle R_d (residual depth).

3 Résultats et discussions

3.1 Revêtement CeO₂

Dans un premier temps, les rayures ont été faites sur le dépôt d'oxyde de cérium pur avec une force d'appui qui croit de manière linéaire avec la distance rayée, allant de 0.01 N en début de la rayure à 0.5 N en fin de rayure, avec un taux de charge de 0.5 N/min. La figure (I.2) présente les courbes de F_n , P_d et R_d , ainsi que l'image panoramique obtenus lors d'un essai de rayure.

Lors du passage de la pointe, l'image microscopique présentant la vue générale de la rayure montre que le dépôt a subi une dégradation progressive sous l'avancée de la pointe et l'augmentation graduée de la charge, qui mène à la déformation plastique et à un endommagement visible du revêtement à l'intérieur du sillon. La largeur de la rayure augmente avec la force appliquée, et des microfissures de plus en plus nombreuses et larges sont apparues sous la pointe. La première fissure apparue sur la surface du dépôt (voir l'image (a) prise microscope optique) est observée immédiatement au début de la rayure à une force de 0.02 N (noté L_{C1} sur la figure I.2).

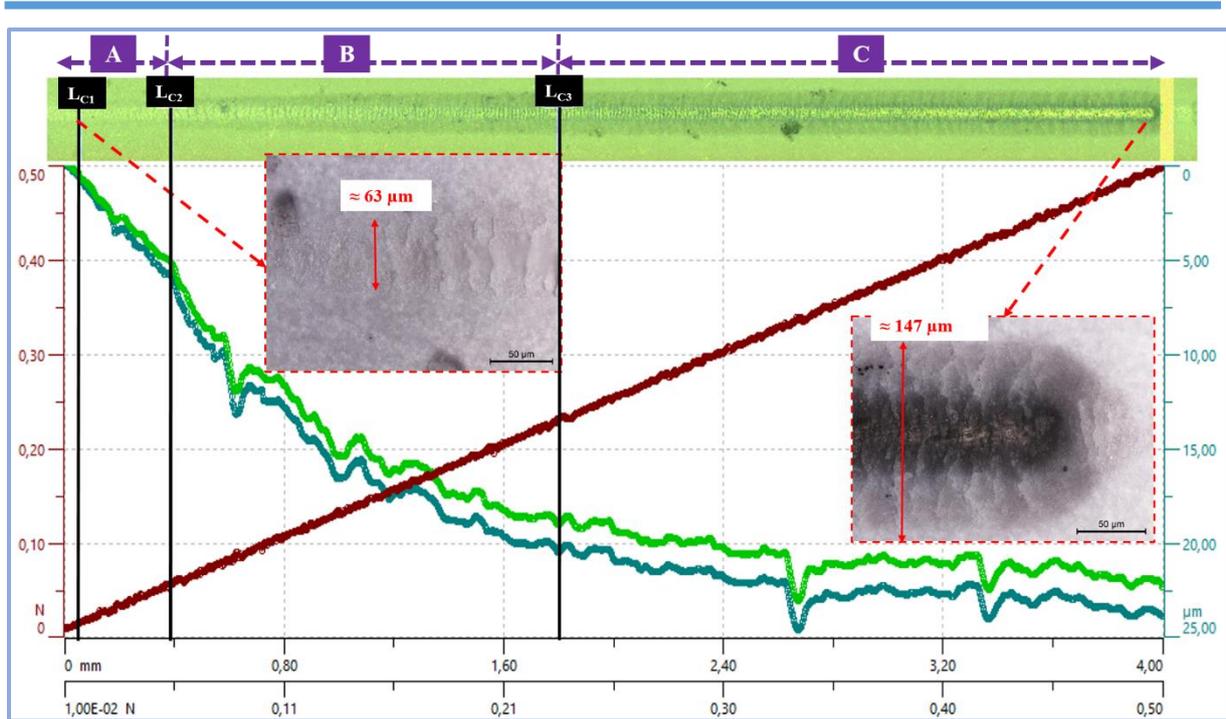


Figure I.2. Courbes (F_n , P_d et R_d) obtenues lors d'un essai de rayure sur le revêtement CeO_2 / acier, avec une vue générale du sillon de rayure obtenue au microscope optique. $F_n = [0.01-0.5]$ N et $\tau_{\text{charge}} = 0.5$ N/min.

Maintenant, si on observe bien la courbe de profondeur de pénétration, on distingue trois phases de déplacement caractérisées par une différence de pente de la courbe. On remarque également que les points qui caractérisent le changement de pente corréleront bien avec des positions spatiales caractérisant des changements de largeur de la rayure.

Dans la phase A, la largeur moyenne du sillon, d'environ $62 \mu\text{m}$, est quasiment stable jusqu'à une force critique de 0.06N (noté L_{c2}). La courbe de profondeur est linéaire avec la force appliquée dans ce domaine et atteint une valeur d'environ $5.8 \mu\text{m}$ à une force L_{c2} . Au-delà de cette force critique, la pente de la courbe change et devient plus importante (phase B), traduisant ainsi une vitesse de pénétration plus importante. En parallèle, la largeur du sillon augmente rapidement dans cette phase et se stabilise à environ $147 \mu\text{m}$ à partir d'une force d'environ 0.23 N (notée L_{c3}). Tandis que les fissures formées sont de plus en plus larges et proches à mesure que la force augmente. A partir de L_{c3} , début de la phase C, la variation de profondeur devient quasiment négligeable et la largeur de la rayure formée dans ce domaine de force est quasiment stable. La profondeur de pénétration maximale atteinte à la fin de l'essai de rayure est d'environ $24 \mu\text{m}$. On peut dire que durant l'essai de rayure, la pointe a quasiment traversé l'épaisseur totale de la couche. En revanche, l'image prise avec le microscope optique à la fin de la rayure

montre encore la présence d'une couche très fine du dépôt à l'interface du substrat. Cela veut dire que la surface de l'acier n'est pas atteinte dans ce domaine de forces appliquées.

La courbe de profondeur résiduelle R_d (courbe verte) enregistrée montre des valeurs légèrement moins importantes comparées aux profondeurs de pénétration enregistrées durant la rayure. Cela traduit le comportement viscoélastique du revêtement d'oxyde de cérium qui est d'autant plus important à mesure que la charge appliquée est plus grande. En effet, la déformation élastoplastique du revêtement est liée essentiellement à la pression de contact entre l'indenteur et la surface de l'échantillon, mais aussi aux caractéristiques intrinsèques du revêtement qui elles même dépendent de la composition chimique et de la structure de la matière.

Afin de comprendre au mieux le comportement élastique du dépôt, et de déterminer la force critique auquel on atteint l'interface de l'acier, nous avons effectué des rayures dans un domaine de force appliquée plus important, allant de 0.01 N jusqu'à 1 N, avec un taux de charge plus grand de 1 N/min. La figure (I.3) présente les courbes de F_n , P_d et R_d , ainsi que l'image panoramique obtenus lors d'un essai de rayure.

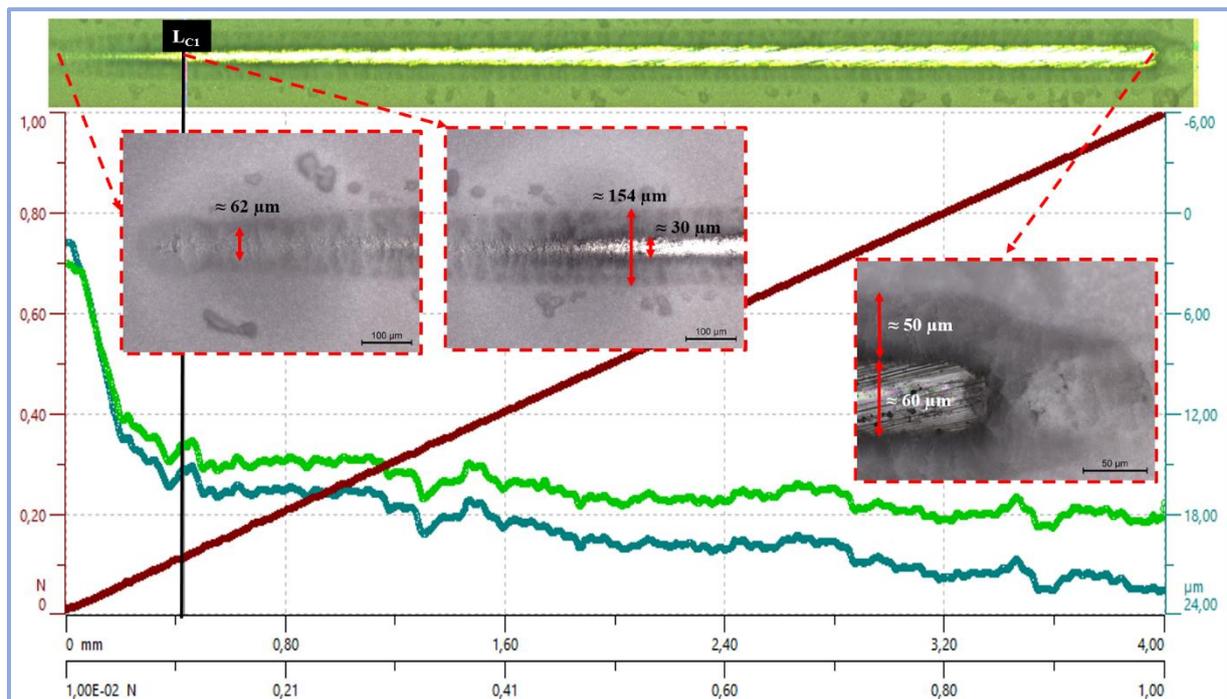


Figure I.3. Courbes (F_n , P_d et R_d) obtenues lors d'un essai de rayure sur le revêtement CeO_2 / acier, avec une vue générale du sillon de rayure obtenue au microscope optique. $F_n = [0.01-1]$ N et $\tau_{\text{charge}} = 1$ N/min.

Dans ce domaine de force appliquée, l'image panoramique de l'ensemble de la rayure montre que le dépôt est rapidement dégradé sous la pointe, et que la largeur moyenne de la rayure

augmente fortement au début de la rayure puis elle se stabilise à partir d'une force critique indiqué par L_{C1} sur la figure (I.3). Des microfissures plus larges et éloignées que celles formées avec des forces moins importantes (essai précédent) sont observées à l'intérieur du sillon au début immédiat de la rayure et de fines écailles de matière sont éjectées de part et d'autre en dehors du sillon.

L'observation de la rayure au microscope optique montre que le matériau se comporte différemment lorsqu'il est soumis à des charges importantes. La pointe a rapidement traversé la totalité de l'épaisseur du revêtement et atteint l'interface de l'acier à une force critique $L_{C1} = 0.11$ N. La largeur de la rayure passe d'environ $62\mu\text{m}$ au début du chargement à environ $155\mu\text{m}$ lorsqu'on atteint l'interface de l'acier. Au-delà de L_{C1} , la largeur externe du sillon reste quasiment stable, en revanche, la largeur interne (au contact du substrat) augmente continuellement avec la force appliquée et passe de $30\mu\text{m}$ à une valeur doublée (environ $60\mu\text{m}$) à la fin de l'essai.

La courbe de profondeur de pénétration est également différente de celle enregistrée précédemment avec des forces moins importantes. Dans ce cas, la courbe est caractérisée par une pente plus importante au début de la rayure, puis elle atteint un régime quasi-stationnaire à partir de L_{C1} pour atteindre une valeur de $24\mu\text{m}$ similaire à celle observée dans l'intervalle de force moins importante (essai précédent). Cela veut dire qu'avec une vitesse doublée, la cinétique de pénétration est plus rapide et la surface de l'acier est atteinte à des charges moins importantes que celles appliquées précédemment. Concernant la courbe de profondeur résiduelle, on remarque que le comportement élastique du dépôt est plus prononcé lorsqu'on applique des charges importantes. Cela pourrait être la réponse simultanée des deux matériaux (dépôt + acier). Contrairement à l'application de forces moins importantes, seule la réponse du revêtement est obtenue.

3.2 Revêtement mixte $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$

Afin de voir l'apport de la couche de la brucite sur la résistance à la rayure du dépôt mixte $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$ (formé à $-1.1\text{V}/\text{ECS}$) qui présente une meilleure protection contre la corrosion marine, des tests de rayure ont été effectués sur la surface de cet échantillon, en prenant en compte les résultats des tests de rayure obtenus sur le dépôt CeO_2 pur. Les premières rayures ont été donc effectuées en imposant les mêmes conditions faites dans le 2^{ème} essai sur le dépôt CeO_2 , c'est-à-dire avec une force d'appui croissante allant de 0.01 jusqu'à 1 N, avec un taux de charge de 1 N/min, dans le but de mieux apercevoir la différence de comportement des deux

échantillons. La figure (I.4) présente les courbes de F_n , P_d et R_d , ainsi que l'image panoramique obtenus pendant l'essai de rayure.

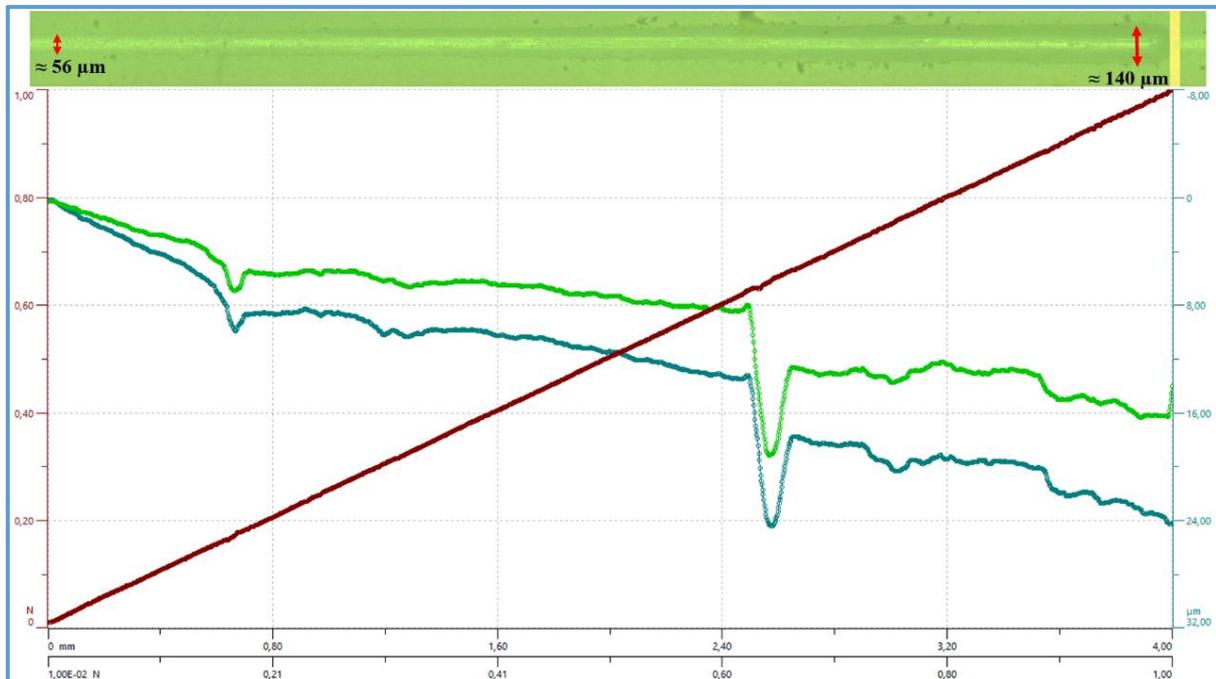


Figure I.4. Courbes (F_n , P_d et R_d) obtenues lors d'un essai de rayure sur le dépôt mixte ($Mg(OH)_2/CeO_2$) / acier, avec une vue générale du sillon de rayure obtenue au microscope optique. $F_n = [0.01-1]$ N et $\tau_{charge} = 1$ N/min.

L'image microscopique présentant un aperçu général de la rayure formée montre que, dans ce domaine de forces appliquées, la largeur du sillon augmente avec la charge appliquée, elle passe d'environ $56 \mu m$ au début de la rayure jusqu'à environ $140 \mu m$ à la fin de la rayure. Cependant, le dépôt mixte ne subit pas d'endommagements fatals à l'exception de la formation de microfissures très fines à l'intérieur du sillon dont la taille reste quasiment stable en tous points de la rayure. A cet effet, aucune force critique n'a été déterminée dans ce domaine de forces appliquées. Contrairement au dépôt CeO_2 , qui s'est dégradé rapidement sous la pointe, dans ce même intervalle de force. De nombreuses fissures plus larges sont observées et la pointe a traversé l'épaisseur total du dépôt CeO_2 pour atteindre l'interface de l'acier à une force critique de 0.11 N.

La courbe de profondeur de pénétration P_d (courbe bleu) montre également un comportement différent de celui du dépôt CeO_2 pur. Dans ce cas, la courbe suit la même allure tout au long de la rayure et la pente est beaucoup plus faible, ce qui veut dire que la cinétique de pénétration est ralentie dans le cas du dépôt mixte. La valeur de profondeur de pénétration maximale,

atteinte à la fin de la rayure, est d'environ $24 \mu\text{m}$. Une valeur équivalente à environ $1/6$ de l'épaisseur totale de la couche mixte de $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$ atteinte dans cette gamme de forces appliquées. Il est à souligner que les perturbations du signal enregistrées sur cette courbe (à des forces de 0.17 et 0.64 N) sont dues au contact de la pointe avec les défauts observés en surface du revêtement.

La courbe de profondeur résiduelle R_d montre que le comportement élastique du dépôt mixte est aussi différent de celui de la couche d'oxyde de cérium. La différence entre les valeurs de la profondeur de pénétration et celles de la profondeur résiduelle, exprimant le taux du retour élastique, est plus importante dans le cas du dépôt mixte. Cela veut dire que le caractère élastique du dépôt mixte est plus important que celui du dépôt CeO_2 pur.

Afin de voir le comportement de cet échantillon face à l'application de forces plus importantes et aussi de déterminer la force critique au quelle on atteint la surface de l'acier, les essais de rayure ont été également portés sur la surface de celui-ci dans un domaine de force 10 fois plus supérieur, en allant de 0.01N jusqu'à 10 N, en gardant le même taux de charge (1 N/min). La figure (I.5) montre les courbes de F_n , P_d et R_d , ainsi que l'image panoramique obtenus lors de l'essai de rayure.

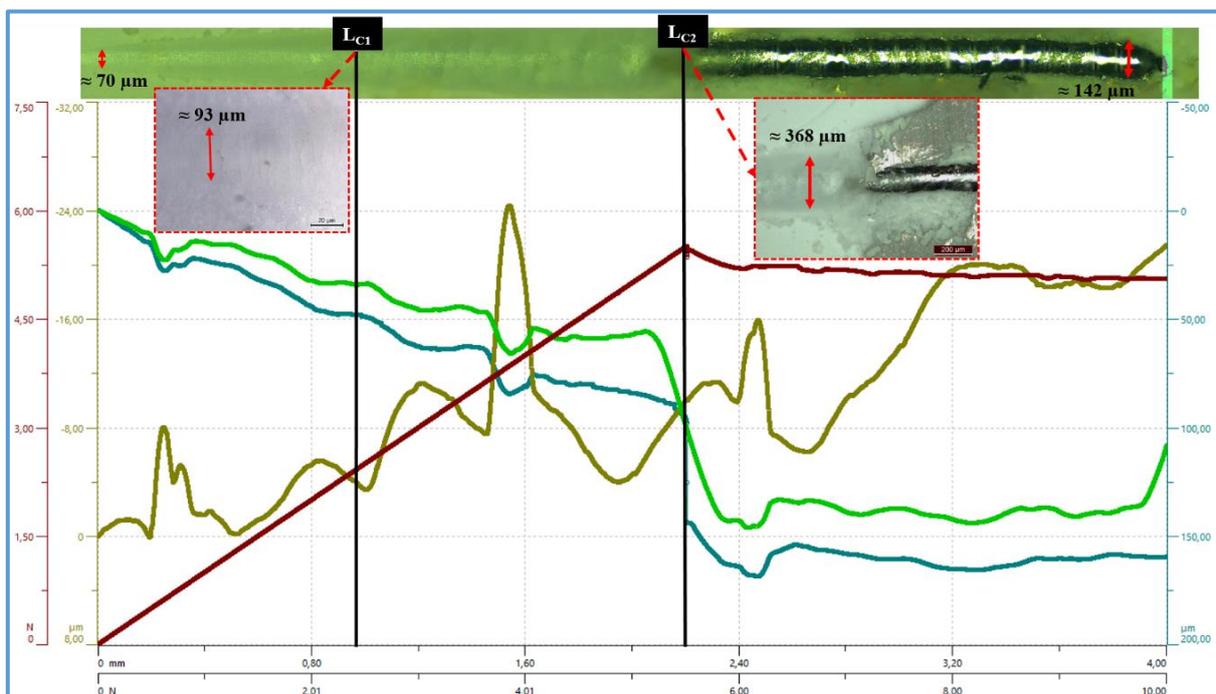


Figure I.5. Courbes (F_n , P_d et R_d) obtenues lors d'un essai de rayure sur le dépôt mixte ($\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$) / acier, avec une vue générale du sillon de rayure obtenue au microscope optique. $F_n = [0.01-10]$ N et $\tau_{\text{charge}} = 1$ N/min.

Ces résultats montrent, à travers l'image panoramique présentant la vue générale du sillon, que le dépôt a subi une importante dégradation dans cette gamme de force. La largeur moyenne de la rayure augmente fortement de 70 μm au début de la rayure jusqu'à environ 368 μm à une force appliquée de 5.48N, indiquée par L_{C2} sur la figure (VI.5). Des microfissures assez longues et espacées sont apparues sur la surface du dépôt sous la pointe. La première fissure d'une longueur d'environ 93 μm (voir image (a) prise au microscope optique) est observée à une force de 2.42 N, notée L_{C1} sur la figure (I.5). Cependant, la 2^{ème} force critique, notée L_{C2} , correspond au point de dégradation totale du revêtement mixte. La pointe enfonce à l'intérieur du revêtement, puis une délamination totale de la couche mixte est observée à partir de cette valeur (L_{C2}). La pointe atteint donc directement l'interface de l'acier et pénètre dans le substrat.

Maintenant, si on observe bien la courbe de profondeur de pénétration enregistrée dans ce domaine, la courbe est interrompue à une profondeur de 95.8 μm qui correspond à la force L_{C2} . Un saut de 48.9 μm est observé sur celle-ci pour atteindre une profondeur de 144.7 μm , ce qui représente environ la totalité de l'épaisseur du revêtement. La pointe continue donc à s'enfoncer sur l'interface de l'acier et atteint une valeur d'environ 160 μm à la fin de la rayure. Quant à la courbe de profondeur résiduelle enregistrée dans ce domaine, elle montre une autre fois que cette couche mixte présente une bonne élasticité.

4 Conclusion

Les résultats de ces tests de rayure, montrent que les deux revêtements ne se comportent pas du tout de la même façon aux forces exercées sur leur surface. Le revêtement d'oxyde de cérium a subi une déformation plastique et des endommagements progressifs sous la pointe dans une gamme de forces très faibles, qui s'intensifient en augmentant la force d'appuis et le taux de charge. Cela est directement influencé par une cinétique de pénétration de la pointe qui est d'autant plus importante en augmentant ces deux paramètres, mais traduit ainsi un comportement élastique très faible. En effet, pour l'essai de rayure dans un intervalle de force allant de 0.01 à 1 N, avec un $\tau_{\text{charge}} = 1 \text{ N/min}$, la pointe a pénétré rapidement l'épaisseur entière de la couche et atteint l'interface de l'acier à une force de 0.11N. En revanche, pour la rayure effectuée dans ces mêmes conditions sur le dépôt mixte, ne conduit qu'à la formation de légères microfissures sous la pointe et le revêtement ne subit aucune déformation. En augmentant la forces d'appui jusqu'à 10N, les dégradations observées sont plus importantes, de longues fissures sous la pointe commencent à apparaître sur cette couche mixte à partir de 2.42 N et une délamination total du revêtement est observée à 5.48 N. Cette dernière représente un ordre de

50 fois plus grand que celle enregistrée sur dépôt CeO_2 pur. Compte tenu des épaisseurs différentes de ces couches, ces endommagements ne sont toujours pas systématiquement liés à une décohésion du revêtement à l'interface du substrat (l'adhérence), mais c'est aussi relié à une rupture cohésive interne à la couche.

Ces essais révèlent également que le retour élastique observé sur le dépôt mixte est plus important que sur le dépôt CeO_2 pur. Sachant que l'élasticité d'un matériau traduit sa capacité de conserver et restituer de l'énergie après déformation, on peut dire que le dépôt mixte résiste mieux à l'usures.

Pour conclure, on peut dire que la couche de brucite apporte un renforcement combiné au revêtement d'oxyde de cérium. Celle-ci améliore sa résistance vis-à-vis la corrosion marine mais aussi renforce sa résistance à l'usure mécanique. Cela est peut-être dû à la structure plus compacte que présente la couche d'hydroxyde de magnésium formée sur le dépôt CeO_2 mais aussi à une adhérence plus importante du revêtement mixte sur le substrat par la pénétration du Mg à l'intérieur la structure de l'oxyde de cérium et à l'interface de l'acier. Malheureusement, aucun model analytique peut être appliquer aux résultats de notre étude pour remonter aux propriétés mécaniques de notre système et à l'adhérence de ces couches.

Cependant, la formation de la couche d'aragonite sur le dépôt mixte durant son immersion dans l'eau de mer peut également améliorer ses propriétés mécaniques et son adhérence sur le substrat. Malheureusement, par manque de temps, aucun essai de tests de rayure n'a encore été effectué sur le dépôt mixte après immersion dans l'eau de mer.

Références bibliographiques

1. Guillaume, B. and X.R. Nicholas, Tests de rayure. 2017(ref. article : tri150).
2. Heavens, O.S., Some factors influencing the adhesion of films produced by vacuum evaporation. J. Phys. Radium, 1950. 11(7): p. 355-360.
3. Benjamin, P., C. Weaver, and N.F. Mott, Measurement of adhesion of thin films. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 1960. 254(1277): p. 163-176.
4. Jacobsson, R., Measurement of the adhesion of thin films. Thin Solid Films, 1976. 34(2): p. 191-199.
5. Venkataraman, S., D.L. Kohlstedt, and W.W. Gerberich, Microscratch analysis of the work of adhesion for Pt thin films on NiO. Journal of Materials Research, 2011. 7(5): p. 1126-1132.

Annexe II



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Surface & Coatings Technology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/surfcoat

Marine corrosion resistance of CeO₂/Mg(OH)₂ mixed coating on a low alloyed steel



K. Aggoun^{a,b}, L. Chaal^b, J. Creus^a, R. Sabot^a, B. Saidani^b, M. Jeannin^{a,*}

^a Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement (LaSIE) UMR CNRS 7356 – University of La Rochelle, Av. Michel Crépeau, 17042 La Rochelle, France

^b Laboratoire d'Electrochimie, Corrosion et de Valorisation Energétique (LECVE), Faculté de Technologie, University A. Mira - Bejaia, 06000, Algeria

ARTICLE INFO

Keywords:

Steel
Cerium oxide
Magnesium hydroxide
Coating
Marine corrosion

ABSTRACT

Mixed Mg(OH)₂/CeO₂ coatings were deposited by cathodic electrodeposition on AISI 4135 steel in order to improve its resistance to marine corrosion. CeO₂ coating was first prepared by cathodic electrodeposition in a low concentration of cerium nitrate bath. Then, brucite layer is formed by cathodic polarisation in magnesium nitrate bath. Scanning electronic microscope (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD) and micro-Raman spectroscopy (μ-Raman) analysis were used to study the morphology, chemical composition, microstructure and thickness of the coatings. The corrosion resistance of the coatings was evaluated in artificial seawater by electrochemical methods. CeO₂ coating presents a porous and cracked structure; consequently, it offers low corrosion protection of steel in seawater. However, Mg(OH)₂/CeO₂ mixed coatings have a more uniform and compact structure and present a better corrosion protection of steel in seawater. The protection efficiency of these coatings is then discussed and a protection mechanism is proposed after surface and cross-section SEM and μ-Raman analyses of the coating after several seawater immersion durations.

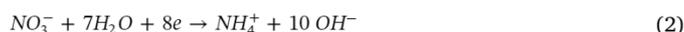
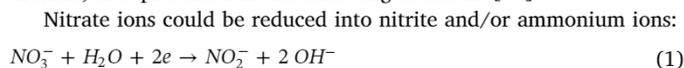
1. Introduction

Currently, surface treatments are considered as an essential industrial process to improve the functional properties of metals, including corrosion resistance. Among the various treatment process, chromium based conversion treatment using bath containing chromium salt is widely used on many alloys to protect them against corrosion. However, European environmental standards have considerably restricted the use of hexavalent chromium baths because of its high toxicity [1,2].

Recently, research has shown that the use of less toxic and more eco-friendly elements, such as, rare earth can be a good strategy to replace chromate. Generally, the rare earths are in low concentration with specific ratios in a variety of ores; cerium and yttrium are the most commonly detected elements.

Cerium-based oxide coating are one of the most promising technology for surface modification and corrosion protection of many metal substrates: aluminium [3–7], steel [8–11], stainless steel [12–14], magnesium containing alloys [15–17], galvanized steel [18–23] or zinc [24–30]. Interest in cerium oxides increased significantly in recent decades due to promising features such as being environmentally friendly, increasing the adhesion strength of some coatings to the substrate and improving corrosion protection performance.

Among the various techniques used to obtain a ceria (CeO₂) deposit, cathodic electrodeposition is the most attractive method [5–7,9,10,14,22,30] since it offers the advantage of low processing temperature, controlled thickness of the film and low cost process. Hamlaoui et al. [7], Poupard et al. [22], Arurault et al. [31] have used a solution of Ce (III) nitrate in order to deposit thin oxide films. The method is based on the reduction of dissolved oxygen and nitrate ions to generate OH[−] ions, inducing an interfacial pH increase at the electrode surface. The pH increase favors the precipitation of cerium hydroxide, as represented in the following reactions [31]:



Furthermore, H₃O⁺ ions and dissolved O₂ may also be reduced simultaneously by the following reactions:



The consumption of H₃O⁺ ions in reaction Eq. (3) as well as the formation of OH[−] ions in reactions Eqs. (1), (2), (4) at the cathode lead to an interfacial pH increase, which induce the precipitation of cerium

* Corresponding author.

E-mail address: marc.jeannin@univ-lr.fr (M. Jeannin).

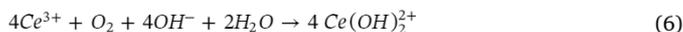
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.05.053>

Received 21 December 2018; Received in revised form 17 May 2019; Accepted 18 May 2019

Available online 20 May 2019

0257-8972/ © 2019 Published by Elsevier B.V.

hydroxide $Ce(OH)_3$ following the reaction Eq. (5), and/or the formation of the soluble ionic complexes such as $Ce(OH)_2^{2+}$ Eq. (6). However, this latter reaction is less probable from a kinetic point of view, as it involves a large number of species, but it is not excluded.



Then, CeO_2 should result from oxidation during the increase of the pH of the solution and/or dehydration of the electrodeposited compounds following reactions Eqs. (7) and (8):



However, cerium oxide coating (CeO_2) did not exhibit high corrosion resistance due to its non-compact morphology and highly porous and cracked microstructure, giving rise to the preferential pathways for the attack of the underlying substrate and thus accelerating the coating degradation. These defects limit their use as a protective coating in corrosive media, such as seawater. It is necessary to improve the morphology and microstructure of the traditional CeO_2 coating to obtain better corrosion resistance.

In recent years, various studies have been devoted to improving the corrosion protection properties of cerium-based coatings on steel substrates. Kobayashi et al. [32] have studied the effect of addition of sulphate ions on the corrosion resistance of CeCC on galvanized steel. The results show that the presence of sulphate in the conversion bath leads to a significant improvement of corrosion resistance of cerium coating; this being attributed to its fine and dense grain structure covering the entire surface of the metal. Ramezanzadeh et al. [33] used zinc phosphate conversion coating as a sealing agent in order to improve the anticorrosive performances of CeCC sub-layer. The results reveal that the post-treatment of cerium based coatings by zinc phosphate coating leads to a more compact coating with less cracks and better corrosion resistance. Another study, Parhizkar et al. [34] nano-sheets of graphene oxide covalently functionalized with a silane coupling agent (AGO), were used to modify the conversion coating to cerium and its effect on cathodic disbanding, corrosion protection and adhesion properties of epoxy coating on steel. The results reveal that the addition of AGO nano-sheets to the cerium conversion coating led to the better adhesion strength and thus increasing the corrosion resistance of the steel. The cathodic delamination rate of epoxy coating was also reduced.

Recently, Brucite $Mg(OH)_2$ has shown strong interest in various applications, including in the corrosion protection application, because of its non-toxicity properties and low cost [35]. It is widely used in surface treatment for Mg alloys to enhance its corrosion resistance. Guo et al. [36] have synthesized a $Mg(OH)_2$ hydrothermal conversion coating on a Mg-2Zn-Mn-Ca-Ce biomedical Mg alloy. They have showed that the coatings were macroscopically uniform and compact and provided an effective protection against corrosion of Mg alloy in Hank's solution. Another study, Jeong et al. [37] also reported improving the corrosion resistance in NaCl medium of film of $Mg(OH)_2$ deposited on AZ31 magnesium alloy using an alkaline hydrothermal method.

Our interest in this work is focused on using magnesium hydroxide to improve the corrosion protection properties of cerium-based oxide coating. For that, mixed layer of cerium oxide and magnesium hydroxide ($Mg(OH)_2/CeO_2$) were deposited onto low alloyed steel in order to improve its resistance against marine corrosion. First, CeO_2 coating was formed on steel substrate by cathodic electrodeposition in a low concentration of cerium nitrate bath. Then, $Mg(OH)_2$ layer was deposited on the surface and the micro-pores/micro-cracks of these obtained oxide layer. Precipitation of brucite in the ceria defects seems to provide high corrosion protection for the composite coatings. So the formation of a composite coating is an innovating method that permits to

Table 1

Chemical composition of AISI 4135 steel (wt%).

Elements	C	Si	Mn	Cr	Mo
(wt%)	0.37	0.4	0.9	1.2	0.3

enhance the corrosion resistance of ceria based conversion coatings on steel substrate for marine applications.

2. Experimental

2.1. Preparation of steel substrate

AISI 4135 steel (whose composition determined by optical emission spectrometry are reported in Table 1) was used for this study. The samples were first cut into cylindrical coupons with 2 mm thick and 7 cm² of surface area, and then enrobed in an epoxy resin. The samples were grinded by emery paper 180, 320 and 600 SiC grades, followed by rinsing with ethanol then ultrapure water and finally dried with pulsed air immediately before the deposition of the film.

2.2. Synthesis of the $Mg(OH)_2/CeO_2$ mixed coating

The elaboration of $Mg(OH)_2/CeO_2$ based deposit coating on steel requires two steps. Firstly, CeO_2 coating formed on steel in galvanostatic condition -1 mA/cm² during 30 min in a stirred electrolytic bath of 0.05 M $Ce(NO_3)_3$, 6H₂O and 0.6 M KNO_3 (pH = 4.2). The addition of nitrate potassium aims to maintain a good conductivity of the solution and thus to increase the kinetics of deposition by favoring nitrate reduction. The electrochemical experiments were performed using standard three electrodes chemical cell. The working electrode was the prepared steel. The counter electrode was a large platinum grid and all potentials were recorded with respect to a saturated calomel electrode (SCE). After deposition, CeO_2 coated steels were directly rinsed with ultrapure water and dried with hot air.

After that, a magnesium hydroxide was formed on the ceria coating in stirred bath of 0.1 M $Mg(NO_3)_2$, 6H₂O. The solution pH was adjusted at 8.3 with 0.1 M NaOH solution. Two cathodic potential were imposed, -1 and -1.1 V/SCE during 24 h. The electrochemical experiments were carried out in an electrochemical cell with a KNO_3 -based salt bridge in a U-shaped tube Fig. 1 in order to avoid acidification of deposition bath by oxidation reactions occurring at the anode (counter electrode). Finally, samples were rinsed with distilled water and then dried with pulsed air. Coated samples were conserved in desiccators before any further subsequent analysis. All the experiments were performed at room temperature with Biologic VSP, driving by EC-Lab software.

2.3. Surface characterisation of coatings

Microstructures of coatings deposited on steel (surfaces and cross sections) were analysed by Scanning Electronic Microscopy (Quanta SEM Philips) equipped with an Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS). The structure of coatings was obtained by an X-ray diffractometer (XRD, Bruker AXS D8- Advanced diffractometer) with $Cu-K\alpha_1$ wavelength ($\lambda = 1.5406$ nm) at a scanning rate of 0.04°/6 s in the 2 θ range of 5° ~70°. The coatings were also analysed using both a LabRam HR and a LabRam HR Evo spectrometer from Horiba-Jobin Yvon, equipped with a confocal microscope, using an incident beam of 632.82 and 533 nm emitted by an HeNe laser and laser diode respectively. As a 50× long working distance objective was used, each spectrum corresponds to a surface of 2 × 2 μm analysed. For each point, an acquisition of 2 × 60s in the low frequencies range (100 to 1300 cm⁻¹) and 2 × 30s in the high frequencies range (3400 to 3800 cm⁻¹) were performed.

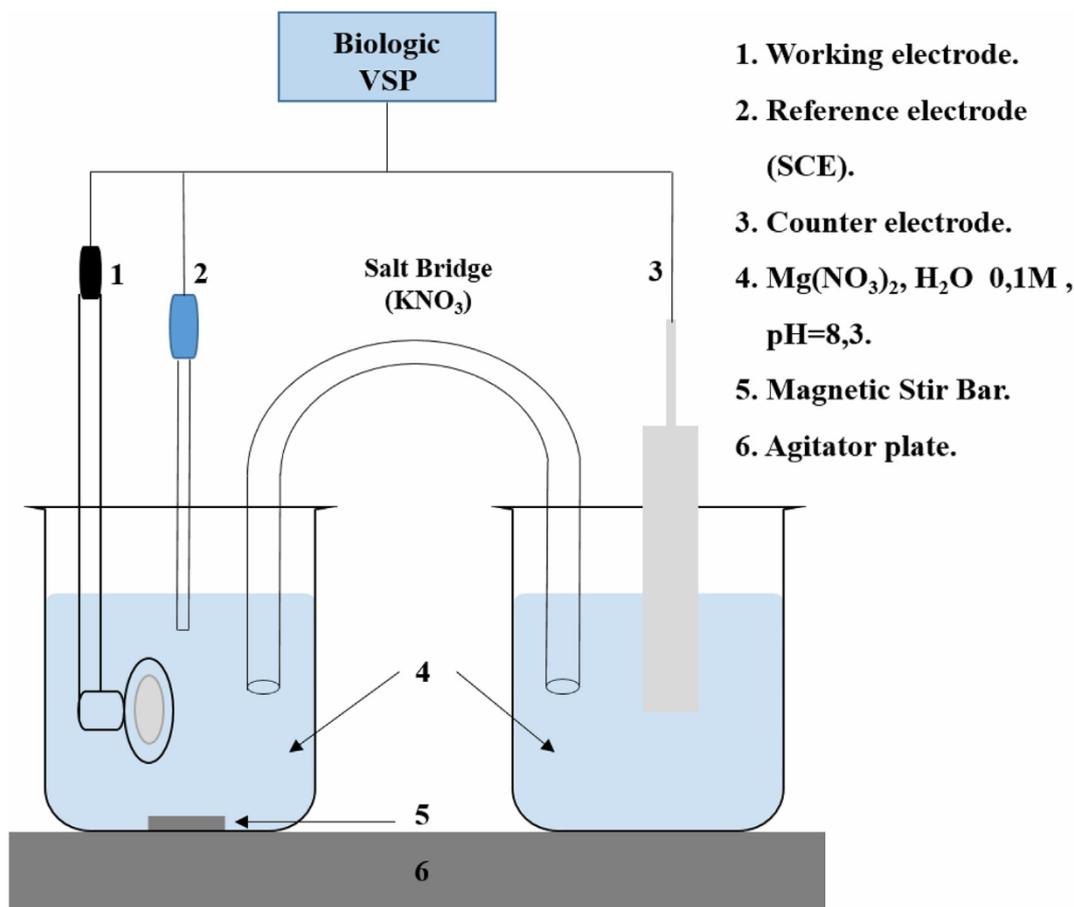


Fig. 1. Electrochemical cell used for magnesium hydroxide deposition on ceria coating.

2.4. Electrochemical corrosion evolution

The protection efficiency of synthesized coatings was studied and compared with bare steel for six days of immersion in 2 L of stirred artificial seawater solution (ASTM standard D1141). The open circuit potential (OCP) was recorded during the entire immersion period. The linear polarisation resistance (LPR) measurements were carried out at a scan rate of 0.2 mV/s about ± 20 mV/OCP. Then polarisation curves were obtained after 1 and 6 days of seawater immersion on different samples of CeO₂ coating and Mg(OH)₂/CeO₂ mixed coating at a scan rate of 10 mV/s. In order to avoid modifications of the surface due to the polarisation and to test the reproductibility, corrosion tests for each deposit were performed 2 times.

A cathodic polarisation was carried out on the samples from OCP to -2 V/OCP. On the other hand, anodic polarisation on other samples from OCP to +2 V/OCP. The cathodic and anodic curves were combined at OCP to obtain a full polarisation curve.

3. Results and discussion

3.1. Characterisation of cerium oxide coating

After electrodeposition of the cerium oxide based coating on steel, SEM observations on the surface (a) and cross-section (b) illustrated in Fig. 2 reveal that the thickness of the coating is about 26 μm ; its morphology is typically the same as those described in the literature [5,6,8,10,22,30,31]. The deposit has a needle-like microstructure, characterized by a large network of cracks. The average width of cracks measured at the surface of coating is about 1.2 μm (± 0.2). However, the cross section image reveals that these micro-cracks are non-

crossing. The formation of the cracks is associated to different process: the hydrogen bubble released during the electrodeposition process, the dehydration process itself [9] or from the shearing stress between the substrate and the deposit [31]. The cracks area determined on the coating surface by ImageJ software is about 2.38%.

The Raman Spectroscopy measurement of the coating surface is presented in Fig. 3.a. The spectrum exhibits an intense peak at about 456 cm^{-1} attributed to the F_{2g} triply degenerate mode of CeO₂ fluorite structure [38–40], which originates from the symmetric vibrations of oxygen atoms around the Ce⁴⁺. It is highly sensitive to oxygen related disorder [41]. Hence, any changes in the Ce ionic state or the oxygen lattice strongly affect this vibration mode. The broadening of this peak indicates the formation of a nano-crystalline phase of ceria. While its strong asymmetry and the presence of broad and weak peak at around 600 cm^{-1} are attributed to oxygen vacancies due to Ce³⁺ ions resulting from the reduction of Ce⁴⁺ [42,43]. This suggests the formation of a non-stoichiometric oxide layer CeO_{2-x}. Some studies show that the concentration of Ce³⁺ increases as the crystallite size decreases [44,45].

Peaks located at 1048 and 740 cm^{-1} correspond to the N–O bonds vibration of the nitrate group [46] incorporated in the cerium oxide film [10]. The presence of nitrate is a consequence of a fast growth process [30], but it may also be related to the compensation of charges in the non-stoichiometric oxide layer.

The XRD pattern of the coating is shown in Fig. 3.b. As can be seen, the diffractogram confirm the composition of the coating, it also presents the characteristic peaks of cerium oxide (CeO₂), which are attributed to ceria. The main diffraction peaks of the oxide located at $2\theta = 28.5^\circ, 33^\circ, 47.4^\circ, 56.3^\circ, 59^\circ$ correspond respectively to the (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1), (2 2 2) crystallographic planes of the cubic ceria

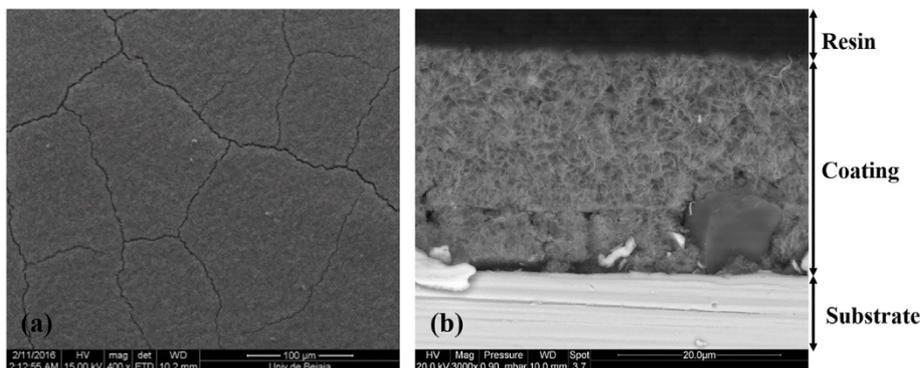


Fig. 2. SEM images of surface (a) and cross section (b) of CeO₂ coating deposited at -1 mA/cm^2 during 30 min.

crystal structure (referring to JCPDS file N°. 34-0394). The broadening of the peaks suggests a nanostructured oxide film composed of tiny crystallites. Indeed, the crystallite size is found lower than 4 nm. This was calculated for (111) plane of CeO₂ using Scherrer's relation by taking into account the diffractometer broadening. XRD pattern exhibits also two peaks at $2\theta = 44.6^\circ, 65^\circ$ attributed to the α -Fe substrate (referring to JCPDS file N°. 65-4899).

3.2. Magnesium hydroxide deposition on cerium oxide coating

In this part, Mg(OH)₂ layer was formed on CeO₂ coating in order to seal the cracks and other porosities of the oxide film. This layer was prepared under potentiostatic polarisation at -1 and -1.1 V/SCE during 24 h in a magnesium nitrate solution. Fig. 4 shows the evolution with time of the normalised current densities recorded during the formation of the Mg(OH)₂ deposit on CeO₂ coating for both applied potentials. The curves follow a similar behavior whatever the applied potential. There were characterized by a drop of the current followed by a pseudo stability.

The sharp decrease of the current indicates a reduction of the active surface where nitrate Eqs. (1) and (2), oxygen Eq. (4) and water Eq. (9) reduction take place. Due to a solubility product constant $K_S = [\text{Mg}^{2+}]_{\text{eq}} [\text{OH}^-]_{\text{eq}}^2 = 2.4 \cdot 10^{-11} \text{ mol}^2/\text{L}$, the resulting interfacial pH increase gives rise to the precipitation of brucite following Eq. (10) [47].



Whatever the applied potential, the curves display a significant decay of the reduction current following by a current plateau at about 82–84% of the initial current. These values of I/I_0 are comparable to those obtained by Ch. Barchiche and al. [48] on the deposition on

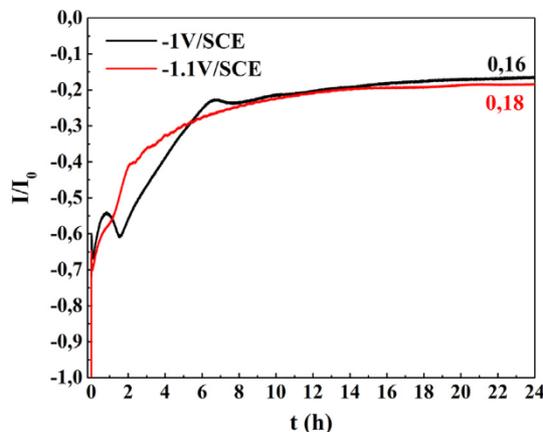


Fig. 4. Chronoamperometric curves recorded during the formation of Mg(OH)₂ layer on CeO₂ coating for the both applied potentials.

carbon steel of a Mg(OH)₂ layer in artificial seawater free of Ca²⁺ ions. About 20% of the steel surface remains active due to the porous and gel-like nature of the Mg(OH)₂ layer. Hydrogen bubbles that are formed due to the water reduction Eq. (9) also influence the porosity. Indeed, hydrogen evolution start on carbon steel at about -1.0 V/SCE [48] and the fluctuation of current observed in Fig. 4 during the fast decrease should correspond to hydrogen bubbles that release through the deposit.

Fig. 5 shows the SEM images obtained on the surface of coatings synthesized at both applied potentials. Both surface exhibits cracks network with a lowest density compare to the ones observed on a pure CeO₂ deposit. Indeed, the cracks areas determined by ImageJ software is 0.62 and 0.34% for mixed coatings obtained at -1 V and -1.1 V/SCE

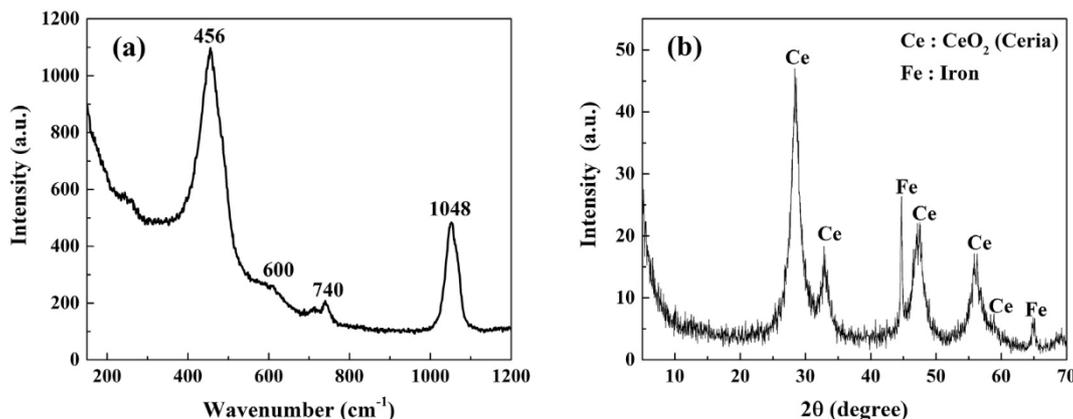


Fig. 3. Raman spectra (a) and XRD pattern (b) of CeO₂ coating deposited at -1 mA/cm^2 during 30 min.

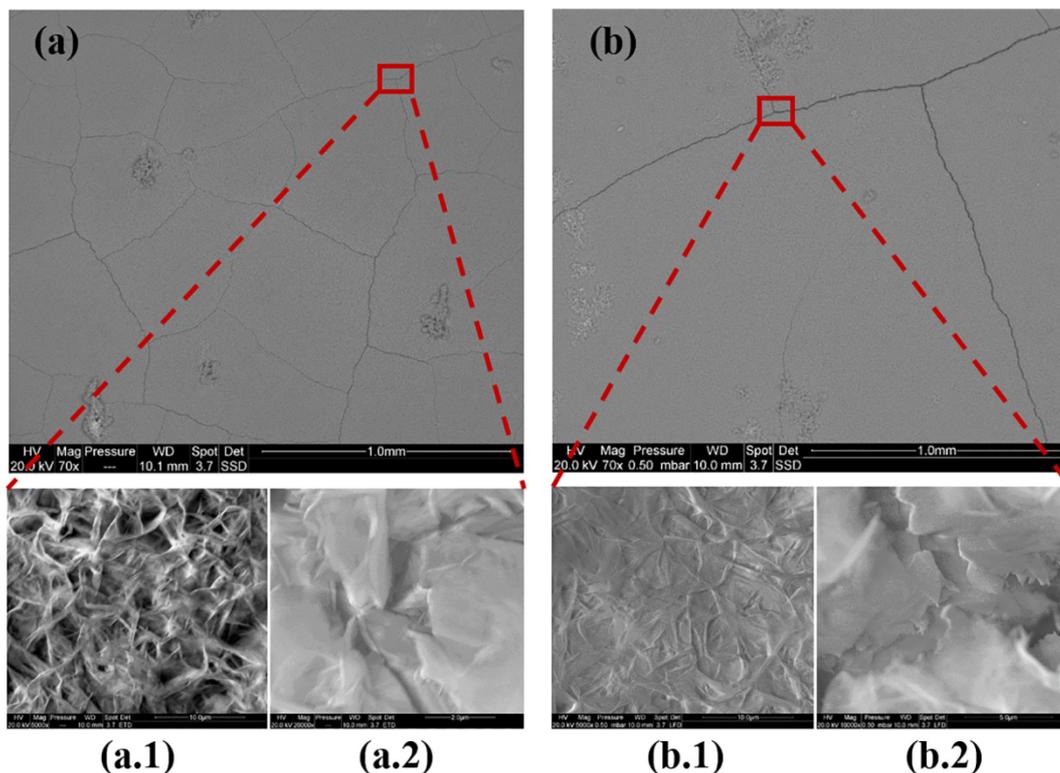


Fig. 5. SEM surface morphology of $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$ mixed coatings obtained at (a) -1 V/SCE and (b) -1.1 V/SCE.

respectively. Coatings have a fibrous structure made of hexagonal platelets characteristic of brucite. The coating performed at higher applied potential seems to be more compact. Surface of both coatings presents some defects localized on the surface. We observe the agglomeration of platelets with no particular shape that are scattered on all surface of coatings. The chemical composition of these agglomerates is the same as the net surface of the coatings, with a slightly higher percentage of cerium. The EDS quantification performed on these agglomerates on both coatings shows that the percentage of cerium is higher in the case of the coating obtained at lower applied potential. These specific points could be the places where hydrogen bubbles are released from the steel interface, bringing with it CeO_2 particles that mixed with brucite layer.

The XRD analyses illustrated in Fig. 6 reveal that the coatings were essentially composed of brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$. All the peaks obtained show that the both deposits have a well crystallized structure. The

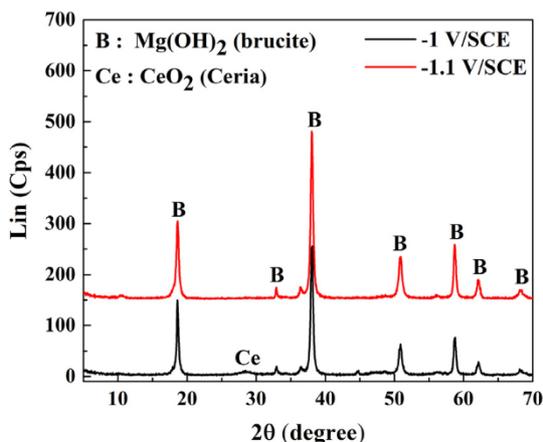


Fig. 6. XRD patterns of $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$ mixed coatings obtained at both applied potentials.

diffraction patterns present characteristic peaks of brucite located at $2\theta = 18.6^\circ, 32.8^\circ, 38^\circ, 50.8^\circ, 58.5^\circ, 62^\circ, 68.2^\circ$ corresponding respectively to the (0 0 1), (1 0 0), (0 1 1), (0 1 2), (1 1 0), (1 1 1), (0 1 3) crystallographic planes of the hexagonal crystal (referring to JCPDS file N^o. 71-5972). Average size crystallites calculated by the Scherrer equation for the both deposits is about 20 nm. Trace of CeO_2 is only visible on the coating synthesized at -1 V/SCE by its peak at $2\theta = 28.5^\circ$. As deposit thicknesses are the same, whatever the applied potential (see SEM analysis below), the detection of CeO_2 at the surface is likely due to the spherical agglomerates that are more noticeable on coating obtained at -1 V/SCE.

The cross sections of these mixed coatings were also observed by scanning electronic microscopy. Their morphologies are illustrated in Fig. 7. The thickness of the bilayer coatings are almost equal, i.e. 148 and 150 μm for -1 and -1.1 V/SCE applied potential respectively.

These cross-section pictures confirm that the mixed coating formed at -1.1 V/SCE exhibits more uniform structure with less cracks than the coating formed at -1 V/SCE. Nevertheless, cracks are larger ($5.3 \pm 0.7 \mu\text{m}$) than the ones obtained at -1 V/SCE ($2.4 \pm 0.5 \mu\text{m}$). For both samples, these cracks are crossing the entire mixed coating and should result from the H_2 bubbles that release from the steel due to water reduction.

According to these SEM images, the cross-sections feature of the coatings can be described as a bi-layered structure. As revealed by EDS analyses Fig. 8, the internal layer (light grey) is mainly composed of cerium and oxygen, corresponding to the previous Ce_2O_3 layer. Mg is also detected with a concentration that increases as we move away from the steel surface. As revealed by μ -Raman spectroscopy of this cross-section, Mg is found in Brucite form inside the Ce oxide (see Fig. 9). Indeed, Raman spectrum obtained on the underneath layer of coating Fig. 9.a exhibits an intense band at 455 cm^{-1} corresponding to the vibrational mode of cerium oxide (CeO_2). Whereas the presence of brucite is revealed by peaks at 280 and 444 cm^{-1} in the low wave-number range and an intense peak at 3654 cm^{-1} in the high wave-number range corresponding to the O–H stretching vibration of the

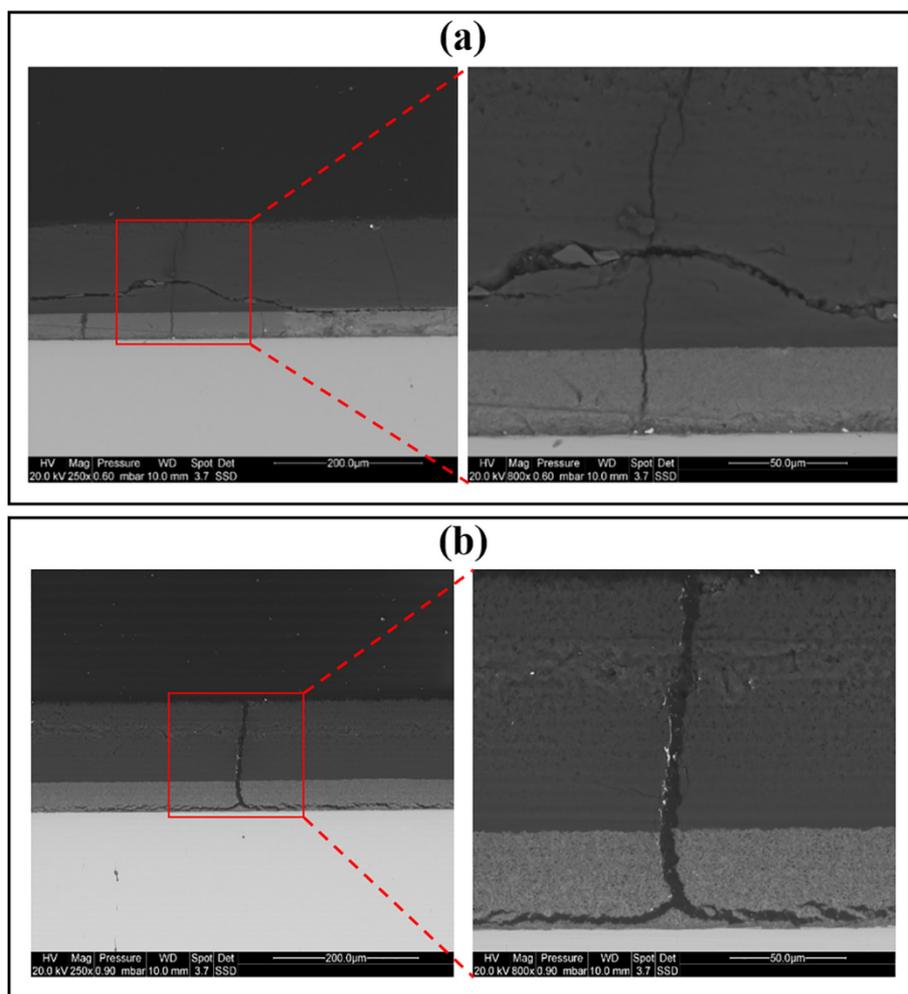


Fig. 7. SEM images of cross section of $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$ mixed coatings obtained at (a) -1 V/SCE and (b) -1.1 V/SCE applied potential.

hydroxyl group [49]. This result confirms the incorporation of the brucite inside the CeO_2 structure. Concerning the upper dark-grey layer of Fig. 7.b, it is composed of Mg and O as revealed by EDS analysis Fig. 8 that corresponds to brucite revealed by Raman analysis (see Fig. 9.b). This spectrum shows also the presence of nitrate (vibration bands at 740 and 1048 cm^{-1}) incorporated into the $\text{Mg}(\text{OH})_2$ film.

3.3. Electrochemical corrosion evaluation of coatings

In order to evaluate the contribution of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ layer to corrosion resistance of CeO_2 coating, the corrosion tests were carried out during 6 days of immersion in artificial seawater (ASTM D1141 standard) on the bare steel, CeO_2 coating and the composite coating: $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$ for which the synthesis of brucite was performed at -1.1 V/SCE .

3.3.1. Open circuit potential evolution and polarisation experiments

The OCP evolutions of bare steel, CeO_2 coating and $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$ mixed coating were recorded for 6 days of immersion. They are presented in Fig. 10.a. We first notice that initial potentials of both coated steels are slightly less negative than for bare steel. This ennoblement of the OCP is due to the presence of the mixed film that limits the access to the electrolyte. We observe a shift of OCP to nobler values due to the coatings. Bare steel remains at -700 mV/SCE corresponding to OCP value of carbon steel in seawater [50] giving rise to a generalized corrosion process. $\text{CeO}_2/\text{steel}$ sample exhibit an OCP slightly nobler at -650 mV/SCE . The corrosion of the substrate is then localized at the open defects (porosities and open cracks) of the ceria-based film. The presence of residual nitrate ions inside the ceria layer may accelerate the substrate degradation through the open defects and may favors the

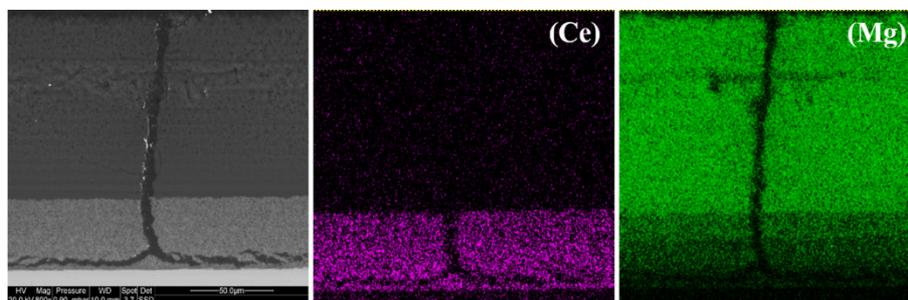


Fig. 8. EDS cartography of the cross section of $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$ mixed coating obtained at -1.1 V/SCE applied potential.

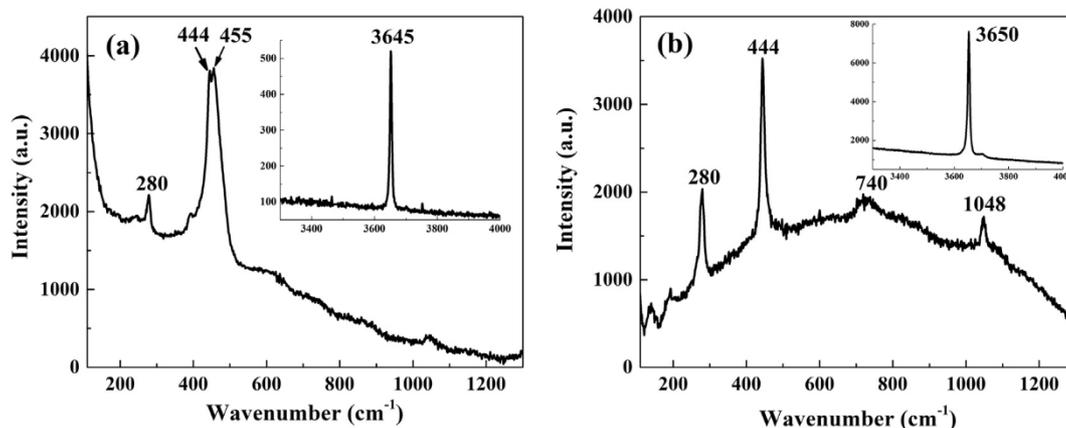


Fig. 9. Raman spectra of the cross section on the internal layer (a) and the underneath layer (b) of $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$ mixed coating obtained at $-1,1 \text{ V/SCE}$ applied potential.

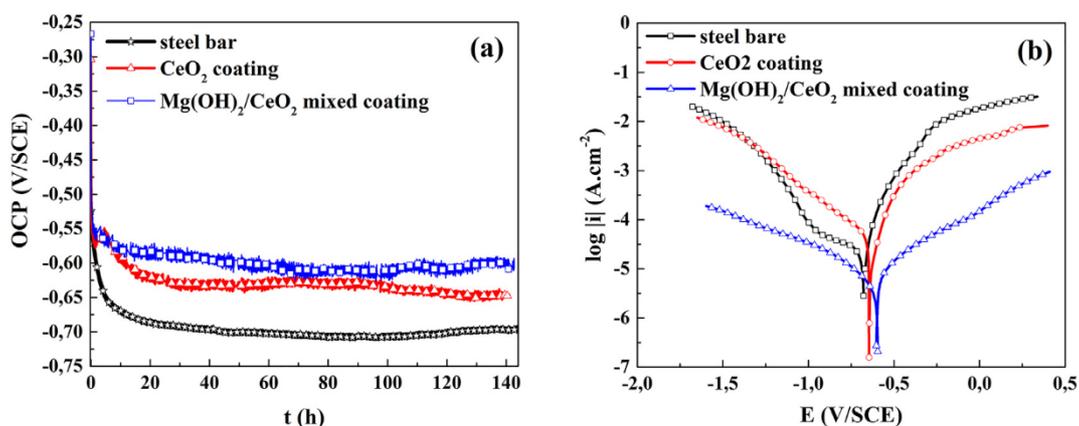


Fig. 10. (a) Open circuit potential evolutions during 6 days of immersion in artificial seawater and (b) potentiodynamic polarisation curves after 6 days of immersion of bare steel, CeO_2 coating and $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$ mixed coating.

formation of corrosion layer. Ceria based coating seems to be not able to bring a long-term protection of the steel substrate in marine solution due to the presence of open defects. It is important to develop a technic that will be able to seal these open defects and/or perhaps to bring an active protection that modify the corrosion behavior during the exposure to marine environment. That is the reason why a magnesium hydroxide film was cathodically deposited on the surface of the ceria based films.

For mixed coating, OCP decreases very slowly during the immersion and stabilizes at around -600 mV/SCE after 70 h of immersion. The infiltration of the electrolyte through the mixed coating seems to be reduced, provoking a delay in the decrease of the OCP values. The OCP seems to stabilize at highest values, suggesting that the mixed coating present a reinforced corrosion protection compared to the CeO_2 coating.

These results are confirmed by potentiodynamic polarisation experiments performed after 6 days of immersion Fig. 10.b. Even these experiments were performed at a high scan rate (10 mV/s) compare to conventional low scan rate used for this kind of experiment, we can clearly show the effects of coatings on the anodic and cathodic reactions especially in the case of the mixed coating. A slight decrease of the anodic branch due to the deposit is observed. This branch is flattened due to the slowdown of the infiltration path of the electrolyte toward the substrate and perhaps due to an active protection ensured by the presence of brucite film. At the same time the cathodic branch is also strongly decreased in the case of mixed coating. The deposit inhibits the oxygen diffusion and thus reduces the cathodic current. The mixed coating acts both on anodic and cathodic reaction. The deposition of

brucite improved the corrosion resistance of the ceria based coating deposited onto steel, decreasing both the cathodic and anodic activity of the sample.

3.3.2. Polarisation resistance measurements (R_p)

The Fig. 11.a presents the results of polarisation resistance measurements of bare steel, CeO_2 coating and $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$ mixed coating as a function of immersion time in artificial seawater. These measurements show that the both coatings improve the R_p of steel, in particular the mixed coating. We notice that the R_p values of the mixed coating remain higher than CeO_2 coating during the entire period of immersion, which indicates that it has a better resistance to corrosion.

The curve $R_p = f(t)$ corresponding to the CeO_2 coating remains almost constant at about $1.7 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ during the immersion and is 1.7 time higher than R_p of bare steel (about $1 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$). This coincides with OCP evolution registered on this coating and the reduction of the steel dissolution observed by polarisation measurements Fig. 10.b. Unfortunately the corrosion of the steel occurs rapidly through the open defects and the steel corrosion product are spread over the entire surface of the sample, as observed on picture of the surface after 6 days of immersion (see picture in Fig. 11.b). The white CeO_2 coating is no more observed and orange and black corrosion products are covering the entire surface.

The mixed coating exhibits a decrease of R_p during the first hours of immersion. It is mainly due to the infiltration of the electrolyte through the residual open defects of the coating and the large cracks of the deposit observed (see Fig. 7.b). Anyway, it should be noticed that the initial polarisation resistance of the mixed coating is superior to 4

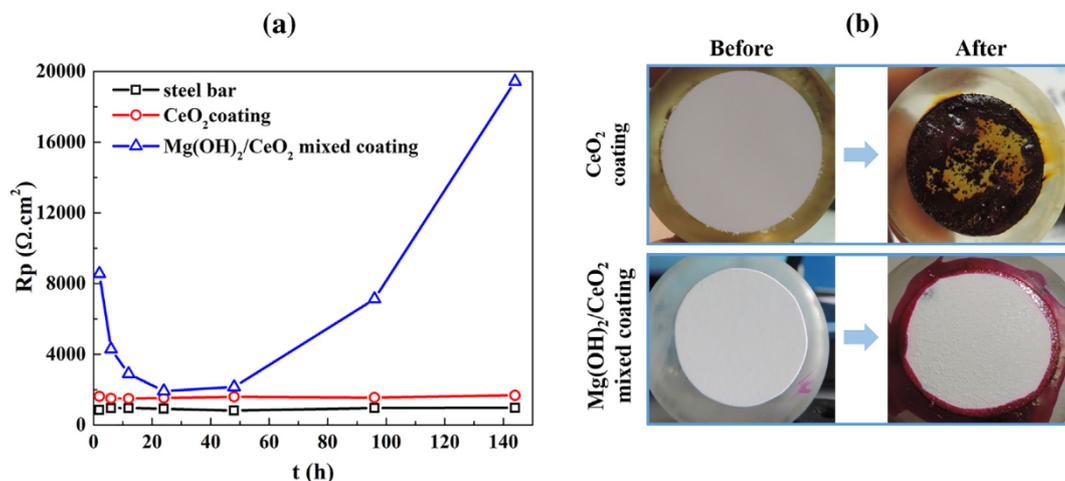


Fig. 11. (a) R_p evolutions of bare steel, CeO_2 coating and $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$ mixed coating during 6 days of immersion in artificial seawater. (b) Pictures of the coatings before/After immersion in artificial seawater.

$\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, suggesting that the brucite film has a beneficial effect provoking a partial sealing of the ceria film. Nevertheless, open defects and large cracks are still present, explaining the progressive decreases of the R_p up to 30 h of immersion and its stabilization at around $2 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$. A local degradation of the steel surface is possible through the open defects, provoking the decrease of the R_p value and perhaps the modification of the local chemistry composition of the solution inside the defects. After 40 h of immersion, the R_p strongly and continuously increases during the immersion period up to about $19 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, about 20 times higher than the bare steel. The corrosion resistance is then strongly improved by the mixed coating. It is confirmed by pictures of the immersed sample before and after corrosion experiments Fig. 11.b. No evidence of corrosion product is seen on the $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$ mixed coating after 6 days of immersion in seawater whereas steel corrosion products completely spread over the entire surface of the CeO_2 coated steel.

The electrochemical measurements combined with the optical observations of the immersed samples after 6 days of immersion confirmed that the mixed coating presents the highest corrosion resistance. The important increase of the thickness at about $130 \mu\text{m}$ and the partial sealing of the ceria underlayer permits to limit the infiltration of the electrolyte through the coating, but the barrier effect or passive protection is not as good as expected due to the specific defects induced by the deposition process (large cracks). The specific interest of our mixed coating is that brucite seems to bring not only a passive protection, reinforcing the barrier effect of the ceria film but also an active protection that permits to limit the steel degradation as observed by the optical pictures after 6 days of immersion.

3.4. Characterisation of coatings after seawater immersion

In order to understand the effect of the brucite layer on the protective mechanism of CeO_2 coating against marine corrosion of steel, the surfaces of both coatings after seawater immersion were analysed by XRD. The cross sections of these coatings were observed by SEM, and analysed by EDS cartography and μ -Raman spectroscopy.

The XRD patterns of both coatings after seawater immersion are presented in Fig. 12. The diffractogram of CeO_2 coating Fig. 12.a shows the characteristic peaks of Lepidocrocite located at $2\theta = 14.1^\circ; 27^\circ; 36.2^\circ; 38^\circ; 46.9^\circ; 49.2^\circ; 52.7^\circ; 60.1^\circ; 60.7^\circ$ (referring to JCPDS file N° 70-8045), Aragonite at $2\theta = 21^\circ; 26.2^\circ; 33.1^\circ; 37.2^\circ; 41.2^\circ; 42.9^\circ; 45.8^\circ; 48.3^\circ; 50.2^\circ; 59.2^\circ; 68.6^\circ$ (referring to JCPDS file N° 70-9854) and Iron at $2\theta = 44.6^\circ; 65^\circ$ (referring to JCPDS file N° 65-4899). Aragonite is one of the allotropic form of CaCO_3 that compose the calcareous deposit that could be formed in seawater and it appears preferentially on the

cathodic sites where a pH increase is produced. No diffraction peaks of cerium oxide were detected while the coating remains present in some area of the sample after 6 days of immersion. In fact, EDS analyses and μ -Raman spectroscopy (spectra not shown) of the cross-section show zones remaining covered by CeO_2 layer (see Fig. 13.a), but the major part of the surface is mainly degraded and covered by a thick corrosion layer made of lepidocrocite Fig. 13.b. These analyses confirms that steel corrosion occurs at the open defects of the ceria film. The presence of nitrate ions incorporated during the ceria formation promotes and accelerates the steel degradation that progressively leads to an important delamination.

The diffractogram pattern obtained on the mixed coating Fig. 12.b shows only characteristic peaks of Aragonite. It reveals that the surface of the mixed coating is completely covered by a thick aragonite layer formed during the seawater immersion that explains the strong cathodic current decrease observed on the polarisation curve obtained after 6 days of immersion Fig. 10.b.

This coating is in fact more complex as revealed by the cross section observed by SEM Fig. 14.a. The mixed coating is now composed of three different layers. The internal layer in contact to the steel corresponds to the Ce rich layer whose characteristics and thickness do not change. The intermediate layer is mainly composed of brucite. The thickness of the brucite layer has considerably decreased and a new deposit has formed on top as well as inside the large cracks of the mixed coating.

The EDS cartography of this cross section Fig. 14.b shows that calcium from aragonite that compose the external layer is also detected inside the large cracks up to the steel surface. The SEM observations confirm that the intermediate layer is mainly composed of magnesium whereas the internal layer is composed of Cerium. μ -Raman analyses of the cross-section. Fig. 15 confirms that the external layer is composed of aragonite. The Raman spectrum Fig. 15.a presents an intense peak at 1085 cm^{-1} corresponding to the symmetric vibration mode of CO_3^{2-} and small peaks at $155; 205$ and 704 cm^{-1} characteristic of aragonite [51]. The intermediate layer correspond to the previously formed brucite layer Fig. 15.b. The internal layer is made of cerium oxide containing brucite Fig. 15.c as observed before corrosion tests. The main difference is the presence of aragonite inside the internal layer (see small vibration band at 1085 cm^{-1} in Fig. 15.c and in all the deposit cracks). Indeed, cracks are totally filled by aragonite (see Raman cartography below).

In order to evaluate the aragonite distribution inside the mixed coating after seawater immersion, μ -Raman cartography was performed on the same cross section as observed by SEM. This cartography was performed by point-by-point acquisition mode on a surface of $25 \times 222 \mu\text{m}$ containing the crack (see picture Fig. 17.a). A $1.7 \mu\text{m}$ step

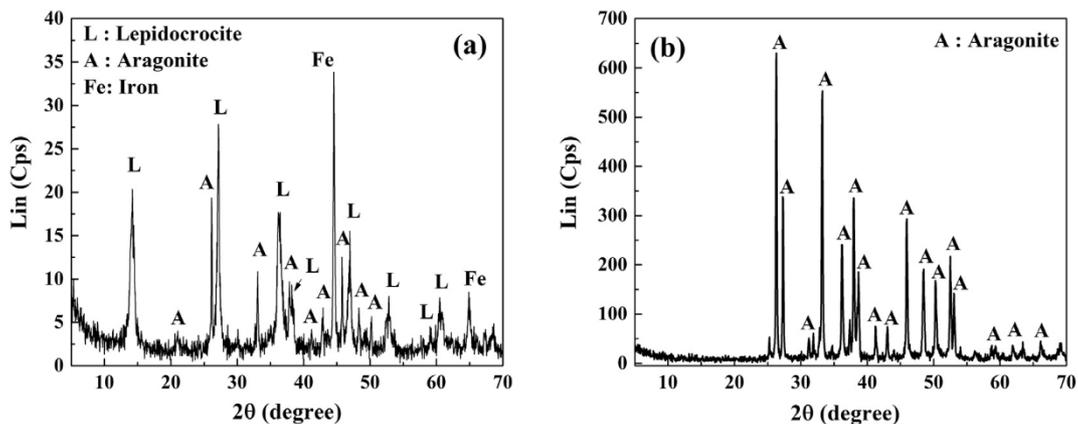


Fig. 12. XRD patterns of (a) CeO₂ coating and (b) Mg(OH)₂/CeO₂ mixed coating after 6 days of immersion in artificial seawater.

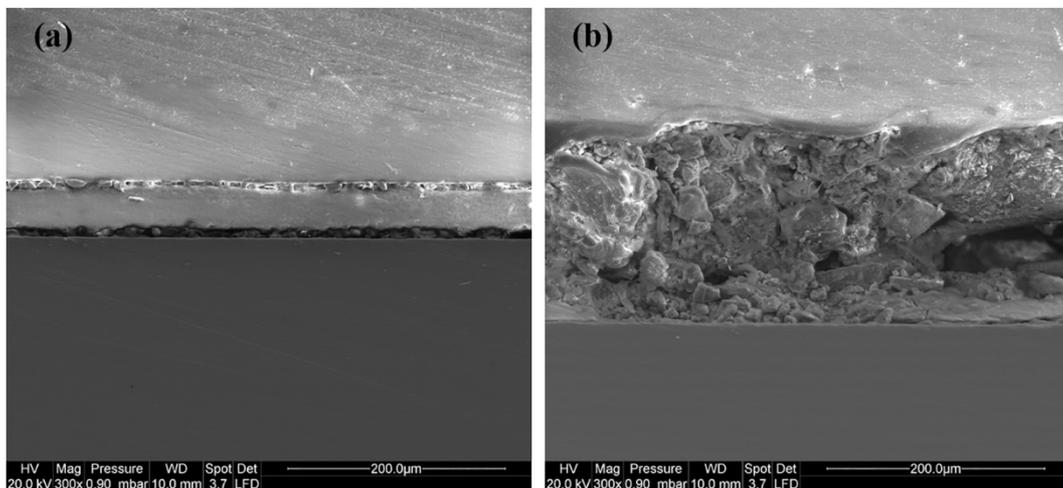


Fig. 13. SEM images of cross-section of CeO₂ coating After 6 days of immersion. (a) area that still contains the coating, (b) area completely corroded.

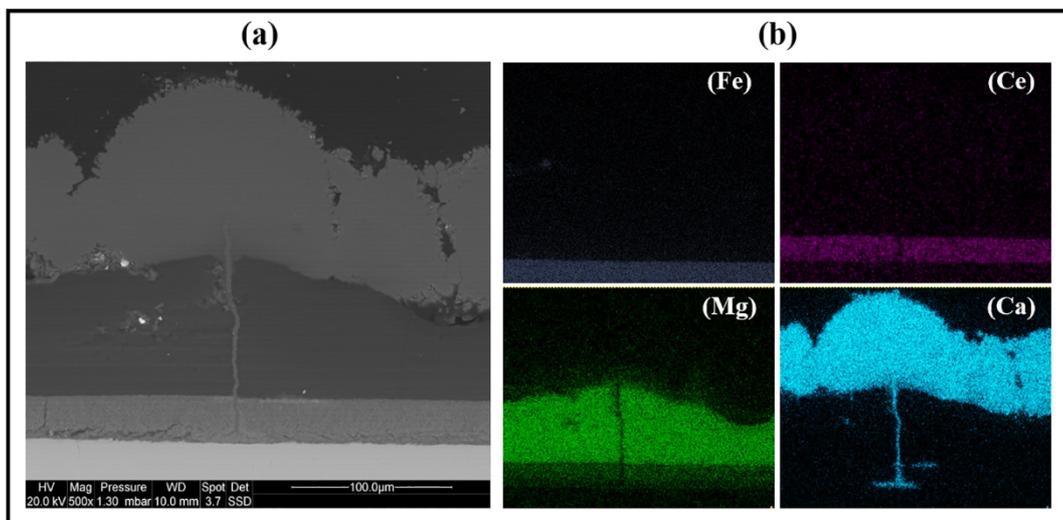


Fig. 14. (a) SEM image and (b) EDS cartography of cross section of Mg(OH)₂/CeO₂ mixed coating After 6 days of immersion.

in the x direction and a 7.14 μm step in the y direction were chosen. So, each pixel corresponds to a surface of 12 μm² whereas each spectrum to an analysed surface of about 4 μm². The intensity of each pixel is then proportional to the vibration bands area characteristic of each compound (peaks at 1086 cm⁻¹ for aragonite, 457 cm⁻¹ for CeO₂ and 3654 cm⁻¹ for brucite – see Fig. 16.a). But as CeO₂ vibration band at

457 cm⁻¹ overlaps the band at 446 cm⁻¹ of brucite, a Gaussian deconvolution was performed (see in Fig. 16.b) in order to extract the band of ceria. The accuracy of the deconvolution was checked by comparing the cartography of brucite obtained by the vibration band at 3654 cm⁻¹ to the one obtained at 447 cm⁻¹ (image not shown).

Fig. 17.a presents an optical microscope view of the analysed area of

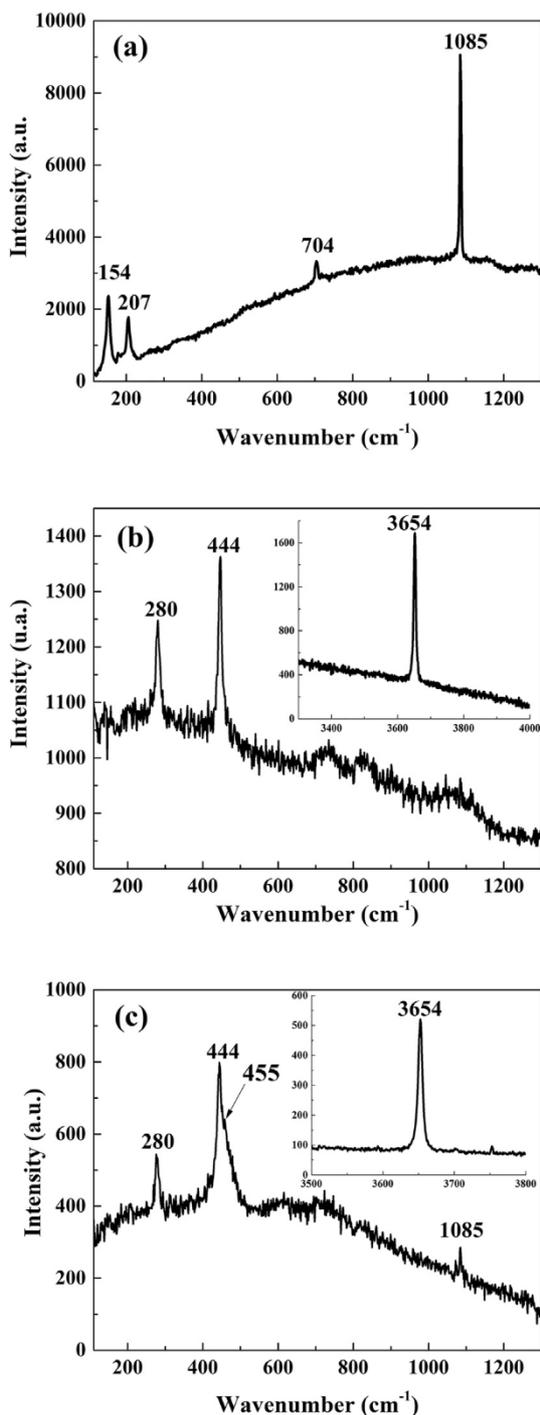


Fig. 15. Raman spectra of cross-section of $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$ mixed coating After 6 days of immersion in seawater: (a) external layer, (b) intermediate layer and (c) internal layer.

the cross section. Fig. 17.b,c,d shows the spatial distribution of the different compounds such as aragonite, brucite and cerium oxide. These results show that brucite is well incorporated inside the cerium oxide layer (presence of grey spots between $y = 125$ and $150 \mu\text{m}$ corresponding to the ceria layer) and that aragonite, not only filled the crack but is also detected in both brucite and ceria layer around the crack.

The precipitation of aragonite above and inside the crack of the mixed coatings is due to the brucite layer. This is related to the partial dissolution of the $\text{Mg}(\text{OH})_2$ layer as it was demonstrated by Nguyen et al. [52]. It then releases hydroxyl ions that increase the local pH and then favor the formation of calcium carbonate CaCO_3 . Due to the

presence of Mg^{2+} ions, it is the aragonite form which precipitates. The pH of precipitation of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ being around 9.3, in contact with seawater at pH = 8.2, brucite start to dissolve according to the reaction Eq. (11),



and produce a pH increase that induces an equilibrium shift between the hydrogenocarbonate and carbonate ions in seawater following the reaction Eq. (12) [47,52].



which gives rise to the CaCO_3 precipitation Eq. (13) as soon as the solubility product Eq. (14) is reached.



$$K_S = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{eq}} [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} = 9.42 \cdot 10^{-7} \text{ mol}^2/\text{L} \quad (14)$$

This CaCO_3 layer reinforces the mixed coating and creates a physical barrier against oxygen diffusion and various chemical species present in seawater to reach the surface of the substrate.

During the immersion, we observe that the Rp decreased during the first hours of immersion, resulting from the local degradation of the steel through the open defects, but this degradation seems to locally emphasize the dissolution of the $\text{Mg}(\text{OH})_2$ that was initially present in the defects. The pH increase favors the precipitation of stable oxide resulting from the steel degradation and also the precipitation of the calcium carbonate.

Furthermore, we observe a strong decrease of the cathodic branch as well as the anodic reaction after 6 days of immersion and then, a strong increase of Rp for the $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$ mixed coating due to the reinforcement of the barrier properties of the mixed films. These mixed films combine a passive protection linked to their barrier effect and an active protection that permit to enhance and/or reinforce the passive protection.

4. Conclusion

In the present study, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ layer was formed on CeO_2 coated steel in order to enhance its marine corrosion resistance. The characteristics of the coatings were confirmed via SEM, XRD and μ -Raman analyses. The porous and cracked microstructure of CeO_2 coating resulted allowed the corrosive species to reach the steel surface. Consequently, this layer did not provide a strong protection to steel against marine corrosion.

On the other hand, $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$ mixed coatings have uniform and compact microstructure. We conclude that the morphology and structure of the mixed coatings depend on the applied potential. The coating deposited at high potential presents a more compact structure and a low cracks network. These cracks are larger because of hydrogen release during the cathodic polarisation and presence of internal stress. However, brucite was found interlace with the CeO_2 layer.

The corrosion tests reveal that the brucite layer offers to CeO_2 coating by its partial dissolution a significant improvement of marine corrosion resistance. The partial Brucite dissolution has a double effect. On the one hand, it favor the precipitation of CaCO_3 above and inside cracks that acts as an effective barrier. On the other hand, by increasing the internal pH, it favors the formation of a more stable oxide layer combined with calcium carbonate and the steel dissolution is strongly reduced. The polarisation resistance of mixed coating increases significantly throughout the seawater immersion, whereas the polarisation resistance of ceria coating remains inconsiderable.

$\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$ mixed coatings seems to be a good protection technique of steel against marine corrosion. These coatings combine a passive and active protection. Moreover, it is eco-friendly because a part of the mixed coating is made with magnesium that is naturally present in seawater. Despite the partial dissolution of brucite layer

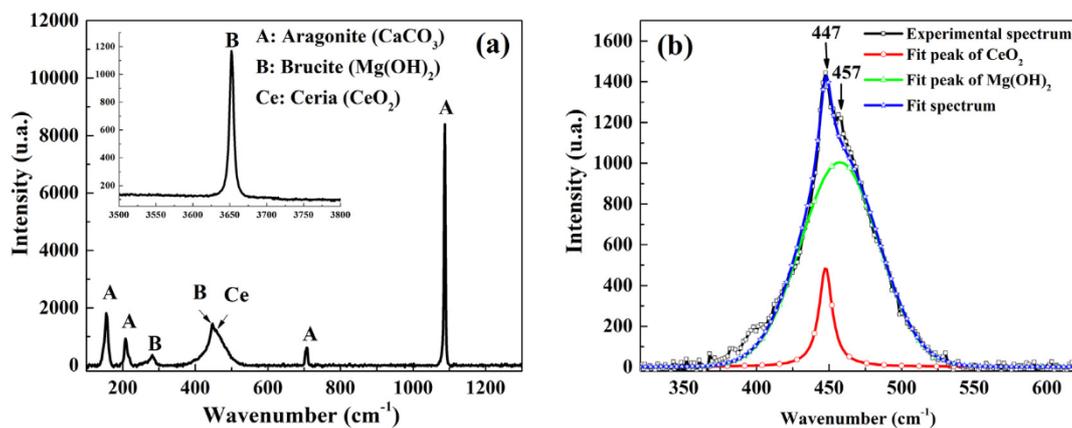


Fig. 16. (a) Raman spectra used for the μ -Raman cartography. (b) deconvolution of Raman spectra of cerium oxide and magnesium hydroxide.

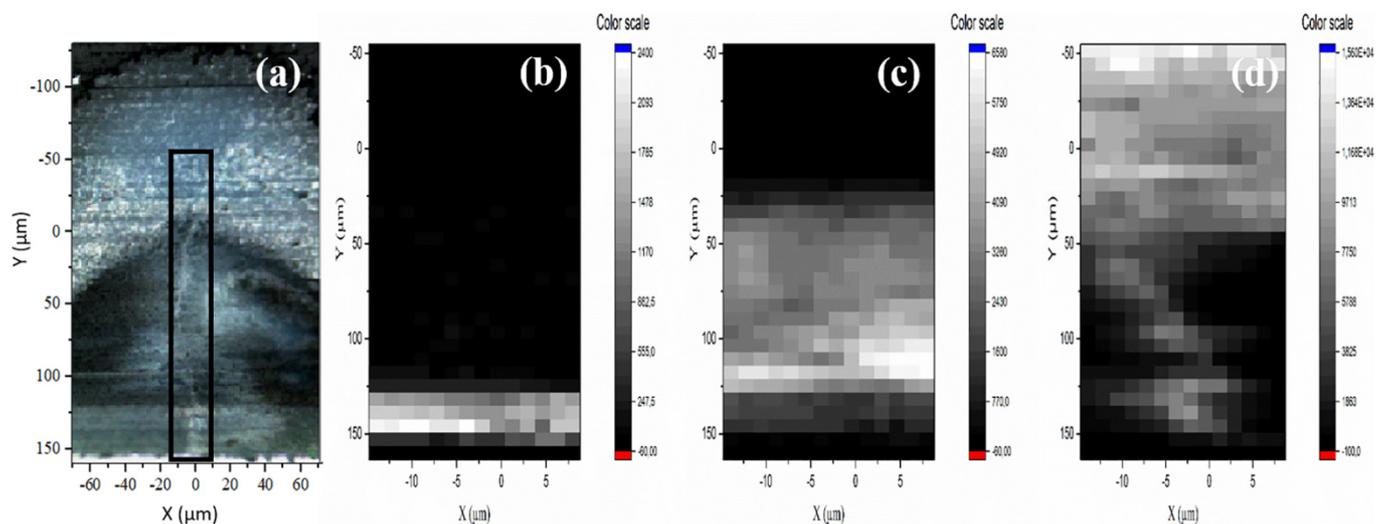


Fig. 17. (a) optical microscope view (objective $\times 50$) of cross section of $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$ mixed coating After 6 days of immersion in seawater. μ -Raman cartography of surrounding by the black square on picture of the cross section: (b) CeO_2 , (c) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and (d) Aragonite distribution respectively.

associated to the active protection of the mixed layer, we can underline that it is possible to regenerate the brucite layer in seawater by a simple cathodic polarisation.

Acknowledgments

This study was granted by the French and Algerian governments through a Hubert Curien Program- PHC Tassili and by PROFAS B+ grant from the Algerian government. Egle Conforto and Guillaume Lotte are gratefully acknowledged for their technical support during SEM analyses.

References

- [1] J. Åslund, Release Rates and Environmental Impact of Zinc-Nickel Coatings in the Automotive Industry, (2006), p. vii, 75.
- [2] Directive 2000/53/CE of the European parliament and council of 18th September 2000, Off. J. Eur. Communities (2000).
- [3] X. Yu, G. Li, XPS study of cerium conversion coating on the anodized 2024 aluminum alloy, *J. Alloys Compd.* 364 (1) (2004) 193–198.
- [4] W.G. Fahrenholtz, et al., Characterization of cerium-based conversion coatings for corrosion protection of aluminum alloys, *Surf. Coat. Technol.* 155 (2) (2002) 208–213.
- [5] J. Tang, et al., A corrosion resistant cerium oxide based coating on aluminum alloy 2024 prepared by brush plating, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 2806–2812.
- [6] L.S. Živković, et al., Corrosion study of ceria coatings on AA6060 aluminum alloy obtained by cathodic electrodeposition: effect of deposition potential, *Surf. Coat. Technol.* 240 (2014) 327–335.
- [7] Y. Hamlaoui, et al., Cathodic electrodeposition of cerium-based oxides on carbon steel from concentrated cerium nitrate solutions: part I. Electrochemical and analytical characterisation, *Mater. Chem. Phys.* 113 (2009) 650–657.
- [8] I. Avramova, et al., Characterization of nanocomposite $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ coatings electrodeposited on stainless steel, *Compos. Sci. Technol.* 65 (11) (2005) 1663–1667.
- [9] J. Creus, et al., Synthesis and characterisation of thin cerium oxide coatings elaborated by cathodic electrolytic deposition on steel substrate, *Surf. Coat. Technol.* 200 (14) (2006) 4636–4645.
- [10] S. Poupard, F. Pedraza, J. Creus, Synthesis and characterisation of thin cerium-based oxide films by celd on zinc metal, *Adv. Mater. Sci.* 7 (2007).
- [11] Y. Hamlaoui, F. Pedraza, L. Tifouti, Corrosion monitoring of galvanised coatings through electrochemical impedance spectroscopy, *Corros. Sci.* 50 (6) (2008) 1558–1566.
- [12] S. Virtanen, et al., A surface analytical and electrochemical study on the role of cerium in the chemical surface treatment of stainless steels, *Corros. Sci.* 39 (1997) 1897–1913.
- [13] T. Golden, Q. Wang, Anodic electrodeposition of cerium oxide thin films II. Mechanism studies, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003).
- [14] D. Stoychev, Corrosion protective ability of electrodeposited ceria layers, *J. Solid State Electrochem.* 17 (2012).
- [15] M.A. Arenas, A. Conde, J.J. de Damborenea, Cerium: a suitable green corrosion inhibitor for tinplate, *Corros. Sci.* 44 (3) (2002) 511–520.
- [16] H.-T. Liu, et al., Effect of cerium on the anodic corrosion of Pb–Ca–Sn alloy in sulfuric acid solution, *J. Power Sources* 93 (2001) 230–233.
- [17] L. Lei, et al., Surface characterization of growth process for cerium conversion coating on magnesium alloy and its anticorrosion mechanism, *Surf. Interface Anal.* 46 (2014).
- [18] M. Montemor, A. Simões, M. Ferreira, Composition and behaviour of cerium films on galvanised steel, *Prog. Org. Coat.* 43 (2001) 274–281.
- [19] M.A. Arenas, J.J. de Damborenea, Growth mechanisms of cerium layers on galvanised steel, *Electrochim. Acta* 48 (24) (2003) 3693–3698.
- [20] M.G.S. Ferreira, et al., Silanes and rare earth salts as chromate replacers for pre-treatments on galvanised steel, *Electrochim. Acta* 49 (17) (2004) 2927–2935.

- [21] C. Motte, et al., Cerium treatments for temporary protection of electroplated steel, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2005) 2366–2375.
- [22] S. Poupard, F. Pedraza, J. Creus, Diffusion of a corroding electrolyte through defective electroplated ceria based coatings, *Defect Diffus. Forum* 289-292 (2009) 235–242.
- [23] F. Deflorian, et al., Evaluation of mechanically treated cerium (IV) oxides as corrosion inhibitors for galvanized steel, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 7833–7844.
- [24] K. Aramaki, Treatment of zinc surface with cerium(III) nitrate to prevent zinc corrosion in aerated 0.5 M NaCl, *Corros. Sci.* 43 (2001) 2201–2215.
- [25] K. Aramaki, Self-healing protective films prepared on zinc electrodes by treatment in a cerium(III) nitrate solution and modification with sodium phosphate and calcium or magnesium nitrate, *Corros. Sci.* 45 (2003) 2361–2376.
- [26] K. Aramaki, A self-healing protective film prepared on zinc by treatment in a Ce(NO₃)₃ solution and modification with Ce(NO₃)₃, *Corros. Sci.* 47 (2005) 1285–1298.
- [27] K. Aramaki, The effect of modification with hydrogen peroxide on a hydrated cerium(III) oxide layer for protection of zinc against corrosion in 0.5 M NaCl, *Corros. Sci.* 48 (2006) 766–782.
- [28] K. Aramaki, Prevention of zinc corrosion in oxygenated 0.5 M NaCl by treatment in a cerium(III) nitrate solution and modification with sodium hexadecanoate, *Corros. Sci.* 48 (2006) 3298–3308.
- [29] M. Arenas, J. de Damborenea, Interference by cerium cations during the multi-step zinc dissolution process in a chloride-containing electrolyte, *Corros. Sci.* 48 (2006) 3196–3207.
- [30] L. Martínez, et al., Surface study of cerium oxide based coatings obtained by cathodic electrodeposition on zinc, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 6202.
- [31] L. Arurault, et al., Electrochemical preparation of adherent ceria coatings on ferritic stainless steel, *Thin Solid Films* 466 (2004) 75–80.
- [32] Y. Kobayashi, Y. Fujiwara, Effect of SO₄²⁻ on the corrosion behavior of cerium-based conversion coatings on galvanized steel, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 4236–4242.
- [33] B. Ramezanzadeh, H. Vakili, R. Amini, Improved performance of cerium conversion coatings on steel with zinc phosphate post-treatment, *J. Ind. Eng. Chem.* 30 (2015) 225–233.
- [34] N. Parhizkar, B. Ramezanzadeh, T. Shahrabi, The epoxy coating interfacial adhesion and corrosion protection properties enhancement through deposition of cerium oxide nanofilm modified by graphene oxide, *J. Ind. Eng. Chem.* 64 (2018) 402–419.
- [35] A. Sierra-Fernandez, et al., Synthesis and morpho-structural characterization of nanostructured magnesium hydroxide obtained by a hydrothermal method, *Ceram. Int.* 40 (8, Part A) (2014) 12285–12292.
- [36] G. Guo, et al., Effect of synthesizing temperature on microstructure and electrochemical property of the hydrothermal conversion coating on Mg-2Zn-0.5Mn-Ca-Ce alloy, *Metals* 6 (3) (2016) 44.
- [37] H. Jeong, Y. Yoo, Synthesis and characterization of thin films on magnesium alloy using a hydrothermal method, *Surf. Coat. Technol.* 284 (2015) 26–30.
- [38] G. Gouadec, P. Colomban, Raman spectroscopy of nanomaterials: how spectra relate to disorder, particle size and mechanical properties, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 53 (1) (2007) 1–56.
- [39] J.Z. Shyu, W.H. Weber, H.S. Gandhi, Surface characterization of alumina-supported ceria, *J. Phys. Chem.* 92 (17) (1988) 4964–4970.
- [40] Z. Zhang, et al., An investigation of the effects of CeO₂ crystal planes on the aerobic oxidative synthesis of imines from alcohols and amines, *Chin. J. Catal.* 36 (2015) 1623–1630.
- [41] S. Tiwari, et al., Effect of strain due to Ni substitution in CeO₂ nanoparticles on optical and mechanical properties, *Scr. Mater.* 129 (2017) 84–87.
- [42] Z. Wu, et al., Probing defect sites on CeO₂ nanocrystals with well-defined surface planes by Raman spectroscopy and O₂ adsorption, *Langmuir* 26 (21) (2010) 16595–16606.
- [43] Y. Lee, et al., Raman analysis of mode softening in nanoparticle CeO₂-δ and Au-CeO₂-δ during CO oxidation, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (33) (2011) 12952–12955.
- [44] T. Taniguchi, et al., Tuning growth modes of ceria-based nanocubes by a hydrothermal method, *Cryst. Growth Des.* 11 (9) (2011) 3754–3760.
- [45] A.I.Y. Tok, et al., Hydrothermal synthesis and characterization of rare earth doped ceria nanoparticles, *Mater. Sci. Eng.* 466 (2007) 223–229.
- [46] T. Klopogge, et al., Infrared and Raman study of interlayer anions CO₂-3, NO₃-3, SO₄-2, and ClO₄-4 in Mg/alhydrotalcite, *Am. Mineral.* 87 (2002) 623–629.
- [47] C. Deslouis, et al., Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedances techniques: 2-deposit of Mg(OH)₂ without CaCO₃, *Electrochim. Acta* 45 (11) (2000) 1837–1845.
- [48] C. Barchiche, et al., Characterization of calcareous deposits in artificial seawater by impedance techniques: 3—deposit of CaCO₃ in the presence of Mg(II), *Electrochim. Acta* 48 (2003) 1645–1654.
- [49] P. Dawson, C.D. Hadfield, G.R. Wilkinson, The polarized infra-red and Raman spectra of Mg(OH)₂ and Ca(OH)₂, *J. Phys. Chem. Solids* 34 (7) (1973) 1217–1225.
- [50] Y. Xiuming, et al., Effect of heat treatment on the corrosion behavior of AISI 4135 steel under natural seawater film at different temperatures, *Int. J. Electrochem. Sci.* 9 (2014) 3760–3771.
- [51] C. Gabrielli, et al., Study of the electrochemical deposition of CaCO₃ by in situ Raman spectroscopy I. influence of the substrate, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) C478–C484.
- [52] D. Nguyen Dang, et al., Role of brucite dissolution in calcium carbonate precipitation from artificial and natural seawaters, *Cryst. Growth Des.* 17 (2017).

Résumé

Depuis la restriction de l'utilisation de composés à base de chrome (VI) par une directive européenne (Directive 2000/53/CE), en raison de sa toxicité élevée vis-à-vis de l'environnement, les composés à base de terres rares tel que l'oxyde de cérium ont été beaucoup privilégiés en tant qu'alternatifs compatibles avec les normes environnementales et présentant des propriétés comparables à celles des traitements conventionnels à base de Cr(VI) sur de nombreux alliages métalliques. Cependant, les dépôts CeO_2 sont caractérisés par une morphologie fortement poreuse et craquelée, ce qui limite leur protection en milieux très agressifs comme l'eau de mer. Ce projet de thèse a donc pour objectif d'améliorer la résistance à la corrosion de ces couches d'oxyde en faisant combler ses défauts ouverts, par la formation d'un dépôt calcomagnésien, calcaire ou magnésien par électrodéposition cathodique sur la couche de CeO_2 déposée sur acier faiblement allié. Des analyses de surface ont permis d'identifier les propriétés morphologiques et structurales de ces couches mixtes ainsi que leur composition chimique. Tandis que des tests d'immersion en eau de mer artificielle ont permis de mettre en évidence le caractère protecteur des dépôts vis-à-vis la corrosion marine. Le dépôt mixte $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$ a montré un intérêt particulier contre la corrosion de l'acier dans l'eau de mer, par la dissolution partielle de la couche de brucite offrant l'avantage d'une protection à double effet, active et passive, grâce à la formation d'aragonite au sein de la couche de cérium et à la passivation de l'acier.

Mots-clés : Oxyde de cérium CeO_2 , électrodéposition cathodique, brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$, dépôt calcomagnésien/calcaire, corrosion marine, acier.

Abstract

Since the restriction of the use of chromium (VI) based compounds by a European directive (Directive 2000/53/EC) due to its high toxicity towards the environment, the compounds based on rare earths such as cerium oxide were used a lot as alternatives to conventional Cr(VI) treatments on many metal alloys, due to their eco-friendly and comparable properties. However, CeO_2 coatings are characterized by a highly porous and cracked morphology, which limits their protection in very aggressive media such as seawater. This thesis project aims to improve the corrosion resistance of these layers oxide by filling its open defects, by the formation of calcareous, calcium carbonate or magnesium hydroxide deposit obtained by cathodic electrodeposition on CeO_2 layer deposited on a low alloyed steel. Surface analyses permitted to identify the morphological and structural properties of these mixed layers as well as their chemical composition. While the immersion tests in artificial seawater have determined the marine anticorrosion performances of the deposits. The mixed coating $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$ has shown a particular interest against the marine corrosion of steel, by the dissolution of the brucite layer which combine both passive and active protection true the formation of Aragonite inside and above the ceria layer and the steel passivation.

Keywords: cerium oxide CeO_2 , cathodic electrodeposition, calcareous deposit, calcium carbonate, brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$, marine corrosion, steel.