



**HAL**  
open science

**Corrosion sous peinture de tôles d'acier électrozinguées :  
identification des produits de corrosion du zinc par  
spectroscopie Raman et caractérisation du  
comportement électrochimique par la méthode  
d'impédance.**

Norma Phillips

► **To cite this version:**

Norma Phillips. Corrosion sous peinture de tôles d'acier électrozinguées : identification des produits de corrosion du zinc par spectroscopie Raman et caractérisation du comportement électrochimique par la méthode d'impédance.. Chimie. Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), 1993. Français. NNT : 1993PA066444 . tel-04146699

**HAL Id: tel-04146699**

**<https://theses.hal.science/tel-04146699v1>**

Submitted on 30 Jun 2023

**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.



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

# THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PARIS VI

SPÉCIALITÉ : MÉTALLURGIE

*PRÉSENTÉE PAR*

**Norma PHILLIPS**

*POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS VI*

*SUJET DE LA THÈSE*

CORROSION SOUS PEINTURE DE TÔLES D'ACIER ÉLECTROZINGUÉES :  
IDENTIFICATION DES PRODUITS DE CORROSION DU ZINC PAR  
SPECTROSCOPIE RAMAN ET CARACTÉRISATION DU COMPORTEMENT  
ÉLECTROCHIMIQUE PAR LA MÉTHODE D'IMPÉDANCE.

*SOUTENUE LE 1<sup>er</sup> DÉCEMBRE 1993*

*DEVANT LE JURY COMPOSÉ DE :*

M. Michel COLOMBIÉ

M. Michel LENGLET

M. Christian FIAUD

M. Jean-Claude CHARBONNIER

Mme Anne HUGOT LE GOFF

M. Hisasi TAKENOUTI

M. Denis MASSINON

Rapporteur

Rapporteur

Président

Examineur

Examineur

Examineur

Examineur

## REMERCIEMENTS

*Ce travail est le fruit d'une collaboration entre l'Unité Propre de Recherche n° 15 du CNRS "Physique des Liquides et Électrochimie", associée à l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), et la Société IRSID, branche Recherche du groupe Usinor Sacilor.*

*Je tiens tout d'abord à adresser mes vifs remerciements à Monsieur P. Rabbe, Directeur de l'IRSID de Saint-Germain-en-Laye, pour m'avoir permis, à la suite de mon stage de fin d'études, de rester travailler au sein de son établissement afin d'y effectuer ma thèse dans le cadre d'un contrat CIFRE.*

*Je remercie Monsieur M. Froment, Directeur du Laboratoire de Physique des Liquides et Électrochimie, qui a bien voulu m'accueillir au sein de son laboratoire.*

*Monsieur J.C. Charbonnier, Directeur Technique de l'IRSID, Monsieur B. Vialatte, Directeur du département "Surfaces, Chimie, Analyse" de l'IRSID, puis Monsieur R. Nicolle qui lui a succédé, mais également Monsieur M. Keddou, Directeur de Recherche au CNRS, ainsi que Monsieur D. Massinon, ont toujours suivi avec intérêt l'avancement de mes recherches. Je les remercie très sincèrement pour les discussions et pour les conseils qu'ils m'ont prodigués tout au long de ce travail.*

*Je remercie également Madame Quentin, Directrice du Centre d'Études et de Développements de SOLLAC-Montataire, pour l'intérêt qu'elle a régulièrement manifesté vis à vis de mon travail.*

*C'est avec grand plaisir que je remercie Monsieur C. Fiaud qui a accepté d'examiner ce travail et de présider ce jury.*

*Je remercie de même sincèrement Monsieur Colombié, Professeur au C.N.A.M. (et sans qui, d'ailleurs, tout ce travail n'aurait pas lieu d'être) ainsi que Monsieur M. Lenglet, Professeur à l'Université de Rouen, qui ont accepté de participer à mon jury.*

*J'exprime toute ma gratitude à Madame Hugot Le Goff, Directeur de Recherche au CNRS, qui m'a accueillie dans son équipe et a suivi et dirigé avec constance et rigueur mes recherches.*

*Je dois beaucoup à la gentillesse et la disponibilité de Madame M.C. Bernard, Ingénieur de Recherche au CNRS, qui en suivant ce travail de près m'a apporté une aide précieuse.*

*Je remercie aussi tout particulièrement Monsieur H. Takenouti, Directeur de Recherche au CNRS, pour sa gentillesse et sa disponibilité de tous les instants, et qui par le biais de ses précieux conseils a su me faire profiter de son expérience.*

*Je tiens également à remercier Mademoiselle C. Barreau, Ingénieur à l'IRSID, pour ses nombreux et pertinents conseils.*

*Je ne saurais suffisamment remercier toutes les personnes qui m'ont aidée à réaliser ce travail et plus particulièrement :*

*- Messieurs P. Barges et Y. Raulet pour la réalisation des analyses effectuées en Diffraction des Rayons X.*

*- Madame J. Sauvinet et Mademoiselle F. Pillier pour leur aide lors de l'observation et l'analyse des surfaces.*

*- Messieurs A. Bullier, J.L. Pernière et J.P. Toqué pour leur soutien technique.*

*- Monsieur R. Vaesken, Mesdames S. Vidal et I. Choquet, Monsieur S. Mauro, ainsi que Mademoiselle J. Moulines et Monsieur H. Lyonne, pour leur aide à la réalisation pratique de ce mémoire.*

*Je ne saurais également oublier toutes les personnes du laboratoire qui ont fait preuve de sympathie et qui ont su maintenir une bonne ambiance tout au long de ces trois années.*

*Enfin, j'adresse mes chaleureux remerciements à l'ensemble du personnel de l'IRSID et plus particulièrement à Mesdames Cucheval et Charles, Mesdemoiselles Brousse, Lecuyer et Hervy, à Monsieur Jolivet, ainsi qu'aux personnes des cellules Chimie, Corrosion et Électrodéposition.*

*J'avoue qu'un sentiment particulier m'envahit lorsque je pense à vous tous si sympathiques. Ces remerciements s'accompagnent de tous mes vœux d'espoir à chacun de vous pour un futur meilleur...*

# SOMMAIRE

	page
<b>INTRODUCTION</b>	1
<b>PARTIE A : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	4
<b>I. PRÉSENTATION DU PROBLÈME INDUSTRIEL : LA CORROSION DES TÔLES PRÉREVÊTUES DE ZINC ET PEINTES</b>	4
<b>I.1. Intérêt des produits nouveaux revêtus</b>	4
I.1.1. La protection cathodique	4
<b>I.2. Les divers produits revêtus</b>	6
I.2.1. Galvanisation à chaud	6
I.2.2. Métallisation	7
I.2.3. Zingage électrolytique	8
I.2.4. Zingage thermique (shérardisation)	8
I.2.5. Peintures riches en zinc	9
<b>I.3. Présentation des divers traitements de surface         appliqués au zinc</b>	10
I.3.1. Les traitements de conversion	10
I.3.1.1. Principe de la conversion chimique des métaux	10
I.3.1.2. Chromatisation	11
I.3.1.3. Phosphatation	13
I.3.2. Mise en peinture	16
<b>I.4. Formes de corrosion sur véhicule. Tests de corrosion</b>	17
I.4.1. Corrosion perforante	17
I.4.2. Corrosion cosmétique	17
I.4.3. Tests de corrosion accélérés utilisés dans l'industrie automobile	17
<b>I.5. Corrosion des tôles revêtues de zinc et peintes</b>	18
I.5.1. Concept de délamination cathodique	19
I.5.2. Mécanisme de la corrosion cosmétique	21
I.5.2.1. Techniques d'investigation	21
I.5.2.2. Exemples de mécanismes proposés	22

<b>II. LES PRODUITS DE CORROSION DU ZINC</b>	<b>26</b>
<b>II.1. La chimie des produits de corrosion</b>	<b>26</b>
II.1.1. Hydroxydes et oxydes de zinc	28
II.1.1.1. Hydroxyde de zinc	28
II.1.1.2. Hydroxyde de <sup>1</sup> zinc amorphe	29
II.1.1.3. Hydroxyde de zinc $\beta$	29
II.1.1.4. Hydroxyde de zinc $\gamma$	29
II.1.1.5. Hydroxyde de zinc $\epsilon$	30
II.1.1.6. Oxydes de zinc	31
II.1.2. Hydroxychlorures de zinc	32
II.1.3. Stabilité des produits de corrosion	32
II.1.4. Hydroxycarbonates de zinc	33
<b>II.2. Corrosion du zinc dans des solutions de chlorures</b>	<b>34</b>
II.2.1. Identification des produits de corrosion du zinc par voltampérométrie	34
II.2.2. Formation d'éléments locaux due aux différents produits de corrosion	35
II.2.2.1. Cas des pores étroits	36
II.2.2.2. Cas des pores larges	36
<b>II.3. Les produits de corrosion atmosphérique du zinc</b>	<b>38</b>
II.3.1. Oxydes et hydroxydes	39
II.3.2. Carbonates	40
II.3.3. Hydroxychlorures	41
II.3.4. Sulfates et hydroxysulfates	41
II.3.5. Nitrates	42

**PARTIE B : IDENTIFICATION DES PRODUITS DE CORROSION  
DU ZINC PAR SPECTROSCOPIE RAMAN** **44**

<b>I. LA SPECTROSCOPIE RAMAN : GÉNÉRALITÉS</b>	<b>45</b>
<b>I.1. Historique</b>	<b>45</b>
<b>I.2. Principe de la méthode</b>	<b>46</b>
I.2.1. Théorie classique	47
I.2.2. Théorie quantique	48
<b>I.3. Avantages et Inconvénients de la technique</b>	<b>51</b>

<b>II. CONDITIONS EXPÉRIMENTALES</b>	<b>52</b>
<b>II.1. Appareillage et conditions de l'analyse Raman</b>	<b>52</b>
<b>II.2. Cellule de travail</b>	<b>53</b>
<b>II.3. Matériaux et électrolytes</b>	<b>54</b>
II.3.1. Echantillons	55
II.3.2. Electrolytes	55
<b>II.4. Techniques complémentaires</b>	<b>56</b>
<b>III. APPLICATIONS DE LA SPECTROSCOPIE RAMAN A L'ÉTUDE DES PRODUITS DE CORROSION DU ZINC : ÉTAT DES CONNAISSANCES</b>	<b>56</b>
<b>IV. CARACTÉRISATION DES PRODUITS DE CORROSION DU ZINC PUR</b>	<b>58</b>
<b>IV.1. Résultats obtenus en milieu NaCl</b>	<b>58</b>
IV.1.1. Expériences en milieu aéré	58
IV.1.2. Expériences en milieu "décarbonaté"	63
IV.1.3. Discussion	65
<b>IV.2. Résultats obtenus en milieu NaOH</b>	<b>66</b>
IV.2.1. Expériences en milieu NaOH	66
IV.2.2. Expériences en milieu deutéré	72
IV.2.3. Discussion	77
<b>V. CORROSION DES TÔLES D'ACIER REVÊTUES</b>	<b>78</b>
<b>V.1. Expériences en milieu décarbonaté</b>	<b>78</b>
<b>V.2. Corrosion naturelle des tôles électrozinguées</b>	<b>82</b>
<b>PARTIE C : CARACTÉRISATION PAR LA MÉTHODE D'IMPÉDANCE DU COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE DES TÔLES D'ACIER ÉLECTROZINGUÉES</b>	<b>86</b>
<b>I. LA SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE : GÉNÉRALITÉS</b>	<b>86</b>
<b>I.1. Principe de la technique</b>	<b>87</b>
I.1.1. Définitions et relations générales	87

I.1.2.	Modes de représentation de l'impédance	88
I.1.2.1	Représentation de Nyquist	88
I.1.2.2.	Représentation de Bode	89
I.1.3.	Circuits électriques équivalents	90
<b>II.</b>	<b>ÉTAT DES CONNAISSANCES</b>	<b>91</b>
<b>II.1.</b>	<b>Historique</b>	<b>91</b>
<b>II.2.</b>	<b>Application de la méthode d'impédance à l'étude des métaux peints</b>	<b>91</b>
<b>III.</b>	<b>CONDITIONS EXPÉRIMENTALES</b>	<b>114</b>
<b>III.1.</b>	<b>Cellule électrochimique</b>	<b>114</b>
<b>III.2.</b>	<b>Électrodes, électrolytes</b>	<b>116</b>
<b>III.3.</b>	<b>Échantillons</b>	<b>116</b>
<b>III.4.</b>	<b>Vernis</b>	<b>116</b>
<b>III.5.</b>	<b>Mesures électrochimiques</b>	<b>117</b>
<b>III.6.</b>	<b>Exploitation des résultats</b>	<b>118</b>
<b>III.7.</b>	<b>Analyse Raman</b>	<b>118</b>
<b>IV.</b>	<b>RÉSULTATS</b>	<b>118</b>
<b>IV.1.</b>	<b>Résultats d'impédance</b>	<b>119</b>
IV.1.1.	Détermination des caractéristiques électriques du vernis	119
IV.1.1.1.	Procédure expérimentale	120
IV.1.1.2.	Résultats	120
IV.1.2.	Résistance à la corrosion des tôles vernies	123
IV.1.2.1.	Diagrammes d'impédance relatifs aux tôles dégraissées vernies	124
IV.1.2.2.	Evaluation des éléments de circuit électrique équivalent	126
IV.1.2.3.	Diagrammes d'impédance relatifs aux tôles phosphatées vernies	133
IV.1.2.4.	Discussion des résultats	136
IV.1.2.5.	Evaluation des éléments de circuit électrique équivalent	139

IV.1.2.6. Diagrammes d'impédance relatifs aux tôles chromatées vernies	144
IV.1.2.7. Discussion des résultats	146
IV.1.3. Exploitation des résultats	153
IV.1.4. Essais de polarisation locale	157
<b>IV.2. Résultats Raman</b>	<b>164</b>
IV.2.1. Tôles dégraissées vernies	165
IV.2.2. Tôles phosphatées	169
IV.2.2.1 Tôles phosphatées nues	169
IV.2.2.2. Tôles phosphatées vernies	172
IV.2.3. Tôles chromatées	173
IV.2.3.1. Tôles chromatées nues	173
IV.2.3.2. Tôles chromatées vernies	173
IV.2.3.3. Tôles polarisées localement	173
<b>PARTIE D : CONCLUSION</b>	<b>175</b>
<b>ANNEXES</b>	<b>178</b>
<b>REFERENCES</b>	<b>206</b>

## INTRODUCTION

Le zinc apporte une excellente protection anticorrosion à l'acier lorsqu'il est appliqué soit par dépôt métallique (galvanisation, métallisation, dépôt électrolytique, etc...), soit par le biais d'une peinture riche en zinc. Outre son rôle de protection sacrificielle vis à vis de l'acier, la bonne tenue à la corrosion atmosphérique du zinc vient de son aptitude à former à sa surface une couche protectrice de produits de corrosion peu solubles.

Afin de protéger les matériaux métalliques de la corrosion, les industries de l'automobile et du bâtiment utilisent de plus en plus des revêtements organiques. La couche de peinture confère à la tôle d'une part son aspect esthétique, d'autre part elle isole le substrat métallique du milieu agressif.

Depuis quelques années deux phénomènes ont conduit à une augmentation de la corrosion des véhicules automobiles ; d'une part l'accroissement de la quantité de sel de déneigement utilisé l'hiver sur les routes et, d'autre part, l'agressivité croissante des pollutions urbaines.

De nombreuses recherches ont été menées ces dernières années sur la caractérisation et l'évaluation des performances de tôles d'acier zinguées recouvertes ou non d'un film de peinture. Les nouveaux essais de corrosion accélérée sont apparus comme une préoccupation majeure à la fois chez les sidérurgistes et chez les constructeurs automobiles. Outre la possibilité de tester rapidement et de comparer les performances de matériaux pour une même application, ces tests fournissent des indications sur les mécanismes de dégradation. Les réactions électrochimiques mises en jeu sont complexes, elles font intervenir de nombreux facteurs tels que la perméabilité de la peinture vis à vis de l'eau et des espèces agressives, la diffusion d'oxygène et le pH.

Dans le but d'aller plus loin dans la compréhension des phénomènes, il est important de disposer de techniques variées susceptibles d'apporter des informations tant sur le processus électrochimique que sur les espèces présentes à la surface de l'électrode.

L'objectif de cette thèse est de contribuer à élargir les connaissances sur les mécanismes de corrosion atmosphérique de carrosseries automobiles. A l'IRSID (Institut de Recherches de la SIDérurgie), plusieurs axes de recherches ont été menés de front ces dernières années. Ils visent aussi bien la simulation de phénomènes tels que le couplage galvanique zinc/acier ou la délamination cathodique que la perméation des peintures.

Une attention particulière est portée sur les produits de corrosion formés sur de tels systèmes. L'identification de ces derniers est fondamentale pour déterminer la nature des réactions électrochimiques dont ils sont issus. Jusqu'à présent, les techniques d'analyse employées étaient des méthodes *ex situ*, impliquant le retrait de l'électrode de son milieu de corrosion.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons fait appel à la microscopie Raman. Cette technique s'avère adaptée à notre étude dans la mesure où elle permet l'analyse *in situ* des composés solides. Par ailleurs, la faible surface analysée (de l'ordre de  $1 \mu\text{m}^2$ ) fait qu'elle se prête particulièrement à la corrosion du zinc connue pour être asymétrique et non homogène.

La connaissance des produits formés à la surface du métal après un temps d'immersion donné est précieuse. Toutefois, afin de mieux cerner l'évolution de l'ensemble du système au cours du processus de corrosion, ces données peuvent être complétées par des mesures électrochimiques. A cet effet, nous avons employé la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique, également utilisée *in situ*.

Le plan de ce mémoire est le suivant :

La première partie se scinde en deux chapitres. Dans le premier chapitre, après avoir exposé le problème industriel, nous présenterons les modes de fabrication des grandes catégories de produits revêtus et décrirons les différents traitements de surface réalisés afin d'augmenter leur résistance à la corrosion. Le second chapitre traite des produits de corrosion du zinc formés dans différents environnements agressifs.

La seconde partie est consacrée à la caractérisation par spectroscopie Raman des produits susceptibles d'être obtenus par corrosion du zinc en milieu NaCl. Après avoir décrit la technique et rapporté les conditions expérimentales, nous présenterons l'ensemble des spectres de références obtenus sur du zinc pur. En effet, il n'existe pratiquement aucune donnée dans la littérature, et bien que fastidieuse, c'est une étape que nous n'avons pu contourner. Nous exposerons ensuite les résultats relatifs aux tôles d'acier électrozinguées immergées en solution NaCl.

La troisième partie rassemble les résultats concernant la corrosion de ces tôles électrozinguées sur lesquelles a été déposé un film de peinture. Cette partie couple les deux techniques employées, Raman et Impédance; elle est, de ce fait, divisée en deux sous-chapitres.

Dans le sous-chapitre consacré à l'impédance, après avoir exposé le principe de la technique et les conditions expérimentales, nous ferons le point sur les connaissances, puis décrirons le comportement et l'évolution du processus de corrosion dans le cas de différents systèmes (tôles traitées ou non, nues ou peintes).

Le sous-chapitre consacré à la spectroscopie Raman récapitule les produits de corrosion identifiés sur chaque type de système.

Enfin, la conclusion de ce mémoire exposera les avantages ainsi que les limites des techniques utilisées par rapport aux objectifs fixés pour l'étude et fera l'objet d'un bilan de l'ensemble des résultats.

PARTIE A

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

## PARTIE A : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

### I. PRÉSENTATION DU PROBLÈME INDUSTRIEL : LA CORROSION DES TÔLES PRÉREVÊTUES DE ZINC ET PEINTES

Dans ce chapitre, nous décrivons succinctement le phénomène de la protection cathodique dans le cas d'un revêtement de zinc sur de l'acier, puis présenterons différents modes d'application du zinc à la surface d'une tôle d'acier. Le chapitre se poursuivra par une revue des différents traitements de surface réalisés sur ces tôles prérevêtues en vue d'augmenter leur résistance à la corrosion. Enfin, nous exposerons le problème de la corrosion des carrosseries automobiles et ferons le point sur les études fondamentales s'y rapportant.

#### I.1. Intérêt des produits nouveaux revêtus

L'intérêt des constructeurs automobiles pour l'amélioration de la résistance à la corrosion des carrosseries des véhicules n'a cessé de croître ces dernières années. Le souci d'allégement des véhicules allié à l'augmentation de leur durée de vie ont conduit les producteurs de tôles laminées à froid à élaborer des produits nouveaux.

La solution retenue a été de mettre au point toute une panoplie de tôles dites "prérevêtues", le plus souvent de zinc ou d'alliages à base de zinc. La raison en est que, les revêtements de zinc sont généralement moins onéreux que les tôles d'acier inoxydable, par exemple, tout en offrant une résistance à la corrosion [1].

Le zinc assure la protection en empêchant tout contact entre le milieu corrosif et l'acier sous-jacent, mais également par un mécanisme de protection cathodique.

##### I.1.1. La protection cathodique

La protection cathodique consiste à coupler l'objet qui se corrode à un métal moins noble. Ce dernier joue alors le rôle d'anode sacrificielle dans la cellule galvanique, la cathode étant le matériau à protéger [2].

Si nous considérons un revêtement de zinc sur de l'acier, du fait de l'écart considérable entre les potentiels de corrosion spontanée des deux matériaux, par exemple, respectivement  $-1,05$  V/ECS et  $-0,69$  V/ECS en solution de NaCl aérée, le zinc se corrode sacrificiellement pour protéger l'acier. Ce dernier est alors polarisé à une valeur de potentiel proche du potentiel libre du zinc [3]. Le principe électrochimique de base qui contrôle la situation est illustré sur la figure 1.

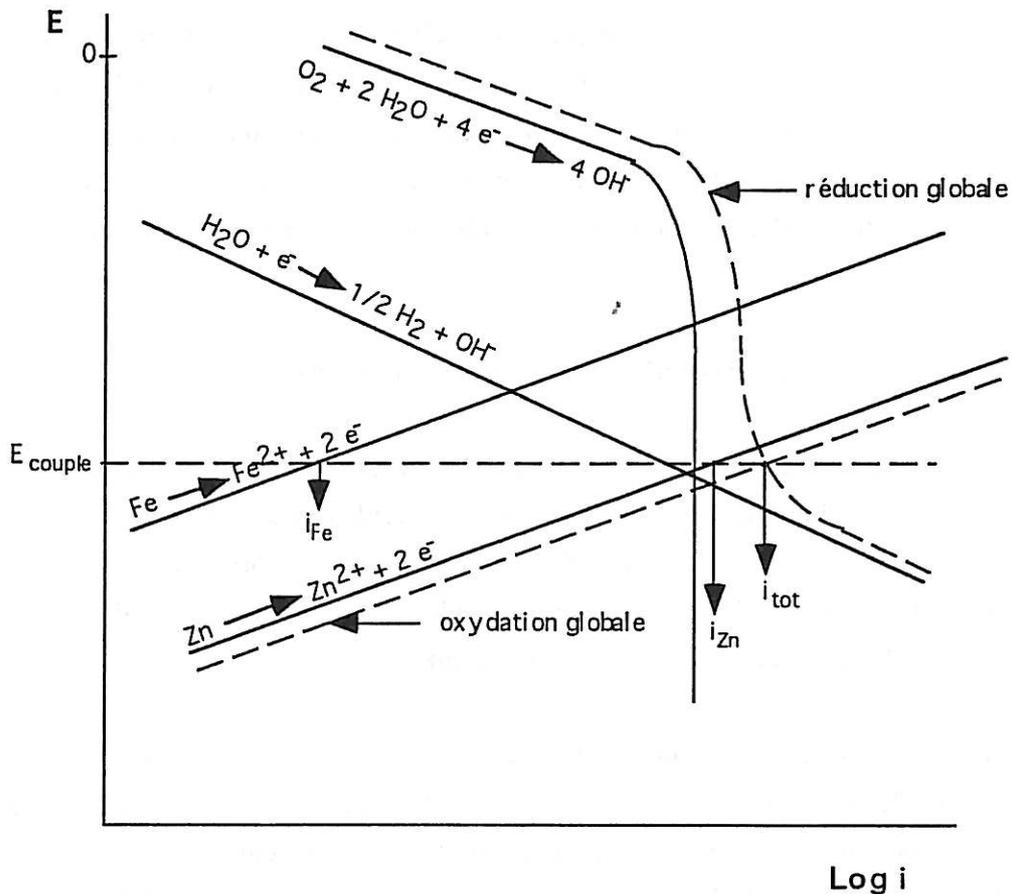


Figure 1 : Principe schématique de la protection cathodique

Cette description est beaucoup trop simpliste, en particulier dans le cas de la protection par des revêtements de zinc pour lequel une protection supplémentaire du substrat métallique est apportée par les produits de corrosion. Ces composés, oxydes ou sels de zinc, obstruent les surfaces d'acier exposées au milieu agressif, freinant ainsi la progression de l'oxydation sur le métal de base.

Le revêtement de zinc doit alors répondre à des exigences sévères et présenter les plus grandes qualités de résistance à la corrosion atmosphérique, qu'elle soit urbaine, rurale, industrielle ou marine. En pratique, l'application d'une couche de zinc à la surface d'une tôle d'acier peut être réalisée selon plusieurs méthodes que nous allons brièvement décrire.

## I.2. Les divers produits revêtus

Globalement, il existe cinq modes d'application : la galvanisation à chaud, la métallisation au pistolet, le zingage électrolytique, le zingage thermique (shérardisation) et l'application de peintures riches en zinc [4]. Nous exposerons ces différents modes d'application avec leurs caractéristiques techniques. Quelle que soit la méthode d'application, l'opération est déterminante vis à vis de la tenue à la corrosion d'une tôle lors de sa mise en service. Celle-ci dépendra en effet des qualités d'adhérence au métal de base, de la présence de défauts de continuité de la couche déposée et, dans une moindre mesure, de la régularité d'épaisseur.

### I.2.1. Galvanisation à chaud

La galvanisation à chaud consiste à recouvrir de zinc un métal ferreux, principalement l'acier, par immersion dans un bain de zinc fondu. Au cours de l'immersion, il se produit entre les deux métaux une réaction conduisant à une diffusion du zinc dans le fer. Il en résulte la formation de couches d'alliages. L'examen micrographique de coupes réalisées sur les revêtements permet de différencier quatre phases de composés intermétalliques fer-zinc ( $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\delta z$ ,  $\epsilon$ ) de composition variable qui se succèdent du fer vers la surface extérieure.

Le bain comporte des éléments d'addition tels que l'aluminium, dont les teneurs varient en fonction des caractéristiques requises pour le revêtement [5]. De faibles quantités d'aluminium ajoutées (jusqu'à 0,05 %) réduisent l'oxydation rapide de la surface du bain de sorte que le zinc appliqué conserve sa fluidité naturelle et produise un revêtement uniforme.

Dans certains cas, en particulier sur les lignes de galvanisation en continu, on ajoute des quantités d'aluminium plus importantes afin de limiter la croissance d'alliages zinc-fer. Le revêtement obtenu présente alors de meilleures caractéristiques sur le plan de la ductilité et de la brillance. Cette gamme spécifique de produits est utilisée pour la tôle destinée à un emboutissage sévère.

La croissance d'alliages fer-zinc peut également être limitée par préchauffage dans une enceinte à gaz ou par passage dans un bain de plomb fondu avant galvanisation.

### 1.2.2. Métallisation

Cette technique consiste à réaliser un revêtement métallique par projection d'un métal, porté préalablement à son point de fusion, sur la surface du substrat à recouvrir. Le métal d'apport, utilisé par exemple sous forme de fil, est préalablement introduit dans la zone chaude d'un chalumeau. Au fur et à mesure que l'extrémité du fil fond, elle est convertie en un jet de particules finement divisées. Nous désignons cette méthode sous le terme de "métallisation au pistolet".

Un des avantages particulier de la métallisation est de pouvoir contrôler l'épaisseur du revêtement. Pour le dépôt du zinc, quatre épaisseurs sont normalisées : Zn 40, 80, 120 et 200, les chiffres donnant les épaisseurs en micromètres. La durée de vie de ces revêtements est étroitement liée à leurs épaisseurs.

Les revêtements par projection sont, par nature, poreux. Or, dans le cas du zinc, cette porosité n'est pas nuisible à la qualité anticorrosion du revêtement. On peut avancer deux raisons à cela :

- d'une part, ces revêtements sont anodiques vis-à-vis de l'acier et assurent une protection cathodique même au niveau des pores ;
- d'autre part, les revêtements par projection deviennent moins perméables avec le temps et, en particulier, lorsque les conditions extérieures favorisent la formation de sels et d'oxyde insolubles qui comblent alors les porosités.

Le revêtement métallisé est par ailleurs un excellent support pour l'application de peintures éventuelles car l'état rugueux du dépôt leur procure une surface favorable à leur accrochage.

### 1.2.3. Zingage électrolytique

Le zingage électrolytique est le cas particulier de l'application au zinc d'un procédé plus général d'obtention de revêtements métalliques par électrolyse d'une solution de sels du métal concerné. Les solutions de zingage sont généralement acides, à base de sulfate ou de chlorure de zinc. D'autres sels sont ajoutés afin d'augmenter la conductivité d'électrolyte.

Les anodes pour le zingage électrolytique sont en zinc de haute pureté (99,99%), leur qualité conditionne la bonne marche du bain d'électrolyse.

La principale caractéristique du procédé est l'obtention de revêtements de grande homogénéité, qui se prêtent à une bonne mise en peinture. D'autre part, bien que minces (généralement de 5 à 10  $\mu\text{m}$ ), ces revêtements sont totalement adhérents à l'acier, offrant ainsi une meilleure résistance à la corrosion.

Des opérations éventuelles de phosphatation ou de chromatisation peuvent se dérouler en continu sur la même ligne de production que celle de l'électrolyse. Ces traitements complémentaires permettent de stabiliser le dépôt de zinc, tout en renforçant la tenue à la corrosion.

### 1.2.4. Zingage thermique (shéardisation)

La shéardisation met en jeu la formation d'un alliage riche en zinc. De façon analogue à une cémentation classique (diffusion du carbone dans le fer), cette opération consiste à faire diffuser du zinc dans l'acier. Le ciment est alors constitué d'une fine poussière de zinc à laquelle on ajoute divers produits favorisant la diffusion.

A la température ambiante, la réaction est extrêmement lente et ne serait réalisable que sous forte pression mais, si on élève la température, la migration des atomes est très sensiblement favorisée par l'agitation thermique.

Le traitement s'effectue dans des récipients métalliques appelés caissons, soigneusement fermés afin de maintenir une atmosphère inerte non oxydante et d'éviter toute fuite de vapeur de zinc lors de la mise en chauffe. Les caissons sont en même temps soumis à un mouvement de rotation. Ce brassage donne une température plus homogène à l'intérieur des caissons et permet d'opérer à des températures plus élevées pouvant excéder 400°C. Vis à vis de l'acier, cette température de 400°C est basse, et la montée en température tout comme son retour à l'ambiante après traitement sont très lents ; ces conditions affectent donc peu les caractéristiques du métal de base.

Le procédé de shéardisation s'applique plus spécifiquement à des pièces diverses de mécanique ou quincaillerie, boulonnerie, visserie etc... La surface extérieure du revêtement déposé est composée de zinc quasiment pur. A l'interface avec l'acier se trouve un alliage zinc-fer riche en zinc.

La shéardisation confère aux pièces une excellente tenue à la corrosion ainsi qu'une bonne résistance à la rupture ou à l'écaillage lorsque ces éléments sont soumis à la contrainte mécanique.

#### I.2.5. Peintures riches en zinc

Les revêtements à base de zinc que nous venons de décrire sont des revêtements de zinc métallique pur ou allié à des faibles quantités d'autres composants métalliques.

Les peintures riches en zinc constituent un autre type de revêtement métallique protecteur dont l'utilisation ne cesse de se développer. Elles sont fabriquées à partir de poussière de zinc, c'est-à-dire de poudres très fines de ce métal. La teneur en zinc de telles peintures est voisine de 93% en poids.

Après séchage, on obtient un feuillet ayant des caractéristiques telles que le zinc contenu dans le revêtement est intimement lié au substrat d'acier auquel il assure une protection électrochimique sacrificielle. Son efficacité est comparable à celle apportée par les autres procédés de revêtements zingués.

Les points importants pour l'application des peintures riches en zinc sont :

- la formulation de la peinture, c'est-à-dire le choix de l'ensemble liant et plastifiant permettant d'obtenir avec la poussière de zinc, le rapport métal-liant le plus efficace quant aux qualités exigées d'adhérence, d'homogénéité et de stabilité du revêtement. Les liants les plus répandus sont le caoutchouc cyclisé, le caoutchouc chloré, le polystyrène, le polyéthylène, certaines résines époxy et les liants silicatés à haute teneur en sodium, potassium et lithium ;
- la morphologie des poussières de zinc ;
- la préparation des surfaces et les conditions d'application de la peinture.

Les résultats publiés pour une grande variété d'applications pratiques industrielles confirment la durée de vie et la tenue exceptionnelles des peintures riches en zinc aussi bien en exposition atmosphérique qu'en immersion. Parmi ces différents modes d'application de zinc, la galvanisation à chaud et les peintures riches en zinc sont les plus largement utilisés dans la construction automobile.

### **I.3. Présentation des divers traitements de surface appliqués au zinc**

En pratique, en sortie des lignes de zingage l'acier prérevêtu se présente sous forme de bobines. Ces bobines sont livrées au constructeur automobile qui, dans un premier temps va réaliser leur mise en forme. Après les étapes de découpe, d'emboutissage et d'assemblage, la carrosserie est dégraissée pour subir une série de traitements de surface. Ces opérations consistent en des traitements dits "de conversion" suivis d'une mise en peinture que nous allons brièvement décrire.

#### I.3.1. Les traitements de conversion

##### I.3.1.1. Principe de la conversion chimique des métaux

Au contact d'une solution agressive, un métal peut s'attaquer : si les modifications de pH ou de concentrations résultantes conduisent à la formation d'un composé suffisamment adhérent, on aura réalisé une conversion chimique de la surface métallique [6]. Parfois, le composé est

associé à des substances inertes vis à vis du métal mais qui resteront liées à la couche de conversion à l'issue du traitement. Ces composés peuvent être des résines, des colorants ou des peintures.

Outre l'augmentation de la résistance à la corrosion du revêtement de zinc, les couches de conversion constituent des bases d'adhérence pour les peintures.

Les principaux procédés de la famille des conversions chimiques sont : la chromatisation, la phosphatation, les diverses oxydations alcalines, l'oxalation et les patinages. L'intérêt des procédés de conversion réside dans les propriétés acquises par la surface du métal lors du traitement. En matière d'anticorrosion, seules les couches chromatées ou phosphatées sont performantes. C'est pourquoi nous nous limiterons à la description de ces deux types de traitements.

#### 1.3.1.2. Chromatisation

La chromatisation consiste à immerger des objets ou des tôles revêtues dans une solution aqueuse contenant des combinaisons de chrome hexavalent (maintenant de chrome trivalent pour protéger l'environnement) afin d'engendrer la formation de couches protectrices [7].

##### *Bains de chromatisation*

Les bains de chromatisation contiennent en outre des additifs tels que des sulfates, des chlorures, des nitrates, des fluorures etc... Les solutions de chromatisation du zinc agissent en milieu acide, la valeur du pH variant entre 1 et 4. La durée d'immersion est de quelques secondes à température ambiante.

##### *Mécanisme de chromatisation des tôles revêtues de zinc*

Le mécanisme de formation des revêtements de chromate reste encore mal compris et fait l'objet de nombreuses controverses. Toutefois, le processus se déroule en deux étapes impliquant un mécanisme de dissolution/précipitation [8].

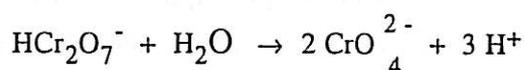
Au cours de la première étape, le zinc se dissout et le chrome hexavalent est réduit en chrome trivalent. Ce processus provoque une augmentation de pH au voisinage immédiat de la surface de zinc, qui à son tour conduit à la précipitation du revêtement protecteur. Certains anions sont nécessaires pour former le revêtement. Il semblerait que leur rôle soit d'activer la phase de dissolution du zinc. Quant à leur incorporation dans le revêtement, celle-ci reste controversée.

La nature et la composition du revêtement ne sont également pas établies de façon sûre du fait de l'extrême minceur de la couche de protection. Se basant sur des titrages par précipitation et des résultats de spectroscopie par analyse dispersive en énergie (Energy dispersive spectroscopy, EDS), Van de Leest propose la composition chimique suivante :  $x\text{ZnCrO}_4 \cdot y\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot z\text{ZnX} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , où X désigne l'anion.

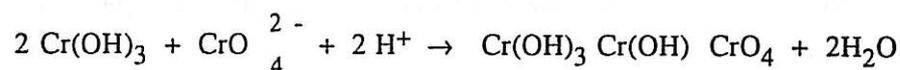
D'autres auteurs [9, 10] ont montré que la couche de chromatisation consiste en hydroxyde de chrome et en chromate basique de chrome (III) de formule :  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot \text{Cr}(\text{OH}) \cdot \text{CrO}_4$ . A titre d'exemple, nous présentons le mécanisme proposé dans ce cas :



L'augmentation de pH à l'interface métal/solution provoque la formation de chromate.



L'hydroxyde chromique et les ions chromate précipitent en un gel complexe de chromate chromique.



### *Caractéristiques physiques des couches chromatées*

Nous pouvons caractériser les couches chromatées par leur coloration et leur poids au  $\text{m}^2$  qui permet également d'estimer leur épaisseur (précision discutable). Le tableau I classe les épaisseurs et les compositions des couches en fonction de leur aspect [11].

Les teintes des couches chromatées correspondent à des exigences précises de protection anticorrosion. D'une manière générale, les couches chromatées transparentes (0,01  $\mu\text{m}$ ) sont excessivement minces, très poreuses et n'ont qu'un effet protecteur limité. Les couches jaunes, bleues, et surtout de couleur vert olive ne présentent qu'une faible porosité et offrent donc une bonne protection contre la corrosion. Il est à signaler l'action maximale de protection des couches de teinte vert olive aux intempéries.

Aspect	Épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	Masse ( $\text{mg}/\text{dm}^2$ )	Composition
bleu	0,1 à 0,3	1,5 à 4	$\text{Cr}^{\text{III}}$ , $\text{F}^-$ , $\text{NO}_3^-$
jaune irisé	0,3 à 0,7	4 à 10	$\text{Cr}^{\text{VI}}$ , $\text{Cr}^{\text{III}}$ , $\text{SO}_4^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{Cl}^-$
jaune foncé	0,5 à 2	7 à 30	$\text{Cr}^{\text{III}}$ , $\text{Cr}^{\text{VI}}$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , $\text{Cl}^-$
vert olive	1,5 à 2,5	20 à 35	$\text{Cr}^{\text{III}}$ , $\text{Cr}^{\text{VI}}$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{HCOO}^-$ , $\text{CH}_3\text{COO}^-$

Tableau I : Composition et caractéristiques des couches chromatées selon leur aspect

### I.3.1.3. Phosphatation

La phosphatation est un traitement de conversion chimique utilisé en particulier dans l'industrie automobile. La couche de phosphates cristallisée en surface des tôles présente deux intérêts principaux : une plus grande résistance contre la corrosion et une meilleure adhérence des peintures. On distingue deux types de phosphatation : amorphe et cristalline [12].

La phosphatation amorphe vise essentiellement l'accrochage de revêtements organiques et reste utilisée en France de par sa simplicité de mise en oeuvre et son faible coût de revient ; elle possède en revanche des propriétés anticorrosion moins marquées.

La phosphatation cristalline permet d'obtenir une cristallisation fine favorable vis à vis de la protection contre la corrosion. Dans le cadre de cette étude, nous avons choisi d'utiliser ce type de phosphatation et, à ce titre, nous allons brièvement en décrire les caractéristiques.

### *Bain de phosphatation*

Le bain de phosphatation cristalline est une solution aqueuse diluée constituée [13] :

- d'acide phosphorique libre  $H_3PO_4$  ;
- d'un phosphate acide de zinc, ou monozincique  $Zn(H_2PO_4)_2$  ;
- d'accélérateurs qui sont le plus souvent des oxydants minéraux (nitrates, nitrites, chlorates).

Le pH de tels bains est ajusté à une valeur comprise entre 2,8 et 3,2.

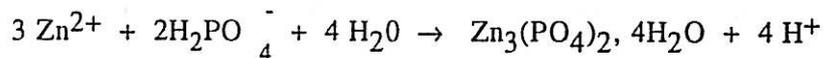
### *Principe de la phosphatation des tôles revêtues de zinc*

On admet généralement que le mécanisme de phosphatation se déroule en deux étapes :

1) L'attaque acide du support, au cours de laquelle se déroulent en parallèle les réactions suivantes :

- oxydation anodique du zinc :  $Zn^0 \rightarrow Zn^{2+} + 2 e^-$
- réduction cathodique ; dégagement hydrogène :  $2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2$  ;

2) La précipitation d'hopeïte,  $Zn_3(PO_4)_2, 4H_2O$  due au déplacement de l'équilibre du phosphate monozincique provoqué par l'augmentation de pH à l'interface métal/solution :



L'apparition de la peinture cataphorétique (dont le principe sera précisé ultérieurement), nécessitant des performances d'adhérence élevée de la peinture, a conduit à une évolution des bains de phosphatation. Pour augmenter l'adhérence de la peinture, on cherche à obtenir des couches de phosphatation finement cristallisées. L'ajout du nickel par exemple permet d'atteindre ce but. Le dernier procédé de phosphatation au zinc apparu au cours de l'année 1985, associe au zinc et au nickel un autre cation, en général le manganèse. Il porte le nom de phosphatation "tri-cations". Le cation manganèse co-précipite avec le zinc et le nickel dans la couche de conversion sous forme de  $(Zn, Mn, Ni)_3(PO_4)_2, 4 H_2O$ .

Lors de l'application de peinture cataphorétique, le milieu devient localement très alcalin et le pH peut atteindre 12 à 13. On observe alors une dissolution de l'hopéïte, ce qui diminue son effet protecteur vis à vis de la corrosion. Grâce à sa résistance plus élevée aux pH alcalins, le phosphate mixte  $(\text{Mn, Zn, Ni})_3\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  permet d'acquérir des performances anticorrosion améliorées par rapport aux revêtements classiques constitués essentiellement d'hopéïte.

#### *Caractéristiques de la couche de phosphate*

L'épaisseur de la couche de phosphates est de l'ordre de 2  $\mu\text{m}$ . Le revêtement de phosphates est constitué de cristaux plus ou moins nombreux, de taille très variée, qui finissent par recouvrir toute la surface métallique en se rejoignant à partir des divers centres de germination [14]. Une telle constitution implique l'existence de zones intercrystallines qui sont autant de défauts de continuité et de cheminements permettant à l'électrolyte agressif d'atteindre le métal de base.

En général, on réalise après phosphatation un rinçage chromique. Cette opération permet de fixer des ions chromates à la surface métallique, obstruant ainsi les pores de la couche de phosphates. Ce rinçage améliore la résistance à la corrosion par rapport à une phosphatation seule.

La protection apportée par les couches de conversion est le plus souvent insuffisante à elle seule. Un traitement anticorrosion se conçoit plutôt comme une combinaison de moyens, par exemple :

phosphatation + passivation chromique + peinture

La chromatisation et la phosphatation sont des bases d'adhérence pour les peintures et les colles. La mise en peinture sur couche de conversion pas trop épaisse permet en outre la mise en forme par emboutissage ultérieur.

### I.3.2. Mise en peinture

La tôle d'acier ainsi traitée sera ensuite soumise à l'application de plusieurs couches de peinture. La première couche consiste en une couche de cataphorèse. Cette peinture est une microémulsion aqueuse d'une résine électrocationique déposée par électrophorèse (migration de particules chargées dans un champ électrique). L'épaisseur de la couche est de l'ordre de 15  $\mu\text{m}$ . La cataphorèse est suivie de l'application d'un apprêt puis d'une laque de finition. L'épaisseur totale du film organique est de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$ . La figure 2 représente schématiquement l'ensemble des opérations pour une ligne de fabrication de carrosseries automobiles.

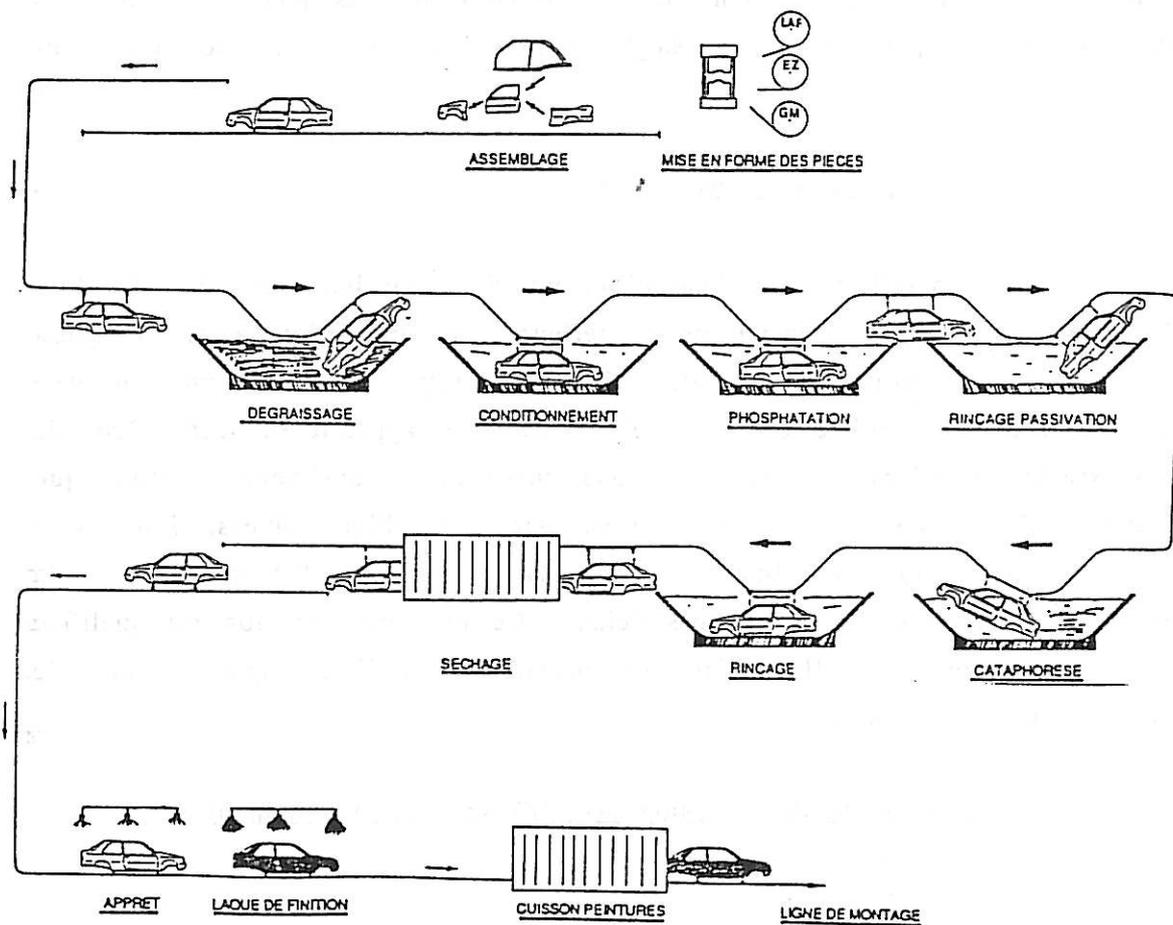


Figure 2 : Schématisation d'une ligne de fabrication de carrosseries automobiles

#### I.4. Formes de corrosion sur véhicule. Tests de corrosion

Sur les véhicules automobiles, les spécialistes distinguent deux types de corrosion : perforante et cosmétique [15]. Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéresserons particulièrement à la corrosion cosmétique spécifique aux tôles revêtues peintes.

##### I.4.1. Corrosion perforante

Elle se manifeste par la progression de l'enrouillement de l'intérieur vers l'extérieur d'une pièce pouvant aller jusqu'à la destruction complète de celle-ci. Généralement, ce phénomène se produit sur les pièces de structure du véhicule qui peuvent être le siège de rétention d'humidité et/ou de boues salées.

##### I.4.2. Corrosion cosmétique

Elle se manifeste par l'enrouillement de l'extérieur du véhicule dont l'initiation provient également de l'extérieur. Par opposition à la corrosion perforante qui progresse en profondeur, ce type de corrosion concerne essentiellement la surface des tôles. Ce phénomène apparaît sur des pièces de carrosserie soumises à des agressions mécaniques extérieures telles que l'impact de gravillons ou les rayures par des objets divers. L'humidité associée aux pollutions (atmosphère et sels) conduira à l'amorçage et à la progression de la corrosion sur ces défauts. Ce type de corrosion est qualifiée de "cosmétique" car elle altère, en premier lieu, l'esthétique de la tôle (formation de cloques).

##### I.4.3. Tests de corrosion accélérés utilisés dans l'industrie automobile

La plupart des constructeurs se livrent à des essais de corrosion naturelle sur des véhicules dans des conditions normales de circulation ("field test"). Ils consistent à placer des éprouvettes à différents endroits de la voiture et à effectuer des relevés réguliers [16]. Ces essais sont généralement très longs et donnent des informations souvent difficiles à interpréter en raison de la multiplicité des paramètres susceptibles d'intervenir dans la dégradation des tôles.

Afin d'améliorer la qualité des produits et prévoir leur comportement dans le temps sur les véhicules, les sidérurgistes et les constructeurs automobiles ont été amenés à développer des tests de corrosion accélérés. Leur objectif est de reproduire en quelques semaines, des faciès de corrosion obtenus en plusieurs années dans des utilisations normales.

Les essais de corrosion vont donc servir à diverses fins :

- sélectionner parmi plusieurs matériaux celui qui sera le mieux adapté à l'emploi envisagé ;
- déterminer le mode de fabrication le plus approprié pour le matériau choisi ;
- vérifier la constance de la fabrication d'un matériau ;

Il existe à l'heure actuelle une grande variété d'essais accélérés. Certains se déroulent en permanence en phase humide tel que le brouillard salin, d'autres consistent à faire varier les conditions d'humidité relatives (tests cycliques). Enfin, des essais plus récents d'immersion-émersion alternées sont en cours de développement. Les méthodes actuellement le plus utilisées sont spécifiées en Annexe I.

### **I.5. Corrosion des tôles revêtues de zinc et peintes**

Outre la possibilité de tester rapidement la qualité et les performances des produits, ces tests fournissent des indications sur les mécanismes de dégradation. Des études fondamentales ont été menées dans le but d'identifier les paramètres, tant chimiques qu'électrochimiques, qui contrôlent le processus de corrosion. Ces travaux visent une meilleure compréhension de deux phénomènes étroitement liés : d'une part le décollement de la couche de peinture de son substrat métallique, d'autre part la propagation de la corrosion sous le film organique.

Ce chapitre fait le point sur les connaissances acquises sur les mécanismes de corrosion sous peinture. Nous exposerons d'abord le concept de délamination cathodique puis, nous rapporterons quelques mécanismes proposés dans la littérature.

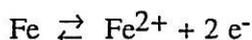
### I.5.1. Concept de délamination cathodique

On désigne sous le terme de "délamination cathodique" la séparation d'un revêtement organique de son substrat métallique. Ce phénomène est souvent observé lorsque celui-ci est rendu cathodique par rapport à son potentiel de repos, par exemple par couplage galvanique [17].

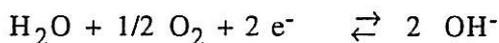
Le décollement du film peut s'étendre sur l'ensemble de la surface ou se produire localement sous la forme de cloques. Avec le temps, la corrosion se développe sous le film, le revêtement perd complètement son rôle de barrière vis à vis de milieux agressifs.

Le mécanisme conduisant à la délamination a été étudié par Leidheiser dans le cadre de la corrosion d'aciers revêtus de polybutadiène ou d'époxy-polyamide immergés dans des solutions de NaCl. Selon cet auteur, la délamination induite par corrosion se déroule comme une conséquence directe du mécanisme électrochimique de corrosion [18].

La réaction anodique :



et la réaction cathodique :



nécessitent la présence d'une phase aqueuse. Le substrat métallique doit donc être en contact direct avec l'électrolyte. Par conséquent, le processus de corrosion ne peut se dérouler qu'en présence de défauts macroscopiques tels que des pores, des fissures ou des crevasses traversant toute l'épaisseur du revêtement organique.

A partir de ces considérations, Leidheiser réalise les expériences de délamination sur des tôles volontairement rayées. Une fois les échantillons immergés, la partie striée joue le rôle d'anode.

La réaction responsable du phénomène de délamination est la réaction cathodique. Cette réaction se déroule dans une zone située sous le revêtement, à la limite de la rayure. Les ions hydroxyles qui sont générés à la frontière du défaut font croître localement le pH du milieu conduisant à la détérioration

de la liaison métal/polymère. Le pH au front de délamination peut atteindre la valeur de 14 [17, 19].

Par contre, pour des expériences analogues réalisées en milieu désaéré de pH 14, aucune délamination n'est observée [20]. Par conséquent, la présence d'oxygène dissous est indispensable pour que le processus ait lieu.

Dans le cas de tôles peintes non rayées placées sous des conditions de corrosion libre, le processus se produit localement en plusieurs points de la surface. Des cloques se forment, à l'intérieur desquelles se développe une corrosion par piqûre. Ces cloques peuvent être classées en deux types : anodique ou cathodique suivant les produits contenus et la valeur du pH local [21]. Le nombre de cloques de type anodique augmente avec la polarisation anodique, et inversement, la polarisation cathodique favorise, l'augmentation de cloques cathodiques.

Leidheiser s'est également intéressé à la délamination de revêtements époxy-polyamide sur acier galvanisé [22, 23]. Les paramètres qui influencent le processus sont identiques à ceux cités dans le cas du polybutadiène sur de l'acier.

Les résultats obtenus mettent en évidence que le concept de délamination cathodique n'est pas exclusivement valable pour de l'acier peint, mais peut s'appliquer à de nombreux systèmes métal/revêtement organique.

Au processus électrochimique vient s'ajouter la dégradation mécanique du film. Celle-ci résulte de la formation de produits de corrosion solides à l'interface film/substrat. Ces produits se comportent alors comme des cales qui soulèvent le film et provoquent le décollement du substrat [24].

Des études plus récentes révèlent l'importance de techniques d'analyses électrochimiques, en particulier la spectroscopie d'impédance pour suivre l'évolution du système et identifier les différentes étapes du processus de dégradation au cours du temps. La troisième partie de ce mémoire est consacrée principalement à cette méthode, nous y détaillerons les résultats de la littérature.

## I.5.2. Mécanisme de la corrosion cosmétique

### I.5.2.1. Techniques d'investigation

D'une façon générale, l'étude de la propagation de la corrosion sous peinture s'appuie sur "l'observation" des phénomènes à partir de l'examen en microscopie électronique à balayage (MEB) de coupes transversales. A titre illustratif, on peut constater sur la figure 3 que le revêtement de zinc a été partiellement transformé en produits de corrosion [25].

En nous appuyant sur cette micrographie, nous pouvons distinguer les trois manières d'accéder à l'étude de la corrosion.

Premièrement, l'analyse des produits de corrosion qui apportera des informations concernant les processus électrochimiques conduisant à la dégradation de matériaux. Deuxièmement, l'évaluation de la vitesse à laquelle se déroule un tel processus de dégradation. Ce qui constitue le second axe de nos travaux de thèse. Enfin, la détermination du processus conduisant au phénomène de délamination. Ce phénomène, bien que nous soyons conscient de son importance ne va pas être abordé dans le cadre de ces présents travaux. Cependant, nous décrirons brièvement l'état actuel de connaissance à ce sujet.

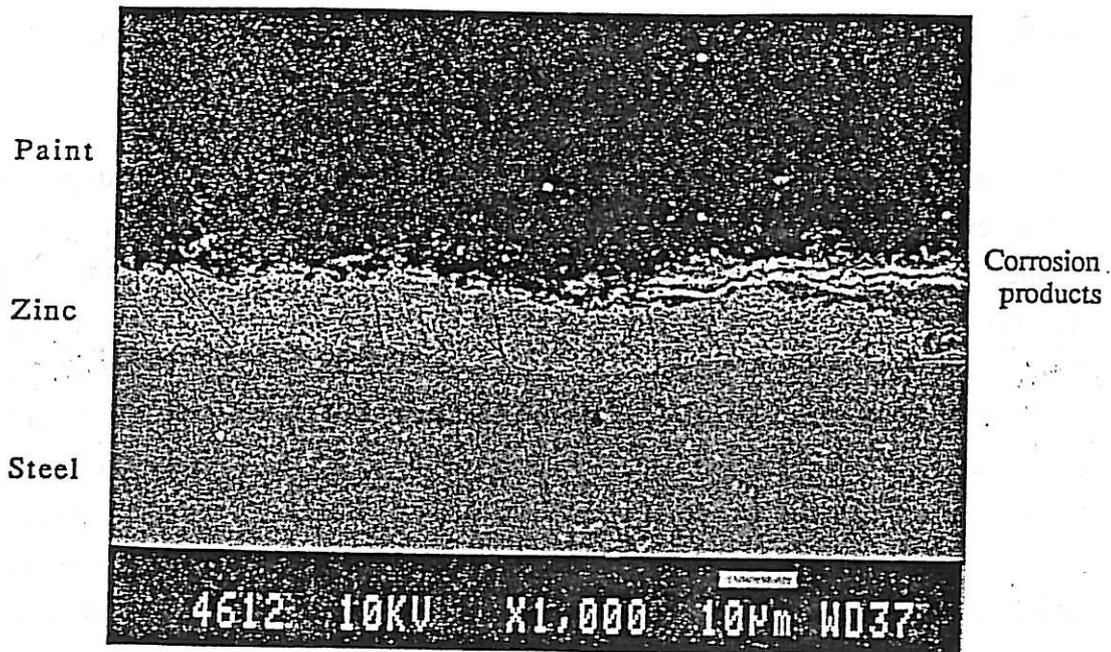


Figure 3 : Micrographie d'une coupe transversale d'un échantillon d'acier revêtu de zinc après 15 mois d'exposition en atmosphère marine ([25])

L'analyse MEB est souvent couplée à l'EDS qui permet d'établir des cartographies d'éléments au sein des différentes couches. Il est alors possible d'observer et de quantifier la diffusion d'un élément ou encore de mettre en évidence des gradients de concentration le long d'une zone attaquée.

D'autres techniques telles que la diffraction des rayons X, la spectroscopie d'électrons Auger ou l'analyse par émission ionique secondaire (SIMS, Secondary Ion Mass Spectrometry) apportent des informations quant à la nature des produits de corrosion formés. La connaissance de ces produits permet de remonter à leurs conditions de formation (pH etc...) ainsi qu'aux réactions électrochimiques dont ils sont issus.

Les mécanismes de propagation proposés dans la littérature sont multiples. Ils diffèrent suivant le système considéré et l'exposition (site naturel ou tests de corrosion accélérés). Quelques exemples, illustrant la complexité du problème et la difficulté d'établir une description générale de la corrosion du système acier/revêtement de zinc/peintures sont répertoriés ci-dessous.

#### 1.5.2.2. Exemples de mécanismes proposés

De nombreux mécanismes de corrosion cosmétique sont proposés dans la littérature [26-35]. Chacun d'eux est spécifique d'un système particulier (type de revêtement, traitement de surface, nature du film organique) sous des conditions d'exposition données.

Van Ooij et Jossic ont étudié le comportement d'aciers galvanisés et électrozingués phosphatés et recouverts d'une couche de résine époxy appliquée par cataphorèse [26]. Les échantillons rayés ont été soumis au test de corrosion accéléré "3C" (cf. Annexe I). En parallèle, des échantillons ont été exposés en atmosphère marine, à Biarritz, pendant 15 mois.

Pour le système acier galvanisé, la corrosion se propage le long de l'interface zinc-acier et se manifeste par une forte attaque intergranulaire. Dans le cas de l'acier électrozingué, aucune attaque aux joints de grain n'est observée. La délamination touche alors l'interface zinc-phosphate.

Les auteurs interprètent les résultats de la façon suivante. Dans le système acier-zinc-phosphate-polymère, la surface phosphatée constitue

une seconde cathode (en plus du fer dans la rayure). C'est la grande différence de conductivité entre le zinc et la couche de phosphates qui est à l'origine de la densité de courant élevée qui va s'établir à l'interface zinc-fer. Or dans le cas de l'acier galvanisé, ce courant va entraîner la destruction de la fine couche d'alliages et d'oxydes (de zinc, fer et d'aluminium) existant à l'interface zinc-acier initiant ainsi l'attaque intergranulaire.

Dans le cadre de l'étude d'aciers électrozingués revêtus d'une laque de finition, rayés puis soumis à un test de corrosion cyclique en laboratoire, Smith et Whelan confirment que la délamination a lieu à l'interface zinc-phosphates [27]. Toutefois, ils observent une délamination en avant d'une zone où des produits de corrosion se sont formés.

Ces résultats sont interprétés par les auteurs par un processus de corrosion par crevasse dans la zone délaminée consécutif à une période initiale de corrosion galvanique dans la zone adjacente à la rayure. L'aire délaminée est alors anodique, la zone en arrière de la crevasse est cathodique. L'environnement sous le film de peinture devient légèrement acide, favorisant la progression de la corrosion du substrat.

Selon Shastry et Townsend, le mécanisme de délamination de la peinture est régi par la dissolution anodique du zinc qui provoque la formation de crevasse [28]. Cette étape est suivie de la délamination cathodique liée à l'attaque de la couche de phosphates.

Van Ooij et Sabata suggèrent qu'un mécanisme analogue a lieu dans le cas de tôles d'acier électrozinguées avec cataphorèse soumises à un test de corrosion sous véhicule ("UCT test") [29].

Nous avons montré dans ce chapitre que le revêtement de zinc est systématiquement choisi pour améliorer la tenue à la corrosion des tôles d'acier, quelle soit atmosphérique ou résultant de l'épandage de sel en période hivernale.

Lorsque la tôle d'acier a subi une dégradation mécanique profonde, telle qu'une rayure, l'acier se trouve en contact direct avec le milieu corrosif. La protection anticorrosion tient alors, en premier lieu, à la dissolution sacrificielle du zinc. En effet, par formation du couple galvanique zinc-acier, ce dernier est efficacement protégé alors que le zinc se corrode.

Nous avons ensuite présenté différents modes d'application du revêtement de zinc. Chaque méthode répond à des contraintes technologiques précises selon l'emploi des matériaux constitués essentiellement d'acier.

Dans le cas de la construction automobile, de part son faible coût et sa facilité de mise en œuvre, c'est le dépôt par galvanisation à chaud qui est le plus largement utilisé.

Dans la troisième partie de ce chapitre, nous avons brièvement exposé deux types de traitements de surface classiquement réalisés sur le revêtement de zinc : chromatisation et phosphatation. Les espèces chimiques constituant cette couche de conversion, a fortiori le mécanisme conduisant à la formation de ce film est loin d'être élucidé. Toutefois, il apparaît clairement que ces traitements ne visent pas uniquement un meilleur accrochage des couches de peinture qui seront appliquées ultérieurement mais ils apportent une efficacité supplémentaire au rôle protecteur du zinc contre la corrosion.

En première analyse, l'oxydation du zinc est défavorable à la protection contre la corrosion car il sera moins efficace pour jouer le rôle d'anode sacrificielle. Cependant, il faut rappeler que pour une dégradation atteignant l'acier, le zinc protégera celui-ci en le rendant cathodique dans le couple galvanique. Si par contre la dégradation est peu profonde, la couche de conversion à la surface du zinc jouera un rôle de barrière.

Il est important de noter également l'effet cicatrisant des produits de corrosion comme l'a démontré Guillaume [36].

Enfin, dans la pratique, cette tôle galvanisée, puis traitée par le procédé de conversion sera recouverte de plusieurs couches de peinture de nature différente.

Pour caractériser un revêtement donné ou comparer les performances de produits pour une même application, des tests de corrosion ont été mis au point ; ils sont dits accélérés par rapport à l'usage réel. Les essais accélérés actuels sont souvent empiriques et reproduisent mal les conditions réelles de corrosion des tôles automobiles. Le classement des matériaux (revêtements) vis à vis de leur performance dans ces tests est rarement représentatif donc peu fiable. Le manque occasionnel de reproductibilité de ces tests est difficile à expliquer car les mécanismes physico-chimiques de corrosion restent encore mal connus.

La compréhension du phénomène est rendue difficile par l'existence de plusieurs interfaces entre différents matériaux (acier, revêtement métallique, traitement de surface, peinture) à laquelle s'ajoute la spécificité de l'environnement.

La délamination de la peinture résulte directement du mécanisme électrochimique de corrosion. La réaction responsable du phénomène est la réaction cathodique. Celle-ci entraîne une alcalinisation de l'interface qui conduit à la destruction de la liaison métal-polymère. La réaction s'initie au niveau des défauts macroscopiques tels que des pores, des fissures ou des crevasses traversant toute l'épaisseur du revêtement organique.

Nous avons présenté différents cas de figure reflétant l'état de connaissance concernant la corrosion de tôles traitées et peintes. Pour certains auteurs, la dégradation procède au niveau de l'interface zinc-phosphates alors que d'autres pensent qu'elle résulte d'un processus de corrosion par crevasse. Chaque cas particulier doit être traité séparément car le mécanisme dépend du système considéré.

Enfin, il est à noter l'influence des produits de corrosion solides à l'interface film/substrat qui se comportent comme des cales qui soulèvent le film et provoquent son décollement vis à vis du substrat.

## II. LES PRODUITS DE CORROSION DU ZINC

Comme nous l'avons déjà souligné, le zinc possède une excellente résistance à la corrosion dans un environnement naturel. Le rôle protecteur du zinc tient, en plus de la protection cathodique, à la formation de différents produits de corrosion.

Ce chapitre est consacré aux produits de corrosion de zinc, formés principalement en milieu chlorure. Nous exposerons d'abord la chimie des divers composés en précisant leurs conditions physico-chimiques de formation. Par la suite, nous traiterons du comportement électrochimique du zinc placé dans différentes atmosphères agressives et rapporterons pour quelques cas pratiques d'expositions de systèmes industriels, les produits identifiés.

### II.1. La chimie des produits de corrosion

Pourbaix a démontré, à partir des données électrochimiques, ainsi que des énergies libres des oxydes et hydroxyde, qu'il était possible d'établir des diagrammes d'équilibre potentiel-pH du système zinc-eau à 25°C [37].

Ce diagramme, représenté sur la figure 4 suggère que le zinc à l'état métallique est instable en solution aqueuse. Il tend à se dissoudre avec un dégagement d'hydrogène (le potentiel d'équilibre est représenté par la ligne pointillée a) dans les solutions acides, neutres ou fortement alcalines. Dans l'intervalle de pH compris entre 8,5 et 10,5, il se recouvre d'un film d'hydroxyde de zinc thermodynamiquement stable et se passive.

Par ailleurs, en présence de dioxyde de carbone,  $\text{CO}_2$ , la zone de passivation s'élargit par suite de la formation de carbonate ou d'hydroxycarbonate de zinc (figure 5).

Bien que l'oxyde et l'hydroxyde de zinc existent sous plusieurs formes cristallographiques. Pourbaix ne considère que les variétés les plus stables.

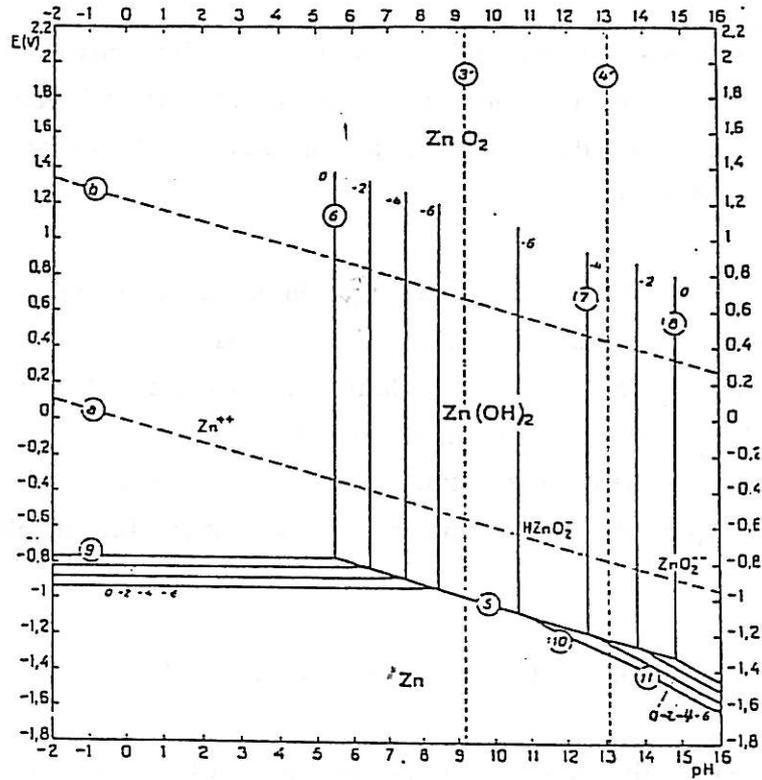
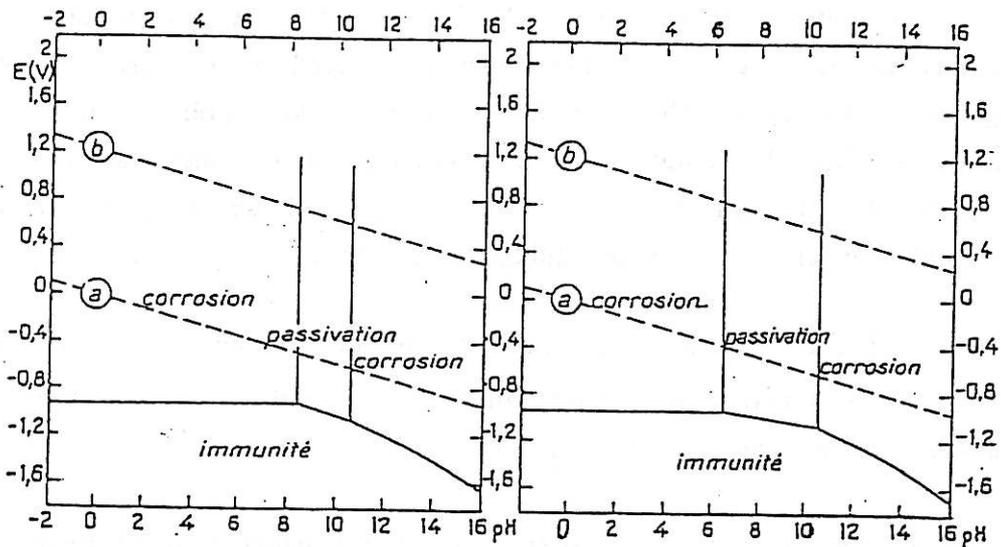


Figure 4 : Diagramme d'équilibre potentiel-pH du système zinc-eau à 25°C (d'après [37]).



(a) figure relative à des solutions exemptes de CO<sub>2</sub>

(b) figure relative à des solutions à 1 mol-g/l de CO<sub>2</sub>

Figure 5 ((a), (b)): Conditions théoriques de corrosion, d'immunité et de passivation du zinc à 25°C (d'après [37]).

La chimie des différents produits de corrosion du zinc a fait l'objet de vastes études de la part de Feitknecht dans les années 1950 [38-40]. Les résultats obtenus soulignent l'importance des propriétés physico-chimiques et de la morphologie des divers composés sur le déroulement du processus de corrosion du zinc. Les résultats de Feitknecht ont complété les données thermodynamiques obtenues à l'époque par Pourbaix sur les hydroxydes et oxydes, tout en apportant des compléments sur les sels basiques.

Selon Feitknecht, tout processus de formation des produits de corrosion solides a pour origine la précipitation des ions métalliques par les ions hydroxydes conduisant à la formation d'hydroxyde amorphe. Ce résultat est en accord avec le diagramme d'équilibre potentiel-pH de Pourbaix.

Partant de ce concept, il synthétise les produits par addition d'hydroxyde de sodium, NaOH, à une solution de chlorure de zinc,  $ZnCl_2$ . Les composés obtenus sous les différentes conditions de pH sont identifiés par rayons X et diffraction d'électrons. Dans ce qui suit, nous nous proposons de détailler les conditions d'obtention de chacun de ces produits.

#### II.1.1. Hydroxydes et oxydes de zinc

L'hydroxyde de zinc peut exister sous différentes formes polymorphes [38]. Généralement, une forme amorphe et cinq formes cristallines  $\alpha$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\gamma$  et  $\epsilon$  sont décrites.

##### II.1.1.1. Hydroxyde de zinc $\alpha$

L'hydroxyde  $\alpha$  se forme à la suite de la précipitation incomplète d'une solution de sel de zinc à pH 7. Il se présente sous la forme d'une dispersion d'aspect gélatineux. Instable, il se transforme en hydroxyde amorphe mais certains anions étrangers (carbonates, silicates...) le stabilisent temporairement. L'hydroxyde  $\alpha$  stabilisé possède une structure hexagonale très incomplète en couches alternativement ordonnées et désordonnées (le désordre résultant de la substitution d'un anion hydroxyle par un anion étranger) qui donne un diagramme de rayons X pauvre en raies.

Lorsque l'hydroxyde  $\alpha$ - est transféré en solution alcaline (NaOH 0,1 à 0,4 M) les cristaux contenant un anion étranger se transforme en  $\gamma$ -Zn(OH)<sub>2</sub> [41]. Si les cristaux sont d'abord vieillis, ils donnent dans les mêmes conditions de l'hydroxyde  $\varepsilon$ -Zn(OH)<sub>2</sub>.

#### II.1.1.2. Hydroxyde de zinc amorphe

L'hydroxyde amorphe résulte de la transformation topo-chimique de  $\alpha$ -Zn(OH)<sub>2</sub> avec des ions hydroxydes [38]. C'est le produit définitif de la précipitation complète d'une solution de sel de zinc par une base. Il donne un diagramme de rayons X avec deux zones diffuses.

L'hydroxyde amorphe est instable et se transforme rapidement soit en hydroxyde  $\beta$ -, soit en oxyde, respectivement en solution neutre ou légèrement alcaline ; mais il arrive que l'on obtienne les deux composés simultanément. Dans un milieu fortement alcalin, l'hydroxyde amorphe se transforme rapidement en hydroxyde  $\gamma$ -.

#### II.1.1.3. Hydroxyde de zinc $\beta$

L'hydroxyde de zinc  $\beta$ - résulte de la transformation de l'hydroxyde amorphe dans une solution légèrement alcaline ou neutre. Le diagramme de rayons X des produits formés dans une solution légèrement alcaline ne correspond pas d'une façon identique à celui issu d'une solution neutre ; il est probable qu'il existe deux formes de  $\beta$ -Zn(OH)<sub>2</sub> désignées par  $\beta_1$ - (en solution neutre) et  $\beta_2$ - (en solution alcaline).

L'hydroxyde  $\beta_1$ - cristallise en plaques rhombiques accolées en forme de dendrites caractéristiques. Les cristaux de l'hydroxyde  $\beta_2$ - se présentent sous la forme de paillettes hexagonales irrégulières. Ces hydroxydes sont relativement stables en milieu neutre ou légèrement alcalin.

#### II.1.1.4. Hydroxyde de zinc $\gamma$

Cette forme d'hydroxyde résulte du vieillissement de l'hydroxyde  $\alpha$ - et de l'hydroxyde amorphe respectivement en milieu basique (0,1 à 0,4 N) et fortement basique. Les cristaux se présentent sous la forme de bâtonnets.

II.1.1.5. Hydroxyde de zinc  $\epsilon$ 

Parmi l'ensemble des hydroxydes de zinc, c'est la forme cristalline la plus stable. Il résulte du vieillissement de l'hydroxyde  $\alpha$ - en solution basique mais peut également être obtenu en solution de zincate peu sursaturée. Il se distingue par une lente vitesse de formation de noyau. Les cristaux se présentent le plus souvent sous la forme de pyramides doubles, mais on connaît aussi une forme prismatique.

L'ensemble des caractéristiques relatives aux divers hydroxydes est récapitulé dans le tableau ci-dessous :

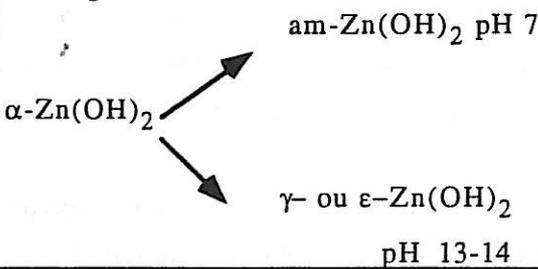
Composé	Forme	Vieillessement
$\alpha$ -Zn(OH) <sub>2</sub>	gélatineux	Stabilisation temporaire par des anions étrangers 
am-Zn(OH) <sub>2</sub>	gélatineux	am-Zn(OH) <sub>2</sub> → ZnOact → $\beta_1$ -Zn(OH) <sub>2</sub> pH 7-9 → $\beta_2$ -Zn(OH) <sub>2</sub> pH 11-12 → $\gamma$ -Zn(OH) <sub>2</sub> pH 13-14
$\beta_1$ -Zn(OH) <sub>2</sub>	plaques rhombiques accolées en dendrite	Stable
$\beta_2$ -Zn(OH) <sub>2</sub>	paillettes hexagonales irrégulières	Stable
$\gamma$ -Zn(OH) <sub>2</sub>	bâtonnets	Stable
$\epsilon$ -Zn(OH) <sub>2</sub>	pyramides doubles/gros cristaux prismatiques	Stable

Tableau II : Morphologie et caractéristiques de vieillissement des différentes formes d'hydroxyde de zinc

## II.1.1.6. Oxydes de zinc

L'oxyde de zinc peut apparaître sous différentes formes plus ou moins actives. Les formes les plus inactives naissent lors de la calcination de l'hydroxyde ou du carbonate de zinc.

L'oxyde de zinc qui se forme lors de la passivation du zinc en milieu alcalin se caractérise, d'après Huber [42], par une structure particulière. Il se présente alors sous la forme de bâtonnets orientés parallèlement ; ceux-ci étant eux-mêmes constitués de très fins cristaux. D'après cet auteur, ces cristaux se forment par oxydation directe du zinc.

Par contre, l'oxyde qui se forme par déshydratation spontanée de l'hydroxyde amorphe est très actif. Il est susceptible de réagir avec les ions de la solution pour donner, par exemple, différents sels basiques. Cet oxyde de zinc se présente sous forme de fuseaux souvent accolés que Feitknecht désigne sous le terme de "somatoïdes".

La solubilité des différents oxydes et hydroxydes dans ces solutions dépend du pH. La figure 6 donne les variations du produit de solubilité en fonction du pH. Les courbes ont été calculées en partant des produits de solubilité et des constantes d'équilibre pour le zincate,  $Zn(OH)_4^{-2}$ . Nous constatons que pour toutes les structures décrites, la solubilité est minimum pour un pH 9,2.

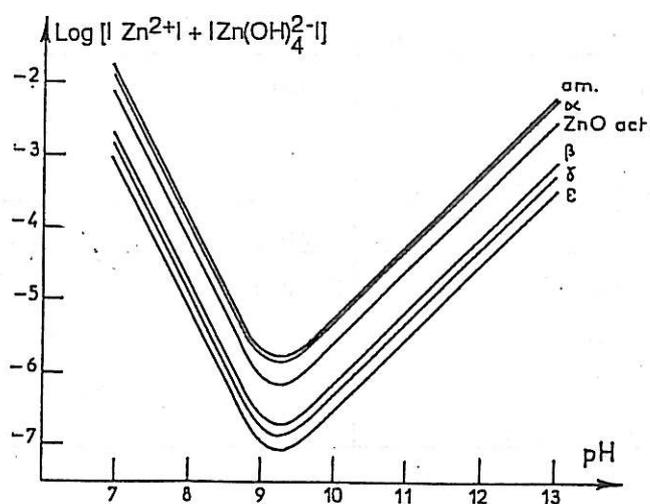


Figure 6 : Solubilité des différents hydroxydes et oxydes de zinc en fonction du pH (d'après [ 38])

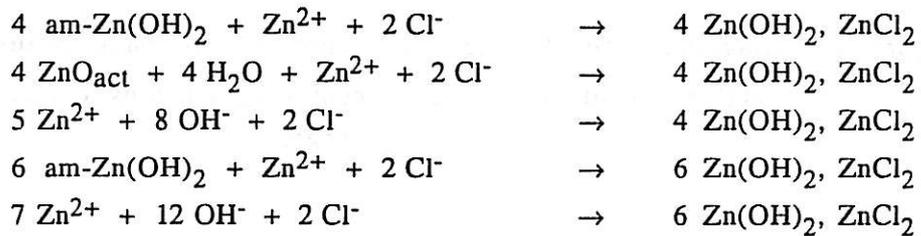
### II.1.2. Hydroxychlorures de zinc

Il existe trois formes d'hydroxychlorures de zinc de composition définie [38] :

Hydroxychlorure I	ZnOHCl
Hydroxychlorure II	ZnCl <sub>2</sub> , 4 Zn(OH) <sub>2</sub>
Hydroxychlorure III	ZnCl <sub>2</sub> , 6 Zn(OH) <sub>2</sub>

La première forme n'existe que dans une solution de chlorure de zinc très concentrée, elle n'intervient pas lors des phénomènes de corrosion. Feitknecht obtient les formes II et III pour des solutions de pH inférieur à 7. Elles se forment par réaction de l'hydroxyde amorphe ou de l'oxyde avec les ions zinc et les ions chlorures. Toutefois, elles peuvent également être obtenues directement par addition lente d'ions hydroxydes à une solution de chlorure de zinc.

L'ensemble des réactions possibles est présenté ci-dessous :



D'une façon générale, la solubilité des hydroxychlorures est faible et les cristaux apparaissent en général sous forme de plaquettes. Les couches d'hydroxychlorures sont faiblement adhérentes et leur pouvoir protecteur est donc limité.

### II.1.3. Stabilité des produits de corrosion

#### *Diagramme d'équilibre pCl-pH*

Les conditions de formation et de stabilité des produits solides sont données par le diagramme  $\log |\text{Cl}^-|$ -pH établi par Feitknecht et représenté sur la figure 7.

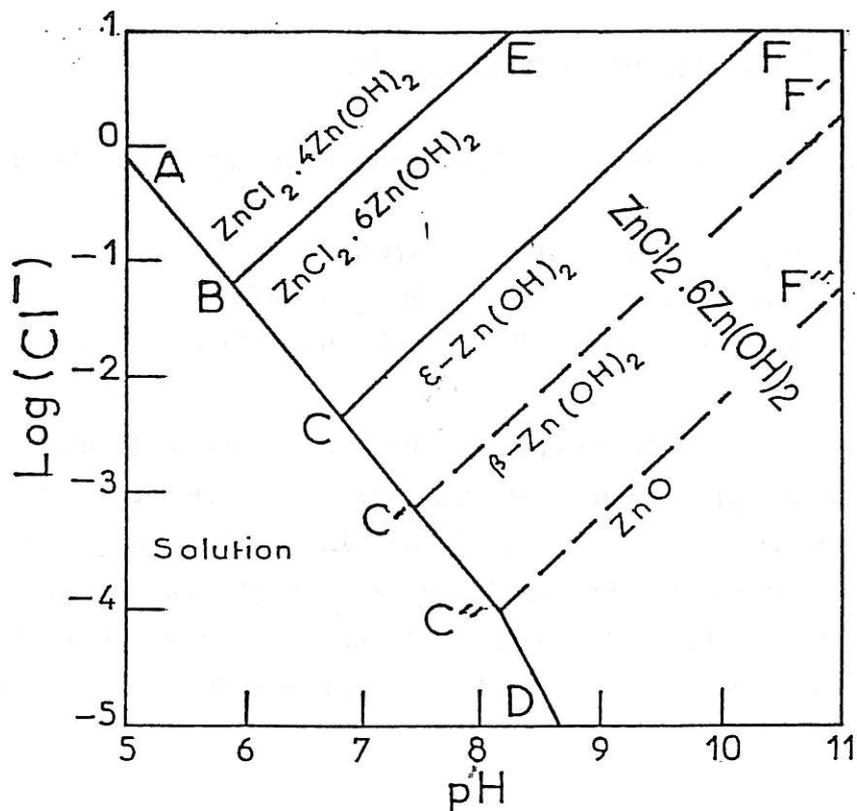


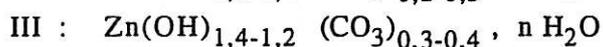
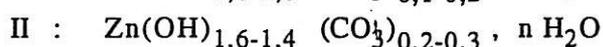
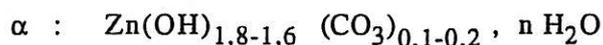
Figure 7 : Diagramme de stabilité des produits de corrosion chlorés du zinc en fonction du pH et de la concentration en ions chlorures (d'après [38])

A l'intérieur du domaine situé à gauche de A, B, C, D aucun composé solide ne se forme. La droite BE représente les hydroxychlorures II et III simultanément en équilibre avec le cation  $Zn^{2+}$ . La droite CF correspond à l'équilibre entre l'hydroxychlorure III et l'hydroxyde  $\epsilon$ . Les droites C'F' et C''F'' sont relatives aux équilibres métastables de l'hydroxychlorure III avec l'hydroxyde  $\beta$ -, ou respectivement avec l'oxyde actif.

#### II.1.4. Hydroxycarbonates de zinc

Ils peuvent être préparés par précipitation d'une solution de sel de zinc par un mélange d'hydroxyde de sodium et de carbonate de sodium ou en plaçant une suspension d'hydroxyde de zinc sous flux de dioxyde de carbone [39]. Le précipité obtenu présente une structure très désordonnée. Par vieillissement, un ordre s'établit à l'intérieur du réseau. A partir de l'examen des produits par diffraction aux rayons X, Feitknecht a pu mettre en évidence

trois formes d'hydroxycarbonates :  $\alpha$ , II et III. La composition des différentes formes n'est pas constante et varie dans l'intervalle des valeurs indiquées ci-dessous :



Quelle que soit leur forme, les hydroxycarbonates présentent des propriétés de type barrière protectrice. Ceci est relié à leur tendance à cristalliser dans une texture en couches désordonnées qui conduit à des films denses adhérents.

## II.2. Corrosion du zinc dans des solutions de chlorures

Les phénomènes de corrosion dans des solutions électrolytiques se caractérisent par le jeu de facteurs tant chimiques qu'électrochimiques. Les réactions conduisent à la formation de différents produits à des endroits isolés d'un échantillon de zinc métallique, désignés par Feitknecht sous le terme "d'éléments locaux".

### II.2.1. Identification des produits de corrosion du zinc par voltampérométrie

Suzuki a étudié le comportement des produits de corrosion du zinc en milieu NaCl 1 M sous polarisation cathodique [43]. Après avoir synthétisé chaque produit conformément au diagramme pH-pCl de Feitknecht, il étudie leur comportement à la réduction. La figure 8 donne un exemple de courbe caractéristique d'une électrode corrodée. Suzuki attribue l'ensemble des pics à la réduction successive de l'oxyde, de l'hydroxyde et des hydroxychlorures dans le cas où il n'y a pas de co-réduction avec  $\text{H}^+$ . La technique, bien que séduisante, n'est pas exempte de toute critique.

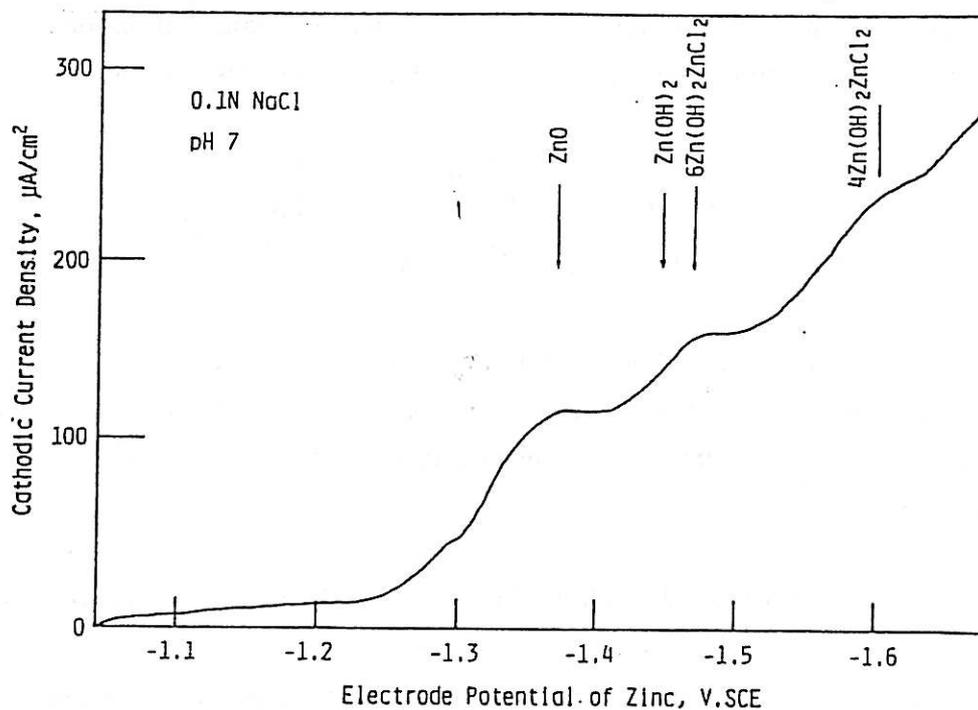


Figure 8 : Courbe de polarisation cathodique relative à une électrode de zinc corrodée en milieu NaCl 1 M (d'après [43] )

## II.2.2. Formation d'éléments locaux due aux différents produits de corrosion

A l'air, le zinc se recouvre rapidement d'une couche superficielle formée en général d'oxyde. Cette couche présente des fissures très fines et des pores. Si l'on immerge l'échantillon de métal dans une solution, des ions métalliques peuvent se former à la base des pores en même temps que la production d'électrons et il apparaît alors des anodes locales très petites [40].

Les électrons fournis par la réaction anodique peuvent traverser la couche d'oxyde et en surface, être fixés par l'oxygène dissous. Par réaction avec l'eau, des ions hydroxydes se forment.

La formation et le développement au travers de la surface "d'éléments locaux" (appelés également cellules locales), c'est à dire de zones actives ou inactives dépendent de la largeur des pores et des fissures (figure 9). Deux cas sont envisagés ci-dessous :

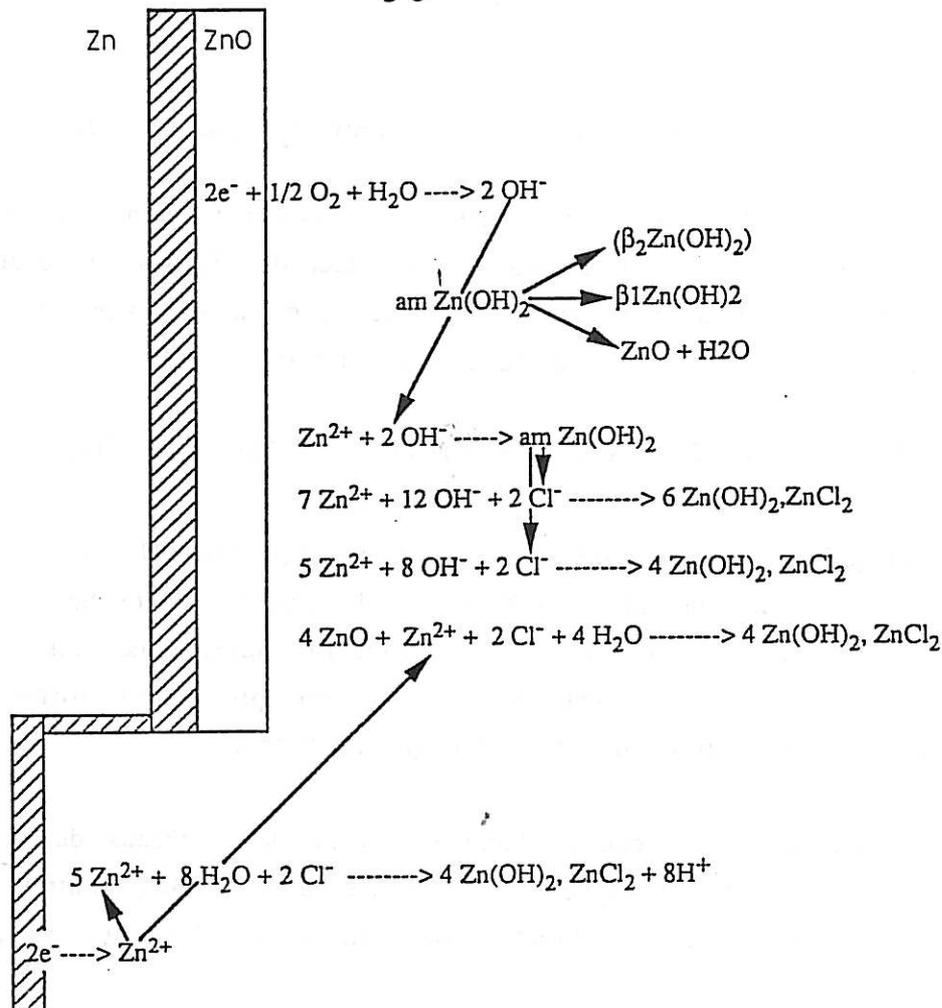


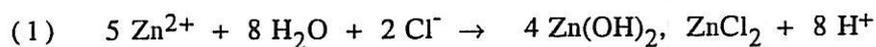
Figure 9 : Formation d'éléments locaux par recouvrement avec divers produits de corrosion (d'après [40] .)

#### II.2.2.1. Cas des pores étroits

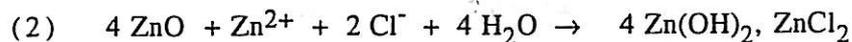
Au niveau des pores étroits ou des fissures très fines, les ions  $Zn^{2+}$  réagissent immédiatement avec les ions hydroxyles formés cathodiquement pour donner l'hydroxyde amorphe. Ce dernier se transforme aussitôt en oxyde qui bouche alors les pores. La corrosion s'arrête.

#### II.2.2.2. Cas des pores larges

Aux endroits où la couche d'oxyde est très défectueuse (larges pores), la diffusion des ions  $OH^-$  est trop lente pour que la totalité des ions  $Zn^{2+}$  puisse précipiter sous forme d'hydroxyde ou d'oxyde de zinc. Les concentrations en  $Zn^{2+}$  peuvent atteindre des valeurs très élevées qui rendent possible les réactions suivantes :



La valeur du pH au fond de tels centres d'attaque atteint environ 6. Si la concentration en ions  $\text{Zn}^{2+}$  est élevée, la valeur de pH devient beaucoup plus faible. Les ions hydrogène formés par la réaction (2) vont dissoudre la pellicule d'oxyde et le centre d'attaque va s'élargir.

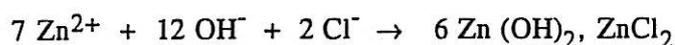


La précipitation des ions zinc selon les équations (1) et (2) n'est pas complète ; les ions zinc diffusent dans le voisinage. Si la couche d'oxyde dans le voisinage ne présente que peu d'endroits défectueux, les ions zinc diffusant hors du centre d'attaque peuvent précipiter sous forme d'oxyde. Dans ce cas, la réaction au centre d'attaque se termine.

Si, par contre, la couche d'oxyde présente de nombreux défauts, comme c'est souvent le cas lorsqu'elle est formée à l'air, les centres d'attaque peuvent s'agrandir puis se rejoindre pour former des domaines d'attaque plus importants.

La formation rapide des ions zinc dans ces domaines anodiques s'accompagne d'une importante formation d'ions hydroxydes aux endroits cathodiques. Les centres d'attaque formés initialement sont à de tels endroits à nouveau recouverts. Ces échantillons présentent en conséquence, à côté de larges domaines attaqués, des domaines passivés par des dépôts de composés oxyhydroxyde.

La distribution spatiale de pH locaux conduit, au niveau du centre d'attaque, au recouvrement de produits. A l'intérieur du centre le pH atteint la valeur 6-7 et on observe de l'hydroxychlorure II ; lorsque l'on s'éloigne du centre, la valeur du pH augmente (pH 7-9) et il se forme de l'hydroxychlorure III selon la réaction :



Sur les bords des zones attaquées, le pH est supérieur à 9 et il précipite du  $\beta_1\text{-Zn(OH)}_2$  et du  $\text{ZnO}$  ; aux endroits alcalins, on peut observer de l'hydroxyde  $\beta_2^-$ . Le schéma d'un centre d'attaque est représenté sur la figure 10.

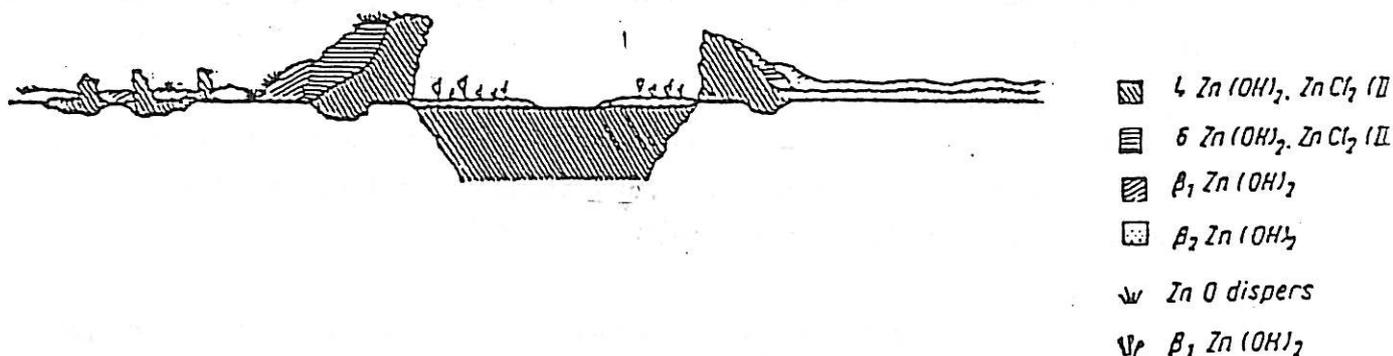


Figure 10 : Schéma d'un centre d'attaque (d'après [40])

Ainsi, des endroits recouverts de composés thermodynamiquement stables (oxydes et hydroxydes pour lesquels les diagrammes potentiel/pH de Pourbaix sont valables) deviennent cathodiques et les endroits recouverts de composés instables, c'est-à-dire des composés qui se forment à partir des composants stables et des composants de la solution par diminution de la concentration en ions  $H^+$ , par exemple les hydroxysels, deviennent anodiques.

### II.3. Les produits de corrosion atmosphérique du zinc

La résistance du zinc à la corrosion atmosphérique dépend de la nature et de la structure des couches de corrosion. Les réactions mises en jeu dans la formation de ces produits sont complexes. Les espèces impliquées, les tailles des cellules locales et leur topologie dépendent à la fois de l'environnement et de la durée d'exposition [44].

Dans son analyse de la corrosion atmosphérique, Rozenfeld distingue trois situations climatiques [45] :

- Les périodes dites "sèches", où il n'y a pas d'électrolyte à la surface du matériau. La réaction d'oxydation est purement chimique et lente, elle conduit à la formation d'une très fine couche d'oxyde.

- Les périodes humides (humidité relative supérieure à 70%) au cours desquelles se développent des couches minces d'électrolyte (de quelques  $\mu\text{m}$  d'épaisseur). Les paramètres déterminant le pouvoir protecteur à la corrosion sont alors l'humidité relative et l'hygroscopie des produits de corrosion.

- Les périodes très humides, où l'humidité relative est proche de 100 % ; une condensation de gouttelettes est alors possible. Dans ce cas, les couches d'électrolyte sont épaisses et visibles.

D'une façon générale, les principaux composants de l'atmosphère qui réagissent avec le zinc sont les polluants gazeux  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  et  $\text{H}_2\text{S}$  dans des environnements industriels, ou les chlorures pour des sites marins. D'autre part, quel que soit le type d'environnement, le zinc est exposé au dioxyde de carbone et à l'eau [44].

Friel [44] a identifié les divers produits de corrosion formés à la surface de tôles d'acier prérevêtues exposées à des atmosphères industrielles et marines. Il utilise les techniques de diffraction des rayons X, MEB et EDS.

Graedel s'est plus particulièrement intéressé aux processus physico-chimiques de formation et d'évolution des couches de corrosion à base de zinc [46].

Dans ce qui suit, nous récapitulons les résultats obtenus par Friel et Graedel en répertoriant l'ensemble des produits identifiés et en précisant, lorsqu'ils ont été proposés, leurs mécanismes de formation.

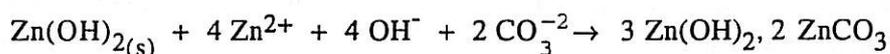
### II.3.1. Oxydes et Hydroxydes

L'oxyde de zinc se forme initialement à la surface du zinc exposé à des environnements naturels. En présence d'eau, il se transforme rapidement en hydroxyde de zinc, probablement sous différentes structures cristallines. Pour des expositions de quelques mois, les hydroxydes de zinc sont les principaux constituants des films de corrosion produits par exposition atmosphérique. Parmi les différentes formes d'hydroxyde que nous avons décrites, la seule connue qui se forme spontanément est la forme  $\epsilon$ .

### II.3.2. Carbonates

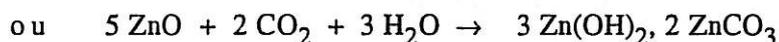
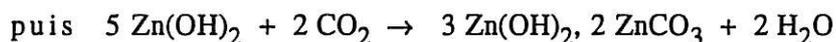
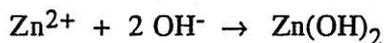
Les carbonates viennent en second après les hydroxydes pour ce qui est de l'abondance dans la plupart des couches de corrosion naturelle du zinc. Les composés les plus souvent rencontrés sont le carbonate de zinc,  $\text{ZnCO}_3$  et l'hydrozincite,  $3 \text{Zn(OH)}_2, 2 \text{ZnCO}_3$  ; on observe ce dernier composé sur du zinc corrodé non seulement à l'atmosphère mais aussi à l'eau douce et à l'eau de mer [47].

Selon Graedel, la formation de sels mixtes d'hydroxyde, donc en particulier les carbonates basiques, a lieu à l'interface liquide-solide. La nucléation de ces sels basiques s'initie à partir de germes de cristaux à l'interface liquide-solide. Globalement, le processus se déroule en deux étapes. La première étape correspond à la formation d'hydroxyde de zinc précédemment décrite. Au cours de la seconde étape les molécules d'hydroxyde qui jouent le rôle de germes vont fixer les ions de la solution pour précipiter en hydrozincite selon la réaction suivante :



Gilbert et Hadden [48] se sont intéressés à la formation de la "rouille blanche", mélange de carbonate basique et d'oxyde de zinc qui se développe à la surface de matériaux à base de zinc pur ou de revêtements à base de zinc en présence d'air humide durant leur stockage ou leur transit. Selon eux, le processus s'initie également par la précipitation d'hydroxyde. Par la suite, ce dernier va soit se déshydrater pour se transformer en oxyde soit se combiner directement avec le dioxyde de carbone atmosphérique pour former l'hydrozincite.

Les réactions proposées sont les suivantes :



### II.3.3. Hydroxychlorures

Des composés contenant du chlore et en particulier le sel mixte  $4 \text{Zn(OH)}_2, \text{ZnCl}_2$  sont identifiés à la surface des échantillons de zinc exposés à des atmosphères marines. Dans ce cas, ils sont souvent détectés sous forme de traces. Graedel et Friel interprètent ce résultat par la tendance de ces produits à être lessivés par les intempéries plutôt que d'être disponibles pour s'incorporer à l'intérieur de composés minéraux plus complexes [44, 46].

Le processus de formation de l'hydroxychlorure est semblable à celui des sels d'hydroxycarbonate et d'hydroxysulfate :



Il est à noter que les hydroxychlorures sont solubles dans des solutions faiblement acides et qu'ils ne pourront être observés que s'ils peuvent être isolés de la couche de surface aqueuse souvent acide. Cette propriété de solubilité explique la tendance à retrouver le chlore plus profondément dans la couche de corrosion.

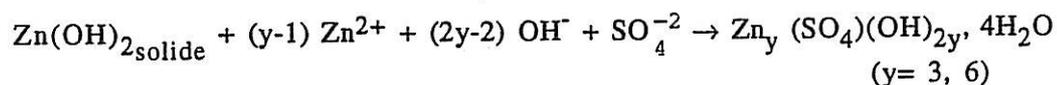
L'hydroxycarbonate et l'hydroxychlorure présentent des structures cristallines en couches d'hydroxyde de zinc entre lesquelles s'intercalent respectivement des ions carbonates et chlorures [50, 51]. De ce fait, l'hydroxychlorure de zinc peut se former à partir de l'hydroxycarbonate par simple substitution d'anions  $\text{CO}_3^{2-}$  par des  $\text{Cl}^-$  [47]. La réaction est possible du fait de la différence de polarisabilité existant entre les ions carbonates et les ions chlorures, plus polarisables. Ces derniers peuvent alors provoquer le déplacement des ions carbonates de la couche d'Helmholtz interne, conduisant à leur adsorption préférentielle à la surface de zinc. La proportion relative entre les deux composés dépend alors de la concentration de l'atmosphère en ions chlorures.

### II.3.4. Sulfates et hydroxysulfates

La présence de soufre dans les couches de corrosion est très fréquente, particulièrement pour les expositions prolongées. Plusieurs types de composés ont été mis en évidence, principalement par diffraction des rayons X ; le sulfate de zinc,  $\text{ZnSO}_4$  [44] ainsi que différents hydroxysulfates [49] ont été identifiés.

Ces composés se forment à partir du dioxyde de soufre,  $\text{SO}_2$  de l'atmosphère. Celui-ci s'incorpore dans les films de surface puis est oxydé en sulfate  $\text{SO}_4^{-2}$ .

Selon Graedel, le mécanisme de formation des hydroxysulfates est analogue à celui proposé pour interpréter la formation de l'hydrozincite. Dans ce cas, les germes de cristaux d'hydroxyde fixent les ions sulfates de la solution suivant la réaction :



### II.3.5. Nitrates

Les nitrates ne paraissent pas jouer un rôle essentiel dans la corrosion du zinc [46]. Le précurseur atmosphérique pour les nitrates est le dioxyde d'azote,  $\text{NO}_2$  qui est faiblement soluble dans l'eau mais non-réactif vis-à-vis du zinc. Cependant, pour des concentrations élevées de  $\text{NO}_2$ ,  $\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  peut se former. Il semble que le seul rôle du  $\text{NO}_2$  atmosphérique soit d'acidifier le milieu par l'intermédiaire de  $\text{HNO}_3$ .

A la suite de cette synthèse bibliographique, nous constatons que les produits de corrosion susceptibles de se former à la surface du zinc sont variés. Leur nature et leur proportion relative dépendent de l'environnement.

Les oxydes, hydroxydes et hydroxycarbonates de zinc sont les principaux produits de corrosion naturelle du zinc dans une atmosphère urbaine. Dans un environnement marin, ou en milieu chlorure, il se forme également des hydroxychlorures. Pour tous ces composés, plusieurs formes cristallographiques existent.

Il est possible de dégager certaines idées générales concernant les mécanismes de formation de ces divers produits. En présence d'eau ou d'humidité de l'atmosphère, il faut s'attendre à la formation initiale d'hydroxyde de zinc amorphe. Celui-ci se transforme rapidement en un composé plus stable, l'oxyde de zinc ou l'une des formes cristallines de l'hydroxyde.

Dans des conditions de pH et de concentration en ions étrangers ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{-2}$ ) convenables, l'hydroxyde de zinc amorphe formé aux premiers stades de la corrosion peut également se complexer avec des ions chlorures pour donner des hydroxychlorures ou encore avec des ions carbonates pour former des hydroxycarbonates. Ces deux catégories d'hydroxysels présentent des structures voisines constituées par des couches de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  entre lesquelles se trouvent des ions  $\text{Cl}^-$  ou  $\text{CO}_3^{-2}$ . Il est d'ailleurs possible de passer aisément d'une forme à l'autre par simple échange d'ions. La formation de différentes formes d'hydroxyde ou d'hydroxysels de zinc est largement déterminée par le pH local.

## PARTIE B

IDENTIFICATION DES PRODUITS DE  
CORROSION DU ZINC PAR SPECTROSCOPIE  
RAMAN

## PARTIE B : IDENTIFICATION DES PRODUITS DE CORROSION DU ZINC PAR SPECTROSCOPIE RAMAN

### Introduction

On a vu que les réactions mises en jeu dans les phénomènes de corrosion se déroulent suivant des mécanismes complexes. L'identification des espèces formées à la surface d'un métal au contact d'un électrolyte nous renseigne sur les conditions électrochimiques rencontrées à l'interface. Ces dernières sont du plus grand intérêt puisqu'elles contrôlent les cinétiques des phénomènes et en particulier la dissolution d'un métal.

Dans le cas du zinc, la plupart des études visant à caractériser la surface de l'électrode ont été menées en utilisant la diffraction des rayons X ainsi que des techniques faisant appel à un vide poussé telles que les spectrométries Auger, XPS, SIMS etc...L'emploi de ces méthodes impliquant le retrait de l'électrode de son milieu de corrosion, les informations obtenues peuvent ne pas refléter l'état de l'électrode dans son électrolyte.

La méthode de spectroscopie Raman semble au contraire se prêter particulièrement bien à l'identification *in situ* des couches de corrosion en formation.

Toutefois, compte tenu de la complexité des calculs des modes de vibration, l'exploitation des résultats ne peut s'effectuer que par comparaison des spectres obtenus avec ceux de composés de référence. De tels spectres n'existent pas pour la plupart des composés de corrosion susceptibles de se former, d'où une étape préalable de caractérisation de ces produits sur zinc pur, puis sur tôles revêtues, qui sera abordée dans cette deuxième partie.

L'étude des tôles industrielles revêtues et peintes, tant sur le plan de l'analyse Raman que des mesures d'impédance sera traitée dans la partie suivante.

Dans cette seconde partie, après quelques rappels généraux concernant la spectroscopie Raman, nous rapporterons les conditions expérimentales de nos expériences. Puis, après avoir décrit l'état des connaissances sur l'étude des produits de corrosion du zinc par cette technique, nous présenterons les résultats relatifs au zinc pur, et enfin aux tôles d'acier revêtues.

## I. LA SPECTROSCOPIE RAMAN : GÉNÉRALITÉS

### I.1. Historique

L'effet Raman est un phénomène de changement de longueur d'onde qui accompagne la diffusion de la lumière par un milieu matériel [52]. Prévu théoriquement par Smekal en 1923, il n'a été mis en évidence expérimentalement qu'en 1928 par Sir C.V. Raman [53].

Très employé par les chimistes pendant les années qui suivirent, l'effet Raman a aidé à l'établissement de la structure moléculaire de nombreux composés [54]. On l'étudiait alors en illuminant un échantillon par un rayonnement monochromatique issu d'une lampe à vapeur de mercure et en analysant les radiations diffusées grâce à un spectrographe à prismes. Toutefois, l'obtention et le dépouillement d'un spectre passaient par des opérations contraignantes, ce qui explique que la technique ait été délaissée dès l'apparition des spectromètres infrarouges susceptibles de donner plus commodément le même genre d'informations.

Au début des années soixante, le développement et la commercialisation de lasers continus dans le visible a donné un nouvel essor à la spectroscopie Raman. On disposait alors d'une source lumineuse très intense augmentant de façon considérable la facilité de mise en œuvre de cette technique.

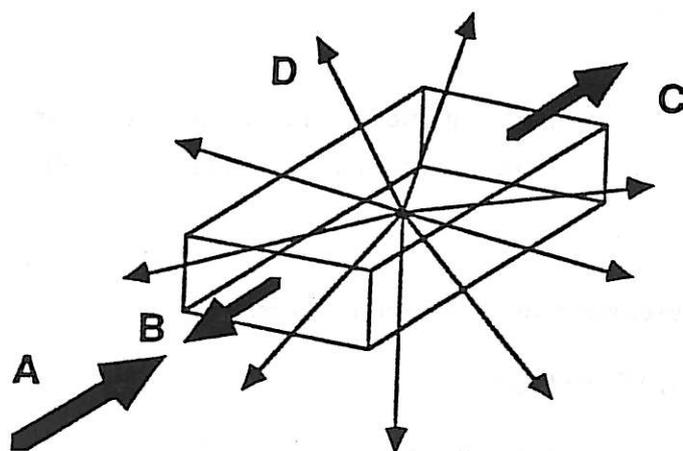
En 1966, Delhaye et Migeon ont mis en avant l'idée d'utiliser la diffusion Raman induite par Laser pour l'analyse de particules microscopiques [55]. Les premiers résultats pratiques de microscopie Raman ont été rapportés en 1974, lors du IV<sup>e</sup> Congrès International sur la spectroscopie Raman par deux groupes indépendants : le "National Bureau of Standards de Washington, NBS" (Rosasco et coll.) et le "Laboratoire de

Spectrochimie Infrarouge et Raman", Université de Lille (Delhaye et Dhamelincourt). Ce dernier groupe avait alors développé un instrument nouveau couplant un microscope optique conventionnel à un spectromètre Raman, permettant d'effectuer une analyse ponctuelle. Récemment, cette technique a évolué jusqu'à permettre<sup>1</sup> l'imagerie/cartographie Raman.

Après le développement de spectroscopes à double et à triple monochromateurs, on peut citer comme dernières contributions importantes à l'amélioration de cette technique, l'utilisation de détecteurs multicanaux et de systèmes efficaces de traitements des données.

### I.2. Principe de la méthode

A la suite de l'éclairement d'un échantillon par une lumière intense monochromatique de fréquence  $\nu_0$ , il y a diffusion de lumière dans toutes les directions de l'espace (figure 1).



- A : Radiation excitatrice
- B : Réflexion
- C : Diffusion Rayleigh
- D : Diffusion Raman

Figure 1 : Transmission, réflexion et diffusion de la lumière par un milieu matériel.

Une partie des photons constituant le rayonnement incident est réfléchi ou absorbée, une fraction bien plus faible est diffusée.

L'échantillon diffuse majoritairement de la lumière de même fréquence  $\nu_0$  que le rayonnement incident. Ce phénomène de diffusion sans changement de fréquence est appelé diffusion Rayleigh.

Une faible proportion de lumière diffusée présente un changement de fréquence et correspond à l'effet Raman. Le phénomène peut être décrit suivant deux approches, classique et quantique, que nous allons brièvement exposer.

### 1.2.1. Théorie classique

L'approche classique considère la molécule comme un ensemble d'atomes subissant des vibrations harmoniques simples et ne tient pas compte de la quantification de l'énergie vibrationnelle. Sous l'effet d'un champ électrique  $E$ , les électrons d'une molécule sont déplacés par rapport au noyau. Il se crée alors un moment dipolaire électrique  $\mu$  qui, pour une faible valeur de  $E$ , peut se mettre sous la forme :

$$\mu = \alpha E \quad (1)$$

La constante de proportionnalité  $\alpha$  représente la polarisabilité de la molécule. Elle exprime la facilité avec laquelle son nuage électronique peut se déformer.

Si le champ excitateur est oscillant et s'écrit :

$$E = E_0 \cos(2\pi t \nu_0) \quad (2)$$

où  $E_0$  représente le champ à l'équilibre et  $\nu_0$  la fréquence de la radiation, le moment dipolaire  $\mu$  créé est également oscillant.

Considérons le cas d'une molécule diatomique vibrant à la fréquence  $\nu_v$ . Si celle-ci effectue des vibrations harmoniques simples, sa coordonnée le long de l'axe de vibration  $q_v$  évolue périodiquement à la même fréquence et peut se mettre sous la forme :

$$q_v = q_0 \cos(2\pi t \nu_v) \quad (3)$$

Si la polarisabilité change pendant la vibration, sa valeur pour une faible amplitude vibrationnelle est donnée par :

$$\alpha = \alpha^0 + \left( \frac{\delta\alpha}{\delta q_v} \right) q_v \quad (4)$$

soit :

$$\alpha = \alpha^0 + \left( \frac{\delta\alpha}{\delta q_v} \right) q_0 \cos(2\pi t v_v) \quad (5)$$

A partir de l'ensemble des équations (1) à (5), nous pouvons écrire  $\mu$  sous la forme :

$$\mu = \alpha^0 E_0 \cos(2\pi t v_0) + \left( \frac{\delta\alpha}{\delta q_v} \right) E_0 q_0 / 2 [\cos[2\pi t (v_0 + v_v)] + \cos[2\pi t (v_0 - v_v)]] \quad (6)$$

Le premier terme de l'équation (6) décrit la diffusion Rayleigh. Les termes en  $\cos [2\pi t (v_0 + v_v)]$  et  $\cos [2\pi t (v_0 - v_v)]$  sont attribués respectivement à la diffusion Raman Stokes et Raman anti-Stokes. On peut voir également qu'on observera une diffusion Raman si  $\frac{\delta\alpha}{\delta q_v} \neq 0$ , c'est à dire lorsque la polarisabilité de la molécule change pendant une vibration.

### I.2.2. Théorie quantique

A chacun des mouvements de vibration d'une molécule correspond une valeur particulière de l'énergie moléculaire  $E$ , somme des énergies cinétiques et potentielles des particules en mouvement. Il est possible de représenter sur un diagramme les états énergétiques  $E_0, E_1, E_2$  etc... d'une molécule (figure 2). Chaque niveau est repéré par une valeur entière du nombre quantique de vibration ( $v = 0, 1, 2, \dots$ ).

L'interaction de cette molécule avec des photons peut donner lieu à plusieurs types de transitions.

Si l'énergie des photons incidents est très supérieure à l'écart énergétique entre deux niveaux vibrationnels, on observe un phénomène de diffusion. L'interaction du photon incident et de la molécule porte cette dernière à un niveau d'énergie élevé ( $E'$  et  $E''$  sur la figure 2). Ce niveau intermédiaire ne correspond pas à un état énergétique stable et le système

revient à l'un des niveaux permis en émettant un photon dans une direction quelconque. Deux cas peuvent être envisagés :

- le niveau final est identique au niveau initial. Le photon diffusé aura même énergie que le photon incident. C'est la diffusion Rayleigh.

- le niveau final est différent du niveau initial. La molécule peut gagner ou perdre de l'énergie, et le photon diffusé aura une fréquence différente de celle du photon exciteur. C'est l'effet Raman.

Si la molécule gagne de l'énergie ( $v=0 \rightarrow v=1$ ), la fréquence du photon diffusé sera inférieure à la fréquence du photon exciteur, c'est la diffusion Raman-Stokes.

Si la molécule perd de l'énergie ( $v=1 \rightarrow v=0$ ), la fréquence du photon diffusé sera supérieure à la fréquence du photon exciteur, c'est la diffusion Raman anti-Stokes.

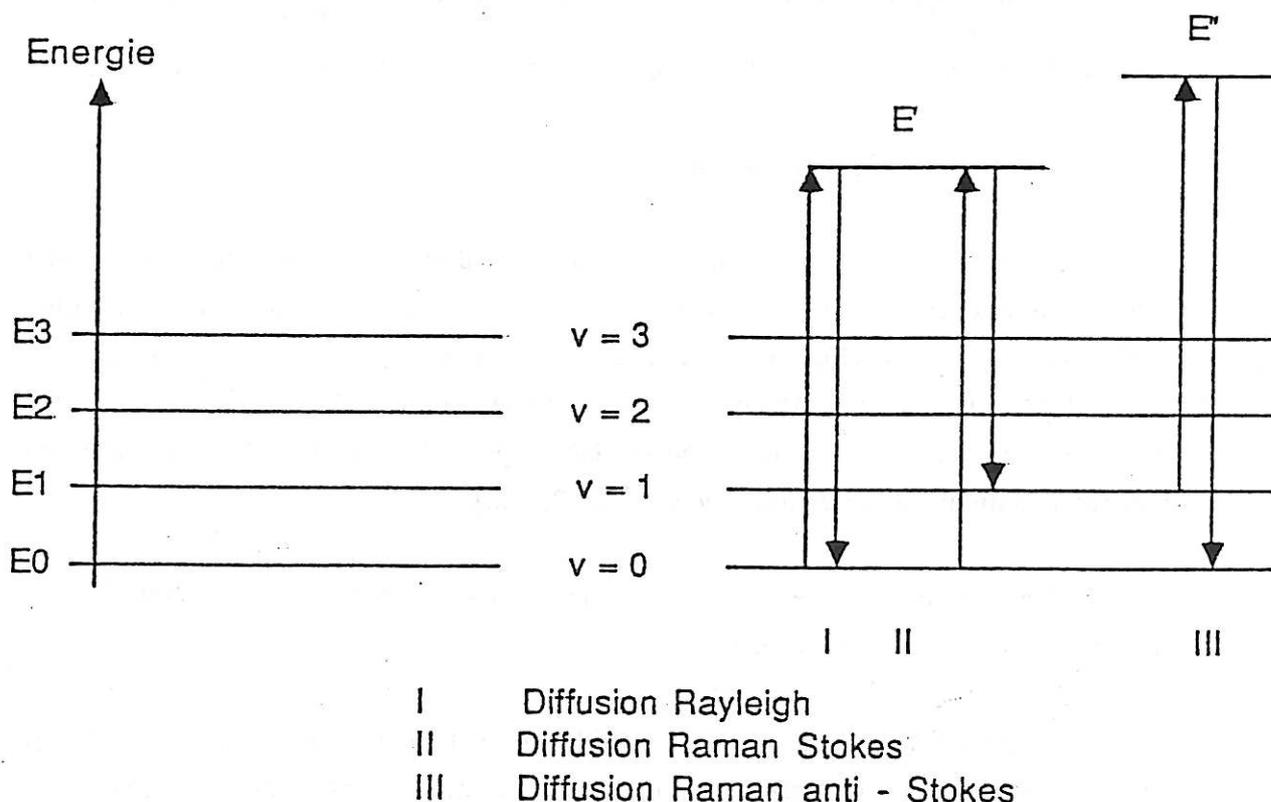


Figure 2 : Niveaux énergétiques vibrationnels et transitions spectrales

La figure 3 représente schématiquement un spectre Raman, l'échelle des abscisses donnant les nombres d'onde correspondant à la différence de fréquence entre le photon exciteur et le photon diffusé. Le rayonnement dont la fréquence n'a pas été modifiée donne naissance à la raie Rayleigh. De part et d'autre de cette bande de diffusion élastique, on obtient des raies symétriques Raman.

Les raies Raman apparaissant à des fréquences inférieures sont les raies Stokes, celles situées du côté des hautes fréquences sont les raies Anti-Stokes. L'écart séparant la raie Rayleigh des raies Raman correspond aux fréquences des vibrations moléculaires. Leurs valeurs dépendent des masses des atomes mis en jeu et de la nature de leurs liaisons.

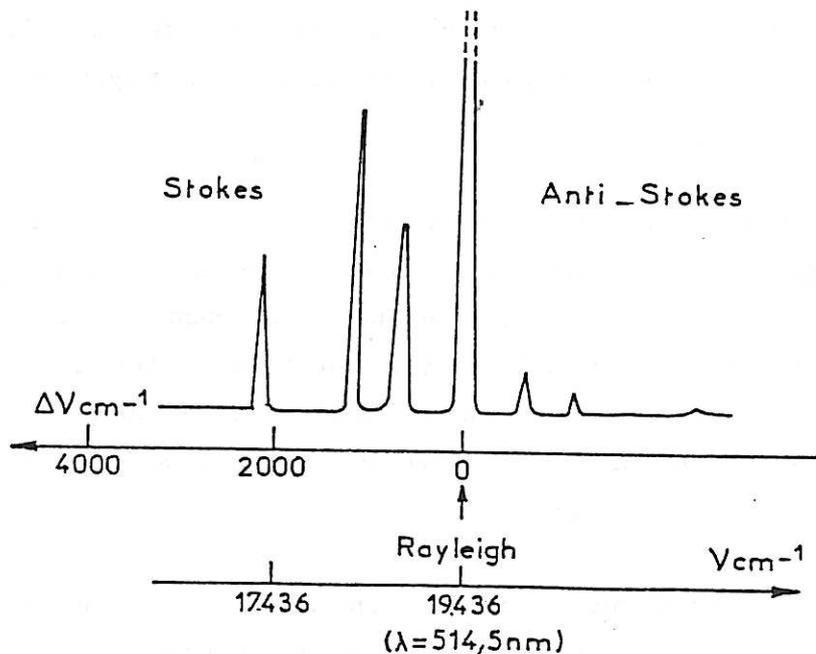


Figure 3 : Représentation schématique d'un spectre Raman

La distribution des molécules sur les différents niveaux énergétiques s'exprime, selon la statistique de Boltzmann par :

$$N_{v+1}/N_v = \exp(-\Delta E/kT) \quad (7)$$

avec : N : nombre de particules sur l'état considéré ;  
 k : constante de Boltzmann ( $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ) ;  
 T : température absolue ;  
 $\Delta E$  : écart énergétique entre les niveaux v et v+1.

Il apparaît donc que le niveau inférieur est le plus peuplé et que la population décroît exponentiellement en fonction de l'énergie du niveau supérieur considéré. Ceci explique que les raies Raman-Stokes, généralement utilisées en pratique, sont bien plus intenses que les raies anti-Stokes.

### I.3. Avantages et Inconvénients de la technique

Un spectre Raman complet représente la signature d'un matériau, sans ambiguïté, c'est à dire qu'il porte la trace tout à la fois de sa composition chimique et de son organisation cristalline [56].

Parmi les avantages de la spectroscopie Raman, on doit mettre au premier plan le fait que les longueurs d'onde excitatrices utilisées permettent de travailler *in situ* et que les résultats obtenus reflètent l'état réel de l'électrode qui ne subit aucun retrait de son électrolyte, ni rupture de polarisation, ni passage sous ultra vide.

D'autre part, c'est une technique non destructive, facile à mettre en œuvre (n'exigeant aucune préparation préalable) et rapide. Elle permet de palier au problème de rugosité, cette dernière ayant même tendance à exalter le rapport signal/bruit. Enfin, alliée à une résolution spatiale de l'ordre de  $1 \mu\text{m}^2$ , la technique de microscopie Raman, utilisée tout au long de cette thèse, semble particulièrement adaptée à l'analyse de surfaces de zinc corrodées très rugueuses et non homogènes.

Parmi les inconvénients de la technique, on doit noter la faible intensité du signal, et ce d'autant plus que les composés sont moins bien cristallisés. Par ailleurs, dans le cas de substances fragiles, le laser peut entraîner une dégradation de l'échantillon par échauffement. Enfin, la fluorescence émise par certaines substances organiques, même à l'état de traces, que contiennent parfois les échantillons industriels, se traduit par un important bruit de fond se superposant au spectre propre de l'échantillon.

## II. CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

### II.1. Appareillage et conditions de l'analyse Raman

Pour toutes les analyses Raman, nous avons utilisé la technique de microscopie Raman en configuration de rétrodiffusion. La figure 4 schématise le dispositif expérimental utilisé. L'échantillon à étudier est placé sur la platine d'un microscope. Il peut être examiné en lumière blanche, la surface d'intérêt étant alors située au centre du champ de visée.

Le rayonnement incident est fourni par un Laser à Argon "Spectra Physics" (modèle "Stabilite 2016") qui délivre plusieurs raies monochromatiques dont deux très intenses, une raie verte à 514,5 nm et une raie bleue à 488,0 nm. Les puissances maximales respectives de ces raies sont 2,4 W et 2 W. Dans le cadre de notre travail, seule la raie verte (514,5 nm) sera utilisée.

La puissance de travail utilisée lors des expériences *in situ* sera généralement de 400 mW à la sortie du Laser. La puissance au niveau de la surface de l'échantillon correspond approximativement au dixième de cette valeur, soit environ 40 mW. Dans le cas des tôles peintes, afin d'éviter tout risque d'échauffement local qui pourrait entraîner des dégradations, voir des décompositions de produits sous faisceau, la puissance sera réduite à une valeur de 150 mW à la sortie du Laser.

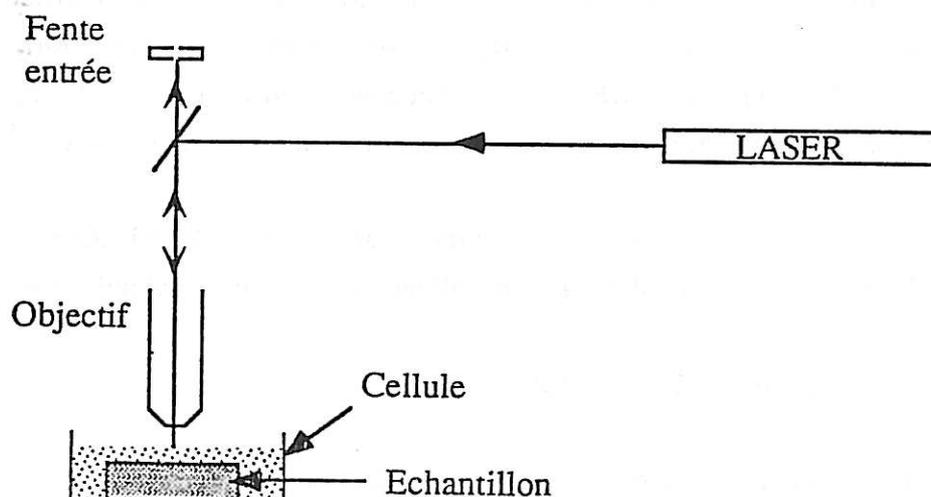


Figure 4 : Schéma de principe du spectromètre Raman

Le faisceau Laser incident est dirigé vers le microscope qui sert à le focaliser sur un point de l'échantillon. Au niveau de l'échantillon, il arrive normalement à la surface. La lumière diffusée est ensuite collectée par le microscope, donc perpendiculairement à l'électrode, puis dirigée vers le spectromètre.

Le choix de l'objectif est important. Celui-ci est généralement caractérisé par son grossissement et son ouverture numérique. Plus l'ouverture numérique est grande et plus la lumière diffusée est collectée sur un grand angle solide et plus le signal Raman est important. De plus, la distance entre l'objectif et l'échantillon doit être suffisamment grande pour permettre le travail *in situ*. Dans le cadre de nos expériences, l'utilisation de l'objectif de marque "Olympus", modèle ULWD MS PL 80X/0,75 à ultra-longue distance frontale (4,1 mm) concilie à la fois l'analyse *in situ* et l'identification de produits de taille sub-micronique.

La lumière diffusée est analysée par un spectromètre multicanal de marque D.I.L.O.R (modèle OMARS 89). La détection s'effectue au moyen d'une barrette de 1024 diodes photosensibles dont 700 intensifiées qui couvrent une gamme spectrale allant de 700 à 500  $\text{cm}^{-1}$  selon le domaine de fréquences étudié. La lecture de la barrette s'effectue en un temps variant de quelques dixièmes à quelques dizaines de secondes selon le temps d'intégration (c'est à dire le temps d'irradiation de l'échantillon par le faisceau). Immédiatement après, le bruit de fond est mesuré sans illumination de l'échantillon, pendant le même temps, puis soustrait du précédent ; on peut accumuler un grand nombre de spectres sans bruit de fond afin d'avoir un meilleur rapport signal/bruit. La lumière parasite reste importante, ce qui empêche l'obtention de spectres à très basses fréquences (trop proche de l'excitatrice). Les fréquences sont données avec une précision de l'ordre de 3  $\text{cm}^{-1}$ .

L'acquisition, le traitement numérique et la visualisation du spectre sont réalisés au moyen d'un micro-ordinateur doté de logiciels appropriés.

## II.2. Cellule de travail

La cellule représentée sur la figure 5 a été conçue de façon à permettre l'obtention de spectres *in situ* sous diverses conditions expérimentales. Elle est constituée d'un cristalliseur en Téflon doté d'un couvercle percé de plusieurs ouvertures. Chaque ouverture sert à

positionner un élément (électrodes, arrivée de gaz etc...). Une majorité d'expériences s'est déroulée à l'abri du dioxyde de carbone. Dans ce cas, nous avons eu recours à un piège à CO<sub>2</sub> à base de chaux sodée, représenté sur le schéma.

Lorsque la cellule est sous polarisation, l'électrode de travail (généralement enrobée dans de la résine époxy) est posée à l'horizontale dans le fond de la cellule de sorte que sa surface se trouve en face de l'objectif du microscope. L'électrode de référence est au calomel saturé (E.C.S.) (Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/KCl saturé) de marque "Tacussel". Une grille de platine, utilisée comme contre-électrode repose sur la paroi interne de la cellule. Un capuchon permettant de travailler en atmosphère exempte de CO<sub>2</sub> est maintenu sur le couvercle tout au long de l'immersion. Au moment de l'analyse, on retire ce dernier et l'objectif est amené à proximité de la surface.

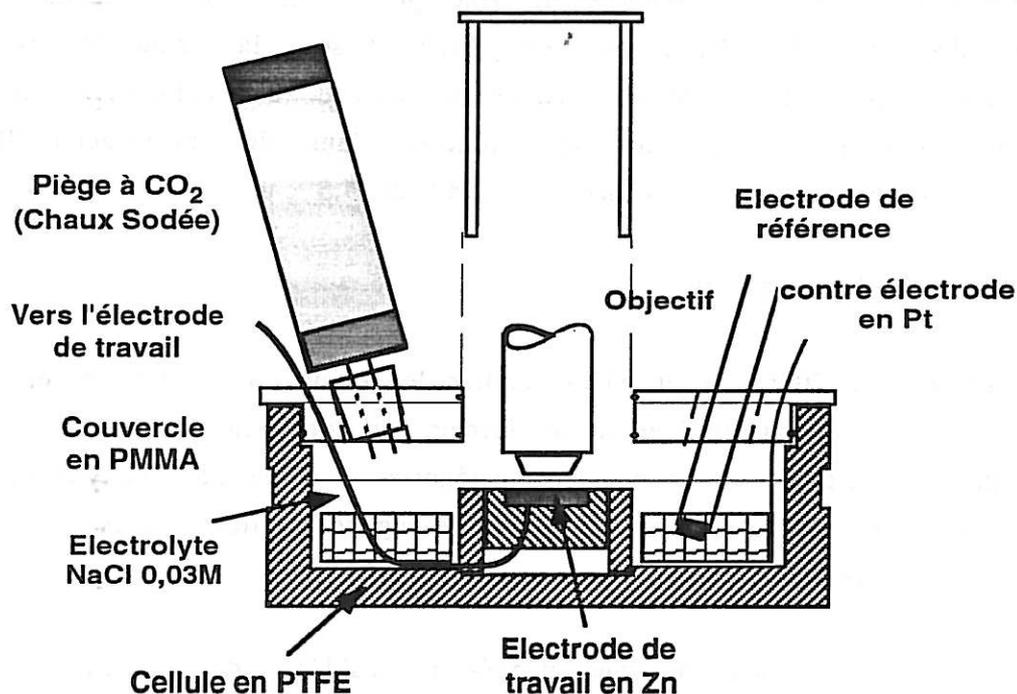


Figure 5 : Cellule de travail

### II.3. Matériaux et électrolytes

En nous basant sur les études de Feitknecht [38-40], nous nous sommes placés dans diverses conditions de corrosion aqueuse menant à la formation de produits déjà décrits dans la littérature. Dans ce paragraphe sont donnés les matériaux et électrolytes utilisés à cet effet.

### II.3.1. Échantillons

Deux types de matériaux ont été utilisés.

L'étape initiale de caractérisation des produits impose de travailler sur du zinc pur massif. A cet effet, les échantillons proviennent d'un lingot (99,99%) recristallisé et laminé à chaud (200°C). Les échantillons (10 x 10 x 5 mm) sont enrobés dans de la résine époxy, puis polis au papier émeri grade 1200. Ils sont ensuite soigneusement rincés à l'eau desionisée et plongés immédiatement dans la solution agressive.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à comparer les produits obtenus à ceux formés sur un système industriel. Nous avons choisi de la tôle d'acier électrozingué (repère H2404, 10  $\mu\text{m}$  de zinc) car le revêtement métallique est composé de zinc pur et ne contient aucun autre élément d'addition. Les échantillons se présentent sous la forme de pastilles circulaires de 3,3 cm de diamètre. Après dégraissage au trichloro-1,1,1 éthane puis à l'éthanol, les pastilles sont placées dans des porte-échantillons étanches qui découvrent une surface de travail de 4,5  $\text{cm}^2$ .

### II.3.2. Électrolytes

D'après la littérature et en particulier les études de Feitknecht et coll. [38-40] les produits susceptibles de se former par corrosion du zinc en milieu NaCl peuvent être regroupés en deux catégories : d'une part l'oxyde et les hydroxydes de zinc, d'autre part les composés chlorés tels que les hydroxychlorures.

Ces résultats nous ont donc amenés à considérer, dans le cadre de la caractérisation des produits de corrosion sur zinc pur, deux milieux d'expérience : NaOH et NaCl. Les concentrations utilisées sont de 0,1 et 0,5 M pour les solutions de NaOH et de 0,03 M et 0,5 M pour les solutions de NaCl.

Pour l'étude de la corrosion des tôles électrozinguées nous nous sommes limités à des solutions de NaCl de concentration 0,03 M.

Les solutions ont été préparées à partir de produits "Merck" de qualité pour analyses et d'eau desionisée.

#### II.4. Techniques complémentaires

Outre la spectroscopie Raman, des techniques complémentaires ont été employées dans ce travail.

Les composés obtenus dans les diverses conditions expérimentales précédemment décrites seront identifiés par la technique de diffraction des rayons X. Le diffractomètre utilisé est de marque SIEMENS, type F, en configuration  $\theta$ - $2\theta$ .

Par ailleurs, nous avons fait appel à la technique de microscopie électronique à balayage (MEB) afin de retrouver les morphologies caractéristiques des produits décrites dans la littérature. L'appareillage utilisé est de marque CAMBRIDGE, modèle S250.

### III. APPLICATIONS DE LA SPECTROSCOPIE RAMAN A L'ETUDE DES PRODUITS DE CORROSION DU ZINC : ÉTAT DES CONNAISSANCES

Il n'existe dans la littérature que peu d'études de la corrosion du zinc par spectroscopie Raman.

On peut citer l'étude de la passivation du zinc en milieu alcalin concentré (KOH 5 M + ZnO 0,5 M) par Hugot Le Goff et coll. qui ont mis à profit la spectroscopie Raman pour déterminer la nature de la couche barrière formée à différentes valeurs de potentiel [57]. Sur la totalité de l'intervalle de potentiel étudié, ZnO a été identifié comme étant le constituant majeur des couches passives. Toutefois, l'existence de quelques variantes au niveau des spectres leur ont permis de proposer deux mécanismes de formation de la couche d'oxyde en accord avec le potentiel de polarisation.

Ainsi, près du pic de dissolution, la passivité est induite par la précipitation de ZnO résultant d'une sursaturation locale en zincate dans l'électrolyte. En revanche, dans le domaine passif, elle est due à la croissance d'une couche de ZnO selon un mécanisme en phase solide.

Keddam et coll. se sont intéressés à l'effet du confinement sur le mécanisme de corrosion du zinc [58]. Une série d'expériences de couches minces a ainsi été réalisée en solution NaCl 0,5 M. Afin d'apprécier la

différence de comportement, les auteurs se sont basés sur l'analyse des produits de corrosion formés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et spectroscopie Raman.

Le spectre infrarouge (FTIR) obtenu sur une électrode après 24 heures d'immersion totale révèle la présence d'hydroxychlorure II,  $4 \text{ Zn(OH)}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . Pour des épaisseurs de couche de solution allant de  $1000 \mu\text{m}$  à  $100 \mu\text{m}$ , le spectre diffère totalement. Aucun composé chloré n'est identifié. L'électrode est alors recouverte d'hydroxycarbonate de zinc,  $3 \text{ Zn(OH)}_2$ ,  $2 \text{ ZnCO}_3$ . Des analyses Raman effectuées *in et ex situ* sur des échantillons analogues ont confirmé les résultats infrarouges. Ces résultats sont révélateurs de l'influence du carbonate dissous dans l'épaisseur de la couche d'électrolyte.

Ces essais ont donc démontré que lorsque le zinc est recouvert d'une fine couche d'électrolyte, le principal produit de corrosion formé est l'hydrozincite.

Enfin, des premiers essais Raman sur tôles d'acier électrozinguées et revêtues d'une résine époxy polyamide ont été réalisés par Thierry et coll. [59]. Les échantillons ont été immergés 30 jours en solution de  $\text{NaCl}$  aérée de concentration  $0,03 \text{ M}$ . Deux régions distinctes ont été analysées : à l'intérieur d'une cloque et au niveau d'une zone pour laquelle aucune cloque microscopique n'est visible. Seule l'analyse effectuée sous cloque a révélé la présence d'hydroxychlorure, le spectre relatif à la région non cloquée correspondant à celui du revêtement organique. Des analyses systématiques au travers des cloques ont montré que l'hydroxychlorure de zinc est réparti de façon homogène dans ces régions.

On peut noter le nombre limité d'études faisant appel à la spectroscopie Raman pour identifier les produits de corrosion du zinc. Toutefois, trois produits de corrosion : l'oxyde, l'hydrozincite et l'hydroxychlorure de zinc ont été caractérisés et même, pour l'hydroxychlorure, identifié au travers d'un film de vernis.

Comme nous l'avons détaillé dans la partie bibliographique de ce mémoire, outre ces composés cités, d'autres produits sont susceptibles de se former et restent, par conséquent, à caractériser.

#### IV. CARACTÉRISATION DES PRODUITS DE CORROSION DU ZINC PUR

En fonction de l'électrolyte utilisé et de sa concentration, des produits de corrosion différents sont attendus. Nous exposerons tout d'abord des résultats obtenus en milieu NaCl, dans des conditions de concentration et d'aération différentes, pour aborder ensuite ceux obtenus en milieu NaOH.

##### IV.1. Résultats obtenus en milieu NaCl

###### IV.1.1. Expériences en milieu aéré

Les premières expériences ont été réalisées en milieu NaCl 0,03 M (pH 6,5), normalement aéré. Afin d'accélérer le processus de corrosion, les échantillons sont placés sous contrôle potentiostatique à une valeur de potentiel de -1 V (E.C.S.), légèrement anodique par rapport au potentiel de repos. Les analyses Raman sont effectuées à intervalles réguliers afin de suivre la formation et la croissance des produits.

La figure 6 donne le spectre représentatif du produit recouvrant la surface après 48 heures d'immersion. Il correspond à l'oxyde natif qui recouvre initialement la surface de l'échantillon. Cet oxyde se forme directement à l'air suivant un mécanisme en phase solide [57].

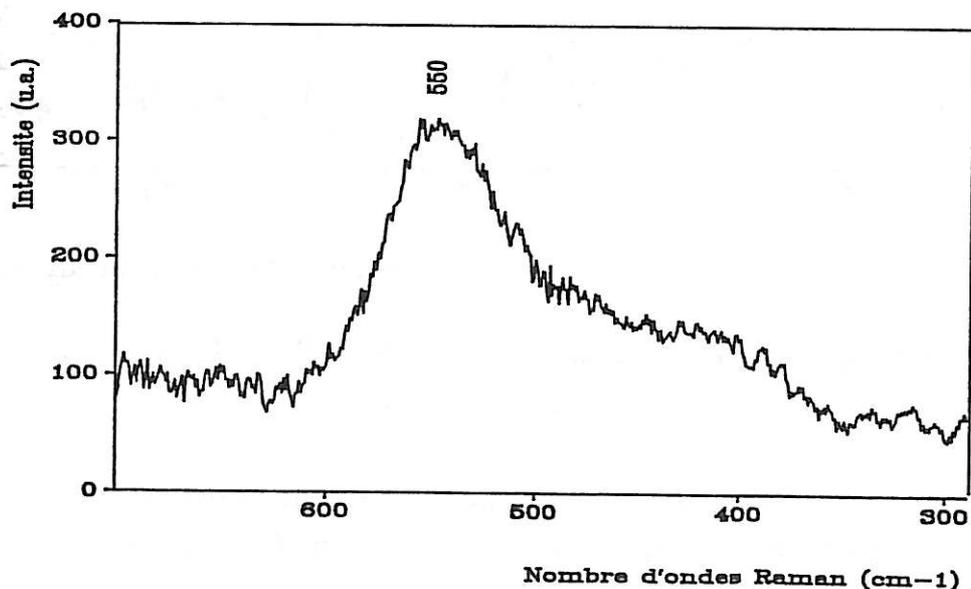


Figure 6 : Spectre caractéristique de l'oxyde de zinc natif recouvrant l'électrode après deux jours d'immersion

A partir de trois jours d'immersion un produit floconneux blanc recouvre uniformément la surface de l'électrode. Le caractère amorphe de ce dernier contribue à l'élévation du fond continu du spectre duquel aucun pic n'est observé.

Après sept jours d'immersion, de larges massifs centrés à des valeurs de fréquences voisines de celles du carbonate sont observés. A 12 jours, le spectre comporte des pics plus distincts (figure 7), caractéristiques d'un composé mieux cristallisé.

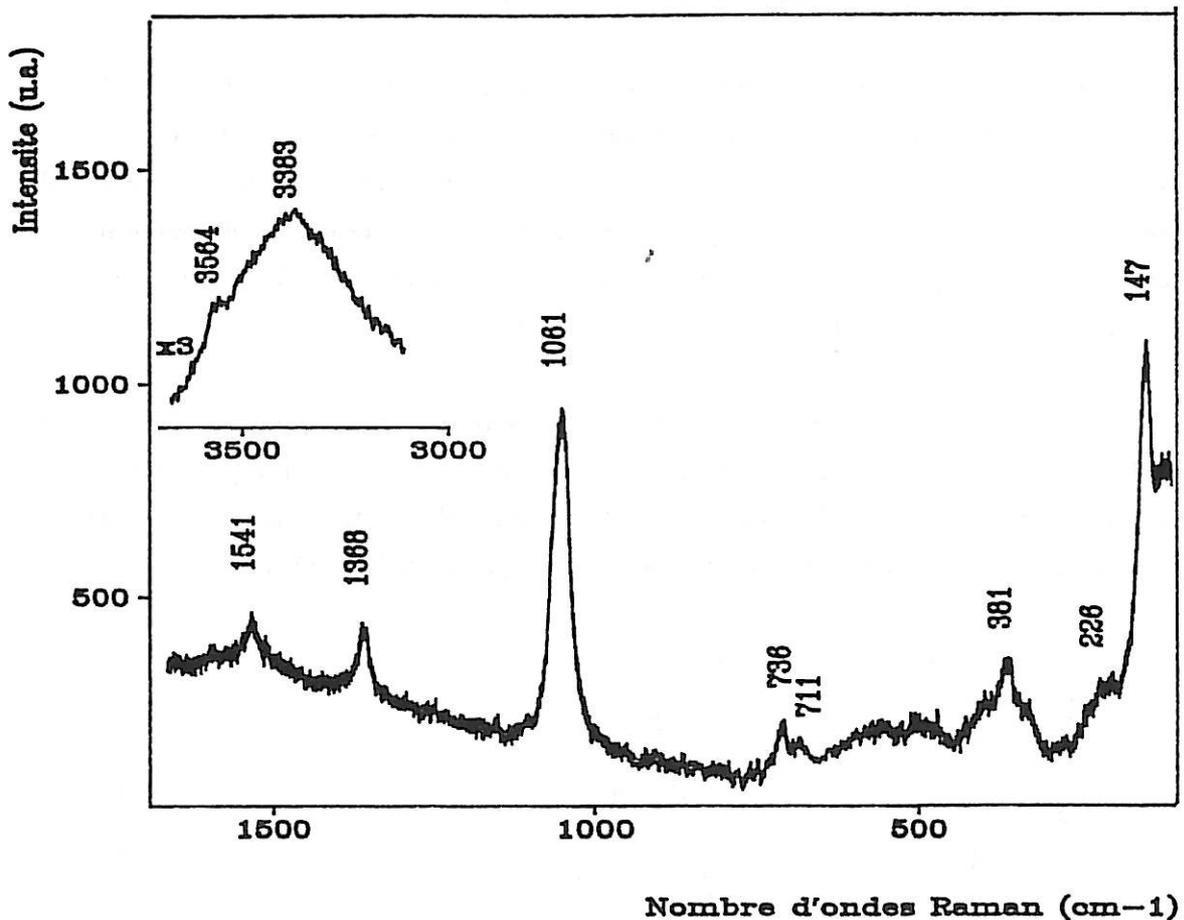


Figure 7 : Spectre du composé recouvrant l'électrode après 12 jours d'immersion

Les bandes observées aux fréquences de 1061, 1368 et 1541  $\text{cm}^{-1}$  sont caractéristiques du groupement  $\text{CO}_3^{-2}$  et confirment la présence de carbonates.

On retrouve en particulier ces bandes dans le spectre de référence d'un carbonate de zinc de provenance commerciale (figure 8).

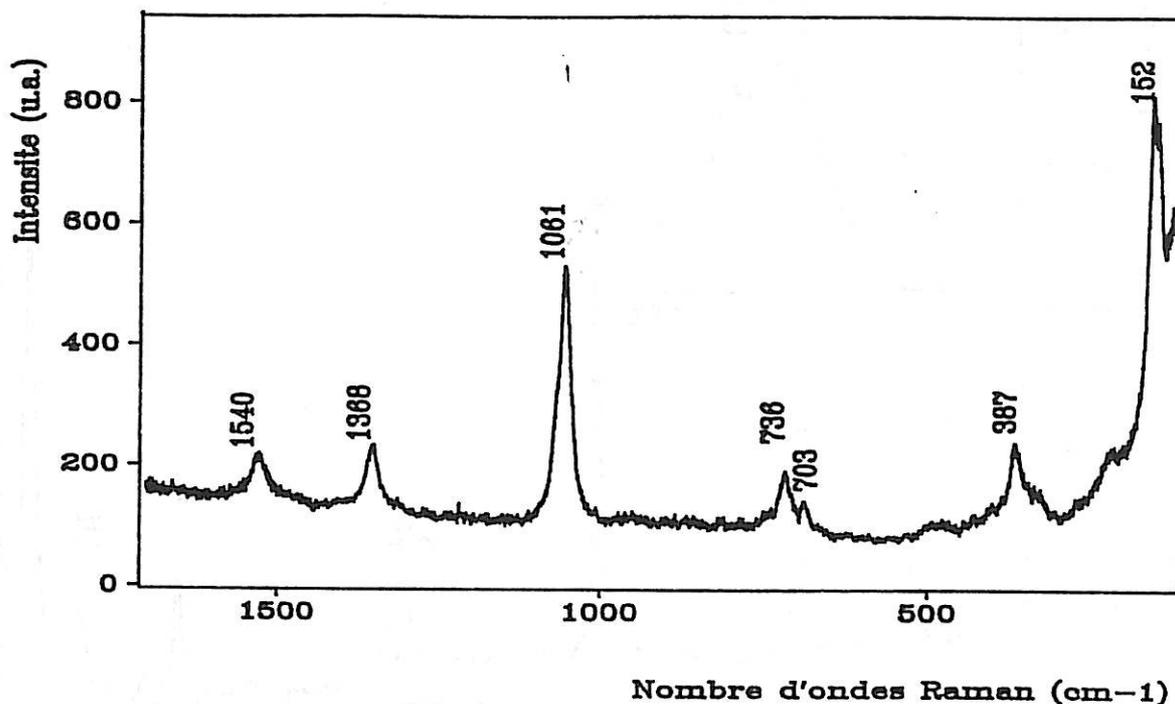


Figure 8 : Spectre de référence du carbonate de zinc  
(produit Merck)

En plus des bandes caractéristiques du groupement  $\text{CO}_3^{-2}$ , on peut noter sur le spectre de la figure 7 un massif centré vers  $3380 \text{ cm}^{-1}$ , indicatif de la présence de groupes  $\text{OH}^-$ . La diffraction des rayons X nous a permis de mettre en évidence l'hydrozincite de formule  $3 \text{ Zn(OH)}_2, 2 \text{ ZnCO}_3$ .

Si nous comparons ce spectre à celui d'une hydrozincite minérale (figure 9), des divergences apparaissent dans la région des  $\text{OH}^-$  principalement. Ces dernières peuvent s'expliquer par le fait que l'hydroxycarbonate de zinc possède une structure en couches avec une forte tendance à former un réseau désordonné ; sa composition en ions  $\text{OH}^-$  est variable et de l'eau peut également entrer dans la constitution du réseau ou être simplement adsorbée. L'hydrozincite obtenue dans nos expériences de corrosion a probablement une structure légèrement différente de celle d'un échantillon minéralogique.

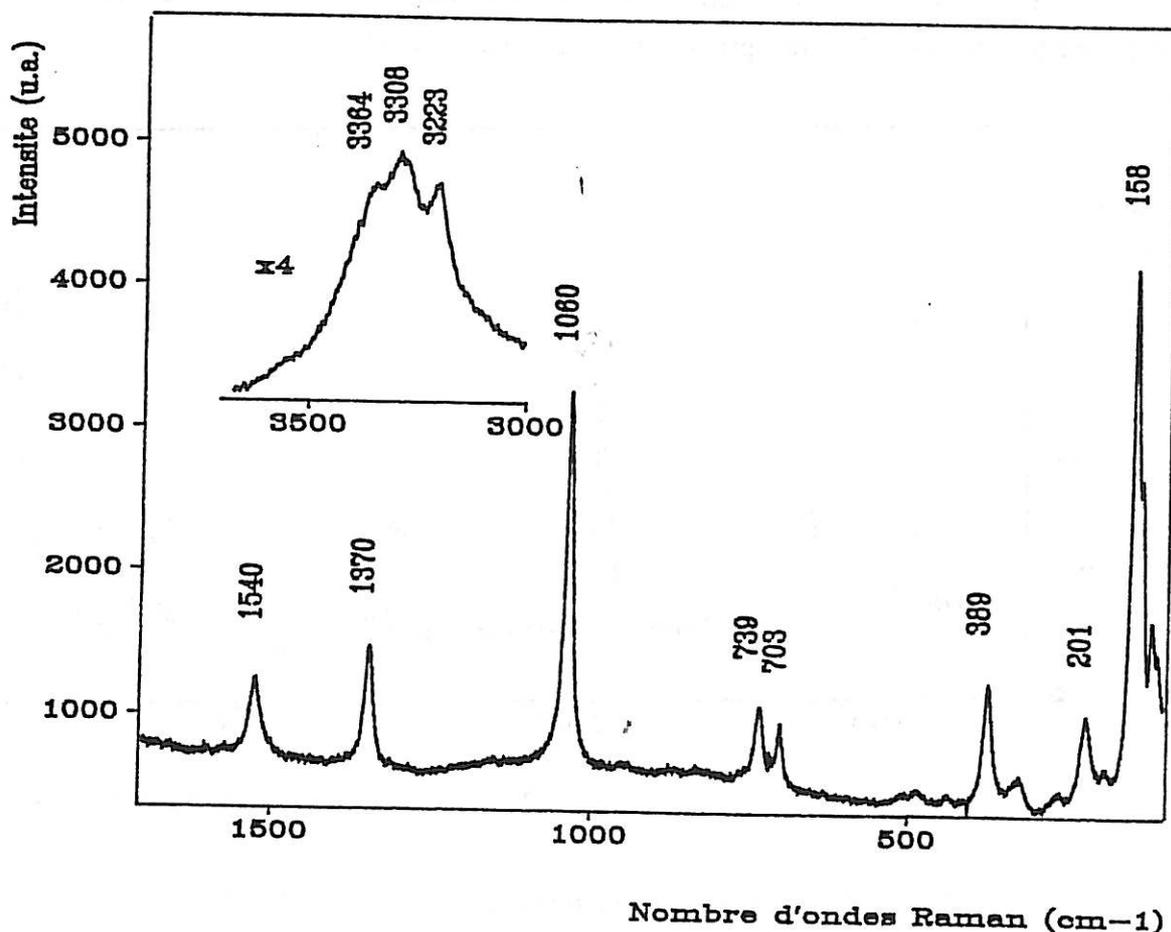


Figure 9 : Spectre de référence de l'hydrozincite minérale

Les conditions de pH et de concentration utilisées semblent favoriser la formation d'hydroxycarbonate tout en excluant celle de produits chlorés. Deux hypothèses peuvent être avancées pour interpréter ces résultats :

- d'une part, la solution est trop diluée pour permettre la formation d'hydroxychlorure de zinc ;
- d'autre part, dans des conditions normales d'aération, il est possible de dissoudre une quantité suffisante de dioxyde de carbone pour permettre le recouvrement total de la surface.

Pour confirmer ces hypothèses, nous avons réalisé des essais à concentration d'électrolyte supérieure à 0,03 M. En parallèle, la cellule décrite sur la figure 5 nous a permis d'effectuer des expériences analogues sous atmosphère exempte de dioxyde de carbone, CO<sub>2</sub>.

*Influence de la concentration de l'électrolyte*

Nous avons choisi de travailler à une valeur de concentration de 0,5 M. Après 7 jours d'immersion, une couche gélatineuse recouvre la surface de l'électrode, empêchant l'analyse *in situ*.

Après séchage sous argon, l'analyse révèle à nouveau la présence d'hydroxycarbonate. Cependant, certains points de la surface donne un spectre qui comporte, en plus des pics de carbonate, des bandes caractéristiques de l'oxyde de zinc.

Après un léger raclage de la surface à l'aide d'une lame de verre, l'observation sous microscope révèle la présence d'amas gris isolés dont l'analyse donne le spectre de la figure 10. Celui-ci est caractéristique de l'hydroxychlorure de zinc II,  $4 \text{ Zn(OH)}_2, \text{ ZnCl}_2$ , comme l'a confirmé l'analyse par diffraction des rayons X.

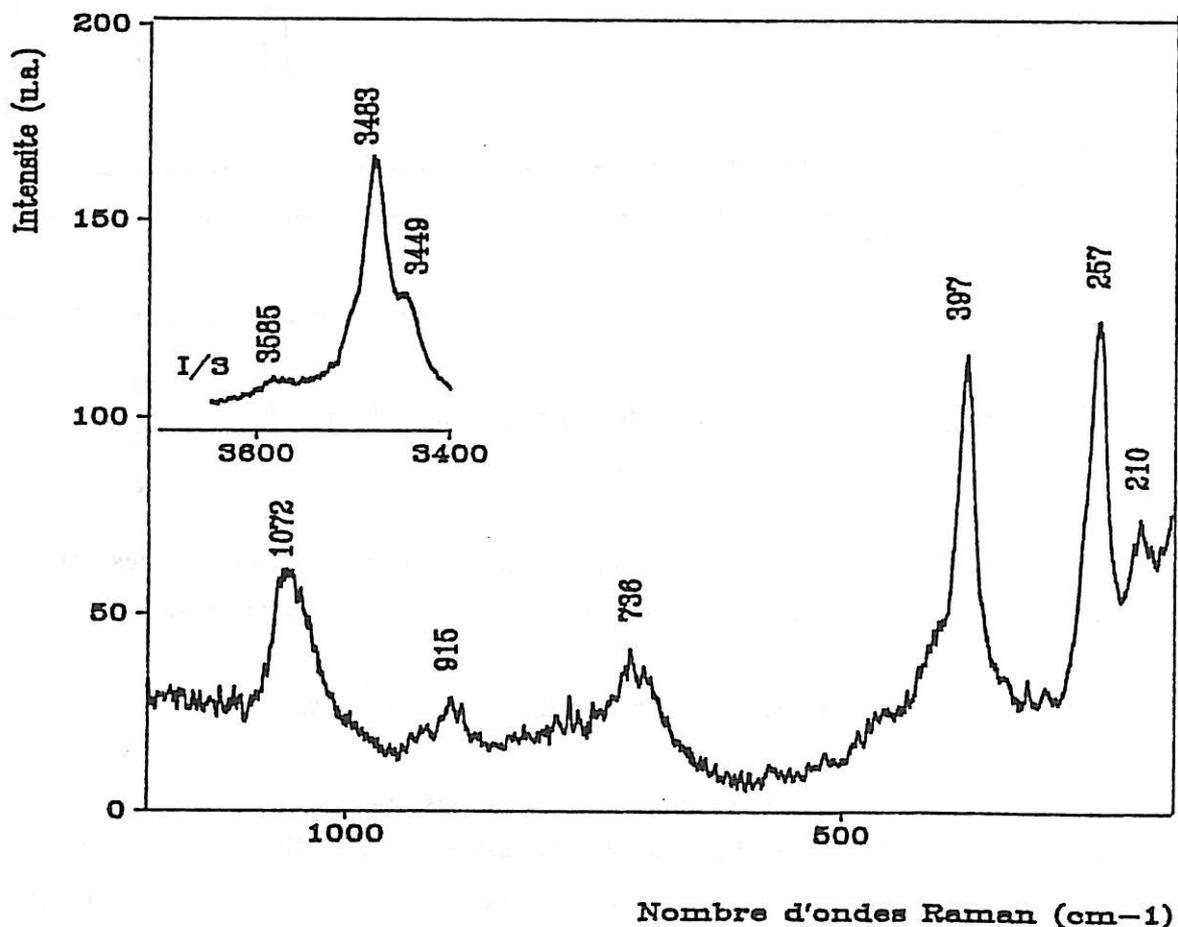


Figure 10 : Spectre caractéristique de l'hydroxychlorure II,  $4 \text{ Zn(OH)}_2, \text{ ZnCl}_2$  obtenu après raclage de la surface corrodée

Parmi les bandes observées à basses fréquences, celle à  $257\text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée à une vibration de la liaison Zn-Cl ; on la retrouve dans le spectre de référence du chlorure de zinc,  $\text{ZnCl}_2$  (provenance Merck) à  $250\text{ cm}^{-1}$  comme le montre la figure 11. La bande à  $397\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique de la liaison Zn-OH ; elle est également présente dans le spectre de l'hydroxycarbonate, ou des hydroxydes de zinc que nous présenterons par la suite.

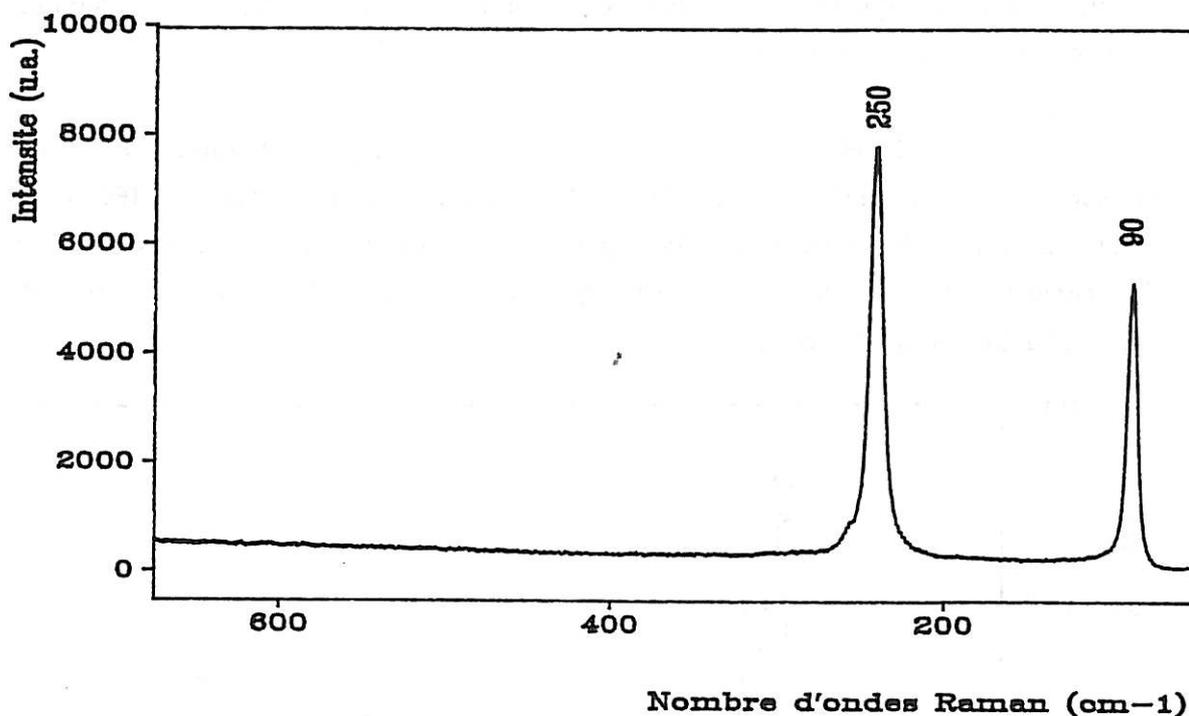


Figure 11 : Spectre Raman de référence du chlorure de zinc,  $\text{ZnCl}_2$   
(produit Merck)

Dans la région des vibrations fondamentales de valence des groupes OH, deux bandes principales à  $3449\text{ cm}^{-1}$  et à  $3483\text{ cm}^{-1}$  sont observées.

#### IV.1.2. Expériences en milieu "décarbonaté"

Pour ces expériences particulières, nous avons doté la cellule d'un piège à  $\text{CO}_2$  à base de chaux sodée. Le dispositif est illustré sur la figure 5. L'avantage de celui-ci réside dans le fait qu'il assure le rôle de simple filtre, évitant d'avoir recours à un barbotage d'argon qui inhiberait la réduction d'oxygène. Les échantillons ont été immergés en solution de  $\text{NaCl}$   $0,03\text{ M}$  et placés sous contrôle galvanostatique à une valeur de courant de  $+100\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

Sous de telles conditions, l'hydroxychlorure de zinc a pu être mis en évidence après trois jours d'immersion. A ce stade, la surface de l'électrode n'est que partiellement corrodée. En plus de l'hydroxychlorure, de l'oxyde est également détecté. Le spectre relatif à ce dernier est représenté sur la figure 12. Les fréquences caractéristiques à 330, 440, 570  $\text{cm}^{-1}$  ainsi que les bandes multiphonon entre 1000 et 1150  $\text{cm}^{-1}$  sont en accord avec les valeurs obtenues sur un monocristal de ZnO [60, 61]. La différence entre ce spectre et celui de la figure 6, relatif à de l'oxyde natif est attribuée à une meilleure cristallinité et à une diminution des défauts de structure.

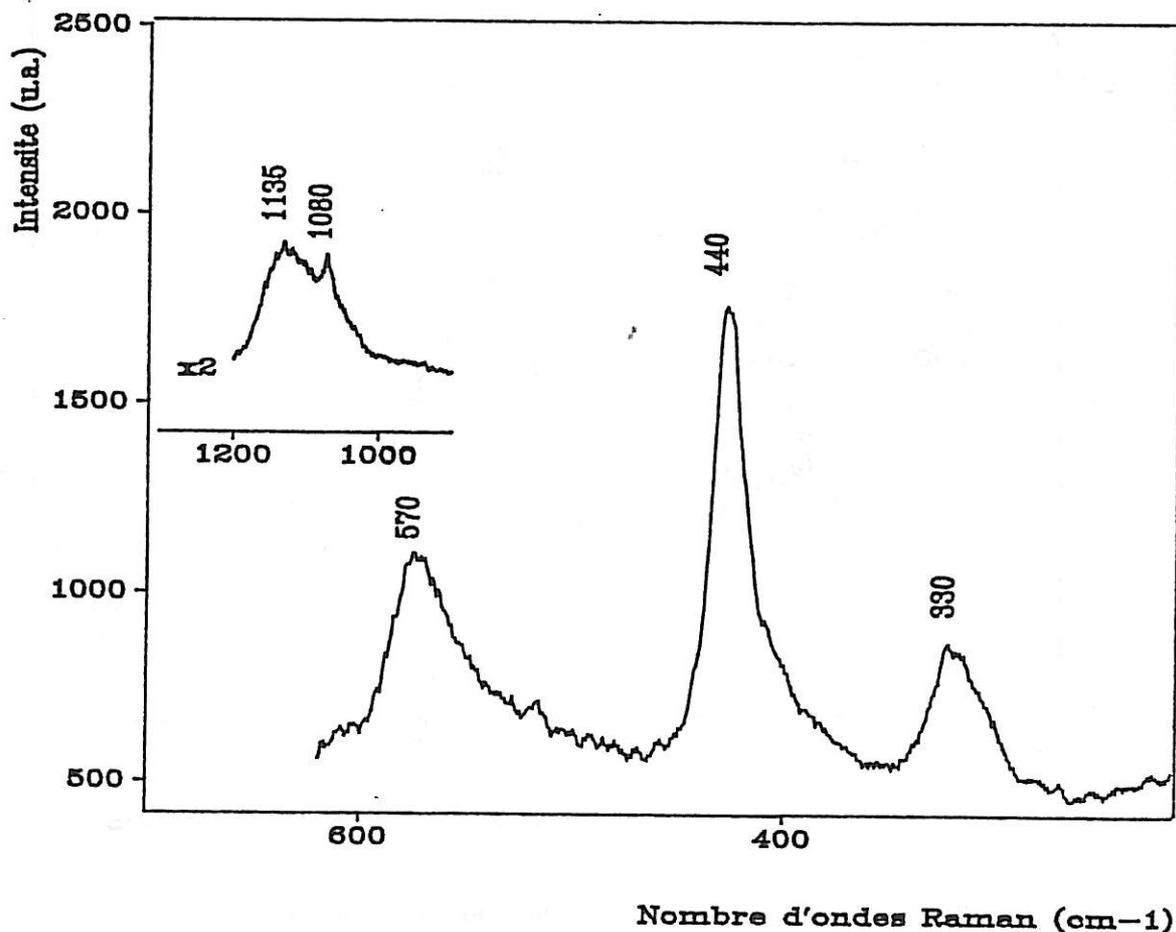


Figure 12 : Spectre de l'oxyde de zinc

Certains points isolés de la surface donnent le spectre de la figure 13. Aux basses fréquences, bien que les bandes soient centrées à des valeurs caractéristiques de ZnO, l'allure du spectre diffère. On remarque, en particulier la largeur de la bande à 440  $\text{cm}^{-1}$ , de l'ordre d'une centaine de  $\text{cm}^{-1}$ , qui laisse supposer une mauvaise cristallinité du composé empêchant l'individualisation de pics et se manifestant, au contraire, par l'étalement des bandes.

Outre ce massif, deux bandes OH de faible intensité sont observées autour de  $3490\text{ cm}^{-1}$  et  $3570\text{ cm}^{-1}$ .

L'ensemble de ces observations est en accord avec la présence d'un composé tel que de l'oxyde hydraté ou de l'hydroxyde amorphe supposé se former aux premiers stades de l'immersion.

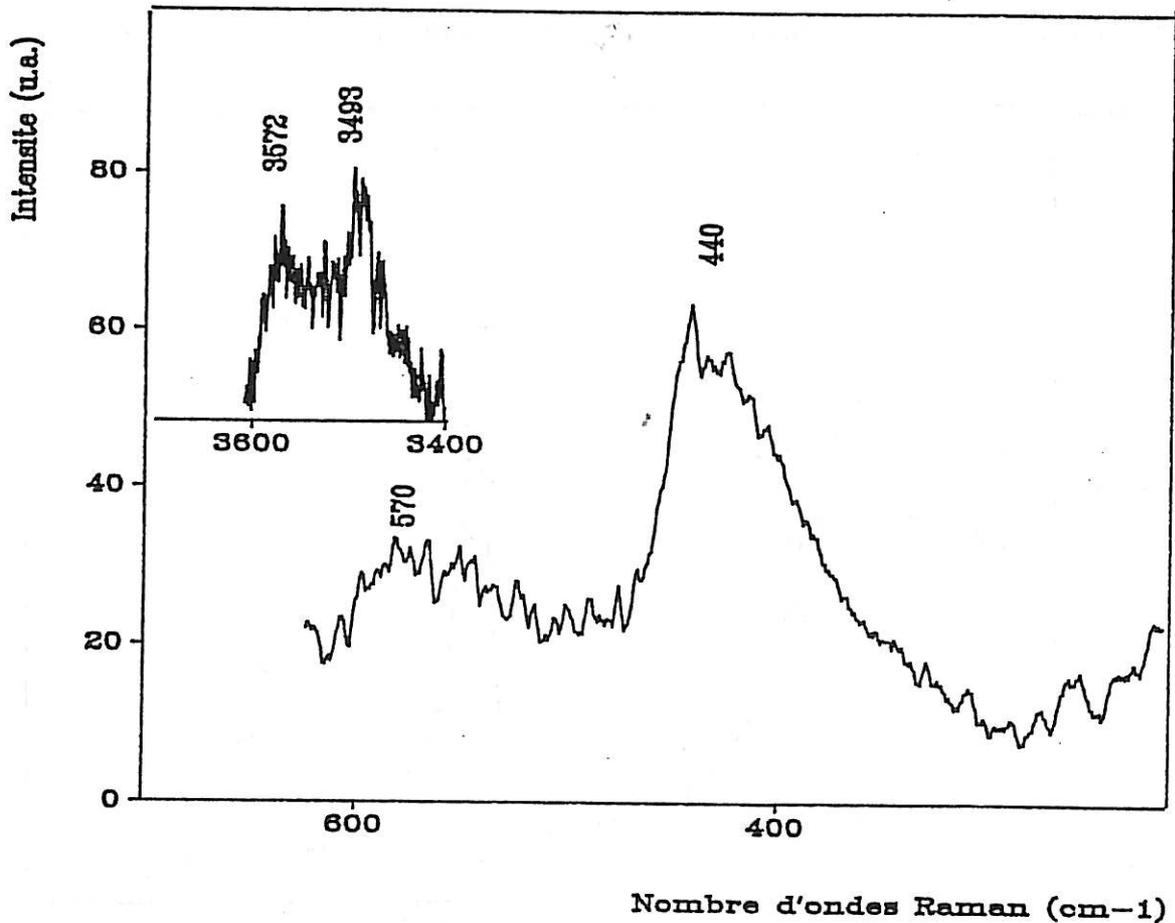


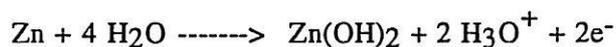
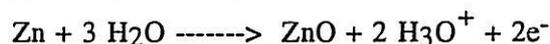
Figure 13 : Spectre attribué à un composé oxy-hydroxyde

#### IV.1.3. Discussion

A la vue des résultats, il semblerait que, sous des conditions normales d'aération, la formation d'hydroxycarbonate de zinc contrôle le processus de corrosion. Lorsque l'on augmente la concentration de la solution en chlorure on forme également de l'hydroxychlorure de zinc II.

L'hydroxycarbonate et l'hydroxychlorure de zinc possèdent tous deux une structure cristalline organisée en couches d'hydroxyde de zinc entre lesquelles s'intercalent des ions  $\text{CO}_3^{-2}$  et  $\text{Cl}^-$  respectivement. Cette structure commune, alliée à la présence simultanée des deux produits dans certaines conditions d'aération et de concentration en chlorures, suggère que leur processus de formation est analogue.

Si on se base sur les résultats de la littérature, la corrosion s'initie par la formation directe d'oxyde anodique ou d'hydroxyde de zinc selon, par exemple, les réactions proposées par Barton [62] :



Au cours de réactions secondaires, l'oxyde et l'hydroxyde de zinc peuvent réagir avec le carbonate dissout et/ou les ions chlorures de la solution pour former respectivement l'hydroxycarbonate et/ou l'hydroxychlorure de zinc II. La concentration en ions du milieu et les conditions d'aération conditionnent l'apparition de l'un ou l'autre des sels basiques [47, 63].

## IV.2. Résultats obtenus en milieu NaOH

### IV.2.1. Expériences en milieu NaOH

Les expériences réalisées en milieu NaCl nous ont permis de mettre en évidence l'oxyde de zinc ainsi que les différents sels basiques identifiés dans la littérature. Cependant, elles ne nous ont pas permis de caractériser les différentes formes d'hydroxydes cristallisés décrites dans la littérature, en particulier par Feitknecht [38]. Pour cela, une autre série d'expériences a été réalisée en milieu NaOH.

L'expérience consiste à laisser à l'abandon en solution NaOH des morceaux de zinc pur (10 x 10 x 4 mm) polis au papier émeri grade 1200 sur chacune de leurs faces. Les échantillons sont placés dans des cristallisoirs clos par un verre de montre. Se basant sur les études de Macias et de Bird [64, 65], deux concentrations ont été étudiées : 0,1 M (pH 12,6) et 0,5 M (pH 13,4). La durée moyenne d'immersion des échantillons est d'environ 30 jours.

Le pH de la solution diminue au cours du temps. Sa valeur, mesurée en fin d'immersion fluctue entre 10 et 11,5, indépendamment du pH initial de la solution.

Pour une solution initiale de pH 12,6, la surface de l'électrode est recouverte de cristaux transparents visibles à l'œil nu. L'analyse de ces derniers donne le spectre de la figure 14. La diffraction X nous a permis de mettre en évidence la forme  $\epsilon$ -Zn(OH)<sub>2</sub> (cf. annexe). Pour cette forme particulière d'hydroxyde, la littérature donne des spectres infrarouges (enregistrés à des fréquences supérieures à 700 cm<sup>-1</sup>) dont les valeurs de pics sont en bon accord avec celles que nous avons obtenues [66-68].

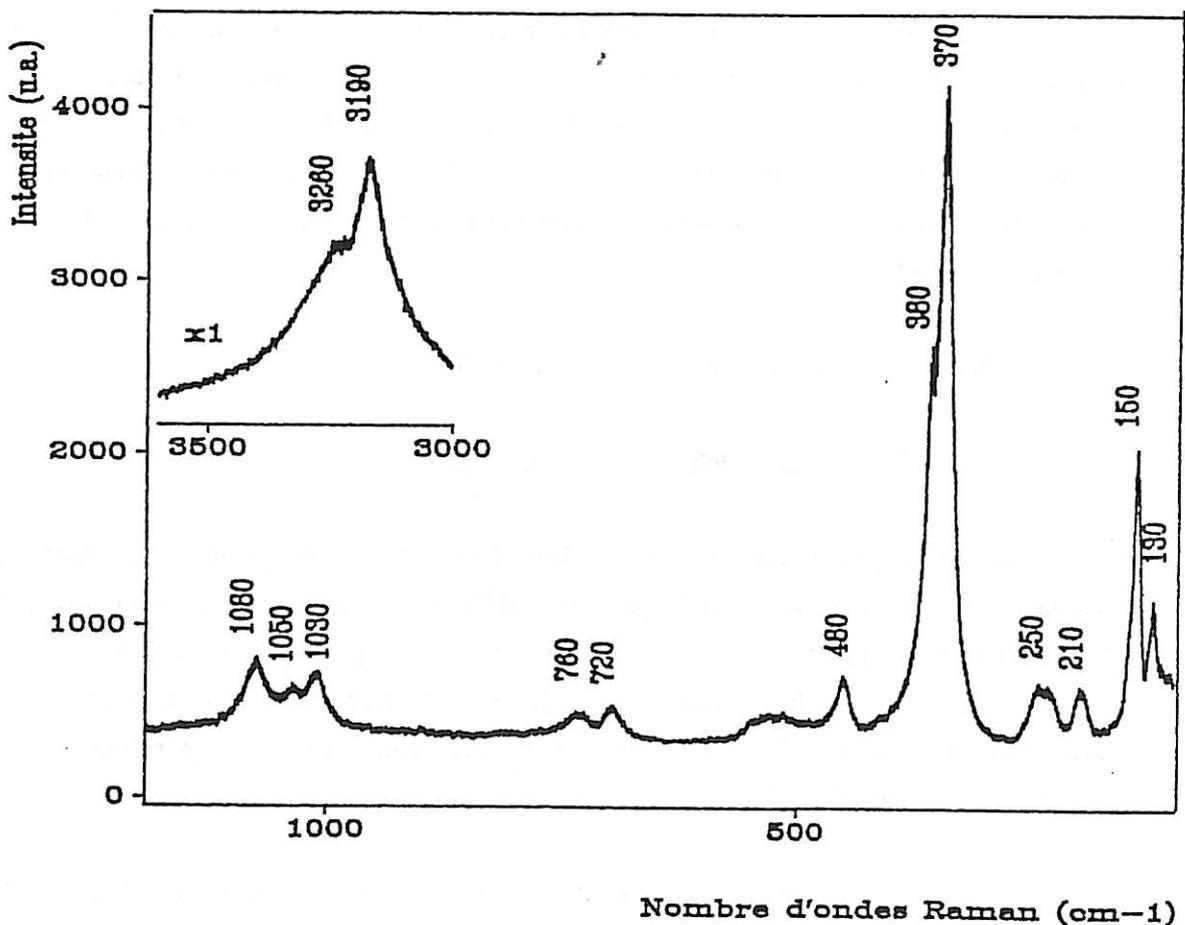


Figure 14 : Spectre caractéristique des cristaux de  $\epsilon$ -Zn(OH)<sub>2</sub> recouvrant la face supérieure de l'échantillon

En dehors de ces cristaux, en certains points isolés de la surface nous retrouvons le spectre de la figure 13, attribué à un composé oxyhydroxyde. Ce résultat suggère que ce composé se forme à des valeurs élevées de pH qui, en milieu NaCl, peuvent être atteintes par le biais de la réaction cathodique.

La face inférieure de l'échantillon, restée en contact avec le fond du béccher n'est pas identique à la face supérieure. Outre la présence de cristaux isolés de  $\epsilon$ -Zn(OH)<sub>2</sub>, cette face est totalement recouverte de ZnO. Exceptionnellement, nous avons observé en de rares points des amas de cristaux filiformes.

Ces mêmes cristaux sont répartis de façon homogène sur la face inférieure d'échantillons placés en solution de pH initial 13,4. Dans ce cas, seule la face confinée est attaquée. Les cristaux sont regroupés sous forme d'amas entre lesquels de l'oxyde de zinc est détecté.

Le spectre caractéristique de ces cristaux est représenté sur la figure 15. La diffraction des rayons X a confirmé la présence d'oxyde et nous a permis d'identifier la forme  $\gamma$ - de l'hydroxyde (cf. Annexe II). Exceptionnellement, des cristaux isolés de  $\epsilon$ -Zn(OH)<sub>2</sub> peuvent être observés.

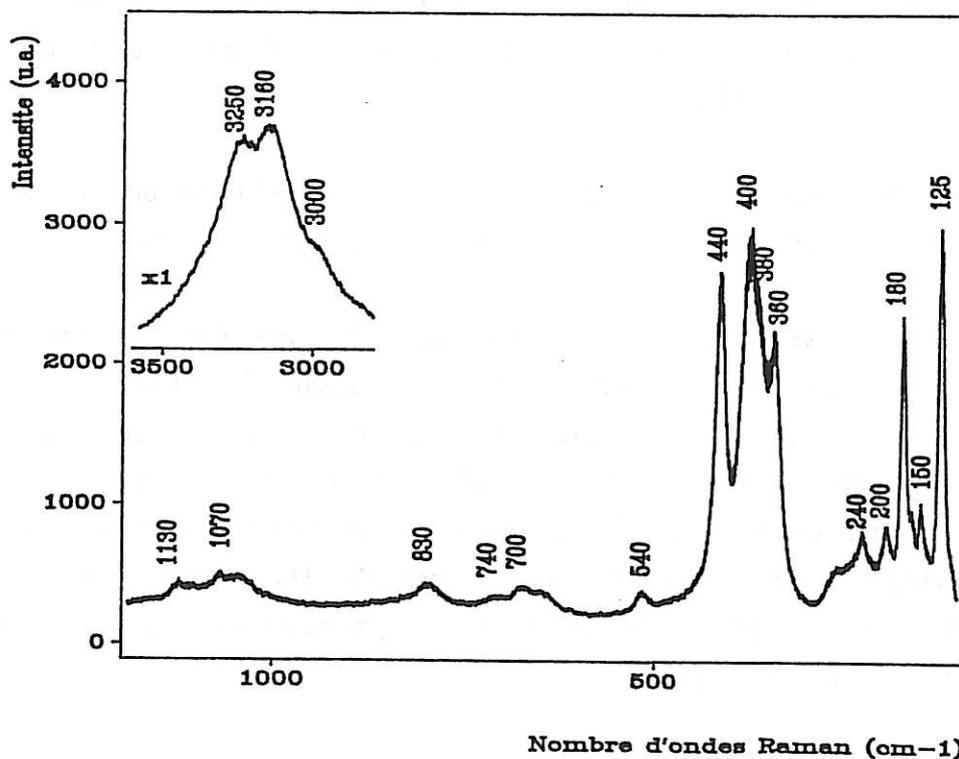


Figure 15 : Spectre caractéristique des cristaux de  $\gamma$ -Zn(OH)<sub>2</sub> recouvrant la face inférieure de l'échantillon

Ces hydroxydes  $\epsilon$ - et  $\gamma$ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$  correspondent aux formes cristallines les plus stables.

Bien que l'allure générale et les fréquences diffèrent entre les formes  $\epsilon$ - et  $\gamma$ , les spectres font globalement apparaître des domaines communs de vibrations. Chacun d'eux peut être scindé en plusieurs intervalles :

- [90-250]  $\text{cm}^{-1}$  : Ce domaine de fréquences proches de l'excitatrice correspond à celui des vibrations de réseau ou vibrations externes. Ces raies sont caractéristiques de la composition et de la symétrie du motif cristallin et disparaissent lorsque l'édifice cristallin est détruit. Les vibrations externes de réseau sont dues aux déplacements mutuels des molécules ou des ions de la maille [69]. Elles se décomposent en vibrations de translation ou de rotation, également appelées librations.

- [360-540]  $\text{cm}^{-1}$  : Les bandes comprises dans ce domaine de fréquences sont caractéristiques de la liaison Zn-O. La présence de plusieurs pics de fréquences voisines suggère l'existence de différentes longueurs de liaison entre atomes de zinc et d'oxygène. Le fait que ces pics soient plus nombreux pour la forme  $\gamma$ - peut être lié à une plus grande disparité des distances par rapport à la forme  $\epsilon$ -. D'après les données cristallographiques celles-ci sont comprises entre 1,88 - 2,07 Å pour la forme  $\gamma$ - et 1,94 - 1,98 Å pour la forme  $\epsilon$ - [70, 71].

- [700-1130]  $\text{cm}^{-1}$  : Cette région est caractéristique des vibrations de déformation des OH, vibrations de torsion, par exemple [72, 73].

- [3160-3250]  $\text{cm}^{-1}$  : Cet intervalle s'intègre dans le domaine des vibrations fondamentales de valence des groupements OH. Quelle que soit la variété d'hydroxyde, ces bandes apparaissent à de faibles valeurs de fréquences par rapport à celles relatives à des groupements  $\text{OH}^-$  libres (situées autour de 3550  $\text{cm}^{-1}$ ) et s'étendent sur plusieurs centaines de  $\text{cm}^{-1}$ . Par analogie avec des études infrarouges de Dupuis et coll. [74], ces caractéristiques suggèrent la présence de groupements OH très fortement liés par liaisons hydrogène .

Le tableau I récapitule l'ensemble des raies Raman caractéristiques des formes  $\epsilon$ - et  $\gamma$ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$ . Les valeurs figurant en gras correspondent aux bandes les plus intenses du spectre.

$\epsilon$ -Zn(OH) <sub>2</sub>	$\gamma$ -Zn(OH) <sub>2</sub>
130	<b>125</b>
<b>150</b>	150
	<b>180</b>
	200
210	240
250	<b>360</b>
<b>370</b>	<b>380</b>
<b>380</b>	<b>400</b>
	<b>440</b>
480	540
	700
720	740
760	830
1030	
1050	1060
1080	1085
	1130
	3000
<b>3190</b>	<b>3160</b>
<b>3260</b>	<b>3250</b>

Tableau I - Raies Raman caractéristiques de  $\epsilon$ -Zn(OH)<sub>2</sub> et  $\gamma$ -Zn(OH)<sub>2</sub> (en cm<sup>-1</sup>)

L'analyse au MEB nous a permis de retrouver les morphologies caractéristiques associées à ces deux formes d'hydroxyde décrites dans la littérature [75, 76]. Les micrographies sont représentées sur les figures 16 et 17. Les cristaux de  $\gamma$ -Zn(OH)<sub>2</sub> apparaissent sous la forme de bâtonnets, ceux associés à la forme  $\epsilon$ - sont prismatiques.

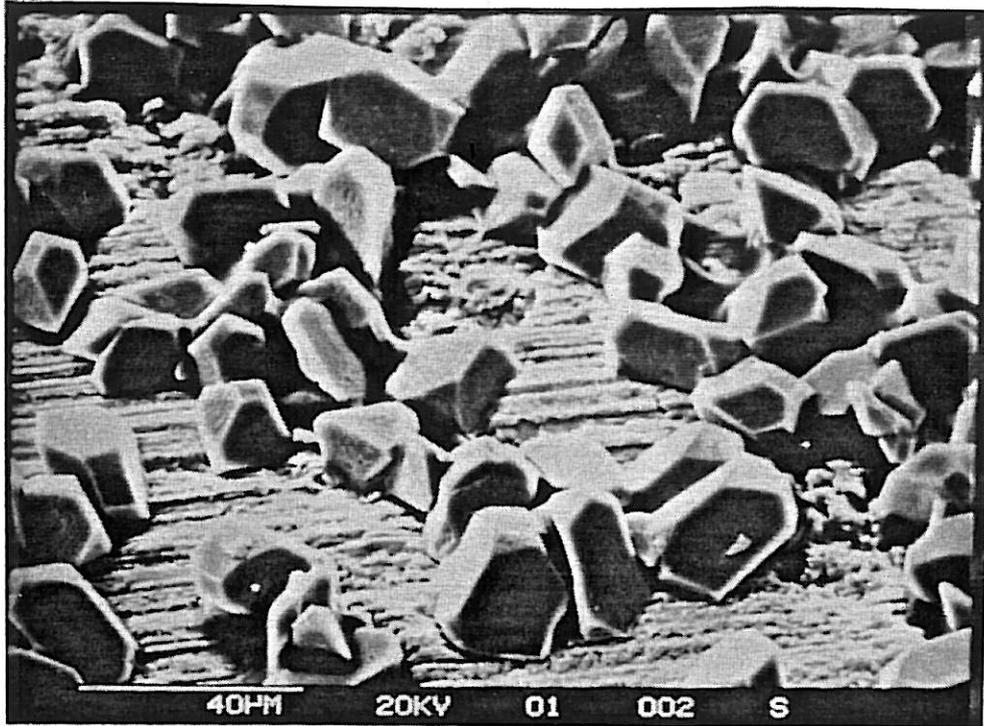


Figure 16 : Micrographie de cristaux de  $\epsilon$ -Zn(OH)<sub>2</sub>

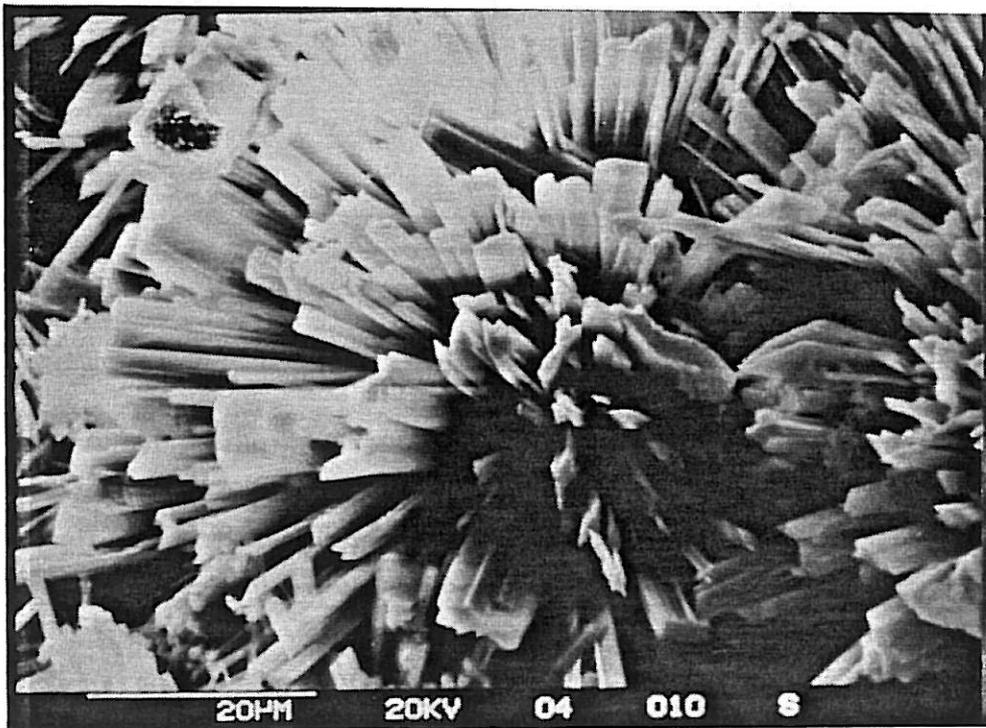


Figure 17 : Micrographie de cristaux de  $\gamma$ -Zn(OH)<sub>2</sub>

Quant à l'oxyde ZnO présent entre les cristaux, il se présente sous la forme d'aiguilles orientées parallèlement les unes aux autres. Selon Huber, cet oxyde se forme par oxydation directe du métal [42].

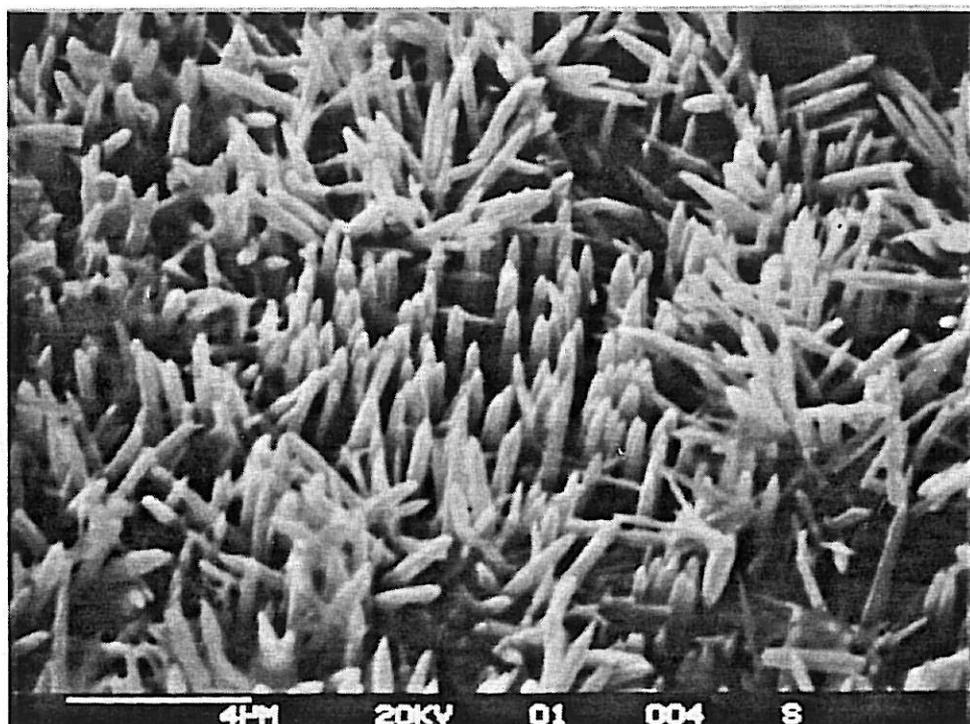


Figure 18 : Micrographie de cristaux de ZnO

Pour aller plus loin dans l'attribution des bandes et en particulier pour mettre en évidence les vibrations mettant en jeu les groupements OH, nous avons entrepris des expériences en milieu deutéré.

#### IV.2.2. Expériences en milieu deutéré

Les premiers essais ont été réalisés en milieu totalement deutéré (NaOD 0,1 M dans D<sub>2</sub>O), les conditions expérimentales étant les mêmes que pour les solutions NaOH.

Dans ces conditions, l'hydroxyde  $\epsilon$ - ne se forme pas, seul l'hydroxyde  $\gamma$ - Zn(OD)<sub>2</sub> a pu être identifié sur la face inférieure de l'échantillon (figure 19).

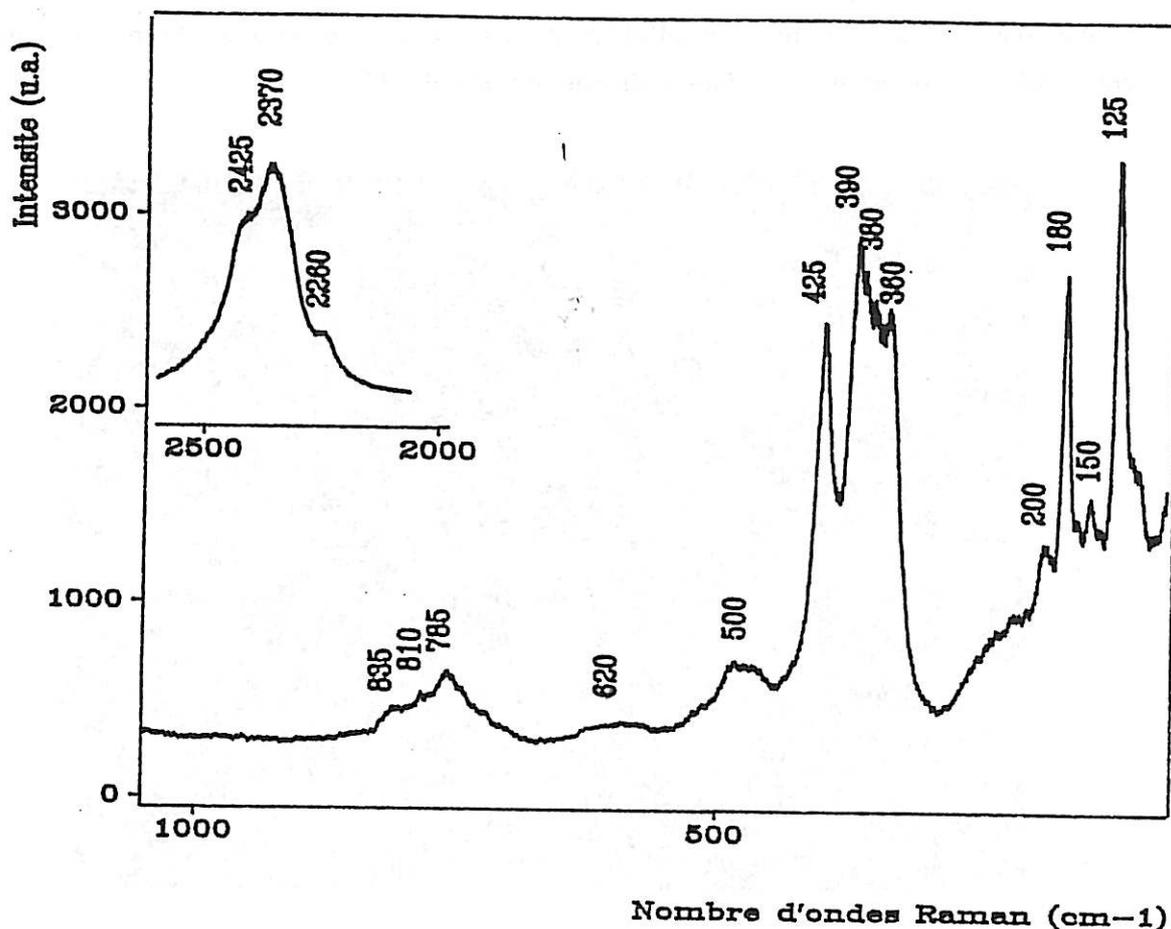


Figure 19 : Spectre de  $\gamma$ -Zn(OD)<sub>2</sub>

Le tableau II regroupe les fréquences des vibrations OH et OD respectivement de  $\gamma$ -Zn(OH)<sub>2</sub> et  $\gamma$ -Zn(OD)<sub>2</sub>, ainsi que le rapport isotopique associé.

En milieu deutéré, on observe un déplacement vers les basses fréquences des bandes attribuées aux vibrations OH, avec un rapport  $\nu_{OH}/\nu_{OD}$  compris entre 1,33 et 1,35.

L'expérience de deutération confirme l'attribution des bandes à 3250, 3160 et 3000  $\text{cm}^{-1}$  à des vibrations de valence des groupes OH. Par ailleurs, les bandes à 1130, 1085, 1060 et 830  $\text{cm}^{-1}$ , dont on trouve les analogues dans le spectre de  $\gamma$ -Zn(OD)<sub>2</sub>, peuvent être attribuées à des mouvements de déformation des groupes OH.

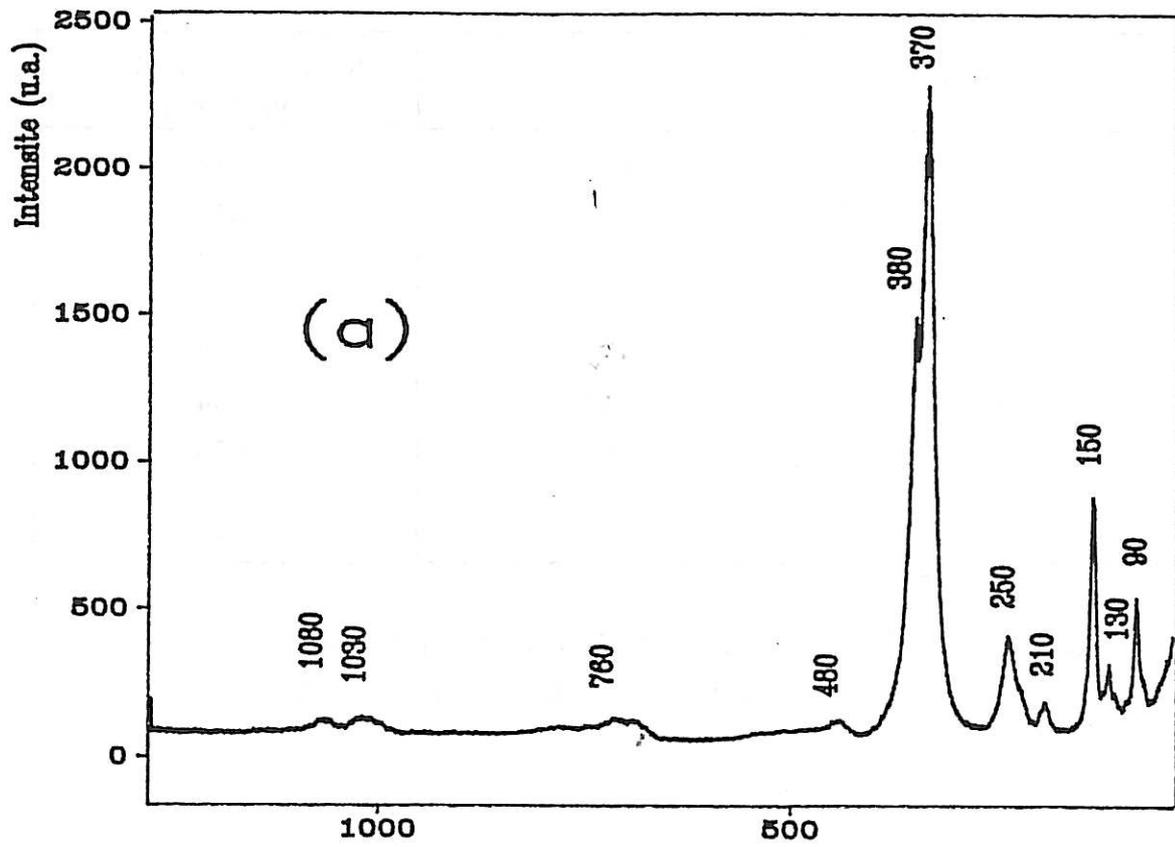
$\nu_{\text{OHexp}}$	$\nu_{\text{ODexp}}$	Rapport isotopique $\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OD}}$
3250	2425	1,34
3160	2370	1,33
3000	2260	1,33
1130	835	1,35
1085	810	1,34
1060	785	1,35
830	620	1,34

**Tableau II** : Raies Raman caractéristiques des groupements OH et OD respectivement de  $\gamma\text{-Zn(OH)}_2$  et  $\gamma\text{-Zn(OD)}_2$

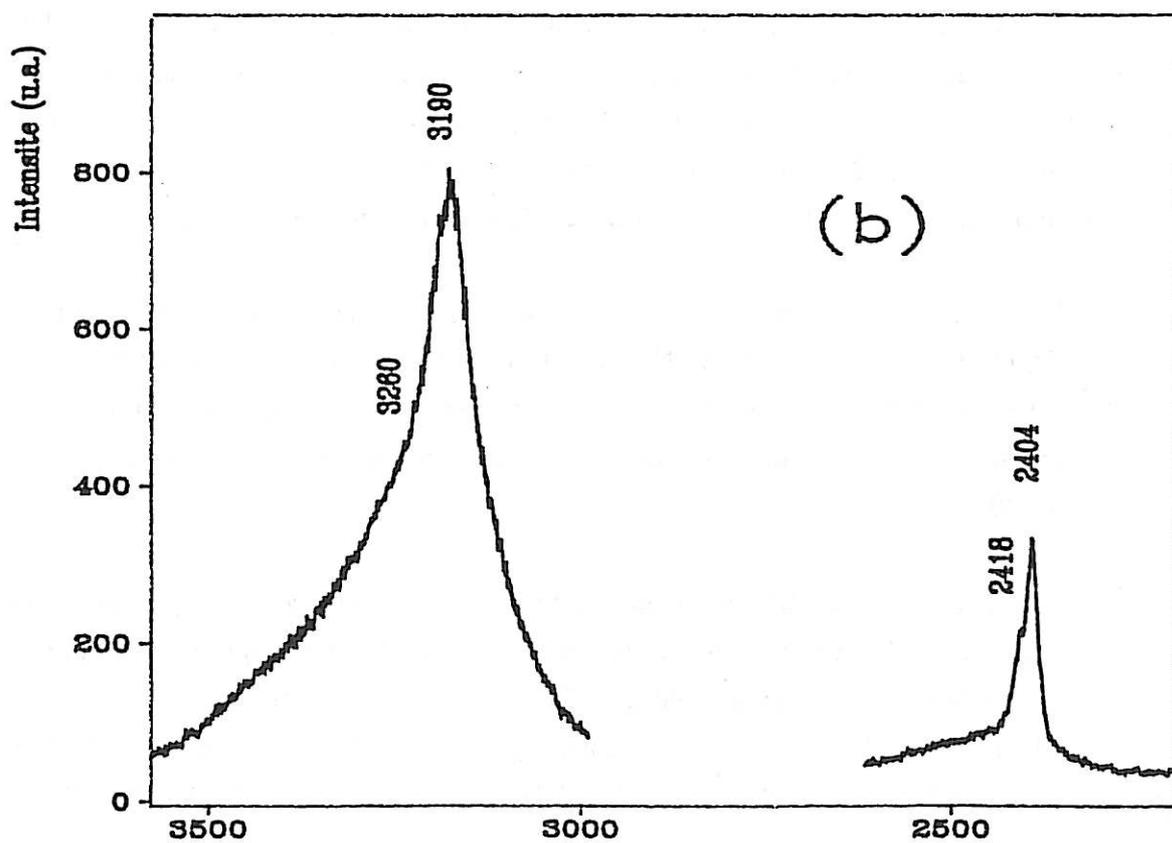
Si l'on compare les spectres de  $\gamma\text{-Zn(OH)}_2$  et  $\gamma\text{-Zn(OD)}_2$  dans le domaine des basses fréquences ( $[350, 550] \text{ cm}^{-1}$ ), on voit que parmi le massif de bandes attribué aux liaisons Zn-O, certaines raies de  $\gamma\text{-Zn(OD)}_2$  apparaissent à des fréquences légèrement inférieures. Ce résultat suggère qu'il existe une participation des groupes OH à ces vibrations (liaison de type Zn-O...H). Par contre, les bandes à 200, 180, 150 et  $125 \text{ cm}^{-1}$  sont totalement insensibles à la deutération, confirmant leur attribution à des vibrations de réseau.

Une seconde expérience a été réalisée en milieu partiellement deutéré à 10%  $\text{D}_2\text{O}$ . La concentration en NaOH est de 0,1 M. Dans ces conditions, des cristaux de  $\epsilon\text{-Zn(OH)}_2$  partiellement deutéré recouvrent la face supérieure des échantillons. Le spectre caractéristique de ces cristaux est représenté sur la figure 20.

Les bandes caractéristiques des vibrations de valence des groupes OD apparaissent aux fréquences de 2404 et  $2418 \text{ cm}^{-1}$ . Le rapport isotopique calculé est alors respectivement égal à 1,33 et 1,35, c'est à dire du même ordre de grandeur que celui associé à la forme  $\gamma$ . On confirme ainsi l'attribution des bandes à 3260 et  $3190 \text{ cm}^{-1}$  de  $\epsilon\text{-Zn(OH)}_2$  à des vibrations fondamentales de valence des groupes OH.



Nombre d'ondes Raman (cm-1)



Nombre d'ondes Raman (cm-1)

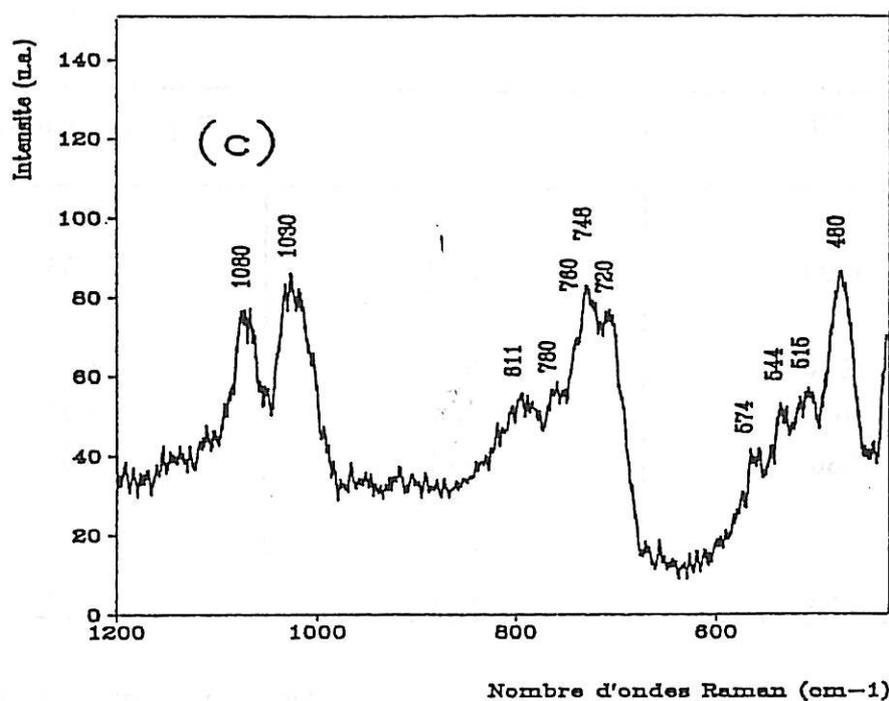


Figure 20 : ((a), (b), (c)) : Spectre caractéristique de cristaux de  $\epsilon$ -Zn(OH)<sub>2</sub> partiellement deutéré

Par analogie avec  $\gamma$ -Zn(OH)<sub>2</sub>, les bandes de l'intervalle [720-1080] cm<sup>-1</sup> pourraient correspondre à des vibrations de déformation des groupements OH. Dans ce cas, les pics OD sont prévus à des valeurs de fréquences très proches de vibrations existantes de  $\epsilon$ -Zn(OH)<sub>2</sub> (à l'intérieur de l'intervalle [550-815] cm<sup>-1</sup> pour un rapport isotopique de 1,35, par exemple).

On constate effectivement la présence de massifs étalés dans la région concernée (figure 20 (c)). Certains pics apparaissent aux fréquences attendues. Le tableau III répertorie l'ensemble des bandes caractéristiques des groupements OH et OD, ainsi que le rapport isotopique associé.

Les pics observés à 811, 780, 574, 544 cm<sup>-1</sup> correspondent à des pics OD, homologues deutérés des bandes OH comprises entre 720 et 1080 cm<sup>-1</sup> (rapport isotopique égal à 1,32 - 1,33). Leur attribution à des vibrations de déformation des groupes OH est confirmée. La bande à 748 cm<sup>-1</sup> n'a pu être attribuée.

Les bandes comprises entre 370 et 480 cm<sup>-1</sup>, ne sont pas affectées par la deutération et ne mettent en jeu que la liaison Zn-O.

Les pics à 130, 150, 210 et 250 cm<sup>-1</sup>, sont également insensibles à la deutération, confirmant ainsi leur attribution à des vibrations de réseau.

$\nu_{OH}$	$\nu_{OD}$	Rapport isotopique
3260	2418	1,34
3190	2404	1,33
1080	811	1,33
1030	780	1,32
760	574	1,32
748 ?		
720	544	1,32

Tableau III : Raies Raman caractéristiques des groupements OH et OD de  $\epsilon$ -Zn(OH)<sub>2</sub> partiellement deutéré

#### IV.2.3. Discussion

Les expériences réalisées en milieu alcalin nous ont permis d'obtenir deux formes cristallines d'hydroxyde de zinc :  $\epsilon$ -Zn(OH)<sub>2</sub> et  $\gamma$ -Zn(OH)<sub>2</sub>.

La forme  $\epsilon$ - est obtenue pour une solution de pH 12,6, principalement sur la face supérieure de l'échantillon. L'hydroxyde  $\gamma$ - se forme en solution plus concentrée (pH 13,4), systématiquement au niveau de la face confinée, c'est à dire dans des conditions d'aération et éventuellement de pH différentes du reste de la solution.

Les expériences réalisées en milieu deutéré ont conduit à l'obtention des formes  $\epsilon$ - et  $\gamma$ -, mais dans des conditions de concentration différentes de celles employées en solution NaOH. L'absence de cristaux de  $\epsilon$ -Zn(OH)<sub>2</sub> en solution totalement deutérée peut s'expliquer par une vitesse de diffusion réduite des ions OD<sup>-</sup> du milieu vers la surface de l'échantillon.

Toutefois, ces expériences nous ont permis de discerner parmi l'ensemble des vibrations celles qui mettent en jeu des groupements OH. Quelle que soit la forme cristalline,  $\epsilon$ - ou  $\gamma$ -, le rapport isotopique fluctue entre 1,33 et 1,35.

## V. CORROSION DES TÔLES D'ACIER REVÊTUES

Le précédent chapitre a clôturé la première étape fondamentale de caractérisation par spectroscopie Raman de la majeure partie des produits de corrosion du zinc en milieu NaCl, décrits dans la littérature.

Après avoir constitué cet ensemble de spectres de référence, nous pouvons passer à l'étude de systèmes industriels. Nous travaillerons sur des tôles d'acier électrozinguées dont le revêtement métallique riche en zinc et exempt d'élément d'addition (contrairement au cas de l'acier galvanisé, par exemple), nous rapproche en théorie du cas du zinc massif.

Par analogie avec les expériences précédentes nous travaillerons sous contrôle galvanostatique en solution de NaCl 0,03 M "décarbonatée".

Enfin, avant d'aborder la corrosion naturelle des tôles vernies, c'est à dire en l'absence de polarisation imposée, nous avons entrepris une série d'essais consistant à laisser à l'abandon des tôles nues en solution de NaCl 0,03 M, ceci dans le but de comparer la nature des produits qui se forment en présence et en absence d'un film de peinture. Les résultats obtenus sont également rapportés dans ce chapitre.

### V.1. Expériences en milieu décarbonaté

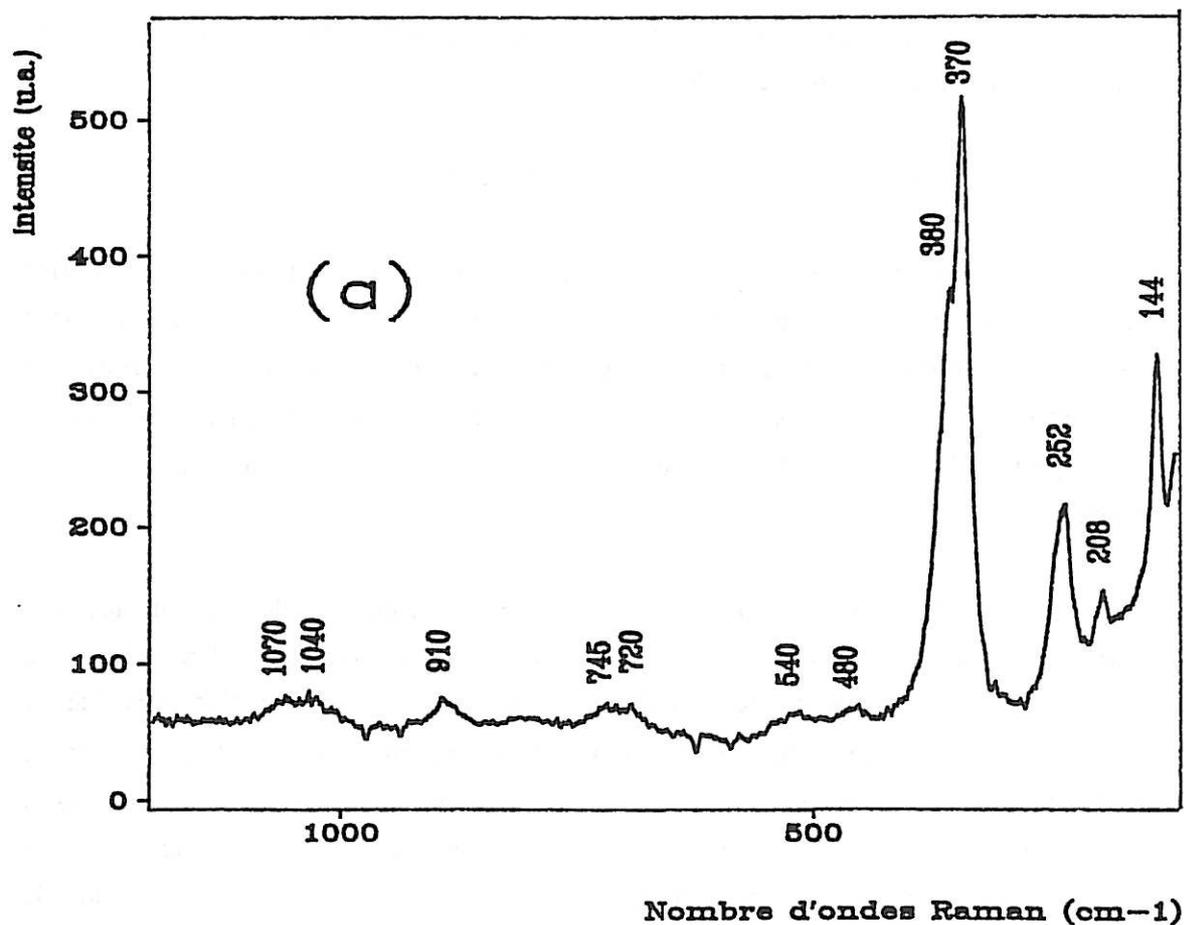
Les expériences se déroulent dans des conditions analogues à celles utilisées dans le cas du zinc massif. Dans tous les cas, les échantillons sont placés sous contrôle galvanostatique ( $+ 22 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ). Ils sont observés par spectroscopie Raman après des durées d'immersion variant entre 24 heures et 10 jours afin d'identifier les produits formés aux différents stades de la corrosion.

Après 24 heures d'immersion, une faible fraction de la surface est attaquée. Ponctuellement, on observe des précipités d'hydroxychlorure,  $4 \text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ . Parmi les bandes caractéristiques de la région des basses fréquences, seule celle située à  $390 \text{ cm}^{-1}$  (une des plus intenses) est observée sur le spectre. La région des groupements OH fait apparaître un large massif étendu sur plusieurs centaines de  $\text{cm}^{-1}$  d'où les deux pics caractéristiques émergent. En dehors de ces précipités isolés, nous obtenons le signal de l'oxyde de zinc.

A partir de quatre jours d'immersion, en plus de l'oxyde et de l'hydroxychlorure,  $4 \text{ Zn(OH)}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ , des cristaux isolés d'hydroxyde  $\epsilon$ - sont identifiés. En de nombreux points, ils sont mélangés à de l'hydroxychlorure II,  $4 \text{ Zn(OH)}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$  (figure 21). Dans ce cas, l'analyse au MEB fait apparaître une morphologie particulière pour l'hydroxyde. Comme nous pouvons l'observer sur la figure 22, les cristaux de  $\epsilon\text{-Zn(OH)}_2$  sont percés de multiples trous.

La co-existence de l'hydroxychlorure II avec l'hydroxyde  $\epsilon$ - n'est pas compatible avec leur pH de stabilité. Avec un écart de l'ordre de cinq à sept unités (cf. chapitre bibliographique), on s'attend à la dissolution de l'un au moins des deux composés. Cette dissolution est peut-être à l'origine de la perforation des cristaux de  $\epsilon\text{-Zn(OH)}_2$ .

La superposition des deux composés peut s'interpréter par la précipitation de  $\epsilon\text{-Zn(OH)}_2$  dans des couches superficielles suivie de son dépôt sur la surface corrodée localement recouverte d'hydroxychlorure.



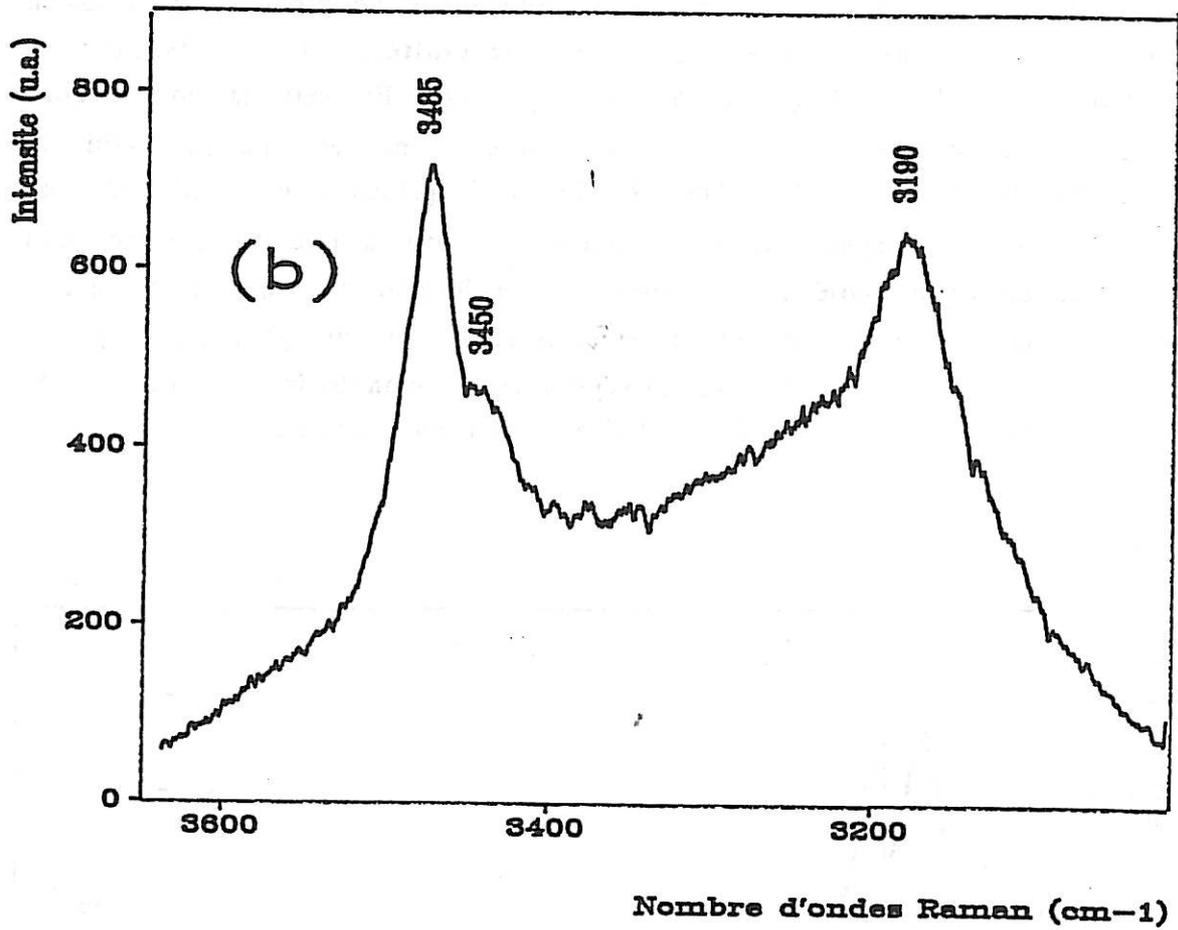


Figure 21 ((a), (b)) : Spectre d'un mélange de 4  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$  et  $\epsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$

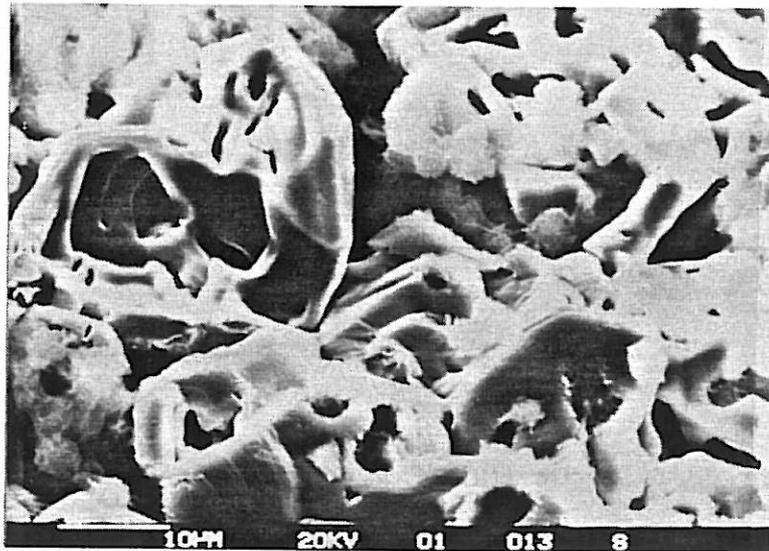


Figure 22 : Micrographie des cristaux de  $\epsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$  recouvrant de l'hydroxychlorure de zinc

Entre quatre et neuf jours, la quantité totale de produits de corrosion augmente. Parmi l'ensemble des précipités, le mélange de  $\epsilon$ - $Zn(OH)_2 / 4 Zn(OH)_2, ZnCl_2$  est majoritaire. En certains points, nous obtenons le spectre de la figure 23. Celui-ci est analogue à celui de l'hydroxychlorure,  $4 Zn(OH)_2, ZnCl_2$  mais présente, en particulier, un déplacement accompagné d'un élargissement des bandes OH. La présence très localisée de ce composé rend impossible son identification par la diffraction des rayons X. Se basant sur la littérature, ce produit pourrait, a priori, correspondre soit à de l'hydroxychlorure monohydraté soit à de l'hydroxychlorure III,  $6 Zn(OH)_2, ZnCl_2$  également répertorié.

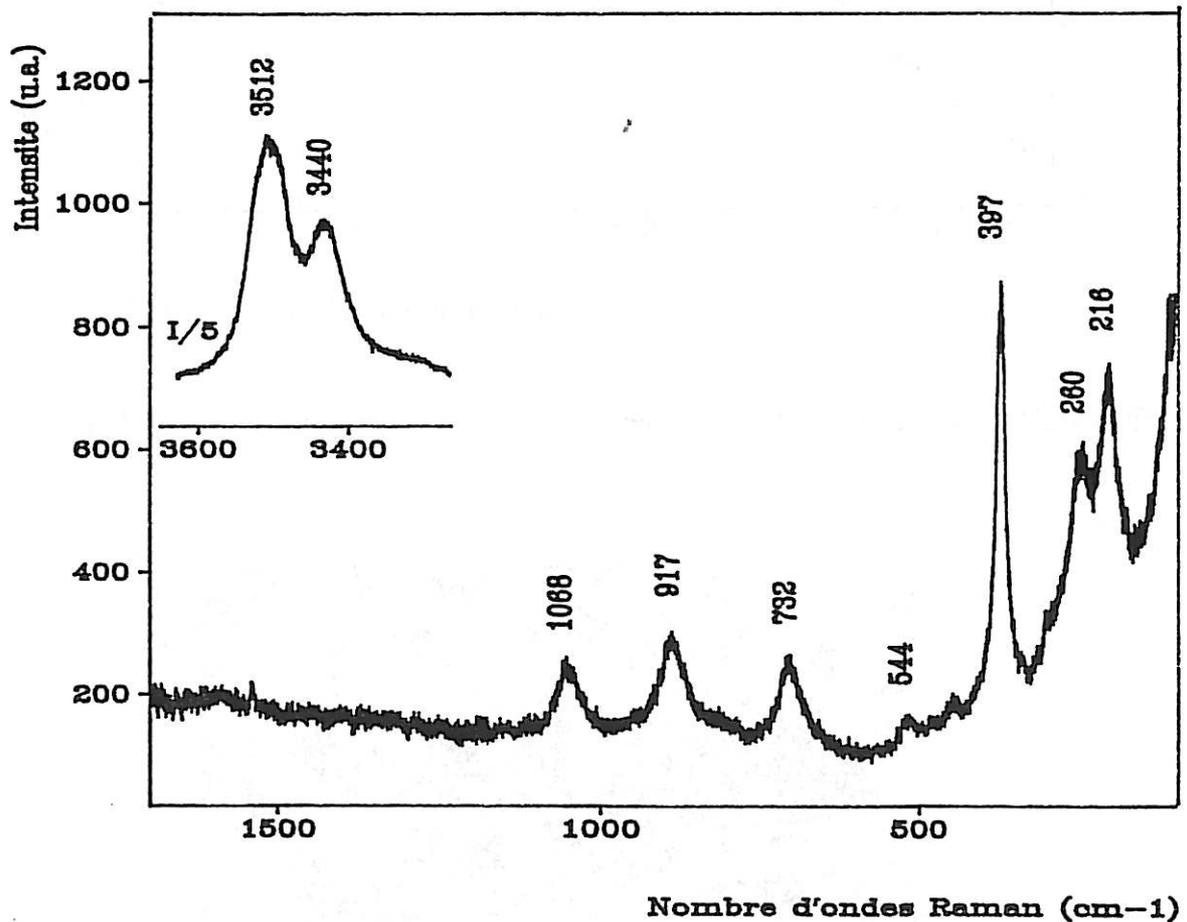


Figure 23 : Spectre attribué à une seconde forme d'hydroxychlorure

## V.2. Corrosion naturelle des tôles électrozinguées

Ces expériences ont pour but d'identifier les produits formés à la surface d'une tôle d'acier électrozinguée lorsque celle-ci est laissée à l'abandon en solution de NaCl 0,03 M, sans polarisation imposée.

Après une semaine d'immersion, la surface est totalement attaquée. L'observation au microscope optique révèle la présence de cristaux allongés répartis de façon homogène sur l'ensemble de la surface. Le spectre caractéristique de ces cristaux est celui de la figure 24. La diffraction des rayons X réalisée sur de tels échantillons a mis en évidence une troisième variété d'hydroxyde : le  $\beta$ -Zn(OH)<sub>2</sub> (diagramme en annexe).

La morphologie des cristaux de  $\beta$ -Zn(OH)<sub>2</sub> est donnée par la micrographie de la figure 25. Ils présentent une forme dendritique conformément à la littérature.

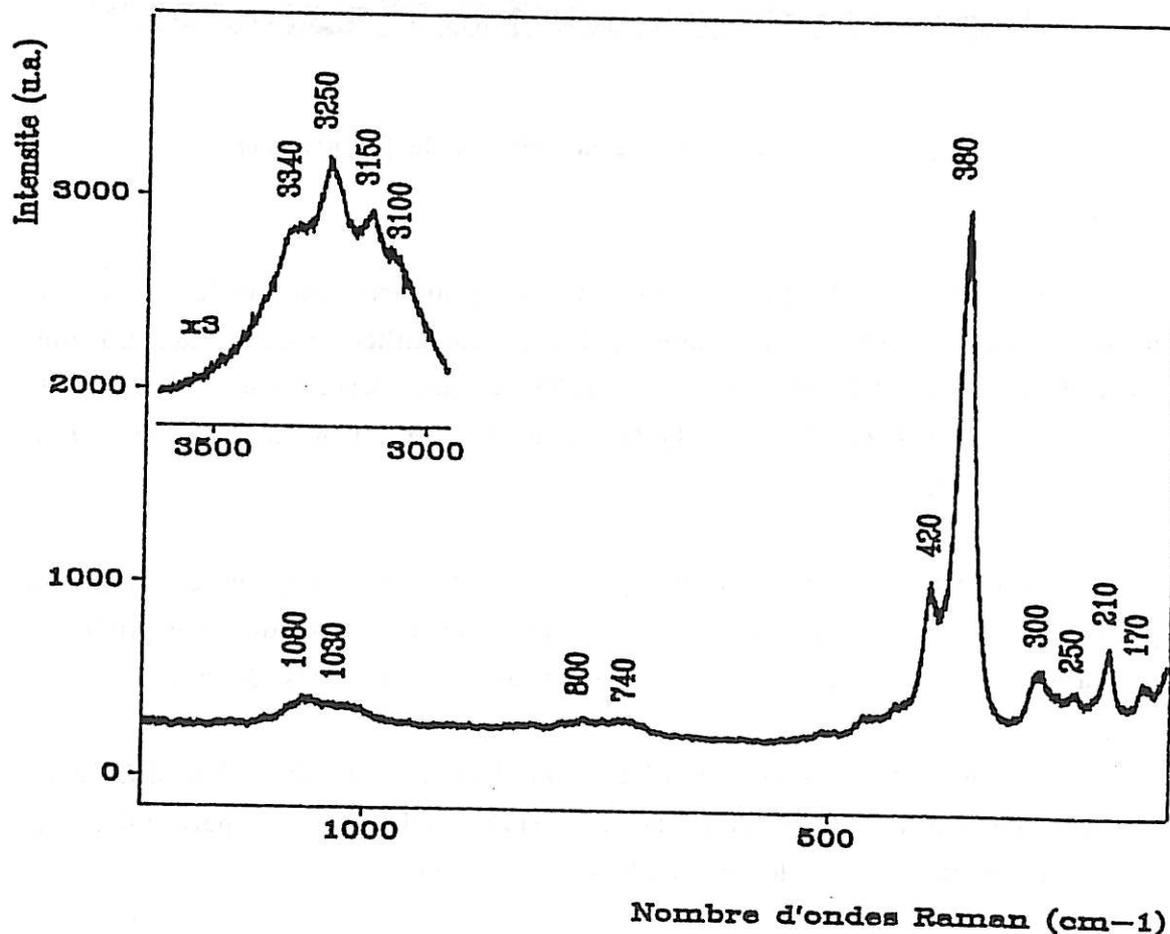


Figure 24 : Spectre caractéristique des cristaux de  $\beta$ -Zn(OH)<sub>2</sub>

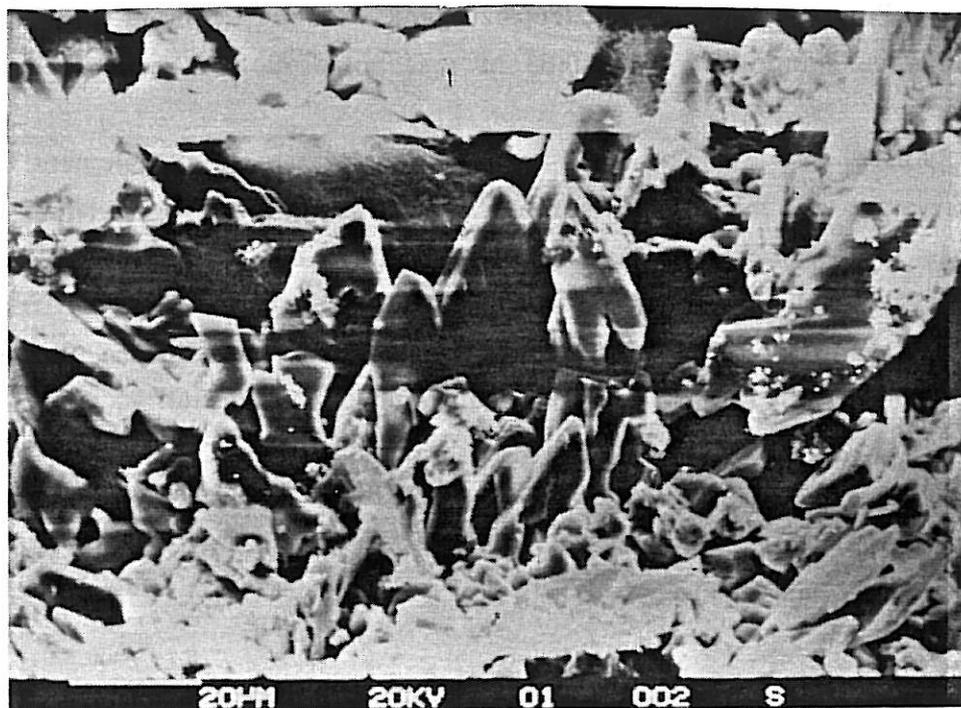


Figure 25 : Micrographie de cristaux de  $\beta$ -Zn(OH)<sub>2</sub>

Outre l'hydroxyde  $\beta$ -, les produits qui se forment sont analogues à ceux identifiés dans le cas d'échantillons polarisés en milieu décarbonaté. En plus du mélange  $\epsilon$ -Zn(OH)<sub>2</sub>/4 Zn(OH)<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, d'autres associations telles que  $\beta$ -Zn(OH)<sub>2</sub>/ZnO et 4 Zn(OH)<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>/ZnO sont observées. Pour celles-ci, les pH de stabilité sont voisins.

L'objectif des expériences qui viennent d'être rapportées était de pouvoir caractériser par spectroscopie Raman chaque produit susceptible de se former par corrosion en milieu chlorure de tôles revêtues de zinc.

Ces produits étaient essentiellement l'oxyde de zinc, les différentes formes d'hydroxydes de zinc et les sels basiques, en particulier les hydroxychlorures et les hydroxycarbonates de zinc.

Nous avons pu caractériser par spectroscopie Raman plusieurs formes d'oxyde de zinc :

- un oxyde que nous avons qualifié de "natif" (figure 6), qui résulte de la combinaison directe du métal avec l'oxygène. C'est lui qui recouvre la surface du zinc exposée à l'air.

- un oxyde de zinc dit "précipité" (figure 12), formé en solution et dont le spectre présente des pics bien distincts, caractéristiques d'une meilleure cristallinité.

- un oxyde de zinc hydraté (figure 13), dont le spectre, par rapport à l'oxyde de zinc "précipité", présente un élargissement des bandes.

Trois formes cristallines différentes d'hydroxyde de zinc ont été caractérisées par spectroscopie Raman. Il s'agit des formes  $\epsilon$ - (figure 14),  $\gamma$ - (figure 15) et  $\beta$ - (figure 24) dont les spectres Raman n'ont pas jusqu'ici été rapportés dans la littérature. A chaque forme d'hydroxyde, on peut associer, sans ambiguïté, un spectre Raman caractéristique de son réseau cristallin.

Il n'a pas été possible de caractériser l'hydroxyde  $\alpha$ - et l'hydroxyde amorphe, en raison justement du caractère amorphe de ces composés supposés se former aux premiers stades de la corrosion.

Deux formes d'hydroxychlorures ont été identifiées par spectroscopie Raman. L'une d'entre elle est l'hydroxychlorure II,  $4 \text{ Zn(OH)}_2, \text{ ZnCl}_2$  (figure 10). L'autre forme n'a pu être confirmée par la diffraction des rayons X en raison de la trop faible quantité de matière disponible. Elle pourrait correspondre à l'hydroxychlorure III,  $6 \text{ Zn(OH)}_2, \text{ ZnCl}_2$ , ou à un hydroxychlorure hydraté (figure 23). Par rapport aux hydroxydes de zinc, les spectres des hydroxychlorures se caractérisent par des bandes OH particulièrement intenses.

Enfin, en présence de  $\text{CO}_2$  dissous, nous avons obtenu l'hydrozincite,  $3 \text{ Zn(OH)}_2, 2 \text{ ZnCO}_3$ , (figure 7) dont le spectre se caractérise surtout par des vibrations des groupes  $\text{CO}_3^{-2}$ .

Il n'a pas été possible de distinguer les trois formes d'hydroxycarbonates prévues par Feitknecht :  $\alpha$ -, II et III, correspondant à des variations de teneurs en ions  $\text{CO}_3^{-2}$  et  $\text{OH}^-$ .

A la méthode de synthèse purement chimique par voie aqueuse, nous avons préféré la voie électrochimique qui permet, en particulier, d'éviter la formation de complexes basiques provenant de sels de zinc utilisés (sulfates, nitrates etc...) dont il est difficile de se débarrasser pour obtenir des produits purs.

Toutefois, les paramètres d'obtention des différents composés sont loin d'être maîtrisés, en particulier pour les diverses formes d'hydroxyde de zinc. Rappelons cependant que l'objectif de l'étude n'était pas la synthèse électrochimique contrôlée de chacun des produits mais l'obtention de composés du zinc permettant l'établissement de spectres de référence.

## PARTIE C

CARACTÉRISATION PAR LA MÉTHODE  
D'IMPÉDANCE DU COMPORTEMENT  
ÉLECTROCHIMIQUE DES TÔLES D'ACIER  
ÉLECTROZINGUÉES PEINTES

## PARTIE C: CARACTÉRISATION PAR LA MÉTHODE D'IMPÉDANCE DU COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE DES TÔLES D'ACIER ELECTROZINGUÉES PEINTES

### I. LA SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE : GÉNÉRALITÉS

Une peinture idéale constitue un revêtement isolant, adhérent et parfaitement étanche. Elle confère un aspect esthétique mais assure également une protection contre la corrosion en formant une barrière physique entre le substrat métallique et l'environnement aqueux agressif.

Ainsi, aucun contact électrique n'existe entre une électrode métallique recouverte d'une peinture et la solution avec laquelle elle se trouve en contact [77]. Il est alors impossible d'effectuer une mesure de type électrochimique. La détermination du potentiel d'électrode de travail par rapport à une électrode de référence ne peut se faire, le voltmètre indiquant des valeurs indéterminées.

Par contre, lorsque l'on accède à une mesure du potentiel dont la valeur correspond au potentiel de corrosion du métal nu, cela signifie que la peinture n'est pas totalement étanche. La structure du revêtement et en particulier la présence de défauts de continuité tels que des pores ou des crevasses, est à l'origine de la dégradation de métaux peints immergés en solution agressive. Le mécanisme global résulte d'une succession de processus élémentaires interagissant à l'interface : transport par diffusion au travers des pores, perte d'adhésion du polymère, transfert de charges à l'interface métal/peinture, attaque du métal etc...

Tout système métal/peinture présente dans son comportement électrochimique une composante résistive. Cette composante est une caractéristique du revêtement et correspond à la résistance qu'il oppose au processus de la corrosion. La nature même des revêtements polymères confère aux systèmes une très grande résistance électrique difficilement mesurable par l'utilisation de méthodes stationnaires classiques (relevé des courbes  $I = f(E)$ ) [78]. On a alors recours à des techniques non-stationnaires dites de "relaxation" telle que l'impédance électrochimique.

Dans le cadre de ce travail, l'utilisation de l'impédance électrochimique présente deux avantages :

- d'une part, en tant que méthode *in situ*, basée sur une perturbation de faible amplitude, elle est non destructive et donc bien adaptée à un contrôle continu ;

- d'autre part, elle permet de mesurer des impédances avec des résistances variant généralement de quelques ohms à quelques dizaines de mégohms ( $M\Omega$ ), avec des équipements conventionnels.

## I.1. Principe de la technique

### I.1.1. Définitions et relations générales

La mesure d'impédance électrochimique consiste à superposer un signal alternatif de faible amplitude à un potentiel imposé à l'électrode et à suivre la réponse de cette perturbation.

La perturbation en potentiel peut alors s'exprimer par:

$$E(t) = E_0 + \Delta E(t) \quad (1)$$

$$\Delta E(t) = \Delta E_m \sin(\omega t) \quad (2)$$

où  $\omega$  est la fréquence de pulsation,  $\omega = 2\pi f$  ( $\text{rad.s}^{-1}$ )

Si la perturbation  $\Delta E(t)$  est suffisamment faible, la réponse en courant est de la forme:

$$I(t) = I_0 + \Delta I(t) \quad (3)$$

$$\text{avec } \Delta I(t) = \Delta I_m \sin(\omega t + \Phi) \quad (4)$$

où  $\Phi$  représente l'angle de déphasage entre la réponse et la perturbation.

La relation entre réponse et contrainte est décrite par la "fonction de transfert" :

$$H(\omega) = H_m \exp(j\Phi) \text{ avec } j = \sqrt{-1} \quad (5)$$

Dans le cas où la contrainte est  $\Delta I(t)$  et la réponse  $\Delta E(t)$ , la fonction de transfert est l'impédance  $Z$  :

$$Z(\omega) = |\Delta E_m|/|\Delta I_m| \exp(j\Phi) \quad (6)$$

Pour une fréquence donnée, l'impédance  $Z(\omega)$  d'une interface électrochimique peut être représentée, dans le plan complexe, par un vecteur :

$$Z = Z_r + jZ_i \quad (7)$$

dont les coordonnées cartésiennes,  $Z_r$  et  $Z_i$ , sont respectivement la partie réelle et imaginaire de  $Z(\omega)$ , toutes deux fonctions de  $\omega$ . Les relations entre les expressions sont les suivantes :

$$Z_r = |Z| \cos \Phi \quad Z_i = |Z| \sin \Phi \quad (8)$$

$$|Z|^2 = |Z_r|^2 + |Z_i|^2 \quad (9)$$

$$\Phi = \arctan(Z_i / Z_r) \quad (10)$$

Le module,  $|Z|$ , est égal au rapport des amplitudes  $|\Delta E_m|$  et  $|\Delta I_m|$ , l'argument, au déphasage  $\Phi$ .

### I.1.2. Modes de représentation de l'impédance

Les variations de l'impédance en fonction de la fréquence peuvent être représentées selon deux types de diagrammes.

#### I.1.2.1. Représentation de Nyquist

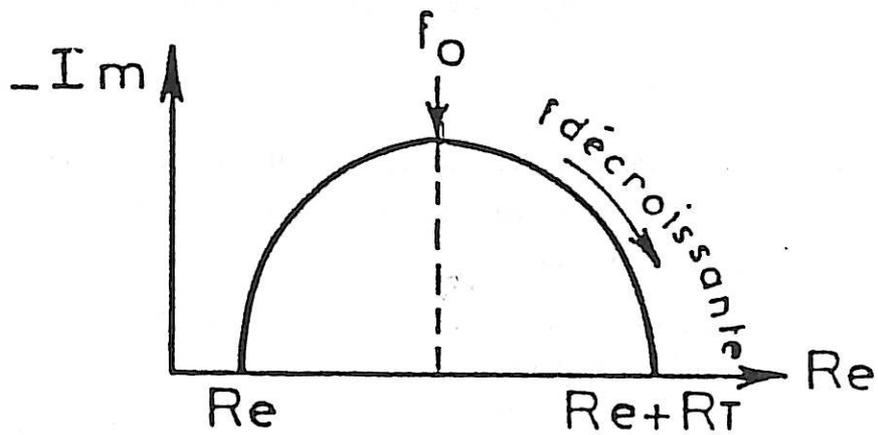
Elle correspond à la représentation du lieu des vecteurs impédance mesurés à différentes fréquences dans un plan complexe. Dans cette représentation, la fréquence angulaire  $\omega$  est un paramètre qu'il convient de marquer clairement sur le diagramme.

Sur la figure 1(a), nous illustrons l'impédance d'un circuit électrique constitué d'une résistance  $R_e$  en série avec  $R_t$  et  $C$  reliés en parallèle représenté sur la figure 1(b).

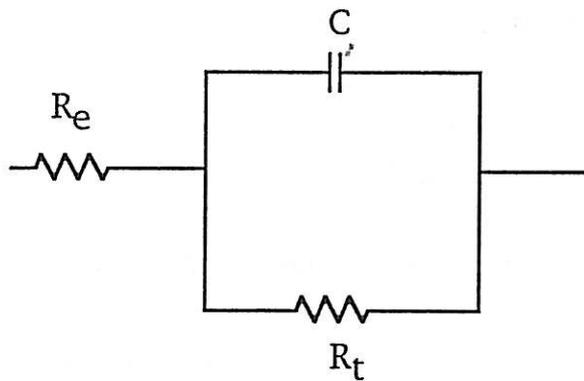
La constante de temps du circuit,  $\tau$ , est liée à la fréquence caractéristique  $f_0$  telle que :

$$\tau = 2\pi R_t C \quad (11)$$

$$\text{et } f_0 = 1/2\pi \tau \quad (12)$$



(a) diagramme de Nyquist



(b) schéma électrique

Figure 1 ((a), (b)) : Exemple de diagramme de Nyquist

## I.1.2.2. Représentation de Bode

Dans ce mode de représentation, deux courbes sont tracées :

$$\log |Z| = f_1 [\log(f)]$$

et

$$\Phi = f_2 [\log(f)]$$

Dans un diagramme de Bode, la fréquence ( $f = \omega/2\pi$ ) est explicitement représentée en abscisses. Sur la figure 2 est représentée la même impédance que celle correspondant à la figure 1.

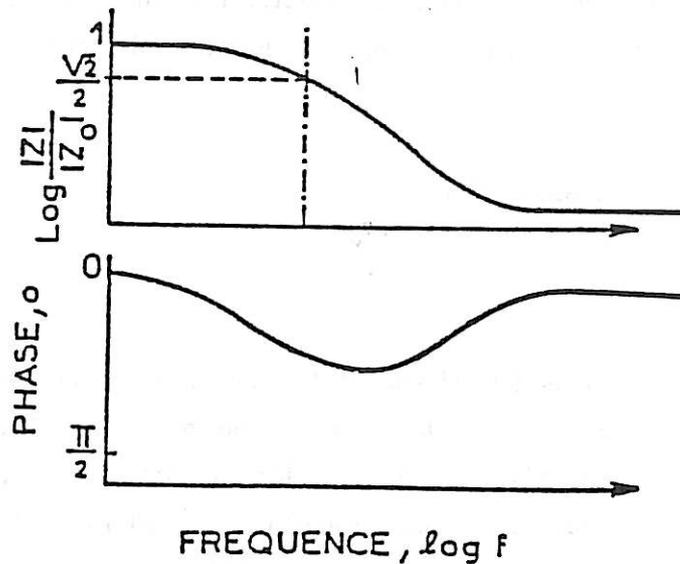


Figure 2 : Exemple de diagramme de Bode

### I.1.3. Circuits électriques équivalents

L'impédance a pour but de caractériser un système en termes de propriétés électriques [79]. L'analyse quantitative et qualitative des variations d'impédance mesurée,  $Z(\omega)$ , ainsi que le nombre de constantes de temps observées permettent de déterminer le circuit électrique correspondant au comportement de l'interface.

Un tel circuit est composé d'un certain nombre d'éléments possédant chacun une expression spécifique d'impédance [80]. Nous nous limiterons à décrire les composants les plus courants c'est à dire : une résistance, un condensateur et une inductance. Les expressions de l'impédance associées à ces éléments sont répertoriées dans le tableau I.

Élément	Symbole	Impédance
Résistance	R	R
Capacité	C	$1/j\omega C$
Inductance	L	$j\omega L$

Tableau I : Éléments d'impédance : nom, symbole et expression

Il est important de signaler que le schéma électrique équivalent n'est, en général, pas unique pour décrire l'impédance mesurée. C'est la description physique du comportement interfacial du système qui conduira au choix d'un circuit en accord avec le nombre de constantes de temps observées.

## II. ÉTAT DES CONNAISSANCES

### II.1. Historique

Au cours des années 60, Mayne et les membres du groupe de Cambridge ont entrepris une vaste étude de la corrosion de métaux revêtus d'un film de vernis. Bien qu'ils aient mis en évidence des défauts de continuité dans une couche de peinture, leur démarche consistait essentiellement à élucider le processus de corrosion à travers le film sans défaut macroscopique, tel que le transport ionique en relation avec les sites chargés (permisélectivité) [81].

Dès le début des années 70, Beaunier et coll., au laboratoire, ont montré que la mesure de l'impédance de l'électrode dans un large domaine de fréquences permet d'accéder aux différentes constantes de temps du système et, par l'intermédiaire de modèles, de parvenir à une représentation de l'imbrication des différents processus élémentaires [82].

C'est au cours des années 80 que la technique a été mise à profit pour étudier la corrosion de tôles peintes.

### II.2. Application de la méthode d'impédance à l'étude de la corrosion des tôles peintes

Un revêtement organique à la surface d'un substrat métallique se comporte idéalement comme un diélectrique. Son impédance correspond à celle d'un condensateur  $C_C$ , elle ne comporte aucune composante réelle et varie en fonction de l'inverse de la fréquence (cf. Tableau I).

La constante diélectrique relative,  $\epsilon$ , la surface de l'échantillon,  $A_0$ , et l'épaisseur du revêtement,  $d$ , sont reliés à  $C_C$  par l'équation (13) :

$$C_C = \epsilon \epsilon_0 A_0 / d \quad (13)$$

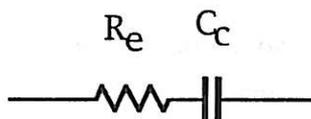
avec  $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-14}$  F/cm

Lorsque l'on plonge le système dans un électrolyte, en premier lieu la valeur de capacité varie. En effet, l'absorption d'eau par le revêtement conduit à l'augmentation de la constante diélectrique  $\epsilon$ . La constante diélectrique de l'eau est en moyenne 20 fois plus élevée que celle du revêtement, l'augmentation de la valeur de  $C_C$  est généralement assez sensible [83].

Si l'on suppose une distribution uniforme des agrégats d'eau dispersés dans le revêtement, la quantité d'eau absorbée,  $v$ , peut être évaluée à partir des valeurs mesurées de  $C_C$  et  $\epsilon$ , avant et après immersion, à l'aide de la formule :

$$\epsilon(t)/\epsilon(0) = C_C(t)/C_C(0) = 80^v \quad (14)$$

Dans un cas idéal, l'impédance mesurée sur l'électrode recouverte d'un film organique est caractérisée par un circuit électrique équivalent R-C en série (figure 3). La résistance R correspond à la résistance d'électrolyte liée à sa conductivité finie, la capacité C étant liée à la nature diélectrique du film.



**Figure 3** : Circuit équivalent correspondant à l'électrode recouverte d'un revêtement organique idéal, exempt de défaut

Au fur et à mesure que le revêtement se dégrade, une résistance  $R_p$  apparaît. Elle résulte du développement de chemins de conductivité ionique dans le film organique. Selon Haruyama et coll.,  $R_p$  est égale à la résistance du film [84]. Intrinsèquement, il comporte des hétérogénéités d'adhérence et de conduction ionique.

Lorsque l'électrolyte arrive au contact du substrat métallique, une double couche de capacité  $C_d$  se forme. La valeur de  $C_d$  croît lorsque la surface métallique exposée à l'électrolyte augmente. Autrement dit, à partir du moment où le processus électrochimique conduisant à la corrosion du substrat commence à se dérouler.

Ce processus introduit au niveau du comportement en impédance une résistance  $R_t$  liée au transfert de charge à l'interface. Au schéma électrique équivalent de la figure 3 viennent alors s'ajouter la capacité de double couche et la résistance de transfert, généralement reliées en parallèle. Aussi le comportement de l'électrode se transpose au circuit représenté sur la figure 4.

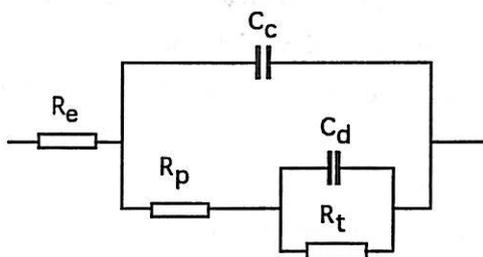


Figure 4 : Circuit équivalent correspondant à l'électrode revêtue d'un film organique comportant des défauts

Kendig et coll. se sont intéressés au comportement d'échantillons d'acier revêtus de polybutadiène immergés en solution de NaCl [85]. Ils réalisent des mesures d'impédance sur des échantillons ayant subi différents prétraitements (dégraissages divers, décapage, polissage etc...) avant leur mise en peinture.

Le suivi des variations de  $R_p$  au cours du temps pour chaque type d'échantillons a permis de mettre en évidence des différences significatives de comportement en fonction du traitement de surface effectué.

Selon les auteurs, la dégradation rapide des surfaces les moins résistantes résulte de la formation de produits de corrosion, en particulier anodiques. L'accumulation de ces derniers sous le revêtement exercerait une pression mécanique, entraînant la formation de défauts supplémentaires.

Connaissant les divers paramètres il est possible d'évaluer, sous un certain nombre d'hypothèses simplificatrices, l'aire délaminiée  $A_d$ . Les équations utilisées sont les suivantes [86] :

$$R_p = R_p^0 / A_d \quad (15)$$

$$C_d = C_d^0 / A_d \quad (16)$$

$$R_t = R_t^0 / A_d \quad (17)$$

où  $C_d^0$  et  $R_t^0$  désignent respectivement la capacité de double couche et la résistance de transfert de charge relatives à une surface nue. Le paramètre  $R_p^0$  correspond à la résistance spécifique des pores.

Les paramètres  $R_p^0$  et  $C_c^0$  s'expriment, en plus de la relation (13), par les équations suivantes:

$$C_c = C_c^0 A_0 \quad (18)$$

$$R_p^0 = \rho d \quad (19)$$

où  $\rho$  désigne la résistivité spécifique du revêtement et  $d$ , l'épaisseur du film.

La fréquence caractéristique  $f_b$ , pour laquelle la partie imaginaire de l'impédance est maximale, permet également d'estimer le degré de délamination du revêtement organique et l'étendue de la corrosion du substrat sous-jacent. Les relations sont les suivantes :

$$f_b = 1/2\pi R_p^0 C_c \quad (20)$$

$$f_b = f_b^0 A_d / A_0 \quad (21)$$

avec  $f_b^0 = 1/2\pi \epsilon \epsilon_0 \rho$

$$D = A_d / A_0 = f_b / f_b^0 \quad (22)$$

En pratique, si l'on cherche à déterminer la surface délaminiée ou l'aire corrodée à partir de la fréquence  $f_b$ , il faut prendre en compte les variations des paramètres  $\epsilon$  et  $\rho$  au cours de l'immersion. En effet, l'électrolyte au niveau de la partie délaminiée doit présenter une composition très différente de celle de la solution et la valeur de  $\rho$  doit alors en être sensiblement modifiée.

En se basant sur ces considérations, Mc Cluney et coll. [87] ont étudié la délamination d'un film de résine époxy (20  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) à la surface d'un acier phosphaté immergé en solution NaCl 3,5%. Les valeurs expérimentales de  $R_p^0$ ,  $R_t$ ,  $C_d$  et  $f_b$ , extraites des diagrammes de Bode et de Nyquist ont été ajustées selon le modèle de circuit de la figure 4.

Les valeurs de capacité de double couche et de résistance de transfert de charge,  $C_d^0$  et  $R_t^0$ , ont été mesurées sur un échantillon nu. La valeur du paramètre  $\rho$  représentant la résistivité du film totalement délaminé, a été estimée à partir des données relatives à une exposition prolongée (75 jours).

L'aire délaminée  $A_d$  peut alors être calculée à partir de chacun des paramètres ajustés (équations (15), (16), (17), (18), (21)) sous les deux hypothèses suivantes :

- d'une part, l'aire délaminée est égale à l'aire corrodée
- d'autre part, la capacité  $C_d^0$  est constante tout au long de l'immersion

Par ailleurs, l'absorption d'électrolyte par le film de polymère étant majoritaire au cours des premières 48 heures d'immersion, la capacité  $C_c$  est considérée constante au-delà de cette période.

Après 69 jours d'immersion, le calcul de  $\epsilon$  à partir de  $C_c$  donne une valeur de 5,06 indiquant que l'absorption d'électrolyte par le revêtement époxy est limitée. Les valeurs de  $A_d$  ont alors été comparées à la surface corrodée déterminée visuellement selon les fiches ASTM D-610 et ASTM D-714 [88, 89].

Globalement, bien que les valeurs calculées soient supérieures à celles observées (en particulier pour des faibles durées d'immersion), les résultats montrent un très bon accord qualitatif. La meilleure corrélation est obtenue en utilisant la fréquence de coupure  $f_b$ .

Walter s'est intéressé aux échanges d'ions au travers d'un film de peinture (couches successives de résine époxy contenant des chromates, laque de finition à base d'un polyester modifié par des silicones, 25  $\mu\text{m}$  d'épaisseur totale) recouvrant la surface d'alliages Zn-55Al chromatés [90].

Les échantillons ont été immergés en solution NaCl 5% et périodiquement transférés dans des solutions de diverses concentrations en ions chlorures. Immédiatement après la mesure, ils sont replacés dans leur solution d'origine.

A titre d'exemple, la figure 5 représente les diagrammes de Nyquist relatifs à des immersions en solution (de mesure) de NaCl de concentration 1 mg/l. Deux demi-cercles sont observés : la boucle à hautes fréquences contient des informations sur la peinture ( $R_p$ ,  $C_c$ ) alors que la boucle à basses fréquences renseigne sur le substrat métallique ( $R_t$ ,  $C_d$ ). Le circuit équivalent pour l'interface est celui de Mikhailovkii et coll. (figure 6) [91].

Sur chaque courbe, figurent entre parenthèses les durées d'immersion en solution NaCl 5% (avant mesure) ainsi que des chiffres relatifs aux fréquences de mesure telles que :

$$0 = 10^0 \text{ Hz}$$

$$1 = 10^1 \text{ Hz}$$

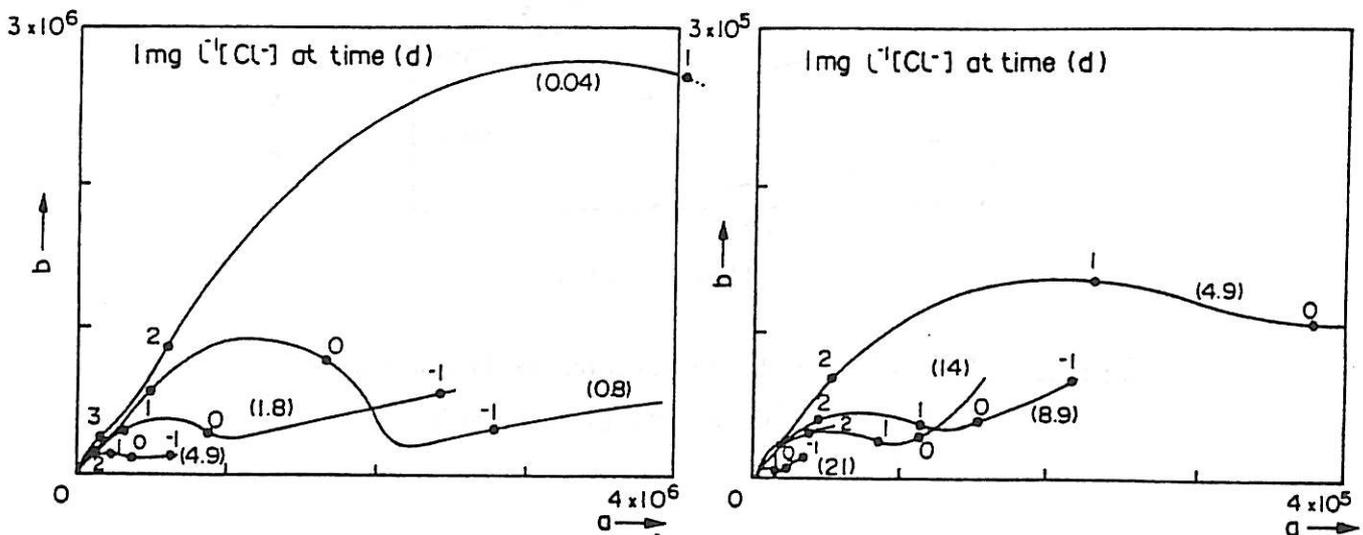


Figure 5 : Diagramme d'impédance relatif à un échantillon de Zn-55Al peint  
 (a : composante résistive ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ), b: composante capacitive ( $\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ )  
 (d'après [90])

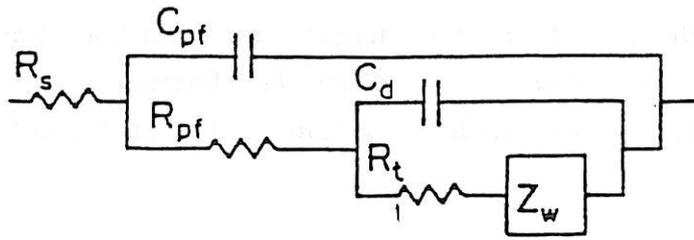


Figure 6 : Circuit équivalent utilisé pour modéliser l'interface  
(d'après [91])

La figure 7 illustre l'évolution de la résistance du film de peinture en fonction de la concentration de la solution de mesure. Quel que soit le temps d'immersion préalable en solution NaCl 5%, la valeur du paramètre  $R_p$  décroît avec la concentration en ions chlorures.

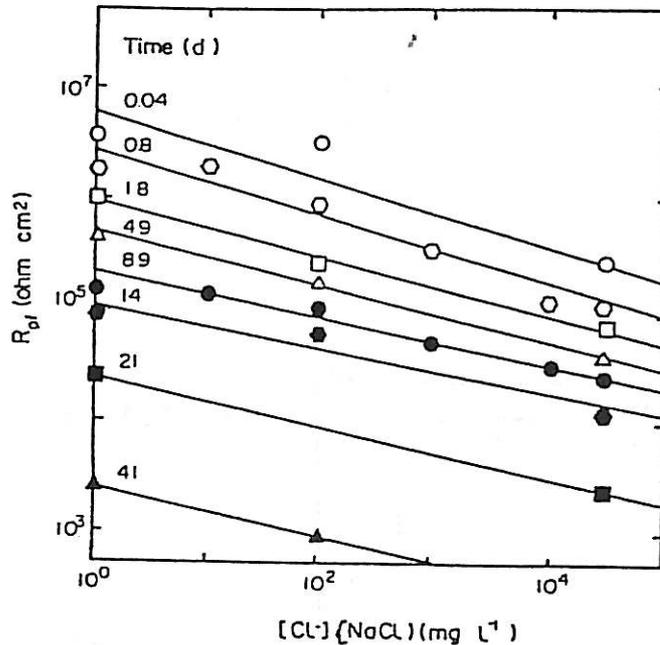


Figure 7 : Variations de  $R_p$  en fonction de la concentration  
de la solution de mesure (d'après [90])

Selon Walter, la résistance  $R_p$  est contrôlée par la pénétration d'ions au travers du revêtement. Ces ions diffusent par l'intermédiaire de chemins préexistants. A chacun de ces chemins est associée une résistance,  $R_{path_i}$ . Le film est alors composé de multiples résistances,  $R_{path_i}$  toutes reliées en parallèle conformément à la figure 8.

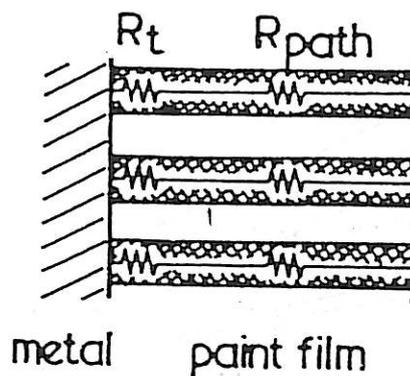


Figure 8 : Représentation schématique d'un film de peinture sur un substrat métallique

Par ailleurs, chaque résistance  $R_{path_i}$  se trouve en série avec la résistance de transfert de charge  $R_t$ . La résistance totale du film  $R_p$  varie en fonction du nombre de chemins et s'exprime de la façon suivante :

$$1/R_p = 1/R_{path_1} + 1/R_{path_2} + \dots = \Sigma 1/R_{path} \quad (23)$$

$$R_p = R_{path}/n = l/n A k \quad (24)$$

avec  $n$ : nombre total de chemins

$l$ : distance moyenne (épaisseur du film)

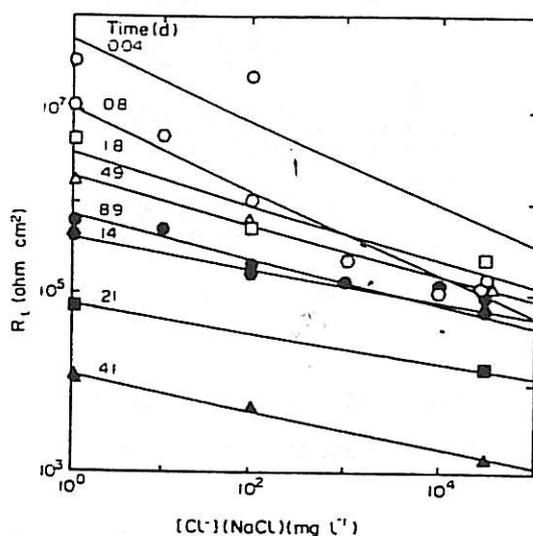
$k$ : conductivité

$A$ : surface moyenne de fond de pore

Au cours de l'immersion ces chemins sont de plus en plus nombreux ( $n$  augmente), ils se coupent ou même se rejoignent. Il en résulte alors une diminution de la valeur de  $R_p$  en accord avec l'équation (24).

D'autre part, toute augmentation de la concentration en ions chlorures par effet de migration (et donc de la conductivité des chemins) aura également pour effet de diminuer la valeur de  $R_p$ .

La figure 9 représente les variations de la résistance  $R_t$  en fonction de la concentration de la solution de mesure. On constate que la résistance à la corrosion du substrat décroît de façon analogue à  $R_p$ . Ce résultat confirme qu'à un temps d'immersion  $t$  donné,  $R_t$  est proportionnelle à la surface métallique en contact avec l'électrolyte et sa valeur dépend donc de la surface totale des pores de la peinture ( $nA$ ).



**Figure 9** : Variations de  $R_t$  en fonction de la concentration de la solution de mesure (d'après [90])

Peu de chercheurs se sont lancés dans des expériences visant à mettre en évidence la diffusion d'ions au travers de film organique à la surface d'un métal.

Récemment, Skoulidis et Ragoussis [92] ont réalisé des coupes biaisées d'échantillons corrodés d'aciers revêtus de différents polymères (résines époxy ou polyesters d'environ 20  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) immergés en solution NaCl 3,5%.

L'utilisation de la sonde électronique en différents points du film a permis de mettre en évidence des ions fer dans l'épaisseur du revêtement recouvrant des produits de corrosion.

Dans le but de mettre en évidence la diffusion d'ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  d'une solution de NaCl au travers d'un revêtement organique, Leidheiser Jr. a entrepris une étude particulièrement intéressante basée sur l'utilisation de traceurs radioactifs  $^{22}\text{Na}$  et  $^{36}\text{Cl}$  [93].

Des échantillons d'acier recouverts d'un film de résine alkyle d'épaisseurs variant entre 28 et 51  $\mu\text{m}$  ont été immergés en solution NaCl 0,5 M.

Les figures 10 et 11 représentent l'absorption par la résine des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  au cours de l'immersion. Les lettres alphabétiques désignent des échantillons d'épaisseurs différentes.

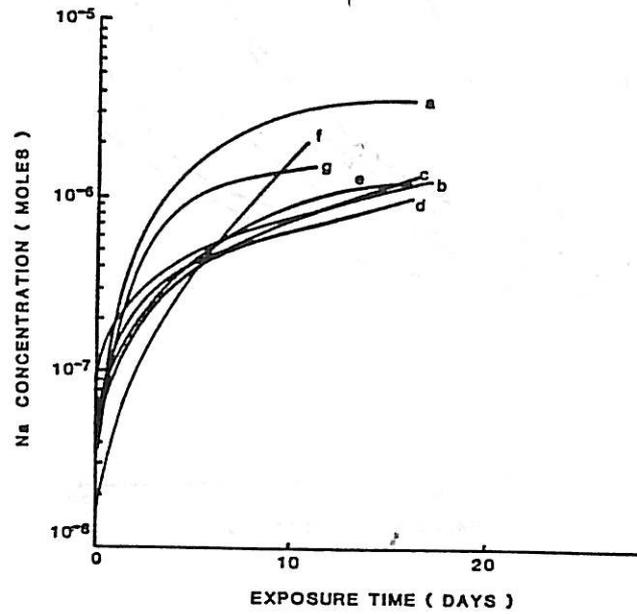


Figure 10 : Absorption de sodium  $^{22}\text{Na}$  au cours de l'immersion (d'après [93])

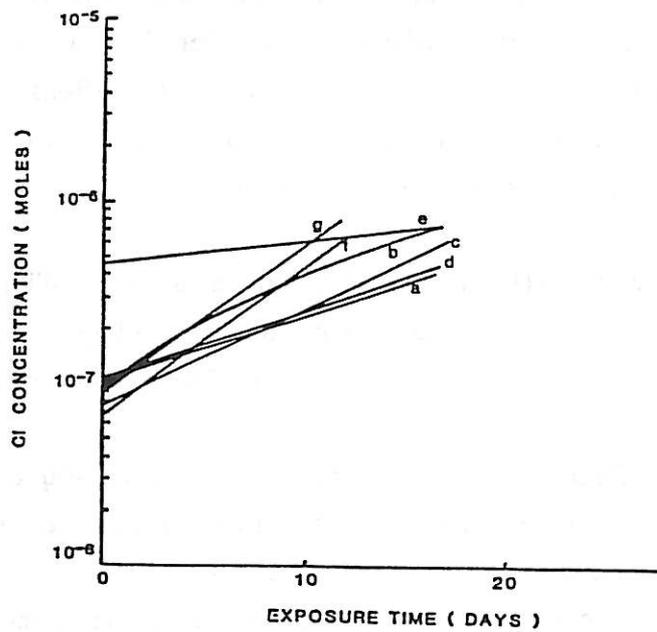


Figure 11 : Absorption de chlorure  $^{36}\text{Cl}$  au cours de l'immersion (d'après [93])

Des mesures d'impédance ont été effectuées en parallèle afin de calculer l'absorption d'eau au cours du temps (figure 12). Les résultats montrent qu'elle est rapide au cours des trois premières heures d'immersion.

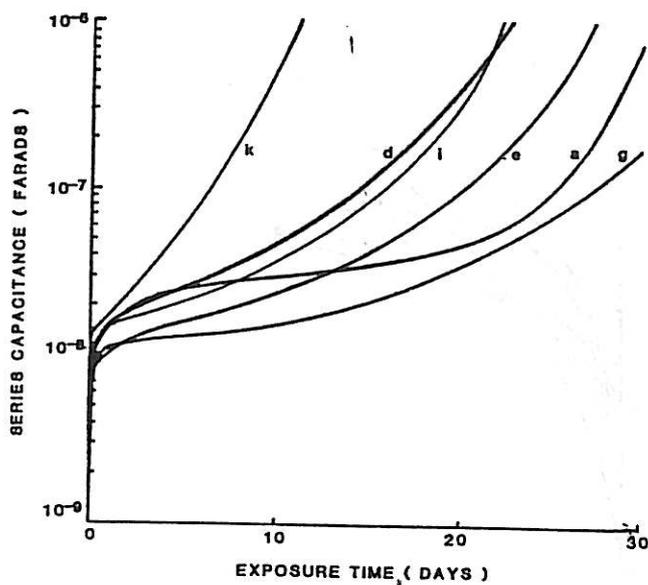


Figure 12 : Variations de la capacité en fonction du temps d'immersion  
(d'après [93])

Les coefficients de diffusion relatifs à l'eau, aux ions  $\text{Na}^+$  et aux ions  $\text{Cl}^-$  ont même ordre de grandeur. D'après Leidheiser Jr., ce résultat suggère d'une part, que l'absorption d'eau précède la diffusion d'ions, d'autre part, que les ions migrent simultanément avec l'eau ou que les trois composants suivent le même chemin au travers du revêtement.

Scantlebury et coll. [94] ont mis à profit la méthode d'impédance pour suivre le processus de corrosion directement sous une cloque artificielle. Les échantillons sont extraits de tôles d'acier doux revêtues d'une résine époxy.

Pour ce type d'expériences un montage électrochimique classique à trois électrodes, placées sous la cloque, a été utilisé. L'électrode de travail est constituée de deux plaques d'acier accolées. Un film libre de résine époxy (épaisseur  $95 \mu\text{m}$ ) est collé sur la surface métallique (à l'exception de la cavité) au moyen d'une colle époxyde.

L'électrode de référence est en Ag/AgCl, un fil de platine fait office de contre-électrode. A ces éléments est adjointe une électrode à base d'antimoine (Sb/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> H<sup>+</sup>) pour mesurer le pH *in situ*. La concentration de la solution NaCl utilisée est de 700  $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

Les courbes d'impédance obtenues pour l'électrode de gauche sont représentées sur les figures 13 et 14.

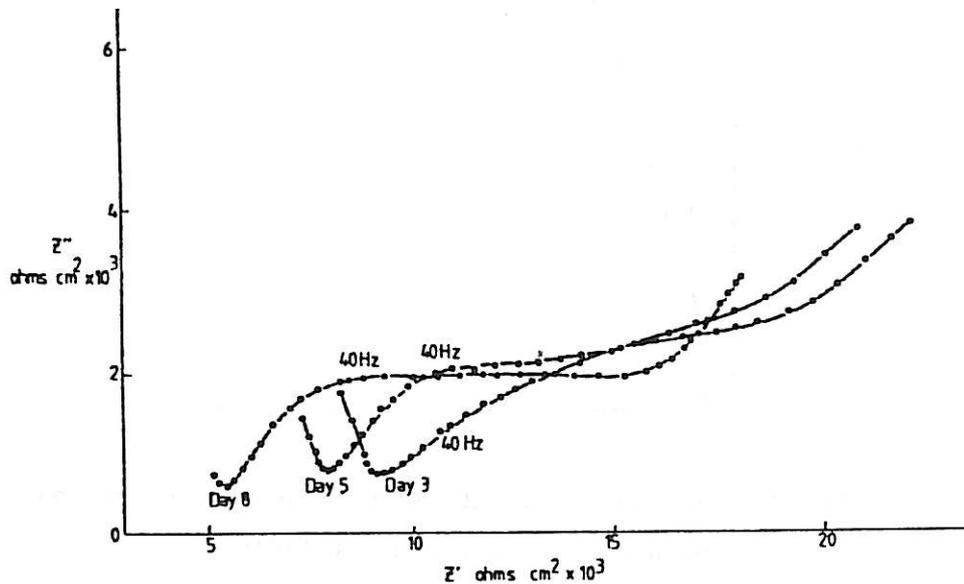


Figure 13 : Diagrammes d'impédance à  $E_{\text{corr}}$  après 3, 5, et 8 jours l'immersion (d'après [94])

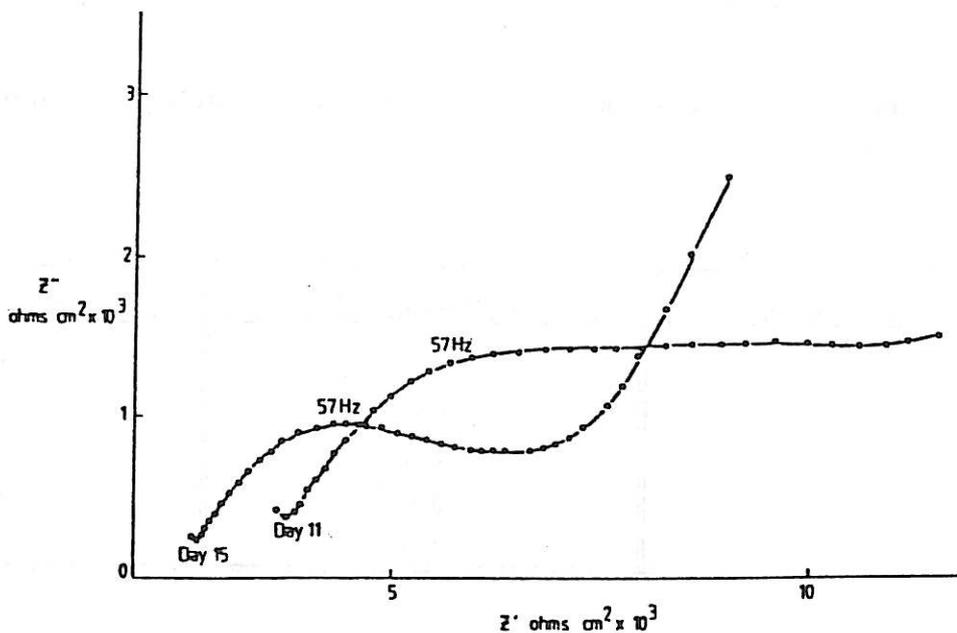


Figure 14 : Diagrammes d'impédance à  $E_{\text{corr}}$  après 11 et 15 jours d'immersion (d'après [94])

Ces diagrammes font apparaître trois sections. Dans la région à hautes fréquences située entre 10 kHz et 1 kHz un demi-cercle est observé. Celui-ci a tendance à diminuer puis disparaître avec le temps. Scantlebury l'associe à la capacité due au film de polymère. Cette hypothèse se justifie par le fait que sa disparition coïncide avec la saturation du film en eau (figure 15).

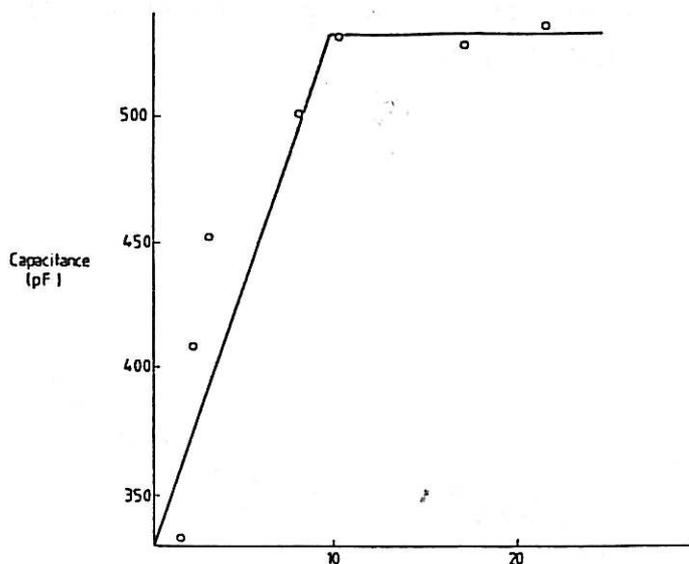


Figure 15 : Évolution de la capacité du film en fonction du temps exprimé en heures (d'après [94])

La seconde section est représentée par une courbe quasiment semi-circulaire qui s'étend jusqu'à 0,5 Hz. Cette boucle est attribuée à la réaction de transfert de charge sous le film.

Le tableau II donnent les valeurs des différents paramètres expérimentaux.

Temps (jours)	R ( $k\Omega \cdot cm^{-2}$ )	C ( $\mu F/cm^2$ )
3	10,3	1,3
5	8,2	1,4
8	8,4	1,7
11	5,6	1,8
15	3,9	1,4

Tableau II : Paramètres d'impédance relatifs à la seconde boucle obtenus à partir des figures 13 et 14 (d'après [94])

A la vue des résultats, on constate que la résistance associée à cette partie de courbe décroît avec le temps. La capacité augmente légèrement au tout début de l'immersion puis se stabilise après trois jours autour de  $2 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ . Cette valeur est environ dix fois plus faible par rapport à la valeur typique pour une capacité de double couche. Selon les auteurs, ce résultat suggère alors que la réaction ne se limite pas à un simple transfert de charge mais est également couplée à un processus de diffusion.

La dernière partie de la courbe est attribuée au processus de diffusion pure (vitesse globale de réaction sous contrôle diffusionnel).

A titre indicatif, la figure 16 représente les variations de pH mesurées dans la cloque en fonction du temps.

L'augmentation du pH durant les premières 48 heures résulte de la production d'ions hydroxydes générés aux sites cathodiques. Au cours de l'immersion, des produits de corrosion se forment en quantité croissante. La diminution progressive du pH, observée après quelques jours d'immersion suggère l'hydrolyse de ces produits.

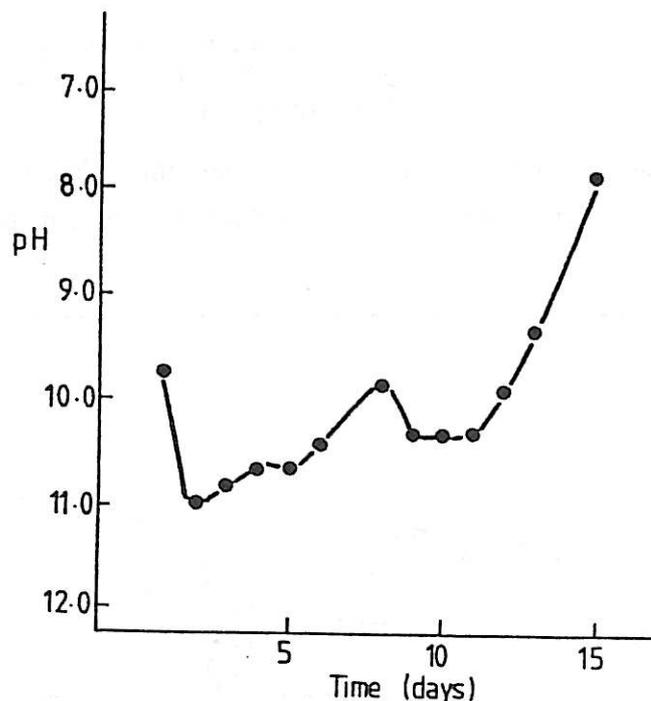


Figure 16 : Variations de pH en fonction du temps d'immersion  
(d'après [94])

Les exemples cités concernent essentiellement des mesures d'impédance sur des échantillons d'acier revêtu d'un film de polymère. Peu de recherches ont été menées sur des tôles d'acier revêtu de zinc.

Parmi les travaux entrepris sur de tels systèmes en l'absence de film organique, on peut citer l'étude de Fedrizzi et coll. [95]. Ces auteurs se sont intéressés à l'influence d'un traitement de chromatisation sur le comportement à la corrosion d'aciers électrozingués (10  $\mu\text{m}$  de zinc) immergés en solution NaCl 3,5% (pH 6,4).

Les diagrammes obtenus après 3 et 24 heures d'immersion sont représentés sur les figures 17 et 18.

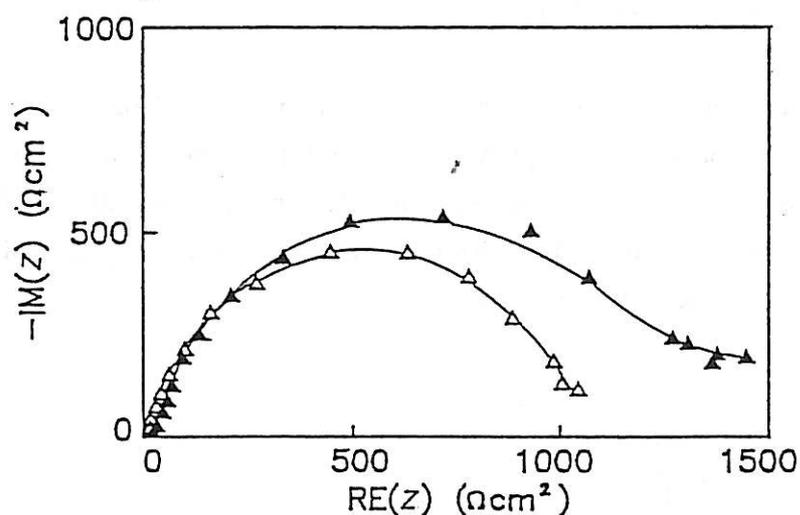


Figure 17 : Diagrammes d'impédance obtenus sur tôle d'acier électrozinguée immergée dans NaCl 3,5% après 3 ( $\Delta$ ) et 24 ( $\blacktriangle$ ) heures d'immersion ([95])

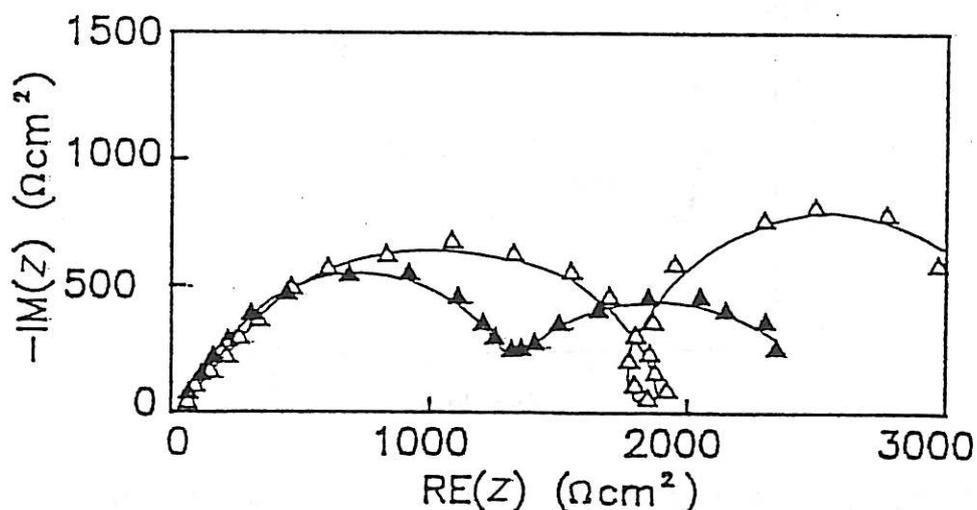


Figure 18 : Diagrammes d'impédance obtenus sur tôle d'acier électrozinguée chromatée immergée dans NaCl 3,5% après 3 ( $\Delta$ ) et 24 ( $\blacktriangle$ ) heures ([95])

Dans le cas du zinc nu, l'obtention d'un demi-cercle parfait après trois heures d'immersion suggère que la corrosion du zinc est contrôlée par un processus de transfert de charge. Après 24 heures, le comportement électrochimique n'est pas modifié, seule une légère augmentation de la résistance  $R_t$  est observée. D'après Fedrizzi, elle est liée à des problèmes de transfert de masse dû à la présence de produits de corrosion à la surface des échantillons.

Le tableau III donne les valeurs de résistance et de capacité pour les diverses durées d'immersion.

Matériau	temps (heures)	R ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	C ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )
Zn	3	1100	73
	24	1400	291
Zn chromaté	3	1800	5,6
	3	1700	4246
	24	1400	72
	24	1000	26539

Tableau III : Valeurs de résistance et de capacité extraites des spectres d'impédance obtenus en solution NaCl 3,5%

On remarque que la capacité croît de façon importante au cours du temps. Pour des faibles durées d'immersion, elle correspond à la capacité de double couche. Au-delà de 24 heures, les auteurs interprètent sa croissance en relation avec la présence de produits de corrosion et l'augmentation de la rugosité des surfaces mises à nues.

L'analyse des produits de corrosion par diffraction X, révèle la présence d'oxyde et d'hydroxychlorure de zinc II,  $4 \text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ .

Les diagrammes d'impédance correspondant au zinc passivé présentent deux boucles bien séparées (figure 18). L'interprétation des résultats est délicate. La faible valeur de  $C_d$  (de l'ordre de  $6 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ) suggère qu'elle est reliée à la présence de revêtement chromate. Aucune interprétation de la boucle inductive intermédiaire n'a été proposée.

Après 24 heures d'immersion, le diagramme comporte toujours deux boucles capacitives (la boucle inductive ayant disparu). Il semble que la présence d'une couche de chromatisation n'entraîne pas une augmentation notable de  $R$ . Par contre, l'augmentation de la valeur de capacité (de façon analogue au zinc nu), alliée à la diminution de l'impédance totale est significative de la dégradation des propriétés protectrices du revêtement chromate. Les auteurs en concluent, toutefois, que le traitement de passivation améliore la résistance à la corrosion du zinc.

Zeller et Savinell [96] vont plus loin dans l'interprétation de données relatives au comportement d'aciers électrozingués ( $7 \mu\text{m}$  de zinc) chromatisés immergés en solution de tampon borate (pH 8,4). Ils se sont intéressés plus particulièrement à l'influence de la teneur en chrome du revêtement. Quelle que soit la concentration du bain, les diagrammes d'impédance obtenus sont analogues.

Selon les auteurs, le revêtement chromate étant conducteur, les zones revêtues ont une résistance négligeable. A l'inverse, les zones non-chromatisées, généralement recouvertes d'une couche d'oxyde de zinc sont isolantes. Zeller et coll. suggère alors que la valeur de la résistance  $R_t$  dépend du nombre de tels domaines passivés.

Par ailleurs, contrairement aux résultats obtenus par Fredizzi, les auteurs constatent une diminution de la capacité de double couche. Ils interprètent ce résultat de deux manières : d'une part la réduction d'aires microscopiques liée à l'application du revêtement, d'autre part, l'élimination du chrome VI du revêtement suivie de son adsorption au niveau des surfaces de zinc.

Dans le cadre de l'électrocristallisation du zinc, Cachet et Wiart ont proposé un mécanisme de dissolution anodique du zinc basé sur la formation d'intermédiaires adsorbés [97, 98]. Le processus se déroule suivant deux réactions de transfert de charge consécutives :  $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{\text{I}}_{\text{ads}} \rightleftharpoons \text{Zn}^{\text{II}}_{\text{ads}}$ .

Les mesures d'impédance, réalisées sur une électrode tournante dans un mélange de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  et de  $\text{ZnCl}_2$ , donnent le diagramme de la figure 19.

La courbe révèle deux constantes de temps, en plus de la boucle capacitive. Deux boucles inductives sont observées à basses fréquences. La première, autour d'une dizaine de Hertz, correspond à la relaxation du recouvrement de l'électrode par  $\text{Zn}^{\text{I}}_{\text{ads}}$ . La seconde, à fréquences inférieures, s'interprète par une lente activation de l'électrode liée à l'augmentation de la polarisation anodique. Une telle activation résulte de l'élimination de l'hydroxyde de zinc passivant la surface au potentiel de corrosion.

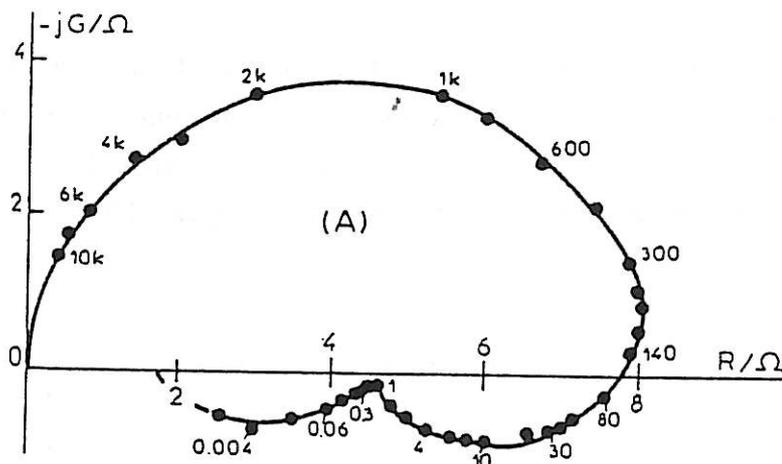
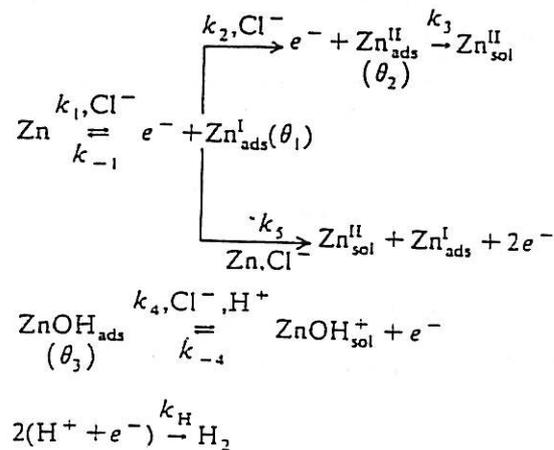


Figure 19 : Diagramme d'impédance obtenu à  $I = 1 \text{ mA}$   
(d'après [97])

L'ensemble des réactions interfaciales possibles est récapitulé dans le schéma suivant [98]:



La réaction réversible  $k_1/k_{-1}$  correspond à la formation de l'intermédiaire monovalent  $Zn^I_{ads}$ . Le zinc se dissout principalement par la réaction  $k_5$  où l'espèce  $Zn^I_{ads}$  joue le rôle de catalyseur. L'oxydation du zinc monovalent en zinc divalent peut également se dérouler suivant les processus  $k_2$  et  $k_3$ , mais de façon moins importante. Ces réactions mettent en jeu la formation d'un second intermédiaire adsorbé,  $Zn^{II}_{ads}$ , dont le recouvrement est  $\theta_2$ .

La réaction  $k_4/k_{-4}$  est réversible et correspond à la formation lente de l'hydroxyde adsorbé  $ZnOH_{ads}$  (recouvrement  $\theta_3$ ) dont l'élimination est anodiquement activée. La formation de  $ZnOH_{ads}$  peut s'interpréter par l'oxydation chimique du zinc par l'électrolyte. Le rôle du chlore étant de stimuler le processus d'activation et le renouvellement de l'espèce  $Zn^I_{ads}$ .

Rangel et Cruz ont mesuré l'impédance d'échantillons de zinc pur immergés dans de l'eau du robinet [99]. Les diagrammes obtenus à différentes valeurs de potentiel (légèrement anodiques ou cathodiques par rapport au potentiel de corrosion) sont représentés sur la figure 20.

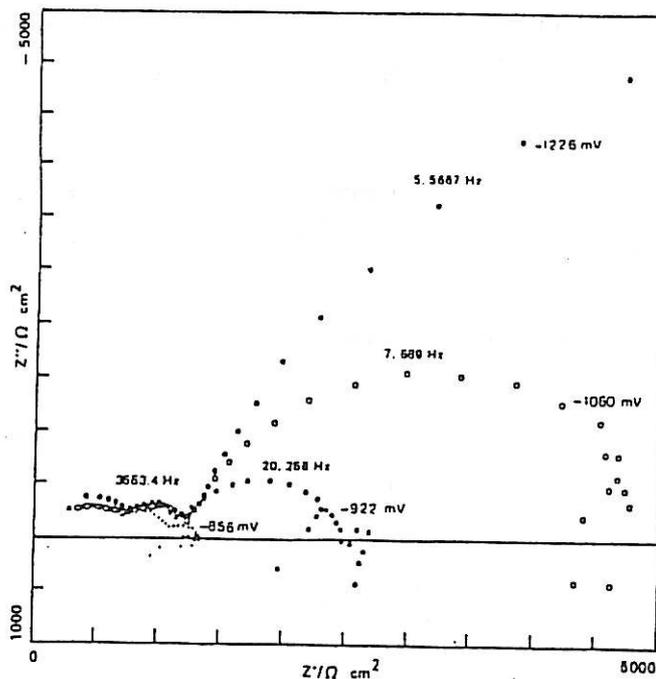


Figure 20 : Diagramme d'impédance obtenu sur un échantillon de zinc pur à divers potentiels dans de l'eau du robinet (d'après [99])

La boucle observée à hautes fréquences (quelles que soient les conditions de potentiel), a été attribuée, par les auteurs, à l'artefact dû à l'électrode de référence.

Les diagrammes obtenus pour de l'eau sont similaires à ceux enregistrés en milieu contenant du carbonate. L'interprétation des résultats, basée sur le mécanisme proposé par Cachet et Wiart ne semble, cependant, pas justifiée.

Deflorian et coll. ont étudié le comportement à la corrosion d'aciers galvanisés phosphatés recouverts d'un film de résine époxy en solution de NaCl 5% [100, 101]. Afin d'évaluer l'influence de l'épaisseur du film sur le processus, deux épaisseurs, de 30 et de 100  $\mu\text{m}$ , ont été testées.

Le diagramme relatif au début de l'immersion (durée inférieure à 120 heures) correspond à celui d'une capacité pure en accord avec les propriétés diélectriques du revêtement organique.

La courbe se modifie progressivement et deux constantes de temps sont mises en évidence après 33 jours d'immersion. Comme l'illustre la figure 21, les deux boucles capacitives sont de plus en plus distinctes au cours du temps.

La boucle qui apparaît à hautes fréquences est attribuée au film de polymère, celle à fréquences inférieures est reliée au processus de corrosion.

Les variations de la résistance  $R_p$ , associée au film de polymère, au cours du temps sont représentées sur la figure 22.

La diminution de  $R_p$  s'interprète par la dégradation progressive des propriétés de barrière du revêtement de polymère liée au développement de chemins de conduction ionique.

Une même tendance est observée pour des échantillons recouverts d'une couche de résine plus épaisse (100  $\mu\text{m}$ ) (figure 22). Dans ce cas, les valeurs de  $R_p$  sont beaucoup plus élevées (facteur 100). Ce résultat suggère que le nombre de défauts diminue avec l'épaisseur de revêtement.

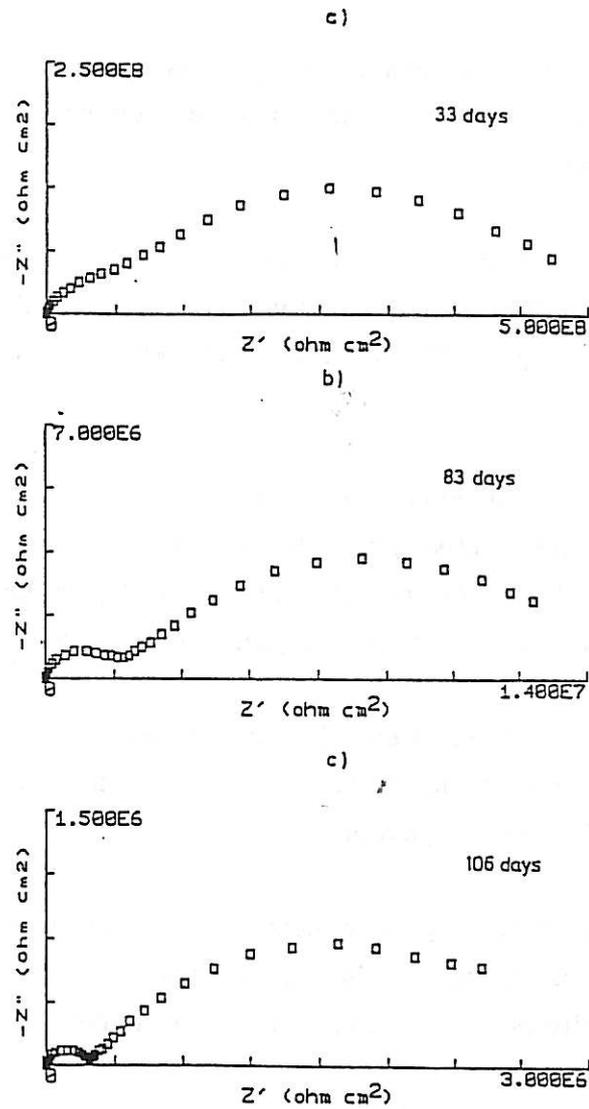


Figure 21 (a), (b), (c): Diagramme d'impédance relatif à un échantillon recouvert d'une couche de résine époxy (30  $\mu\text{m}$ ) après 33 jours ([101])

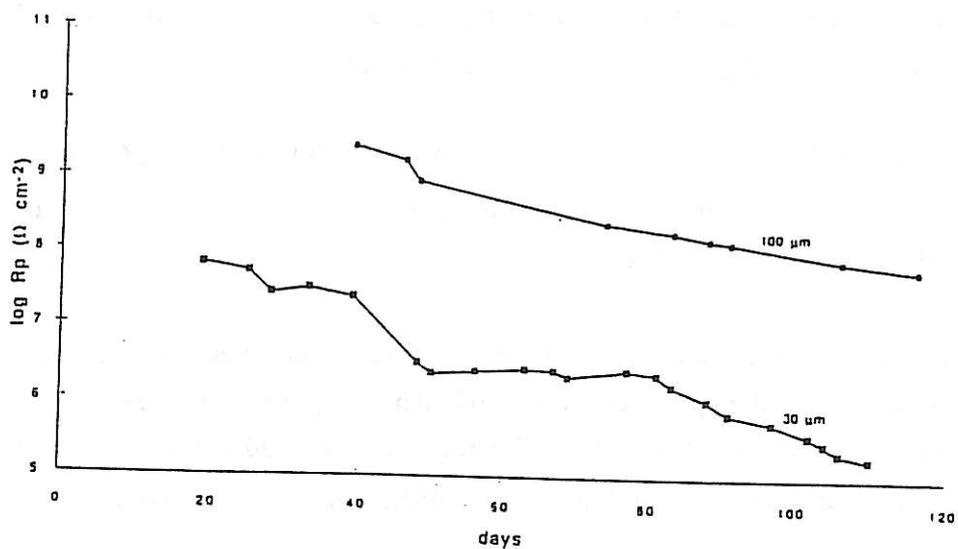


Figure 22 : Variations de  $R_p$  au cours de l'immersion (d'après [100])

La figure 23 représente l'évolution de la constante de temps  $\tau_p = R_p C_p$ . La décroissance observée de  $R_p$ , alliée aux faibles variations du paramètre  $C_p$  due à une absorption limitée d'électrolyte par le film de résine, contribuent à diminuer la valeur de  $\tau_p$  au cours de l'immersion.

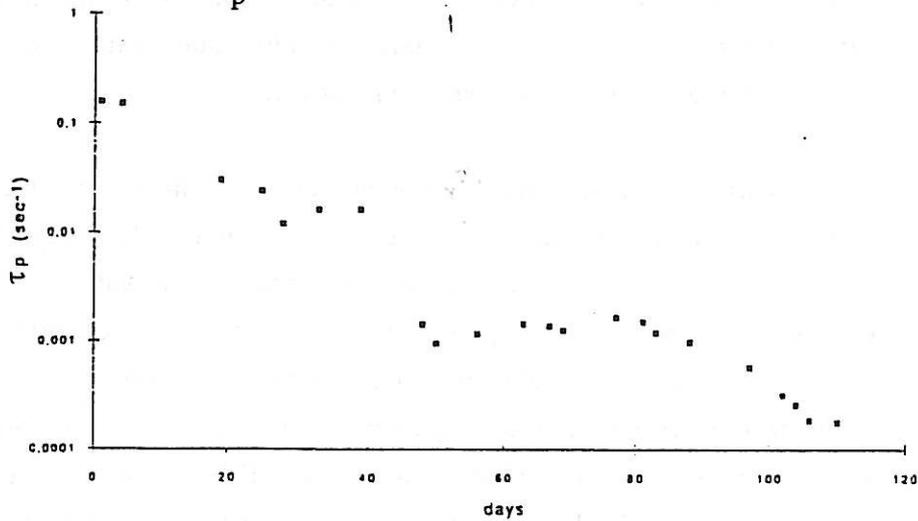


Figure 23 : Variations de  $\tau_p$  au cours de l'immersion (épaisseur du film :  $100 \mu\text{m}$ ) (d'après [100])

Si l'on considère la seconde boucle, la constante de temps associée,  $\tau_t = R_t C_d$ , ne varie pratiquement pas pendant la durée de l'expérience (figure 24). Ce résultat suggère que le processus de corrosion n'est pas modifié au cours du temps.

La constante de temps  $\tau_t$  dépend alors uniquement de la nature de la réaction électrochimique, du matériau et de l'environnement : tous ces paramètres restent inchangés durant l'expérience.

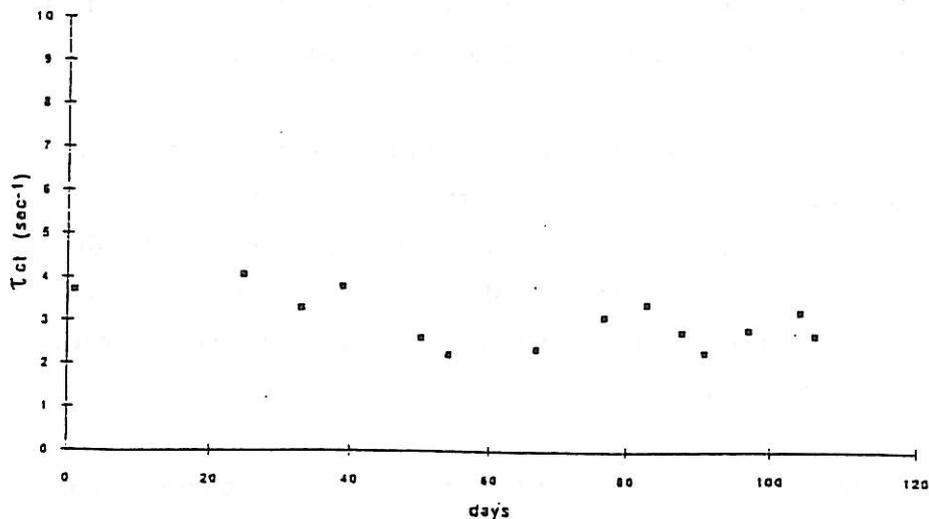


Figure 24 : Variations de  $\tau_t$  au cours de l'immersion (épaisseur du film :  $30 \mu\text{m}$ ) (d'après [100])

L'étape de mise en peinture dans la séquence de fabrication des tôles de carrosseries automobiles est déterminante sur leur résistance à la corrosion. Cette couche de peinture étant directement exposée à un environnement agressif elle doit à ce titre présenter les meilleures qualités d'adhérence et de continuité afin d'assurer un rôle de barrière physique entre le substrat métallique qu'elle protège et le milieu environnant.

De telles caractéristiques sont rarement, sinon jamais rencontrées. En effet, nous avons pu constater au travers de cette étude bibliographique que tout film de polymère comporte un certain nombre de défauts intrinsèques. Ces défauts correspondent à des pores ou des crevasses traversant toute l'épaisseur du film. De telles discontinuités constituent des voies d'accès directes de l'électrolyte et des espèces agressives au métal. Elles se multiplient au cours de l'immersion et s'organisent en réseau. Elles sont, de ce fait, à l'origine de l'amorçage et de la propagation de la corrosion sous le film de peinture.

La spectroscopie d'impédance permet de mettre en évidence de façon quantitative la dégradation progressive du polymère et la corrosion du substrat métallique consécutives à la pénétration de l'électrolyte et des ions au travers des pores.

L'impédance obtenue peut être décrite par un circuit électrique équivalent composé de résistances, de capacités distribuées et parfois d'inductances. Ces grandeurs électriques sont ensuite reliées au comportement des interfaces. On extrait notamment les paramètres relatifs au revêtement organique ainsi que ceux reliés au processus de corrosion.

Les différents exemples cités montrent que l'allure des diagrammes varient en fonction de la nature du traitement de surface, de la solution de mesure et de sa concentration, ainsi que de l'épaisseur du revêtement organique. La technique permet également la réalisation d'études plus fines telles que l'estimation de l'aire délamifiée ou la mise en évidence d'échanges ioniques au travers du film.

La majeure partie des applications de la technique concernent les aciers peints. Peu d'études ont été effectuées sur le zinc. Aussi, cette technique semble prometteuse pour l'étude de nos systèmes. C'est ce que nous nous proposons de voir dans ce qui suit.

### III. CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

Dans ce chapitre nous nous limiterons à décrire les conditions expérimentales relatives aux mesures d'impédance. La procédure relative à l'analyse Raman des tôles peintes était strictement identique à celle exposée dans la partie B.

Après avoir décrit la cellule d'électrolyse et ses composantes, nous passerons en revue les différents systèmes auxquels nous allons nous intéresser.

Nous étudierons plus particulièrement l'effet d'un traitement de surface et/ou d'une couche de peinture sur la résistance à la corrosion de tôles d'acier électrozingué.

#### III.1. Cellule électrochimique

La cellule réalisée en résine acrylique est illustrée sur la figure 25. Elle se compose d'une partie supérieure constituée d'un cylindre creux qui s'emboîte, par le bas, dans une plaque également en résine acrylique. Ce cylindre sert à contenir l'électrolyte (contenance 220 ml).

Il est surmonté d'un couvercle, percé de deux ou trois trous afin de positionner l'électrode de référence et de permettre le passage du fil de platine relié à la contre électrode. A sa base est placée l'électrode de travail, un joint torique empêche toute fuite d'électrolyte et détermine une surface de contact de 31 cm<sup>2</sup>.

L'utilisation d'une électrode de travail de grande superficie présente deux avantages : d'une part, l'impédance globale devient plus faible et sera alors plus facile à déterminer, même en présence du film de vernis protecteur. Néanmoins, dans nos conditions de mesure, elle peut atteindre de l'ordre de quelques mégohms. D'autre part, les corrosions s'amorçant de façon localisée, cette grande surface favorise une meilleure reproductibilité de mesure, même si, dans certains cas, elle reste loin d'être satisfaisante.

La partie inférieure de la cellule est composée d'un socle sur lequel on vient poser l'échantillon. Les deux parties supérieure et inférieure de la cellule sont assemblées au moyen de quatre écrous à chaque coin (non représentés sur la figure).

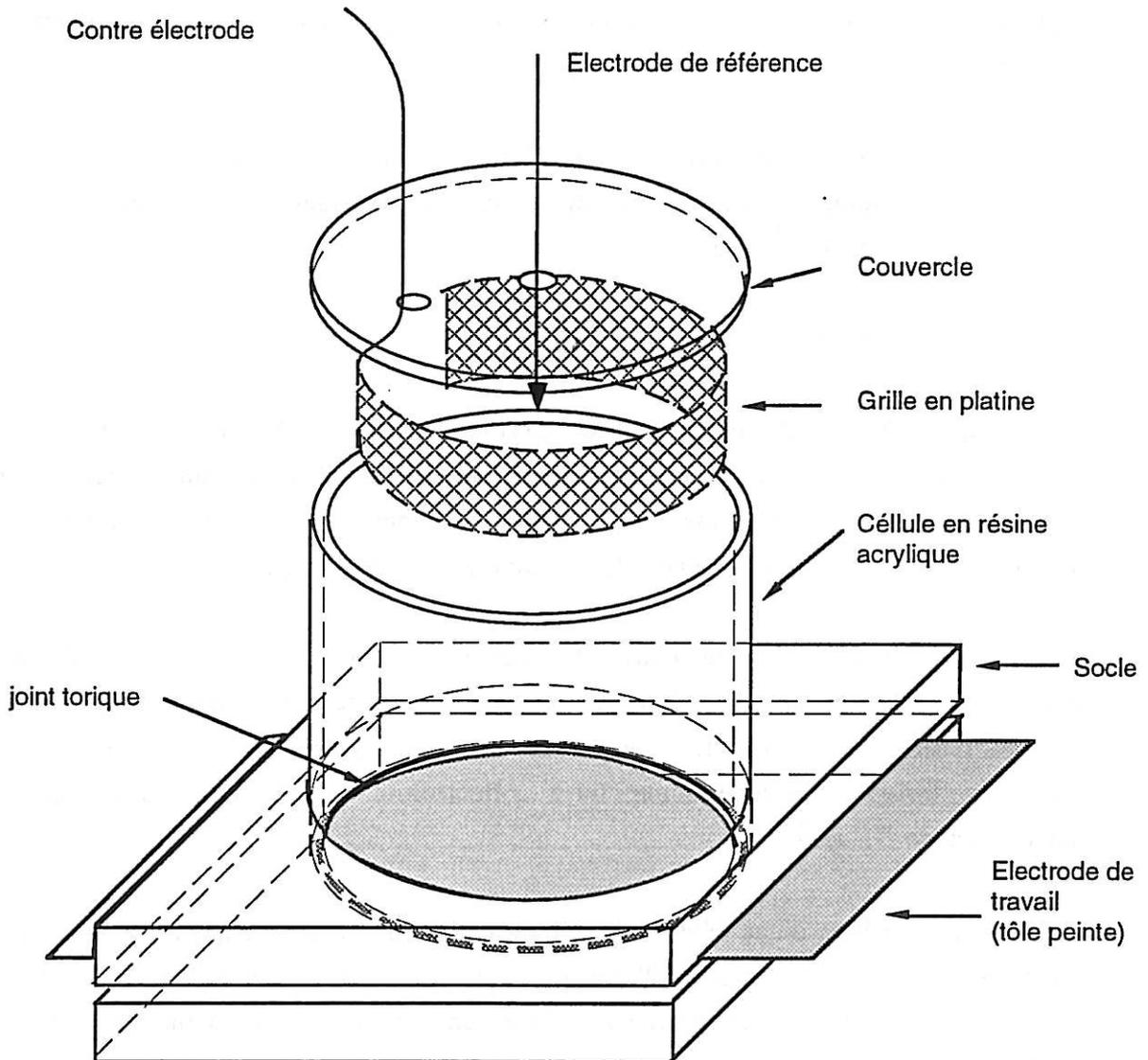


Figure 25 : Schéma de la cellule électrochimique

### III.2. Électrodes, électrolytes

L'électrode de référence utilisée est au calomel saturé (E.C.S.) (Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/KCl saturé) de marque "Tacussel". Elle est placée au centre du cylindre, à environ 1 cm de l'électrode de travail. Une grille de platine fait objet de contre-électrode, elle tapisse la paroi intérieure du cylindre.

Nous avons réalisé des essais de corrosion "naturelle". Dans ce cas, les échantillons sont laissés à l'abandon, sans polarisation en solution de NaCl 0,03 M.

### III.3. Échantillons

Les échantillons sont constitués de tôles d'acier électrozingué (référence H2404, épaisseur du zinc déposé : 10 µm) rectangulaires (100 x 200 mm).

Dans le cas de tôles traitées, deux traitements ont été considérés : une phosphatation et une chromatisation. Les produits industriels utilisés sont respectivement de marque "CFPI" et "Continental Parker". Chaque procédure de traitement de surface est exposée en détail en Annexe III.

### III.4. Vernis

L'identification par spectroscopie Raman des produits de corrosion directement au travers du film de polymère impose d'utiliser un vernis plutôt qu'une véritable peinture industrielle. Dans ce cas, le faisceau serait majoritairement absorbé par les charges et les pigments contenus dans la peinture, empêchant l'analyse des composés sous-jacents.

Le vernis utilisé est une résine époxy-polyamide fourni par la "Société Lorraine de Peinture et Vernis, S.L.P.V.". Celui-ci est appliqué au moyen d'une tige à enduction ("bar-coater") puis réticulé à température ambiante. Après séchage, l'épaisseur de la couche de vernis déposé est d'environ 15 µm.

### III.5. Mesures électrochimiques

Le dispositif expérimental, décrit sur la figure 26, comprend un potentiostat/galvanostat (Schlumberger-Solartron EI 1286) imposant un courant global nul.

Un analyseur de fonctions de transfert (Schlumberger- Solartron 1255) envoie un signal de perturbation sinusoïdal de faible amplitude. Le balayage en fréquences s'étend de 63 kHz à quelques mHz avec cinq points par décades. Aux valeurs d'impédances attendues (de l'ordre de  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) les signaux sont relativement bruités. Afin de pallier à ce problème, nous avons eu recours à l'utilisation de filtres. La résistance étalon est généralement égale à 10 k $\Omega$ . Bien que le système soit contrôlé sous la régulation du courant, une fonction installée sur l'analyseur, dite "Amplitude compression" permet de maintenir l'amplitude de la réponse en potentiel à une faible valeur, en l'occurrence  $8 \pm 4$  mV, afin de respecter le domaine de linéarité de la caractéristique  $E=f(I)$ .

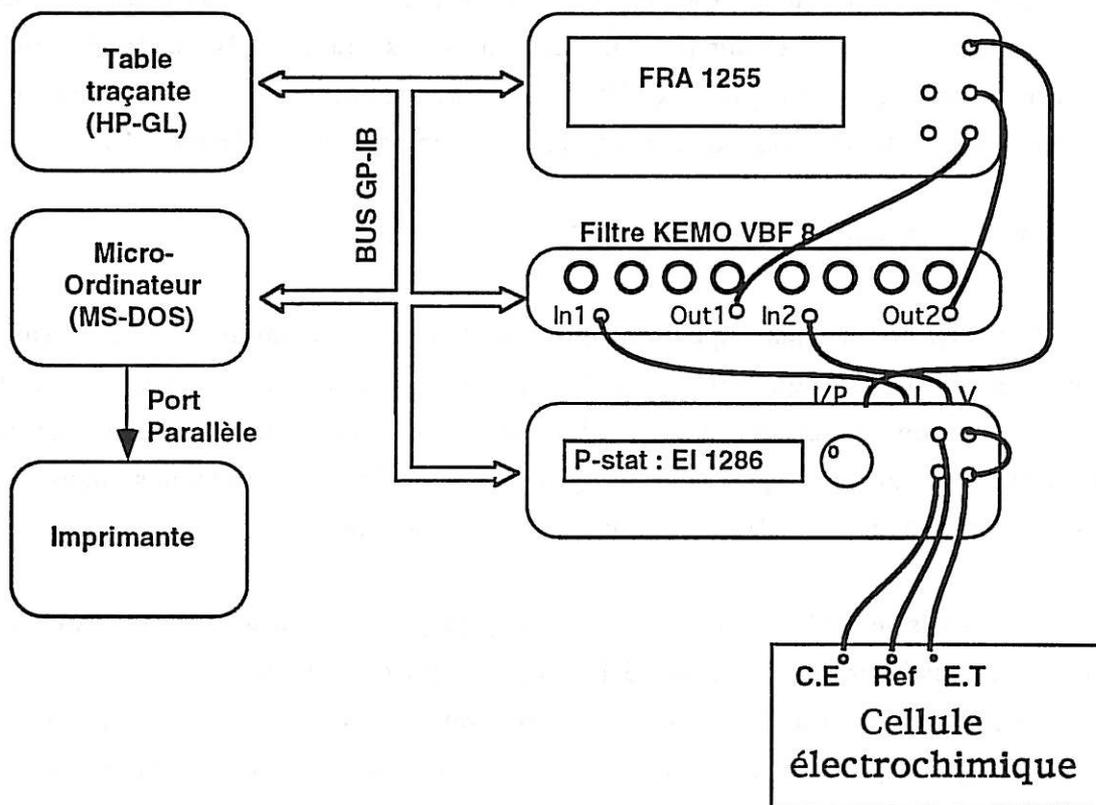


Figure 26 : Dispositif expérimental

Les diagrammes expérimentaux sont représentés dans le plan complexe (R, -jG).

Les mesures d'impédance sont effectuées tout au long de l'immersion. En moyenne, on réalise une mesure par jour. La fin de l'immersion est définie par l'apparition de cloques à la surface de l'échantillon.

### III.6. Exploitation des résultats

L'exploitation des diagrammes vise à déterminer les différents composants d'un modèle de circuit électrique équivalent. Le choix du circuit repose en grande partie sur la forme du diagramme de Nyquist. Celle-ci va permettre d'une part, de déterminer le nombre de constantes de temps, d'autre part, de sélectionner entre une capacité et une inductance.

A partir de ces considérations, on met au point un programme d'ajustement de paramètres basé sur la méthode "simplex" dont les algorithmes figurent en Annexe IV.

Par souci de minimiser l'aspect arbitraire dans le choix du schéma électrique équivalent, on réalise un essai préliminaire. En plus de la validation du circuit, cet essai permet, par exemple, de déceler une éventuelle constante de temps supplémentaire, peu visible sur le diagramme expérimental.

### III.7. Analyse Raman

A la fin de l'immersion, on vide l'électrolyte de la cellule et on retire l'échantillon. On procède ensuite à l'analyse de sa surface par spectroscopie Raman. Les conditions expérimentales étant identiques à celles utilisées pour la caractérisation des produits de corrosion. Toutefois, dans le cas de tôles vernies, la puissance ne dépasse pas 150 mW à la sortie du Laser.

## IV. RÉSULTATS

Ce chapitre rassemble les résultats obtenus à la fois en impédance et en spectroscopie Raman sur différents échantillons de tôles électrozinguées. Nous avons considéré trois types de préparation de tôles : dégraissage alcalin, phosphatation et chromatation.

Dans un premier temps, chaque type d'échantillon a été caractérisé en impédance puis analysé en spectroscopie Raman. Dans un second temps, des mesures identiques ont été réalisées sur des échantillons analogues recouverts d'une couche de vernis.

Ce chapitre se scinde en deux parties. Nous commencerons par exposer les résultats relatifs aux mesures d'impédance. La partie suivante est consacrée aux résultats de spectroscopie Raman.

#### IV.1. Résultats d'impédance

Nous abordons ce paragraphe par la caractérisation du vernis qui sera ultérieurement déposé à la surface de différentes tôles prétraitées. Par la suite, nous présenterons les diagrammes caractéristiques de chaque type de tôle et procéderons à une analyse globale des systèmes en termes de leurs performances.

##### IV.1.1. Détermination des caractéristiques électriques du vernis

Comme nous l'avons précédemment évoqué, on distingue deux types de conduction à travers un film organique : électronique et ionique.

La conduction électronique est une propriété intrinsèque du film. Elle reflète le caractère isolant ou conducteur (polymère conducteur) du revêtement.

La conductivité ionique n'existe que lorsque le revêtement se trouve en contact avec un électrolyte. Elle s'établit par diffusion ou migration des ions de la solution par l'intermédiaire de porosité ou de défauts traversant l'épaisseur du film.

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons plus particulièrement à la conductivité électronique du film de polymère. Le vernis utilisé étant à priori un isolant électrique, en absence de conduction ionique, il sera possible de déterminer sa propriété diélectrique. C'est ce que nous nous proposons de vérifier dans ce paragraphe.

## IV.1.1.1. Procédure expérimentale

L'absence de conduction ionique est assurée par la substitution d'électrolyte par un métal liquide. La couche de vernis considérée se trouve alors insérée entre le substrat métallique (l'acier revêtu de zinc) et une nappe de mercure. La cellule d'électrolyse utilisée est similaire à celle de la figure 25, elle présente toutefois une surface de contact plus réduite, égale à  $2,5 \text{ cm}^2$ . A la place de la contre électrode, un fil de platine assure le contact électrique.

Afin de vérifier l'influence du traitement de surface, nous avons déposé le film de vernis d'une part sur tôle simplement dégraissée (dégraissage alcalin identique à celui utilisé pour la phosphatation), d'autre part sur tôles traitées dans un bain de phosphatation ou de chromatisation.

## IV.1.1.2. Résultats

A titre d'exemple, la figure 27 donne le diagramme d'impédance obtenu sur un échantillon dégraissé et verni. Comme prévu, le comportement électrique est essentiellement capacitif. L'impédance correspond alors à celle d'un condensateur et s'exprime par :

$$Z = 1/j\omega C$$

où  $\omega$  est la fréquence de pulsation ( $\text{rad.s}^{-1}$ ).

L'ensemble des échantillons examinés présente ce même type de comportement. Il est alors possible de déterminer la constante diélectrique relative ( $\epsilon$ ) du vernis à partir de l'équation (13) :

$$\epsilon = Cd/\epsilon_0 A_0$$

où  $d$  désigne l'épaisseur du film,  $A_0$ , la superficie de l'échantillon et  $\epsilon_0$  la constante diélectrique absolue dans le vide ( $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-14} \text{ F/cm}^2$ ).

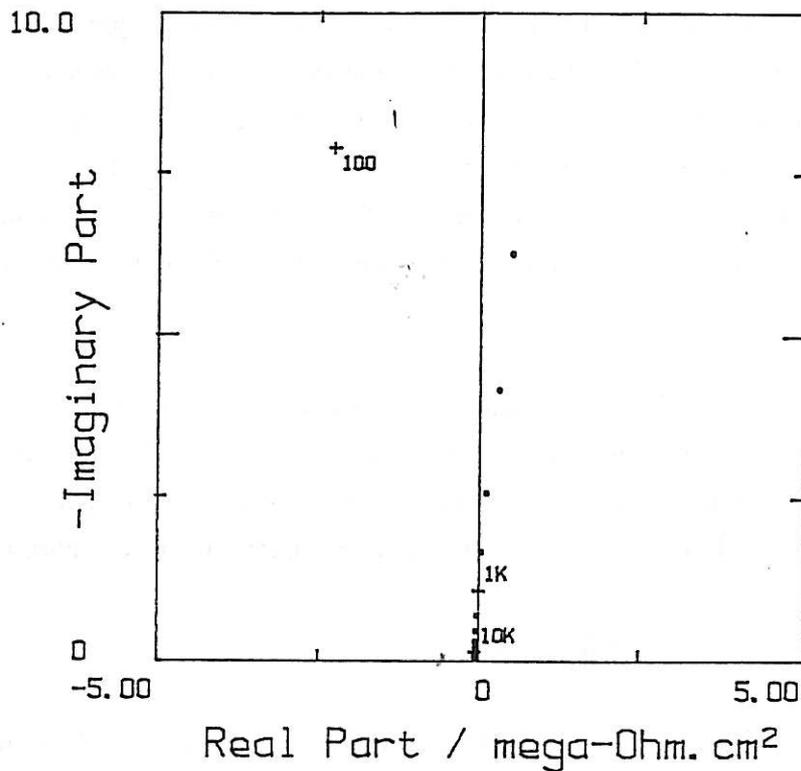


Figure 27 : Diagramme d'impédance relatif à une tôle dégraissée vernie recouverte d'une nappe de mercure (13  $\mu\text{m}$ )

A l'intérieur du domaine de fréquences étudié, nous pouvons considérer que la capacité est pratiquement indépendante de la fréquence ; nous l'avons déterminée pour la fréquence égale à 10 kHz. Le tableau IV récapitule les résultats relatifs aux trois types d'échantillons.

Afin de connaître l'influence de l'électrolyte sur la propriété diélectrique du film, nous avons remplacé le mercure par le milieu de mesure électrochimique, soit une solution de NaCl 0,03 M, que nous avons laissé pendant deux heures.

Au moment de la mesure, après avoir essuyé la surface à l'aide d'un papier absorbant ("sopalin"), la solution a été de nouveau remplacée par du mercure. Les résultats obtenus figurent également dans le tableau IV.

C (F/cm <sup>2</sup> )	Tôle dégraissée (13 μm)	Tôle chromagée (15 μm)	Tôle phosphatée (15 μm)
verniss sec C ε <sub>sec</sub>	1,46 10 <sup>-10</sup> 2,08	1,49 10 <sup>-10</sup> 2,52	1,55 10 <sup>-10</sup> 2,69
2 heures dans NaCl 0,03M C ε <sub>sec</sub>	1,66 10 <sup>-10</sup> 2,36	1,90 10 <sup>-10</sup> 3,22	1,93 10 <sup>-10</sup> 3,35
variation ε (%)	12	22	20
fraction de vol. d'électrolyte absorbé v (%) (équation (14))	0,03	0,06	0,05

**Tableau IV** : Constantes diélectriques caractéristiques du vernis recouvrant la surface de différentes tôles électrozinguées traitées

A la vue des résultats, on constate que la valeur de  $\epsilon$  à l'état sec fluctue entre 2 et 3. Selon les données de la littérature, la constante diélectrique à 25 °C et à fréquence 1 kHz pour une résine époxy pure, est de l'ordre de 3,63-3,67 [102]. L'écart observé peut s'interpréter, dans notre cas, par l'existence du motif polyamide.

La présence d'une couche de conversion entre le substrat métallique et le vernis tend à légèrement accroître la valeur de  $\epsilon$ . La différence est plus marquée après immersion des échantillons en milieu chlorure.

En appliquant la relation (14) du chapitre I, nous avons calculé le volume d'eau absorbé dans le film de vernis (dernière ligne du tableau IV). L'absorption d'électrolyte est pratiquement deux fois plus importante pour les tôles traitées, ceci quel que soit le type de traitement, chromatisation ou phosphatation, réalisé. Les faibles valeurs observées indiquent le caractère hydrophobe du film de vernis. Ce qui diffère des résultats décrits dans la littérature.

Cette différence peut être attribuée à l'absence de pigments d'oxydes, qui possèdent une affinité plus importante vis à vis de la molécule d'eau.

Ces résultats montrent que le traitement de surface modifie de façon notable la propriété diélectrique du film de vernis. De plus, l'absorption d'eau semble être plus importante par le vernis appliqué sur la tôle phosphatée ou chromatée. Par contre, relativement peu de différence a été constatée entre les deux types de traitements de surface.

Enfin, il est à signaler que peu d'études distinguent clairement la conduction électronique de la conduction ionique du film appliqué en vue de la protection contre la corrosion.

La propriété diélectrique du film étant définie, nous abordons maintenant l'étude du comportement d'une tôle vernie en milieu agressif.

#### IV.1.2. Résistance à la corrosion des tôles vernies

Ce chapitre est consacré à l'étude des tôles traitées sur lesquelles a été déposé une couche de vernis. Tout traitement de conversion visant à améliorer l'accrochage de la peinture tout en augmentant la résistance à la corrosion, l'objectif de cette étude est double.

Il s'agit, d'une part, de suivre le processus de corrosion au cours de l'immersion et de cerner les différentes phases d'évolution de diverses tôles nues, simplement dégraissées ou traitées par phosphatation ou chromatation ; d'autre part, d'évaluer l'effet de la présence d'une couche de vernis sur le déroulement du processus et de comparer entre elles les performances de chacun des systèmes.

Nous aborderons successivement le cas de tôles électrozinguées simplement dégraissées (dégraissage alcalin), phosphatées puis chromatées. Chaque système sera considéré suivant deux cas : avec, puis sans couche de vernis.

## IV.1.2.1. Diagrammes d'impédance relatifs aux tôles dégraissées vernies

L'analyse des diagrammes d'impédance relatifs aux tôles dégraissées vernies permet de distinguer trois phases d'évolution de l'impédance au cours de l'immersion.

Le diagramme d'impédance relatif au début de l'immersion, que l'on désigne par la phase I, est représenté sur la figure 28. Il fait apparaître deux boucles capacitives et une boucle inductive. La première boucle capacitive est observée à des fréquences supérieures à 1 Hz, l'autre à fréquences très basses ( $f \approx 10$  mHz). La boucle inductive apparaît à des fréquences intermédiaires, autour de quelques dizaines de mHz.

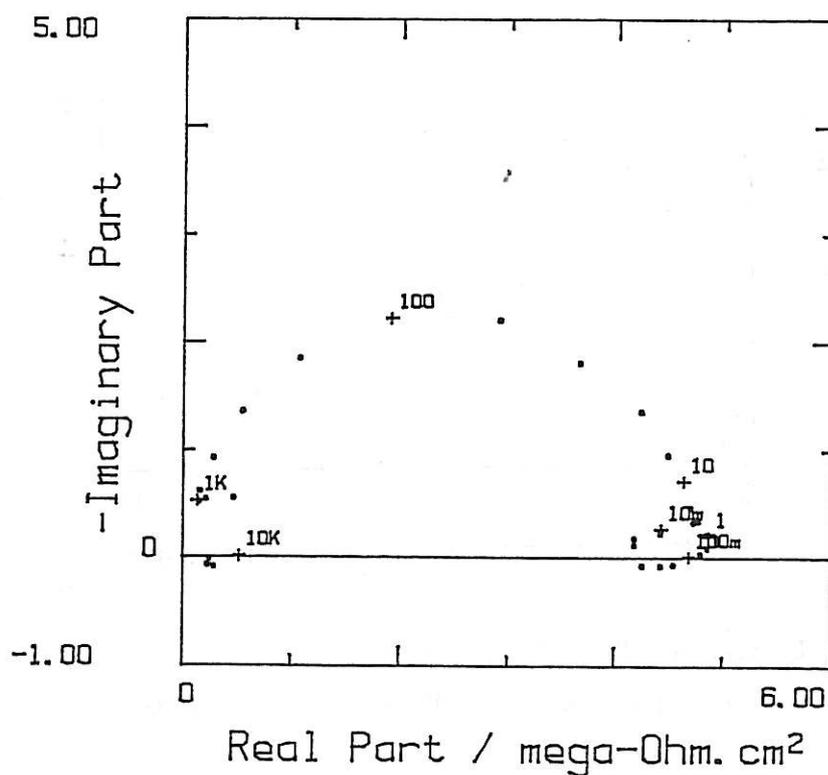


Figure 28 : Diagramme d'impédance relatif à une tôle dégraissée vernie (15  $\mu\text{m}$ ) en phase de début d'immersion (phase I)

Après quelques heures d'immersion, l'allure du diagramme change. La boucle à hautes fréquences est conservée bien que son diamètre ait légèrement diminué. La boucle inductive a disparu, elle laisse place à une boucle capacitive qui se dessine d'autant mieux avec le temps.

A partir de cinq jours, le système se trouve en phase II, de milieu d'immersion. Deux boucles capacitives sont clairement visibles, l'une à la fréquence caractéristique de 300 Hz et l'autre à 40 mHz comme le montre la figure 29. A la jonction entre celles-ci, à une fréquence proche de 10 Hz, il existe une boucle supplémentaire, à peine remarquée. En effet, la présence de cette troisième boucle capacitive n'a été clairement mise en évidence que par le programme d'ajustement de paramètres.

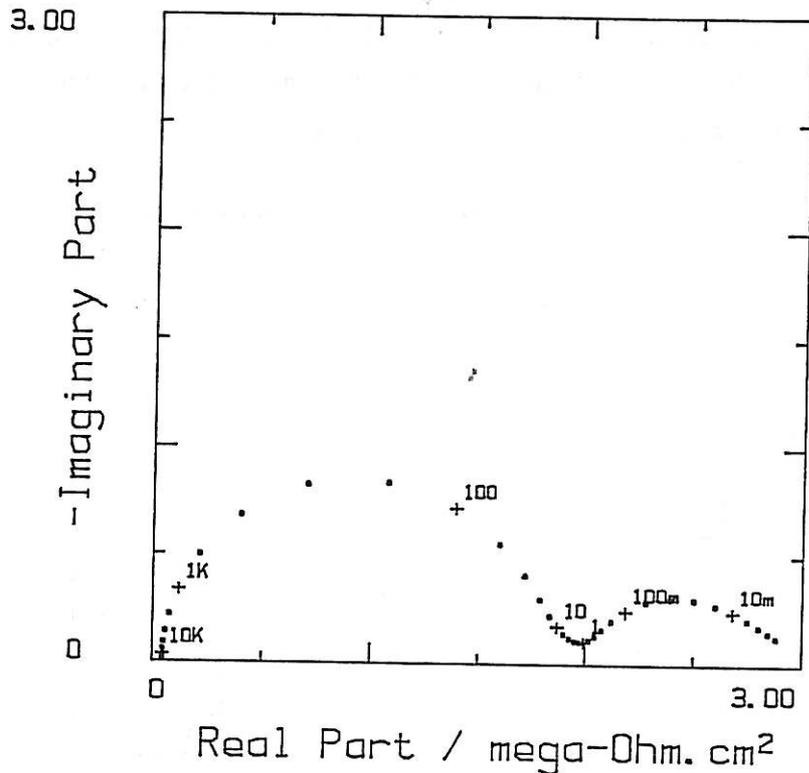


Figure 29 : Diagramme d'impédance relatif à une tôle dégraissée vernie (15 µm) après six jours d'immersion (phase II)

Le diagramme est de nouveau modifié après 10 jours d'immersion. La boucle à hautes fréquences est toujours présente, son diamètre a diminué d'un facteur quatre par rapport au début d'immersion. Les deux boucles à basses fréquences précédemment décrites se sont réorganisées en un massif à deux boucles de tailles très réduites. Cette allure de courbe, caractéristique de la phase de fin d'immersion (phase III) est représentée sur la figure 30, elle est conservée jusqu'à la fin de nos essais (21 jours).

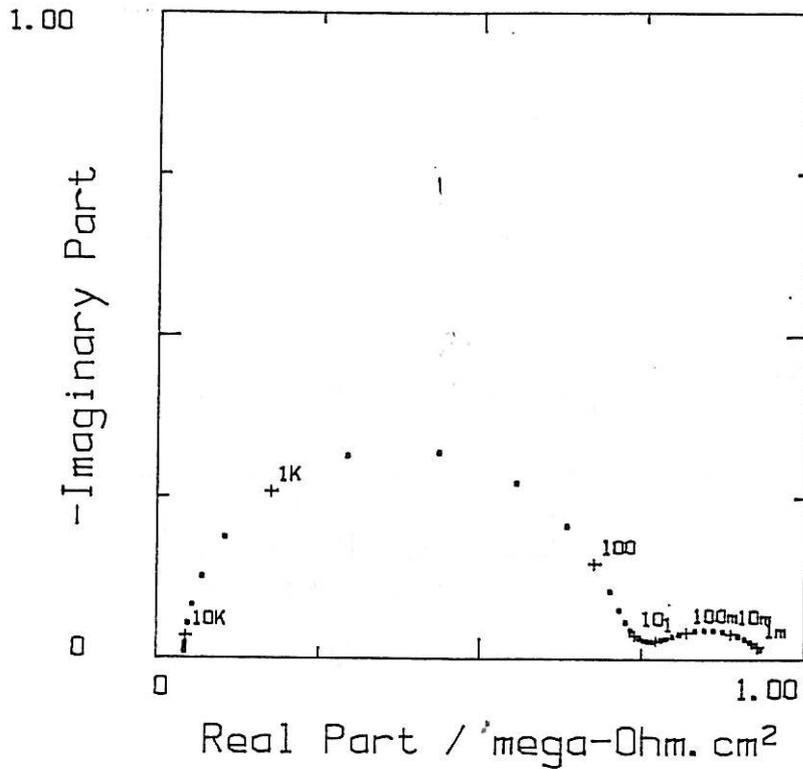


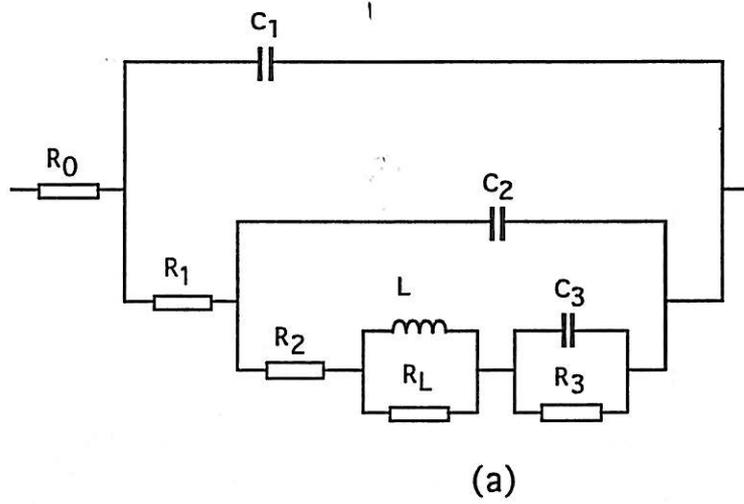
Figure 30 : Diagramme d'impédance relatif à une tôle dégraissée vernie (15  $\mu\text{m}$ ) après 18 jours d'immersion (phase III)

#### IV.1.2.2. Evaluation des éléments de circuit électrique équivalent

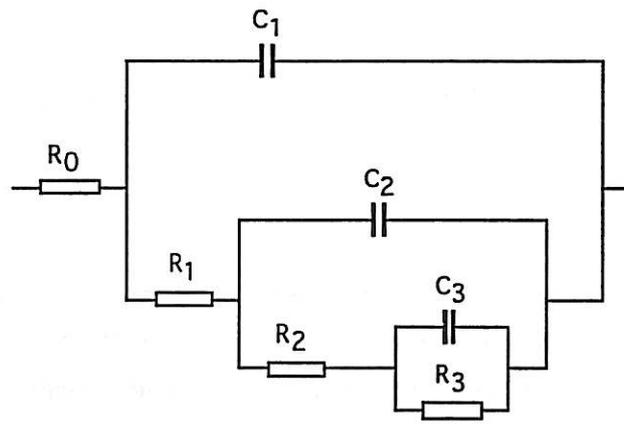
##### *Tôles dégraissées vernies*

A partir de l'allure des diagrammes observés expérimentalement, deux circuits électriques équivalents peuvent être proposés pour la modélisation du comportement de l'interface. Ces circuits sont schématisés sur la figure 31.

Lorsqu'une boucle inductive est clairement observée, le schéma (a) convient pour reproduire les résultats. Par contre, en son absence, c'est le schéma (b) qui est le plus adapté. Il est à noter que si  $R_L$  tend vers zéro, la boucle inductive disparaît et circuit (a) se transforme en circuit (b).



(a)



(b)

**Figure 31** ((a), (b)) : Schémas électriques équivalents utilisés pour l'ajustement des paramètres des résultats expérimentaux

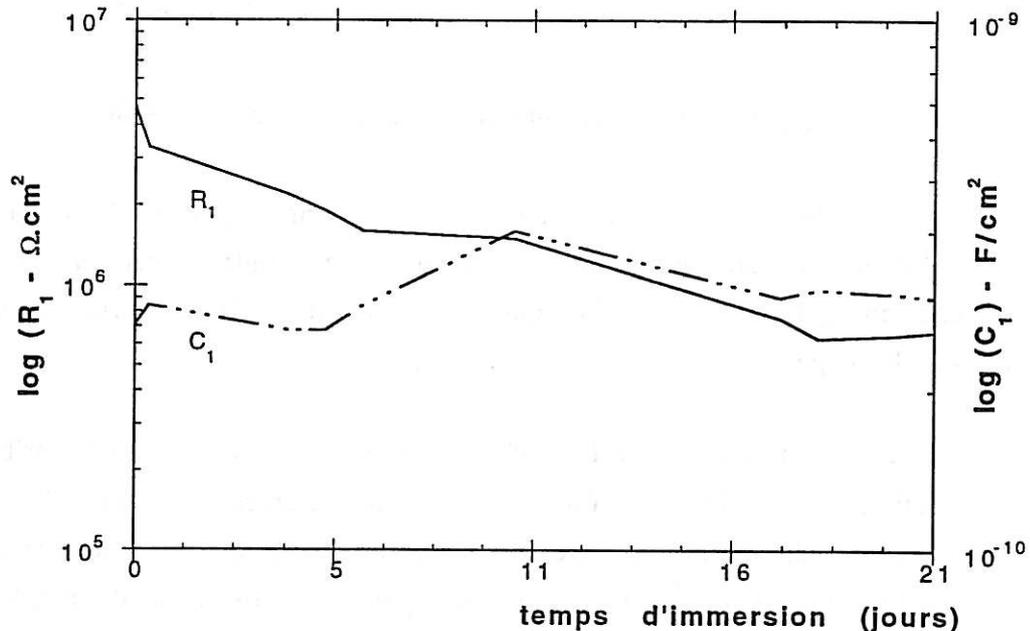
Par ailleurs, les boucles capacitives ayant en général une allure aplatie, nous avons utilisé une capacité distribuée (constante phase élément) où la constante de temps du circuit  $R_1 C_1$  se présente sous la forme dite "Cole-Cole", soit :

$$Z = R/[1 + (j\Omega RC)^\alpha]$$

Nous avons préféré ce circuit R-C en cascade plutôt que la liaison en série, en relation avec l'exploitation de résultats.

La figure 32 donne les variations de résistance  $R_1$  et de capacité  $C_1$  associées à la boucle à hautes fréquences en fonction du temps d'immersion. Le paramètre  $C_1$  croît légèrement au cours des premières heures puis diminue entre un et cinq jours, c'est à dire pendant la phase I.

Par la suite, au cours de la phase II, elle augmente régulièrement avec le temps. Enfin, à partir de 10 jours d'immersion et ceci jusqu'à la fin de nos essais (phase III), elle diminue de nouveau.



**Figure 32** : Évolution des paramètres  $R_1$  et  $C_1$  relatifs à une tôle dégraissée vernie en fonction du temps d'immersion

Si nous attribuons l'origine de cette capacité à la propriété diélectrique du film de vernis, nous trouvons alors une constante diélectrique relative entre 4,4 et 6,8 (figure 33). Cette valeur, bien que supérieure à celle observée dans le paragraphe précédent semble raisonnable. Une immersion prolongée du vernis dans l'électrolyte a donc pour effet d'augmenter la valeur de capacité.

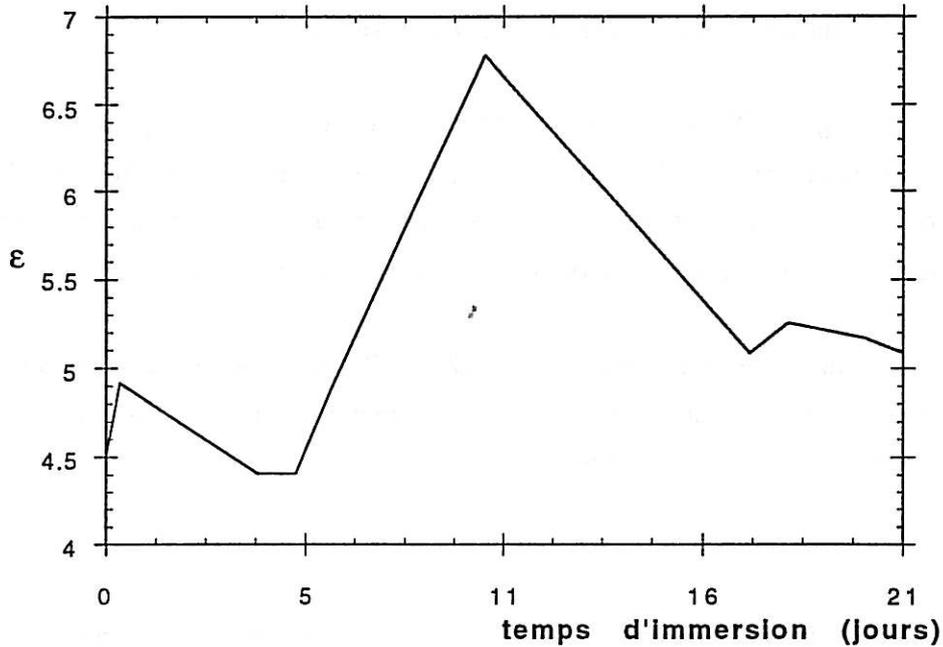


Figure 33 : Variations de  $\epsilon$  au cours de l'immersion

Par ailleurs, nous avons constaté que, dans ces conditions, la capacité croît lorsque la fréquence de mesure diminue, contrairement au cas de la mesure en cellule sèche. Ce qui explique partiellement une plus grande valeur de capacité observée.

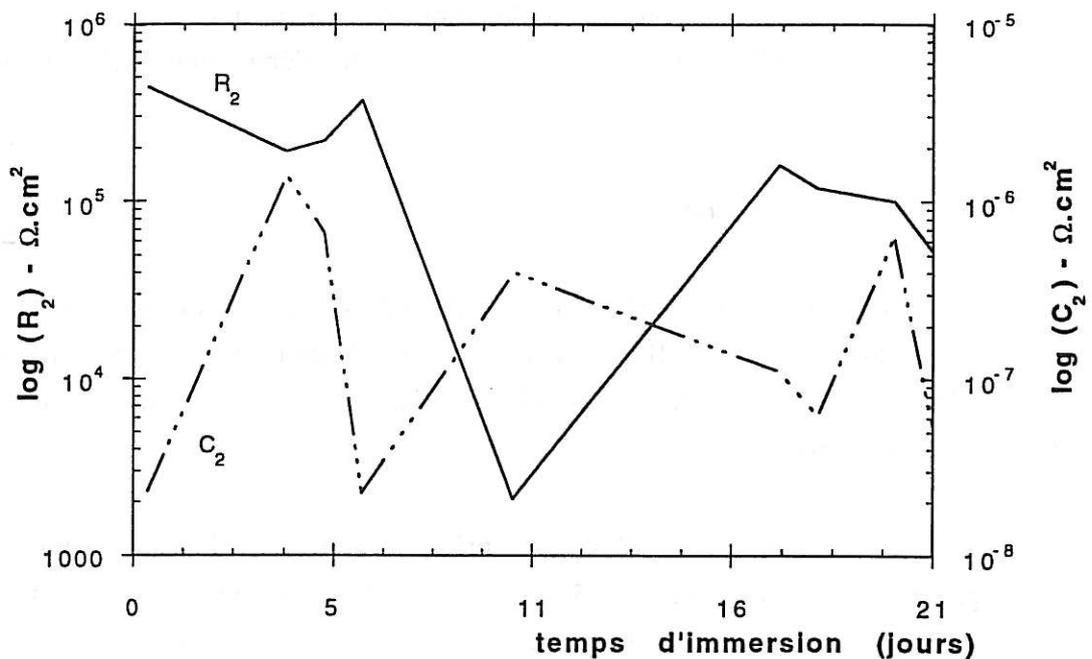
La décroissance régulière de la résistance  $R_1$  est alors attribuée à la dégradation progressive du film au cours de l'immersion. Selon la littérature citée, cette dégradation résulte de l'établissement d'une conduction ionique au travers des défauts du film. C'est ce que nous proposons de confirmer à la fin de ce chapitre.

L'ensemble de ces résultats suggère donc que la boucle à hautes fréquences est représentative de la couche de vernis. Les boucles présentes à fréquences inférieures renferment, par conséquent, des informations relatives au substrat.

Les variations des paramètres expérimentaux de résistances  $R_2$ ,  $R_3$  et de capacités  $C_2$ ,  $C_3$  associés aux boucles à basses fréquences sont représentées sur la figure 34.

En admettant que l'impédance mesurée au 10<sup>ème</sup> jour d'immersion comporte une anomalie, dont l'origine n'est pas élucidée, et en éliminant de la discussion cette donnée, on observe une décroissance régulière de  $R_2$  et de  $R_3$  au cours du temps.

Si la variation de  $C_2$  est chaotique et difficile à interpréter,  $C_3$  reste à peu près constante, sinon augmente légèrement avec le temps. La diminution de la résistance  $R_2$  peut être associée à la lente dégradation du film (mise en évidence par l'évolution de  $R_1$ ) donc à l'accroissement de la vitesse de corrosion de la tôle vernie.



(a)

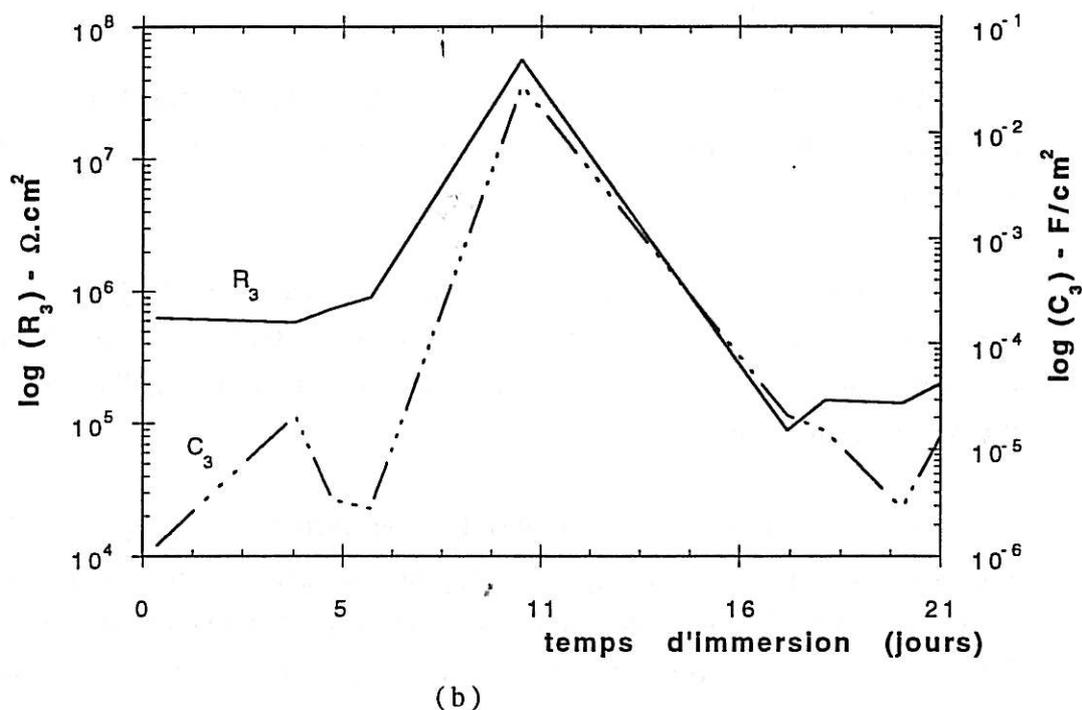


Figure 34 ((a), (b)): Évolution des paramètres R et C relatifs à une tôle dégraissée vernie en fonction du temps d'immersion :  
 (a) deuxième boucle  $[R_2, C_2]$  (b) troisième boucle  $[R_3, C_3]$

#### Tôles dégraissées nues

Afin de mieux cerner les contributions apportées par la présence du film organique, nous allons comparer les résultats relatifs à un même type d'acier électrozingué nu. Ces résultats nous ont été communiqués par B. Zaïd, (ITODYS, Paris VII).

Les diagrammes obtenus après un et six jours d'immersion sont représentés sur les figures 35 et 36. Le début de l'immersion est caractérisé par un massif étendu sous lequel deux boucles sont, a priori, présentes (figure 35). Au cours de l'immersion ce massif se structure, et trois boucles capacitives se dessinent (figure 36). Par contre, aucune boucle inductive n'a été observée.

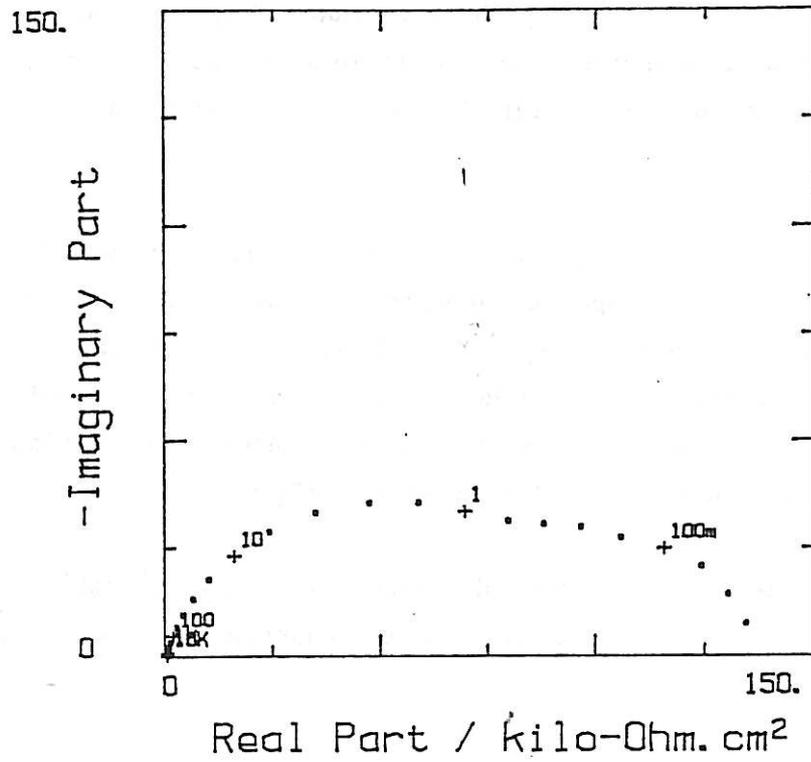


Figure 35 : Diagramme d'impédance relatif à une tôle d'acier électrozingué après 24 heures d'immersion dans NaCl 0,03 M

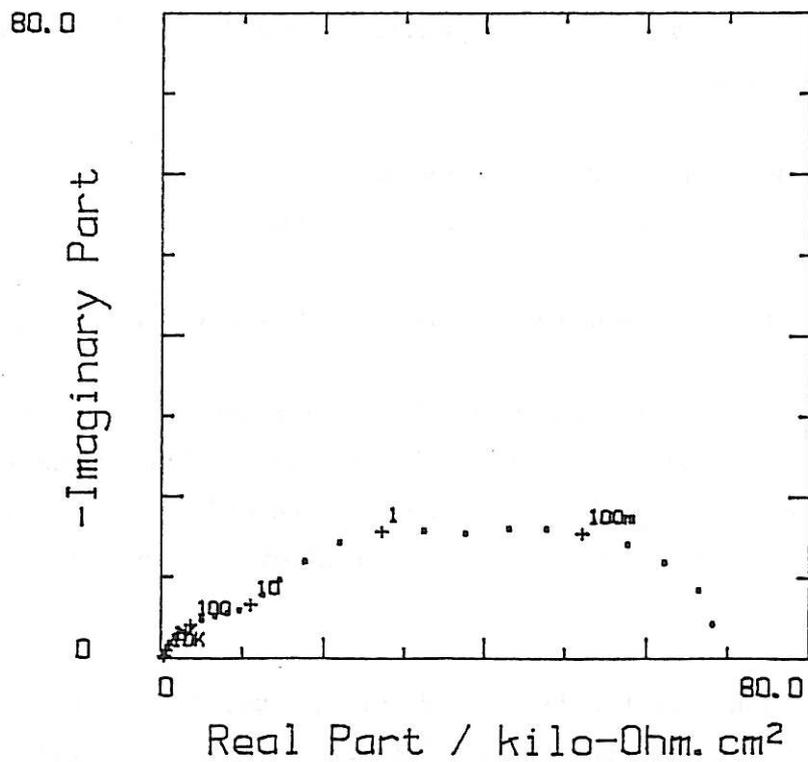


Figure 36 : Diagramme d'impédance relatif à une tôle d'acier électrozingué après six jours d'immersion dans NaCl 0,03 M

L'apparition d'une boucle capacitive à hautes fréquences peut être liée à la formation d'un film d'oxyde (ou d'oxyhydroxyde) mieux structuré et plus isolant. Ce qui explique la similitude de comportement en présence de revêtement

Hormis cette remarque, nous constatons que peu de différences existent dans la forme du diagramme d'impédance entre la tôle nue et la tôle vernie. Toutefois, en début d'expérience, nous avons pu bien cerner la contribution du revêtement organique dans l'impédance globale. C'est l'analyse quantitative des résultats qui nous permettra de discriminer les deux types de contribution capacitive à hautes fréquences.

La comparaison des résultats plus quantitatifs entre la tôle nue et la tôle vernie sera exposée à la fin de ce chapitre avec d'autres types d'échantillons.

Les mesures d'impédance réalisées sur cet échantillon "de base" constitué d'une tôle simplement dégraissée recouverte d'un film de vernis, nous ont permis de mettre en évidence la lente dégradation du pouvoir protecteur du vernis ainsi que l'augmentation régulière de la vitesse de corrosion du système.

Nous allons voir maintenant comment se comportent les tôles qui ont subi un traitement de surface avant l'application de la couche de vernis.

#### IV.1.2.3. Diagrammes d'impédance relatifs aux tôles phosphatées vernies

De façon analogue aux tôles dégraissées peintes, les diagrammes d'impédance relatifs aux tôles phosphatées vernies font apparaître trois phases d'évolution de l'impédance au cours de l'immersion. Il est à noter que les intervalles de temps entre les phases diffèrent suivant les échantillons testés.

Le diagramme relatif à la phase I présente une large boucle capacitive dont le diamètre atteint environ  $20 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$  (figure 37). Pour certains échantillons, cette boucle est suivie d'une boucle inductive centrée autour de 1 Hz qui disparaît au bout de quelques heures d'immersion.

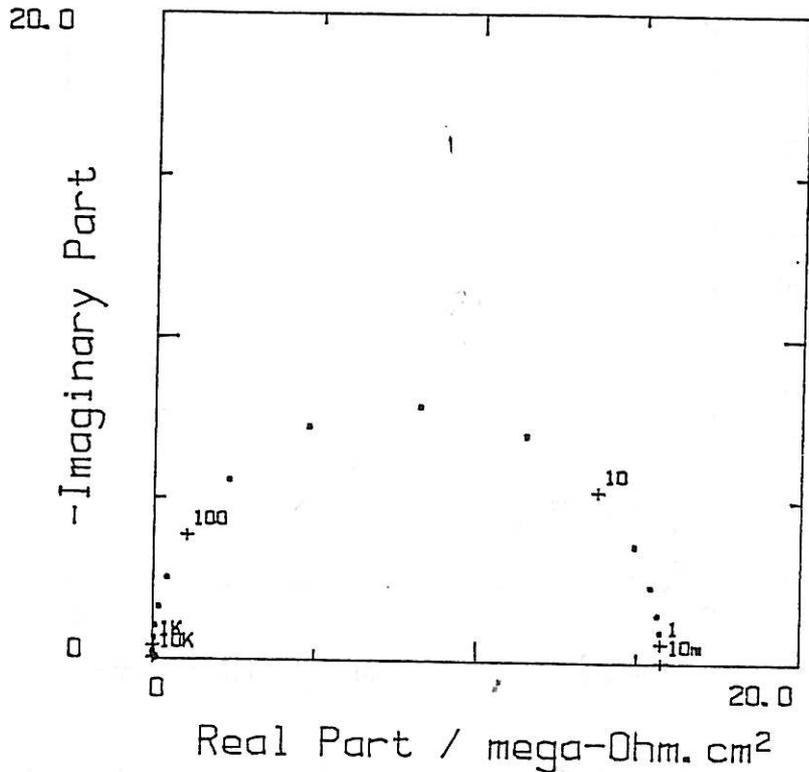


Figure 37 : Diagramme d'impédance relatif à une tôle phosphatée vernie ( $15 \mu\text{m}$ ) en phase I

En moins de 24 heures, l'impédance diminue de façon notable. Le diagramme caractéristique fait alors apparaître trois boucles capacitives, bien que souvent mal séparées (figure 38). Cette allure de diagramme, commune à l'ensemble des échantillons, est caractéristique de la phase II.

Enfin, au delà du quatrième jour d'immersion les deux boucles capacitives situées à des fréquences inférieures à quelques dizaines de Hz ont une taille réduite vis à vis de la première boucle capacitive autour de quelques centaines de Hz (figure 39). Il est à noter la remarquable similitude entre ce diagramme et celui de la figure 30 relative à une tôle nue. Cette allure caractérise la troisième phase d'évolution (phase III).

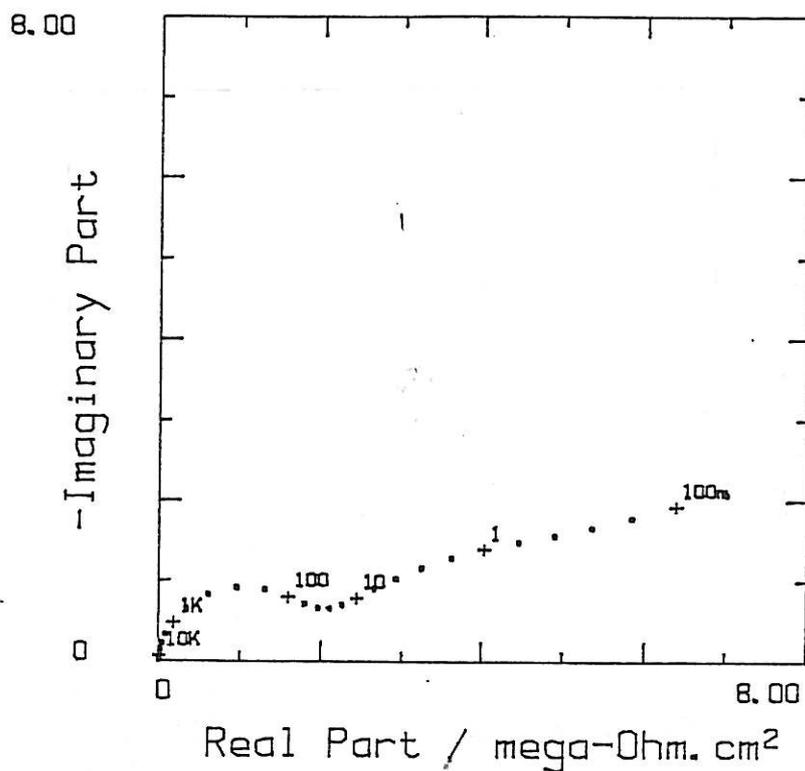


Figure 38 : Diagramme d'impédance relatif à une tôle phosphatée vernie (15  $\mu\text{m}$ ) après 20 heures d'immersion (phase II)

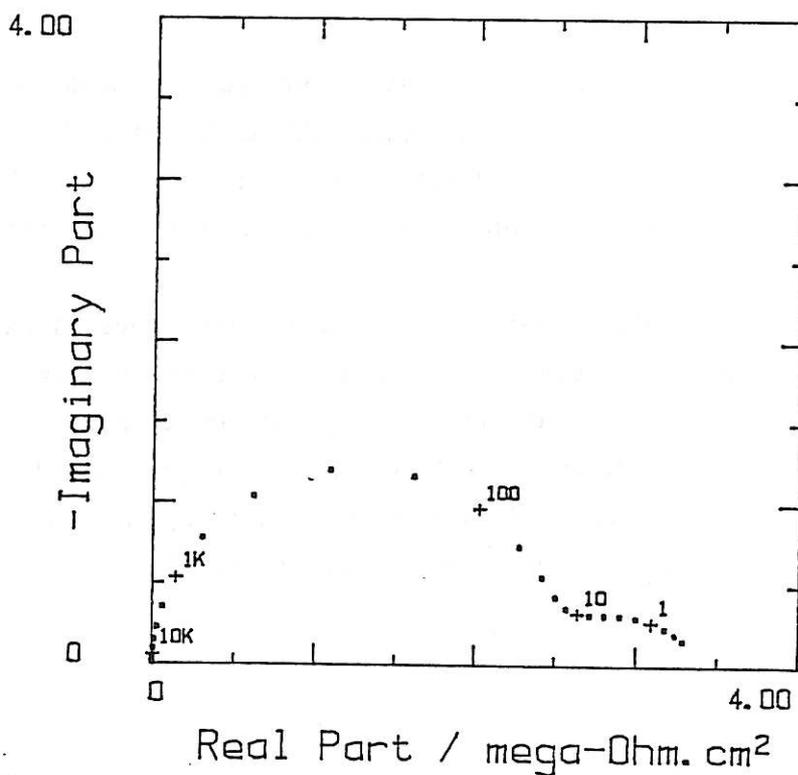


Figure 39 : Diagramme d'impédance relatif à une tôle phosphatée vernie (15  $\mu\text{m}$ ) après sept jours d'immersion (phase III)

## IV.1.2.4. Discussion des résultats

Des mesures réalisées sur des échantillons de tôles phosphatées nues ont permis d'obtenir les figures 40 à 43. Des mesures successives effectuées immédiatement après avoir versé l'électrolyte dans la cellule, ont révélé une décroissance rapide de l'impédance au cours du temps (d'environ un facteur 20 en 1 heure d'immersion).

Une large boucle unique est initialement observée comme le montre la figure 40.

Une boucle selfique autour de 1 Hz apparaît après une heure et demie d'immersion (figure 41). Elle devient de plus en plus nette au cours du temps puis disparaît au bout de 20 heures. En même temps, le demi-cercle à hautes fréquences se scinde en deux boucles capacitives.

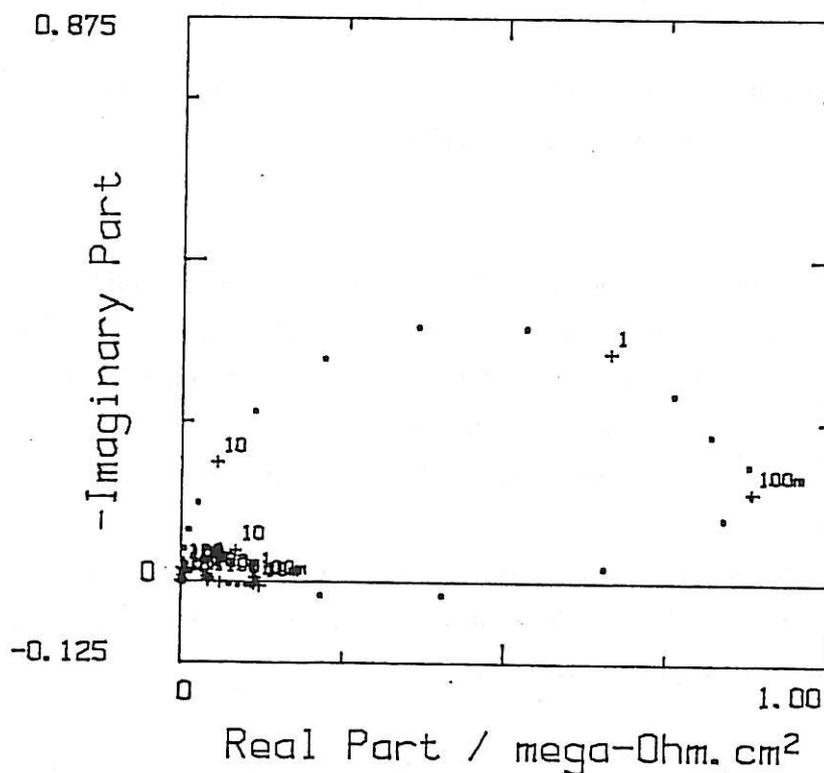


Figure 40 : Diagramme d'impédance relatif à une tôle phosphatée nue immédiatement après introduction de la solution

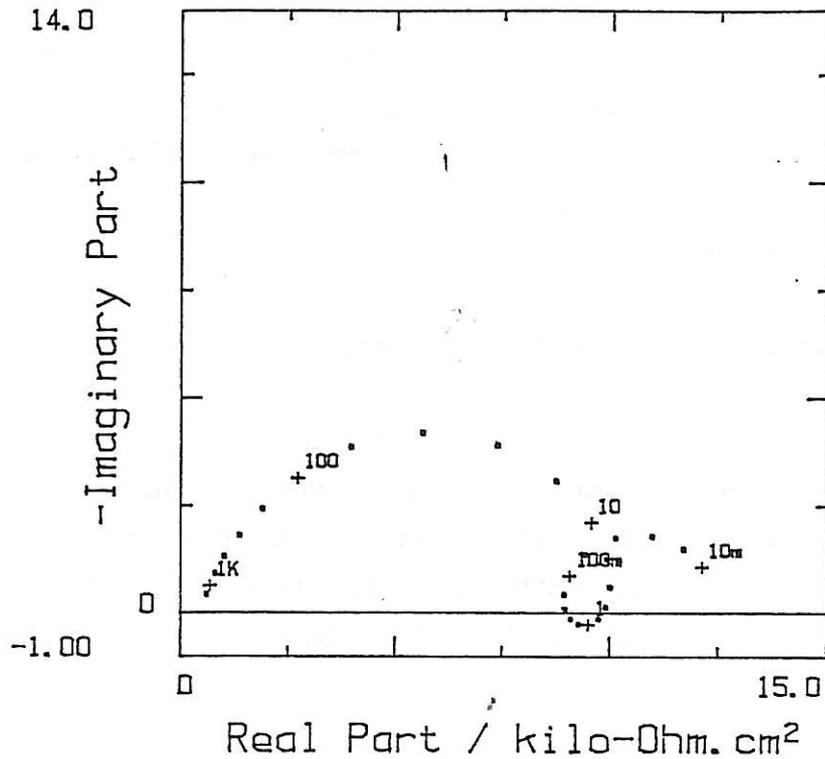


Figure 41 : Diagramme d'impédance relatif à une tôle phosphatée nue après 10 heures d'immersion (phase I)

Après deux jours d'immersion le diagramme présente uniquement trois boucles capacitives caractéristiques de la phase II (figure 42). Toutefois, comparativement à la tôle vernie, si les fréquences caractéristiques des deux boucles à basses fréquences restent inchangées, la première boucle capacitive est nettement plus petite et sa fréquence plus élevée.

Après quatre jours d'immersion, l'allure du diagramme est légèrement modifiée (figure 43). Trois boucles sont distinctement observées, cette forme est caractéristique de la phase III.

De façon analogue à la tôle dégraissée, nous avons extrait de l'impédance mesurée les éléments composant les deux circuits équivalents.

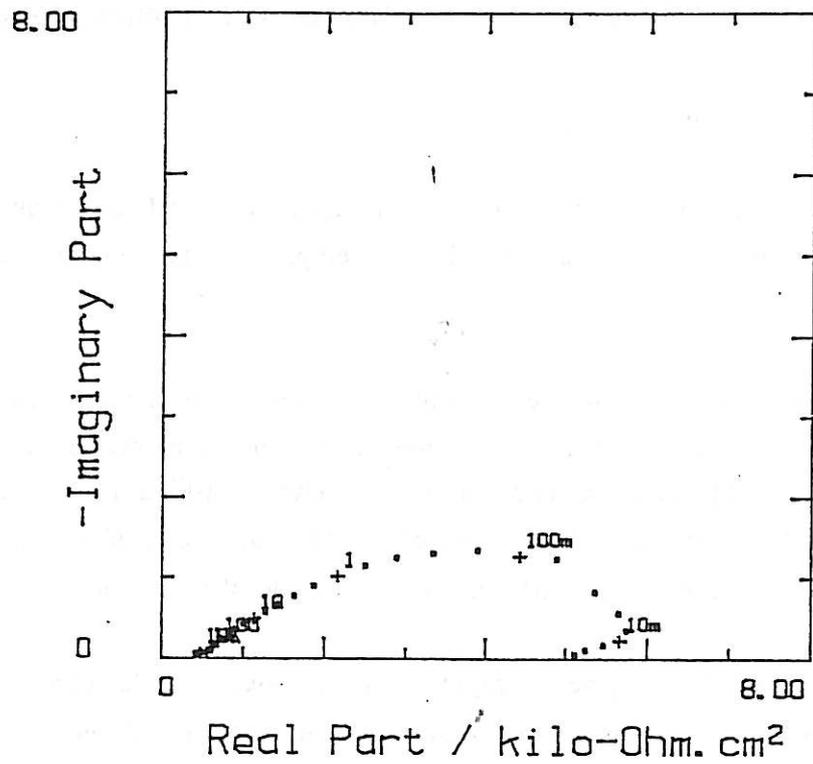


Figure 42 : Diagramme d'impédance relatif à une tôle phosphatée nue après deux jours d'immersion (phase II)

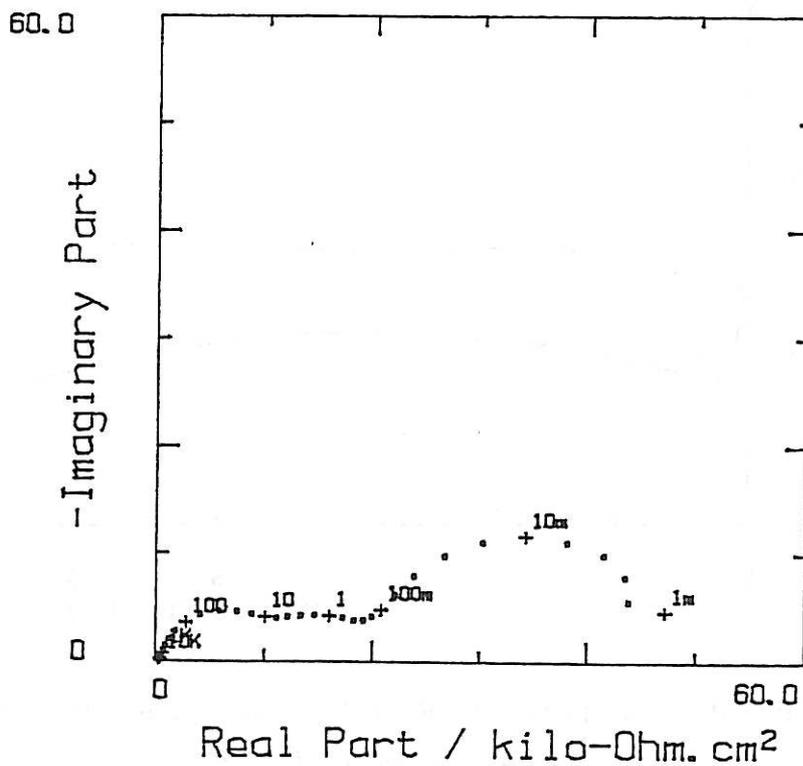


Figure 43 : Diagramme d'impédance relatif à une tôle phosphatée nue après quatre jours d'immersion (phase III)

## IV.1.2.5. Évaluation des éléments de circuit électrique équivalent

*Tôles phosphatées nues*

Le circuit de la figure 31(a), comportant une self-inductance, a été utilisé pour les impédances mesurées à des temps d'immersion inférieurs à 20 heures.

L'évolution de la résistance associée à la boucle à hautes fréquences est représentée sur la figure 44. Nous constatons que l'intervalle de temps à l'intérieur duquel  $R_1$  chute brutalement ( $R_1$  passe de  $10^6$  à  $7 \cdot 10^3$ ) correspond à la phase I. Au cours des phases suivantes,  $R_1$  augmente légèrement (phase II), puis, se stabilise en phase III, jusqu'à la fin de l'immersion.

La capacité  $C_1$  augmente rapidement au cours de la phase I puis, à partir de la phase II, elle reste constante, autour de  $0,4 \mu\text{F}$ , et ne varie plus jusqu'à la fin de l'expérience.

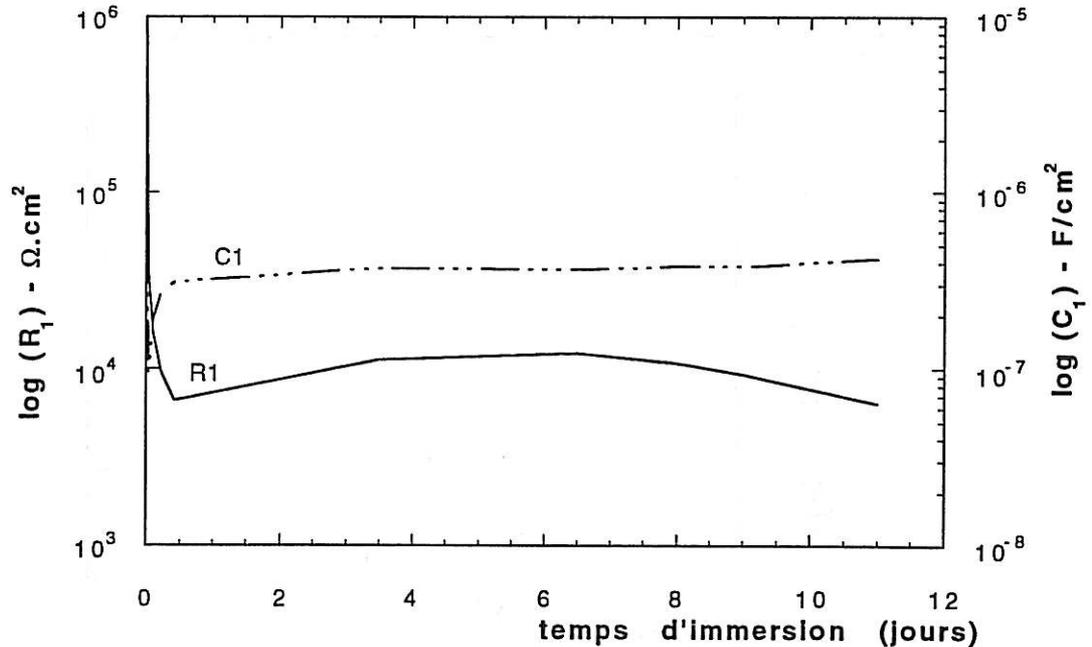


Figure 44 : Évolution des paramètres  $R_1$  et  $C_1$  relatifs à une tôle phosphatée nue en fonction du temps d'immersion

Les variations des paramètres  $R_2$  et  $C_2$  associés à la seconde boucle capacitive, représentées sur la figure 45, sont plus marquées. Ces paramètres semblent varier de façon analogue à  $R_1$  et  $C_1$ , respectivement, à la différence près que  $C_2$  continue d'augmenter au-delà de la phase de début (phase I) et ne se stabilise qu'en phase de fin d'immersion (phase III).

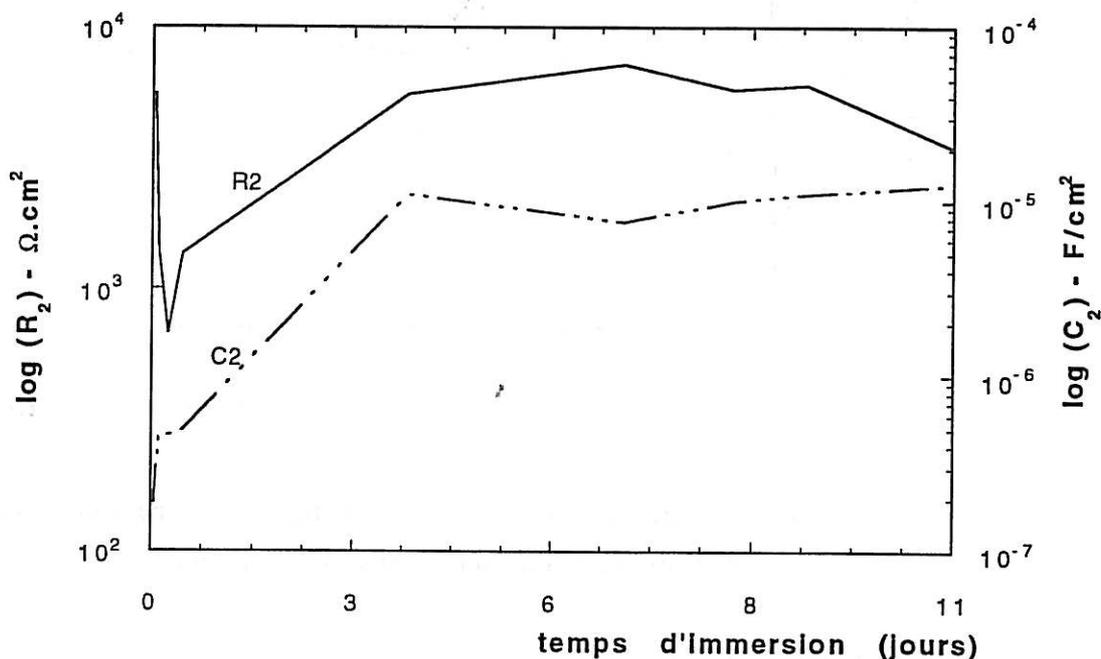


Figure 45 : Évolution des paramètres  $R_2$  et  $C_2$  relatifs à une tôle phosphatée nue en fonction du temps d'immersion

La troisième boucle capacitive correspond à des fréquences inférieures à 1 Hz pour lesquelles la mesure d'impédance est alors plus délicate. Malgré cette difficulté, nous pouvons conclure que les variations relatives à  $R_3$  et  $C_3$  suivent celles de  $R_1$  et  $C_1$  pour chacune des trois phases (figure 46).

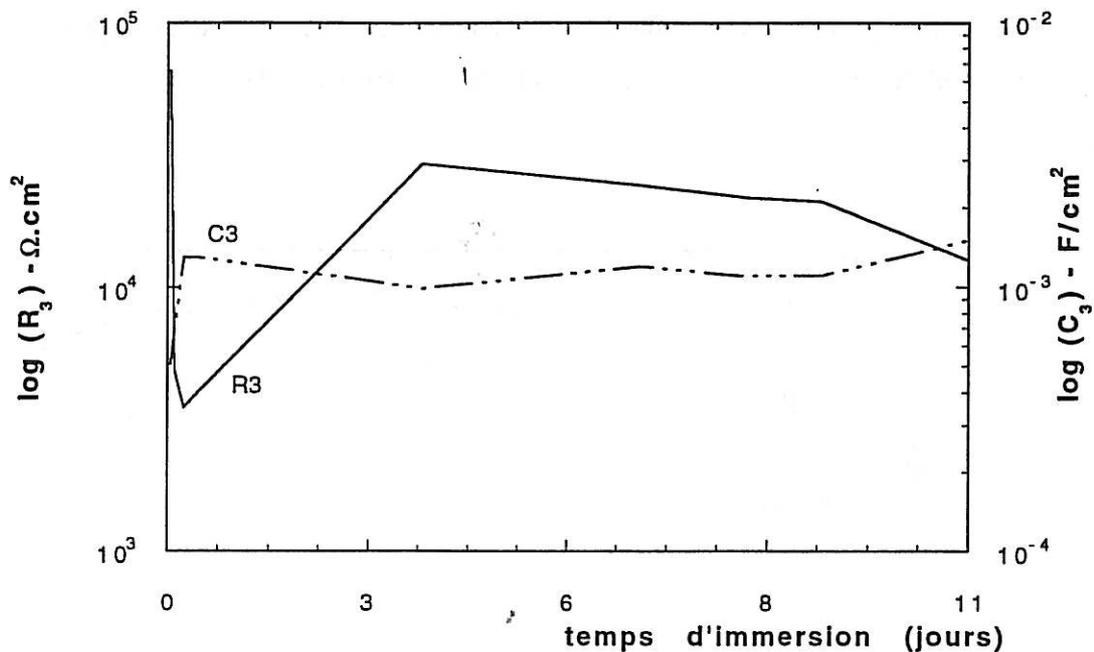


Figure 46 : Évolution des paramètres  $R_3$  et  $C_3$  relatifs à une tôle phosphatée nue en fonction du temps d'immersion

#### *Tôles phosphatées vernies*

Passons maintenant à l'étude des variations de ces mêmes paramètres en présence d'une couche de vernis.

La figure 47 donne les variations de  $R_1$  et  $C_1$ , associées à la boucle à hautes fréquences. Nous constatons que  $R_1$  conserve le même sens de

variation qu'en l'absence de vernis. Elle chute en début d'immersion, réaugmente au cours de la phase milieu, puis se stabilise en fin d'immersion.

La capacité  $C_1$  fluctue au cours des premières heures d'immersion mais reste globalement constante au cours du temps, autour de  $0,3 \text{ nF/cm}^2$ . La constante diélectrique  $\epsilon$  est alors évaluée, en moyenne, à 5,6.

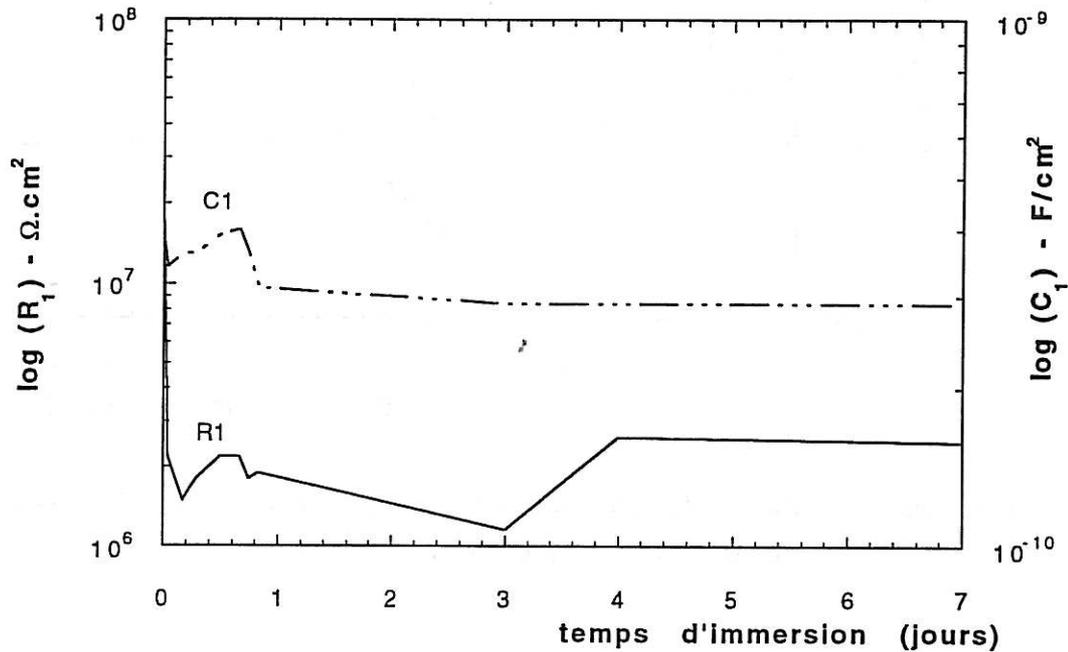


Figure 47 : Évolution des paramètres  $R_1$  et  $C_1$  relatifs à une tôle phosphatée vernie en fonction du temps d'immersion

La similarité de valeur de  $\epsilon$  avec celle obtenue dans le cas de tôles dégraissées confirme l'attribution de la boucle à hautes fréquences au diélectrique du film de polymère.

La résistance  $R_2$  suit les variations de chacune des phases de  $R_1$  mais de façon plus marquée (figure 48). La capacité  $C_2$  varie de façon analogue à  $R_2$  mais fluctue beaucoup plus que  $C_1$ . Enfin les variations de  $R_3$  et de  $C_3$  sont trop chaotiques pour dégager une tendance clairement définie (figure 49).

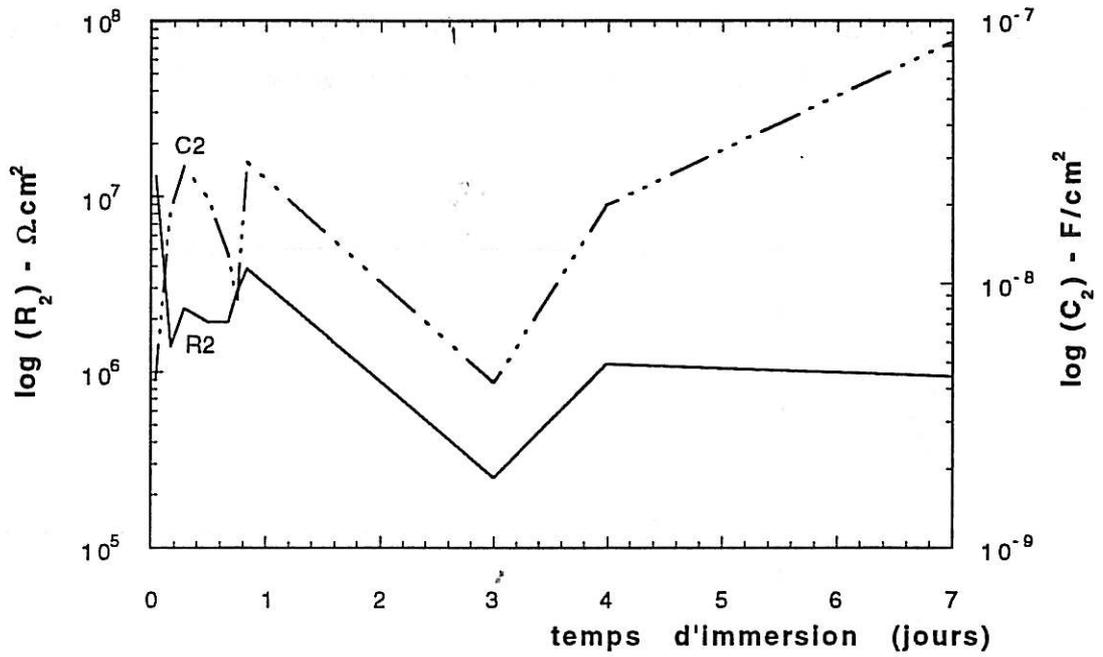


Figure 48 : Évolution des paramètres  $R_2$  et  $C_2$  relatifs à une tôle phosphatée vernie en fonction du temps d'immersion

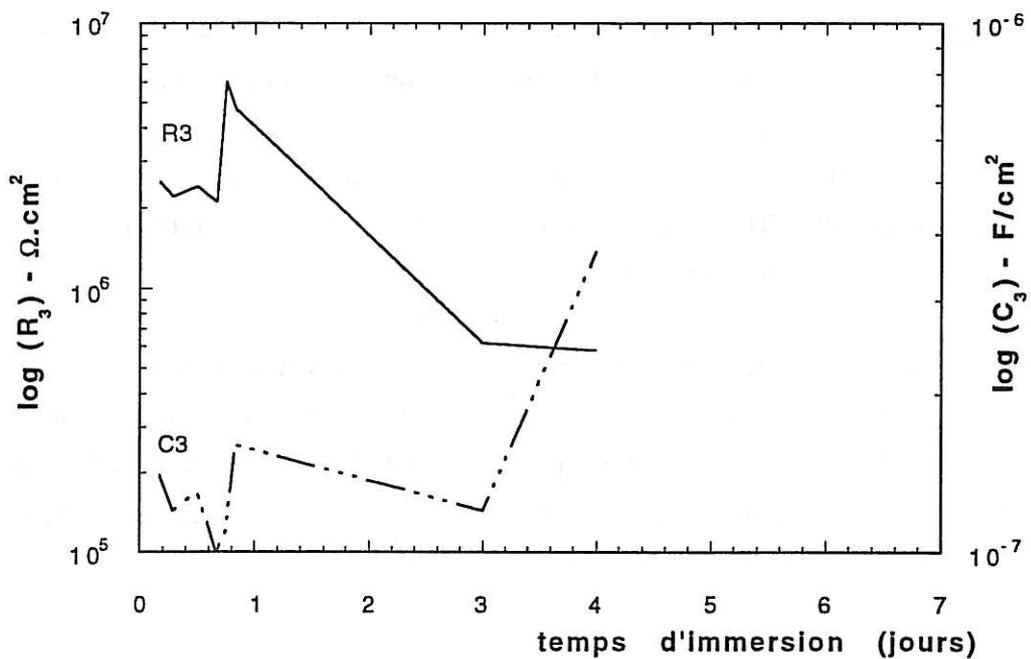


Figure 49 : Évolution des paramètres  $R_3$  et  $C_3$  relatifs à une tôle phosphatée vernie en fonction du temps d'immersion

A la lumière des résultats relatifs à la tôle phosphatée nue, nous constatons, d'une part, que le passage d'une phase à l'autre est ralenti, de l'ordre d'un facteur deux, mais suit essentiellement la même séquence.

Nous allons maintenant examiner le cas de tôles traitées par chromatisation.

#### IV.1.2.6. Diagrammes d'impédance relatifs aux tôles chromatées vernies

Dès le début de l'immersion, trois boucles capacitives sont clairement visibles (figure 50). On remarque la taille réduite de la première boucle, entre 63 kHz et 1 kHz. Par ailleurs, une nette séparation des deux boucles à basses fréquences au cours des premières heures d'immersion indique, d'après les essais préliminaires, la présence d'une minuscule boucle inductive autour de 100 mHz. La phase I se caractérise donc par quatre constantes de temps : trois boucles capacitives et une boucle inductive.

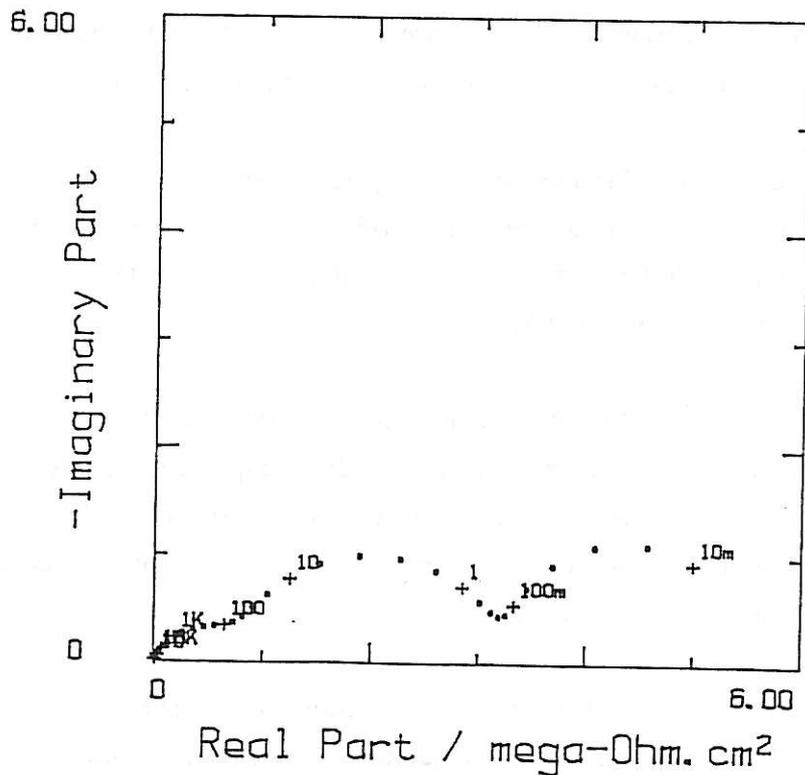


Figure 50 : Diagramme d'impédance relatif à une tôle chromatée vernie (13  $\mu\text{m}$ ) après deux heures d'immersion (phase I)

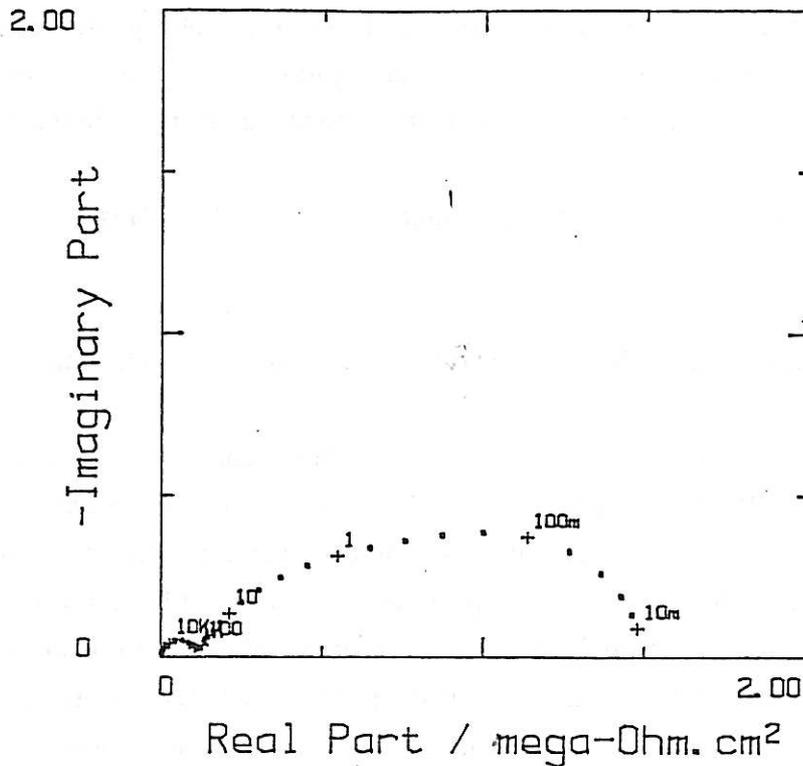


Figure 51 : Diagramme d'impédance relatif à une tôle chromatée vernie après trois jours d'immersion (phase II)

Après deux jours d'immersion, le système se trouve en phase II et l'allure du diagramme est totalement modifiée. La boucle associée au vernis est plus distincte. A basses fréquences, la disparition de la boucle selfique donne naissance à un large massif (figure 51).

Ce grand arc capacitif qui s'étend entre quelques centaines de Hz et 10 mHz contient, en réalité, deux constantes de temps en boucle capacitive. L'existence de deux constantes de temps est confirmée, d'une part, par l'évolution du diagramme au cours du temps, d'autre part, par la cohérence de résultats d'ajustement de paramètres.

La figure 52 donne l'allure caractéristique du diagramme relatif à la phase II qui débute à partir de 3 semaines d'immersion. L'ordre de grandeur de l'impédance reste à peu près identique. Le massif s'est légèrement structuré et une boucle capacitive se dessine à très basses fréquences (inférieures à 1 Hz).

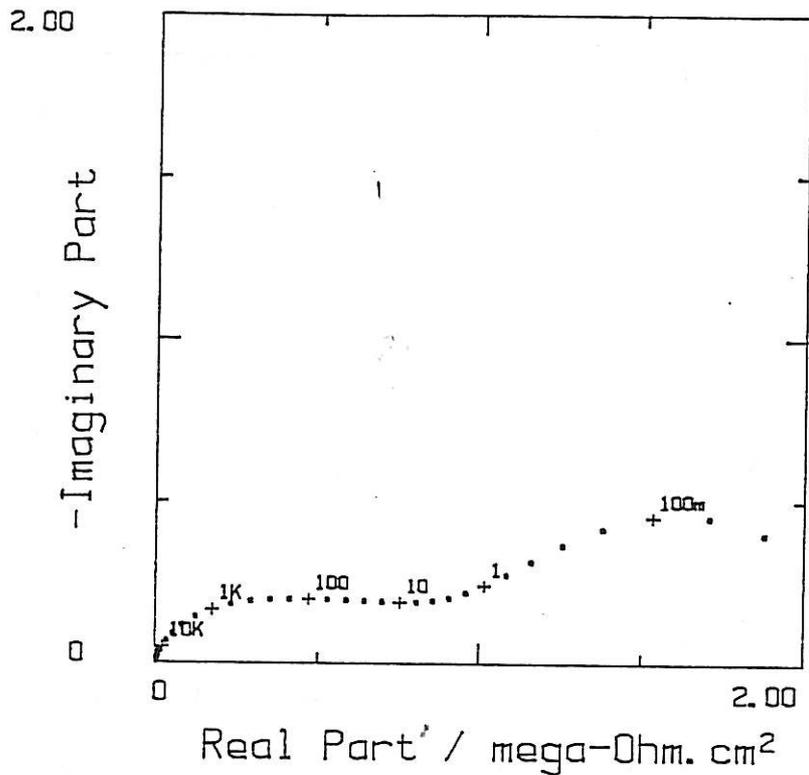


Figure 52 : Diagramme d'impédance relatif à une tôle chromagée vernie après 25 jours d'immersion (phase III)

#### IV.1.2.7. Discussion des résultats

Par analogie aux tôles dégraissées et phosphatées, des mesures ont été effectuées sur tôles chromagées nues. La reproductibilité des résultats d'un échantillon à l'autre est variable et jamais très nette. De plus nous n'avons pu distinguer trois phases dans l'évolution du diagramme d'impédance contrairement au cas précédent.

Le diagramme relatif au début d'immersion est représenté sur la figure 53. Il fait apparaître un arc capacitif qui s'étend jusqu'à  $150 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ . Bien que peu visible sur ce diagramme, la cohérence des résultats suggère, de nouveau, la présence de deux boucles capacitives, bien que mal séparées, par ajustement de paramètres.

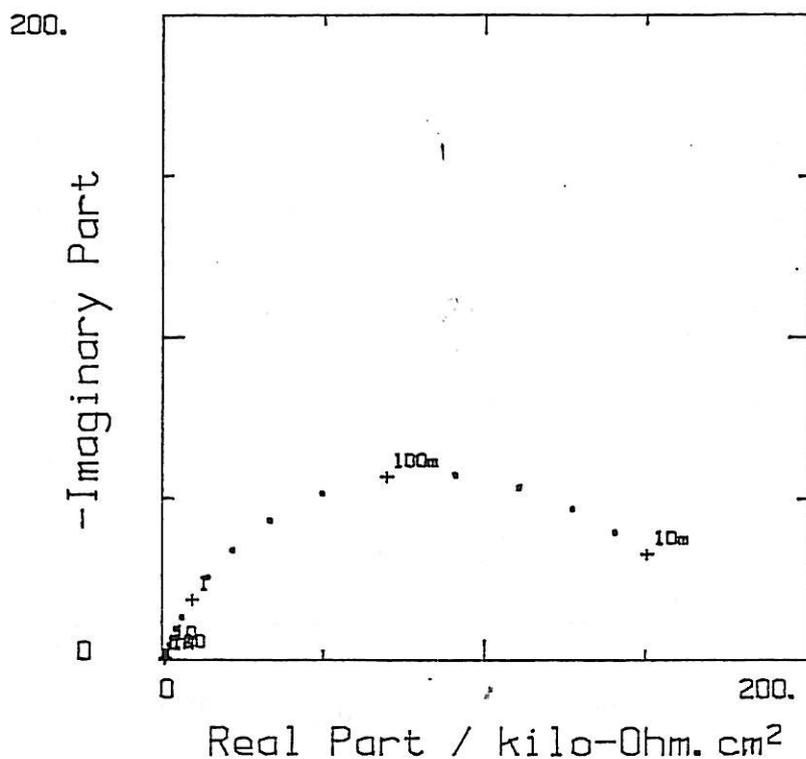


Figure 53 : Diagramme d'impédance relatif à une tôle chromatée nue en début d'immersion (phase I)

Après 12 heures, le massif s'est structuré et trois boucles capacitives sont observées. Elles se dessinent plus clairement au cours de l'immersion.

A partir de quatre jours, l'allure du diagramme est caractéristique d'une impédance d'une électrode bloquée (figure 54). En effet, on note l'existence d'une branche capacitive qui tend vers l'infini dans le domaine de fréquences étudié. Cette caractéristique nous amène à introduire un nouveau schéma électrique équivalent comportant, par rapport au circuit de la figure 31(b), une capacité en série (figure 55).

Après une semaine d'immersion, l'impédance a fortement diminué mais l'allure du diagramme correspond toujours à une surface bloquée.

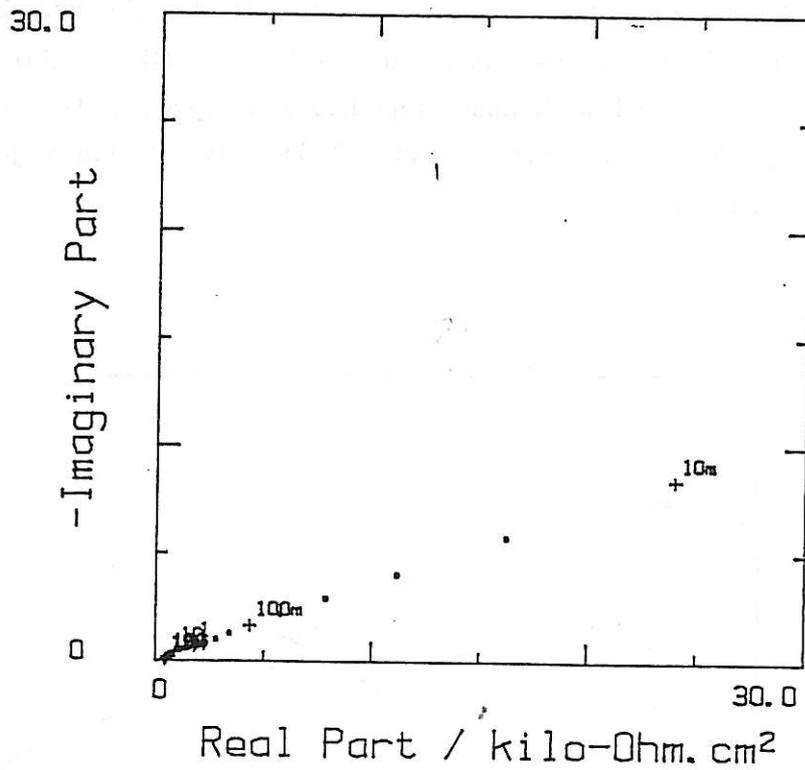


Figure 54 : Diagramme d'impédance relatif à une tôle chromatée nue après quatre jours d'immersion (phase II)

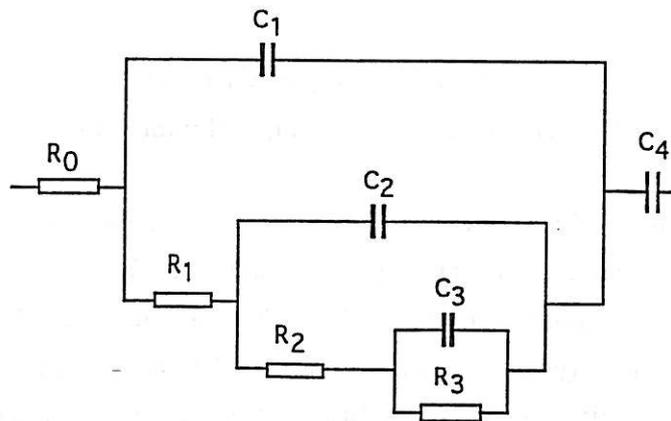


Figure 55 : Circuit équivalent pour une surface bloquée

Comme l'a montré le diagramme d'impédance relatif au début de l'immersion, les deux constantes de temps sont mal séparées. Ce qui conduit à une certaine imprécision sur les valeurs des composants du circuit équivalent.

Cette réserve étant faite, nous pouvons affirmer que  $R_1$  décroît en tout début d'immersion puis se stabilise autour de  $10 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$  (figure 56). Au-delà du deuxième jour, elle tend à diminuer régulièrement. Quant à la variation de  $C_1$ , elle reste pratiquement constante pendant les deux premiers jours puis augmente de façon significative.

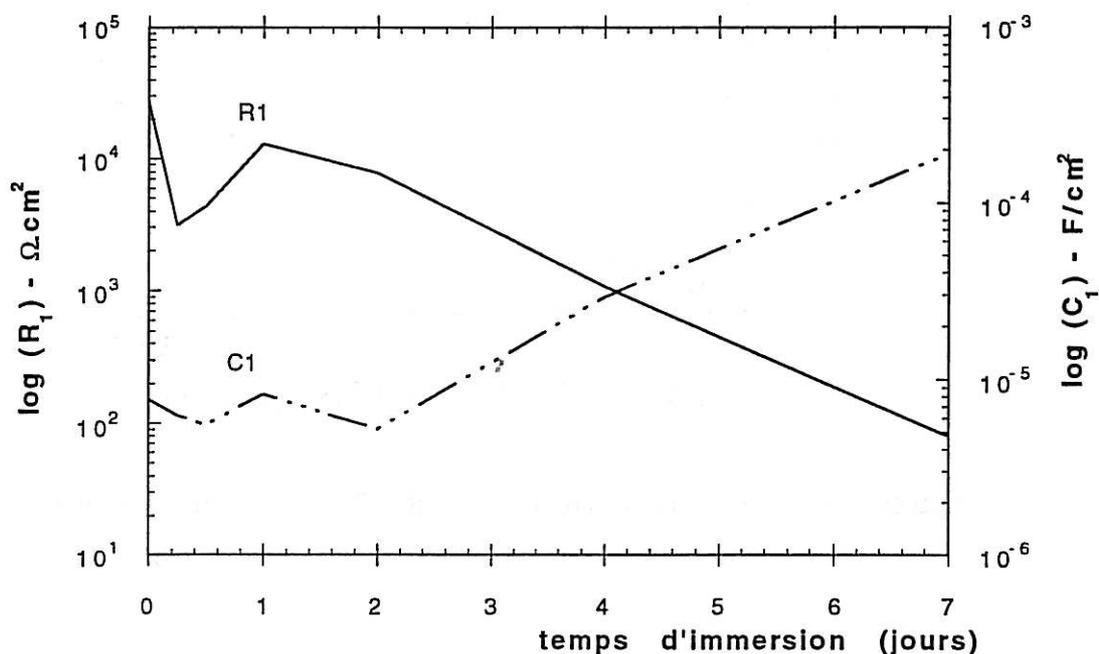


Figure 56 : Évolution des paramètres  $R_1$  et  $C_1$  relatifs à une tôle chromagée nue en fonction du temps d'immersion

Les variations des paramètres  $R_2$  et de  $C_2$  sont plus marquées mais globalement les tendances sont analogues à celles de  $R_1$  et  $C_1$  respectivement au cours des mêmes phases (figure 57). C'est à dire que  $R_2$  présente une période de diminution (phase I) suivie d'une période de relative stabilité puis à nouveau d'une diminution.  $C_2$  fluctue autour de quelques  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  en début d'expérience, puis croît pour atteindre au bout d'une semaine une valeur notable de plus de  $10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ .

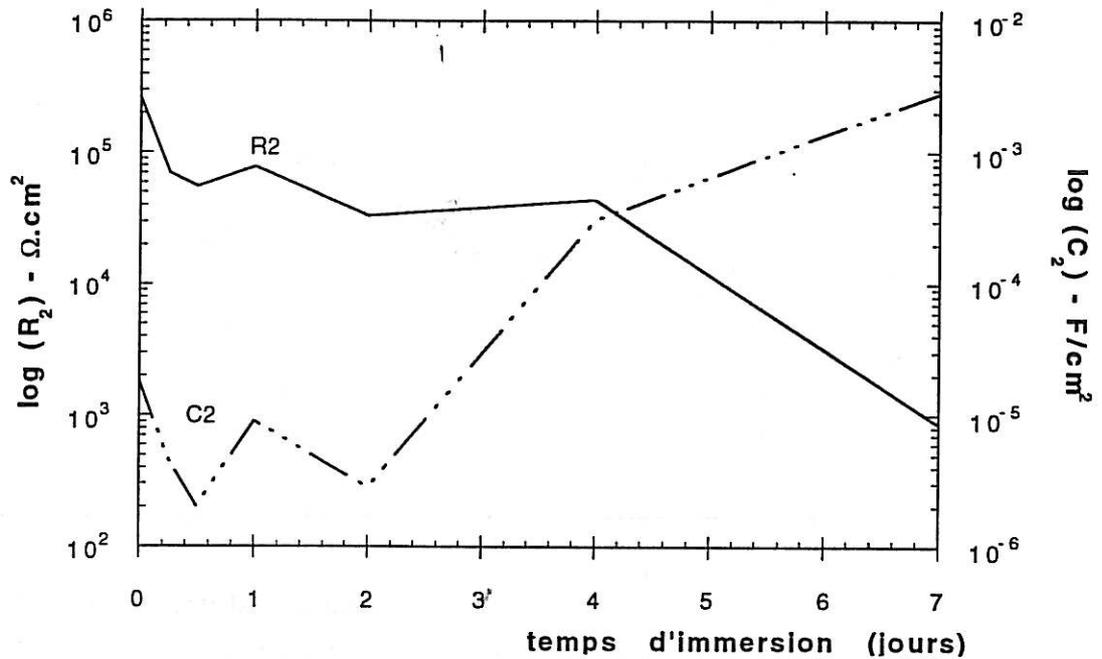


Figure 57 : Évolution des paramètres  $R_2$  et  $C_2$  relatifs à une tôle chromatée nue en fonction du temps d'immersion

L'interprétation des courbes de variations de  $R_3$  et  $C_3$  est plus difficile car elles ne suivent pas exactement les mêmes stades d'évolution des paramètres  $R_1, R_2$  et  $C_1, C_2$  précédemment décrits (figure 58).

Si nous passons à l'étude des variations de ces mêmes paramètres dans le cas de tôles vernies, nous constatons qu'au cours des deux premiers jours d'immersion, la résistance  $R_1$  diminue (figure 59). Dès la phase suivante, elle se stabilise autour de  $2 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$  jusqu'à environ 30 jours puis diminue à nouveau et chute brutalement en fin d'expérience.

La capacité  $C_1$  suit les variations de  $R_1$ . Elle varie au cours des premières 48 heures (on observe une diminution) puis reste constante au-delà, à une valeur de  $0,3 \text{ nF}/\text{cm}^2$ . Une brusque augmentation apparaît en fin d'immersion.

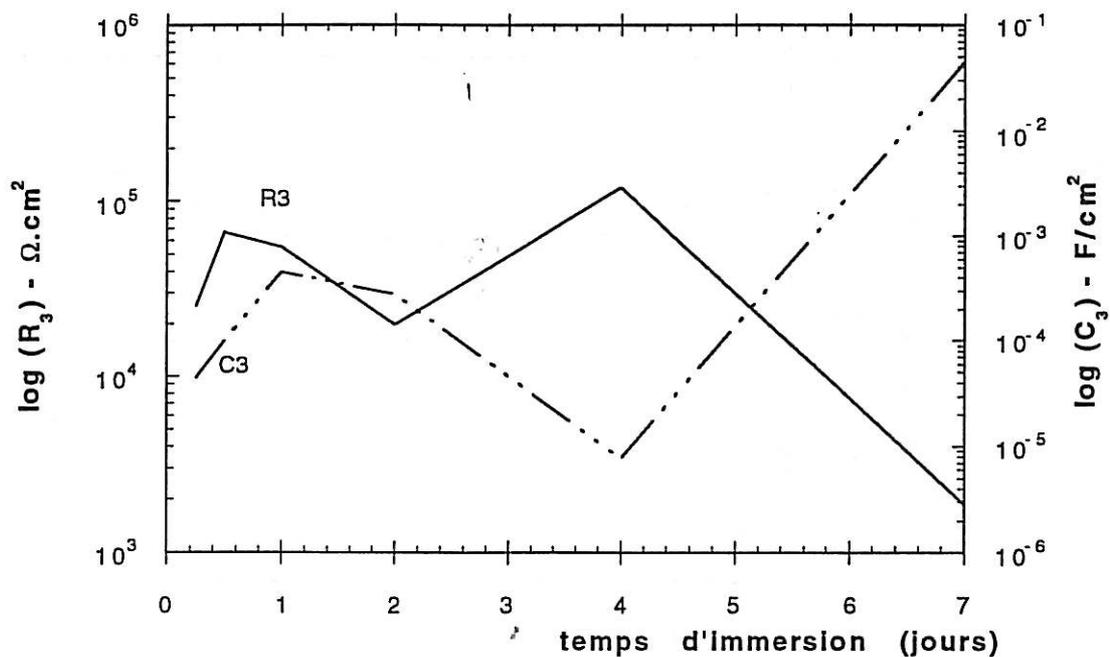


Figure 58 : Évolution des paramètres  $R_3$  et  $C_3$  relatifs à une tôle chromatée nue en fonction du temps

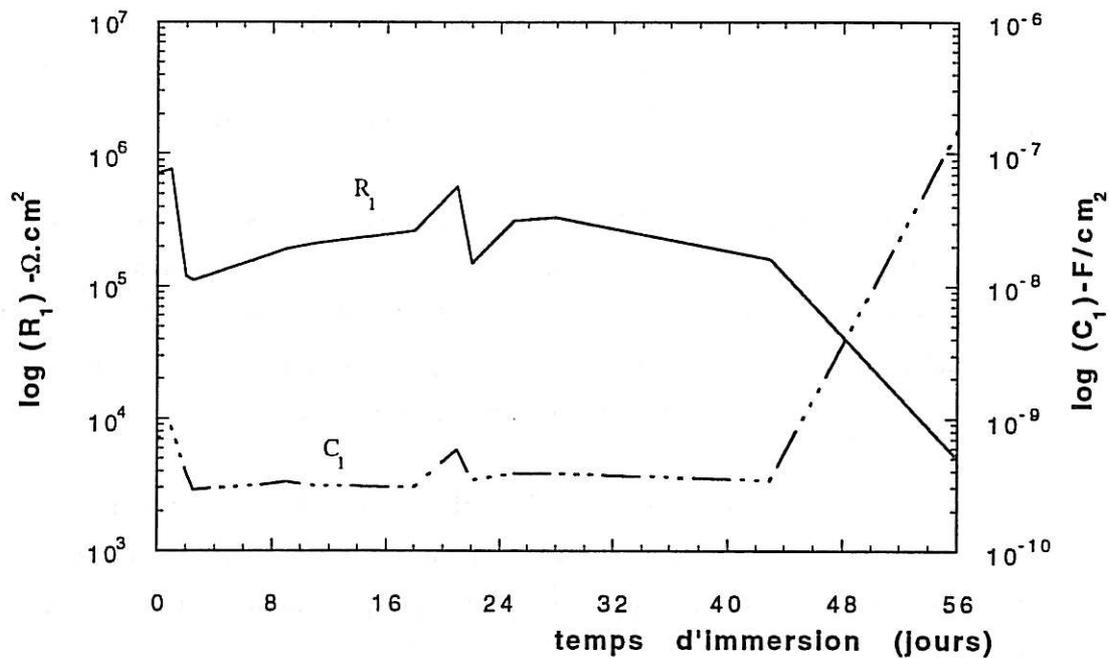


Figure 59 : Évolution des paramètres  $R_1$  et  $C_1$  relatifs à une tôle chromatée vernie en fonction du temps d'immersion

Globalement  $R_2$  suit les mêmes variations que  $R_1$ , à l'inverse,  $C_2$  varie de façon aléatoire (figure 60). Les variations de  $R_3$  et de  $C_3$  sont trop chaotiques pour dégager une tendance clairement définie (figure 61).

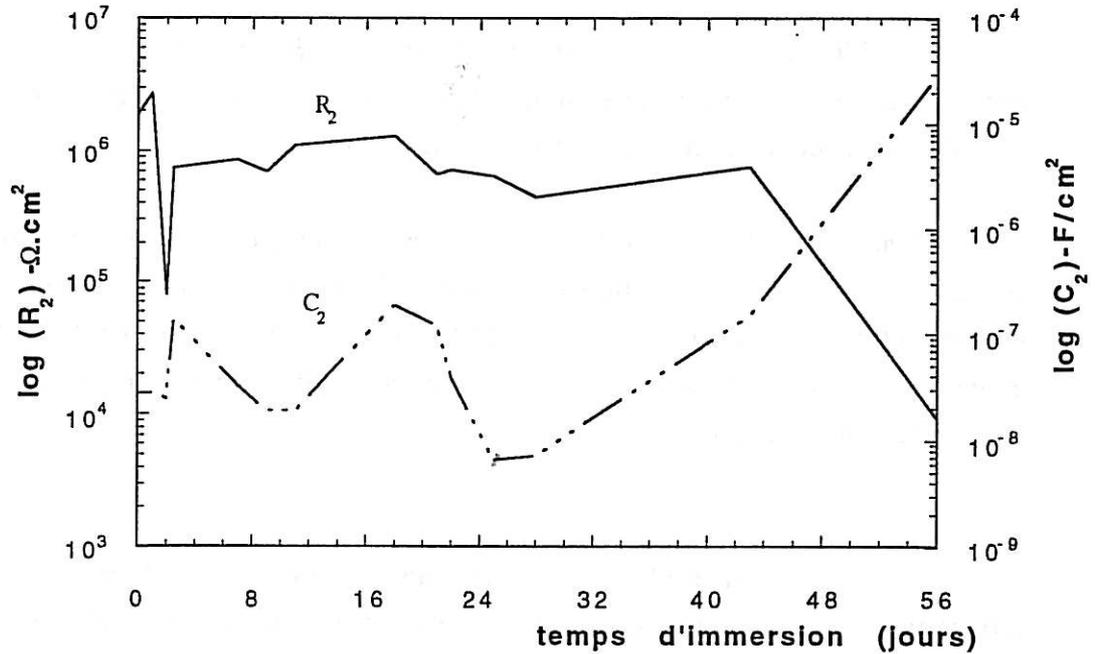


Figure 60 : Évolution des paramètres  $R_2$  et  $C_2$  relatifs à une tôle chromatiée vernie en fonction du temps d'immersion

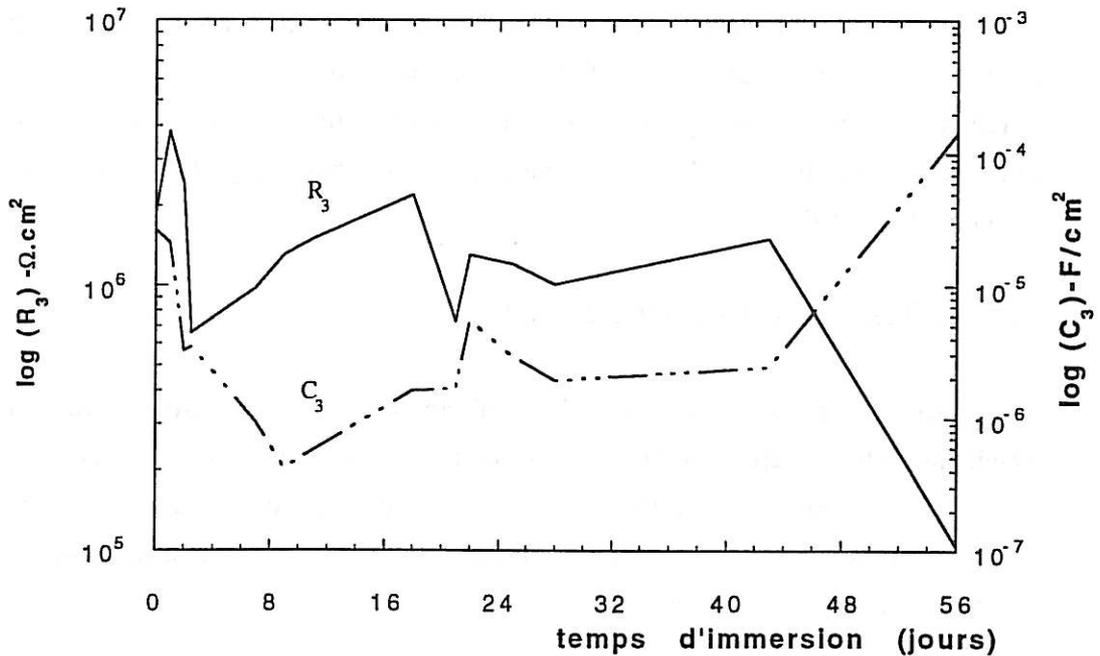


Figure 61 : Évolution de  $R_3$  et  $C_3$  en fonction du temps d'immersion

On notera une très bonne résistance à la corrosion de la tôle chromagée vernie. La chute brutale des termes résistifs n'a été observée que six semaines après le début de l'immersion. Par contre, il est difficile de prévoir une telle performance pour la comparaison de tôles nues ayant subi différents traitements de surface.

Considérant l'ensemble des trois séries d'échantillons, nous avons pu relier l'allure du diagramme d'impédance aux différents stades d'évolution des éléments composant les circuits équivalents.

Dans cette étude, nous avons volontairement écarté les composantes  $L$  et  $R_L$  dont l'existence est limitée au cours de la phase initiale. Toutefois, c'est la diminution de  $R_L$  qui fait disparaître cette contribution dans l'impédance globale plutôt que le déplacement des constantes de temps vers le domaine de fréquences non exploité.

Dans le paragraphe qui suit, nous avons considéré les résultats d'impédance dans leur ensemble. Nous nous proposons d'effectuer des comparaisons entre les tôles traitées différemment de façon plus détaillée.

#### IV.1.3. Exploitation des résultats

Après avoir présenté les diagrammes caractéristiques de chacun des systèmes et décrit leur évolution au cours de l'immersion, nous passons à l'analyse des résultats dans leur ensemble. Nous commencerons par ceux obtenus sur tôles phosphatées et chromagées nues. Dans un second temps, nous traiterons le cas de ces mêmes systèmes sur lesquels a été déposé une couche de vernis.

#### Comparaison tôles nues/tôles peintes

Les tableaux V et VI récapitulent l'ensemble des données expérimentales d'ajustement de paramètres (résistance et capacité) relatives aux tôles traitées recouvertes ou non d'une couche de vernis. Les tableaux V et VI répertorient les valeurs pour le début d'immersion alors que les tableaux VII et VIII, celles de fin.

Paramètres	Tôles phosphatées		
	nues		peintes
R <sub>1</sub> ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$3 \cdot 10^4$	<	$2 \cdot 10^6$
C <sub>1</sub> (F/cm <sup>2</sup> )	$10^{-17}$	>	$4 \cdot 10^{-10}$
R <sub>2</sub> ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$6 \cdot 10^3$	<	$10^6$
C <sub>2</sub> (F/cm <sup>2</sup> )	$2 \cdot 10^{-7}$	>	$2 \cdot 10^{-8}$
R <sub>3</sub> ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$7 \cdot 10^4$	<	$2 \cdot 10^6$
C <sub>3</sub> (F/cm <sup>2</sup> )	$5 \cdot 10^{-4}$	>	$10^{-7}$

Tableau V : Valeurs initiales des résistances et des capacités relatives aux tôles phosphatées

Paramètres	Tôles chromatées		
	nues		peintes
R <sub>1</sub> ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$3 \cdot 10^3$	<	$10^6$
C <sub>1</sub> (F/cm <sup>2</sup> )	$6 \cdot 10^{-6}$	>	$6 \cdot 10^{-10}$
R <sub>2</sub> ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$7 \cdot 10^4$	<	$2 \cdot 10^6$
C <sub>2</sub> (F/cm <sup>2</sup> )	$5 \cdot 10^{-6}$	>	$2 \cdot 10^{-8}$
R <sub>3</sub> ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$3 \cdot 10^4$	<	$2 \cdot 10^6$
C <sub>3</sub> (F/cm <sup>2</sup> )	$4 \cdot 10^{-5}$	>	$4 \cdot 10^{-6}$

Tableau VI : Valeurs initiales des résistances et des capacités relatives aux tôles chromatées

Paramètres	Tôles phosphatées		
	nues		peintes
R <sub>1</sub> ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$6 \cdot 10^3$	<	$2 \cdot 10^6$
C <sub>1</sub> (F/cm <sup>2</sup> )	$4 \cdot 10^{-7}$	>	$3 \cdot 10^{-10}$
R <sub>2</sub> ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$3 \cdot 10^3$	<	$10^6$
C <sub>2</sub> (F/cm <sup>2</sup> )	$10^{-5}$	>	$8 \cdot 10^{-8}$
R <sub>3</sub> ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$10^4$	<	$6 \cdot 10^5$
C <sub>3</sub> (F/cm <sup>2</sup> )	$10^{-3}$	>	$2,5 \cdot 10^{-6}$

Tableau VII : Valeurs finales des résistances et des capacités relatives aux tôles phosphatées

Paramètres	Tôles chromâtées		
	nues		peintes
R <sub>1</sub> ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	10 <sup>2</sup>	<	2.10 <sup>5</sup>
C <sub>1</sub> (F/cm <sup>2</sup> )	2.10 <sup>-4</sup>	>	3.10 <sup>-10</sup>
R <sub>2</sub> ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	10 <sup>3</sup>	<	8.10 <sup>5</sup>
C <sub>2</sub> (F/cm <sup>2</sup> )	3.10 <sup>-3</sup>	>	10 <sup>-7</sup>
R <sub>3</sub> ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	10 <sup>3</sup>	<	10 <sup>6</sup>
C <sub>3</sub> (F/cm <sup>2</sup> )	4.10 <sup>-2</sup>	>	2.10 <sup>-6</sup>

Tableau VIII : Valeurs finales des résistances et des capacités relatives aux tôles chromâtées

### *Tôles nues*

Considérons d'abord le cas des tôles nues, c'est à dire l'ensemble des valeurs de la première colonne des tableaux. A la vue des résultats, nous pouvons faire les observations suivantes :

#### § R<sub>1</sub>-C<sub>1</sub>

La résistance R<sub>1</sub>, aussi bien au début qu'à la fin de l'expérience est significativement plus élevée dans le cas de la tôle phosphatée. Ce résultat suggère que le revêtement chromate est plus perméable aux ions. Cette perméabilité peut se justifier par l'épaisseur réduite de la couche chromate par rapport au film de phosphate.

La capacité C<sub>1</sub> varie relativement peu avec le temps pour la tôle phosphatée. Aussi, peut-on attribuer le couple R<sub>1</sub>-C<sub>1</sub> au film de conversion comportant plus ou moins de porosité. La variation de R<sub>1</sub> et son évolution au cours de l'immersion seront alors dues à l'apparition de défauts de continuité à l'intérieur du film tels que des pores. La présence de ces défauts rend possible l'accès de l'électrolyte à la surface métallique.

Dans le cas d'une tôle chromâtée, l'augmentation sensible de C<sub>1</sub> entre le début et la fin de l'immersion suggère que la couche corrodée qui se forme à la surface est particulièrement poreuse, en accord avec la variation de résistance R<sub>1</sub>.

### § R<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>

Si les paramètres R<sub>1</sub> et C<sub>1</sub> sont liés à la couche de conversion, R<sub>2</sub> et C<sub>2</sub> peuvent être raisonnablement assimilés à la capacité de double couche en parallèle avec la résistance de transfert.

Nous constatons que la capacité relative à la tôle chromagée nue, C<sub>2chrom</sub> est plus élevée que C<sub>2phos</sub>, relative à la tôle phosphatée. Ce résultat est en accord avec les résultats de R<sub>1</sub>-C<sub>1</sub> exposés ci-dessus. Par contre, le fait que R<sub>2chrom</sub> soit supérieure à R<sub>2phos</sub> suggère l'effet passivant plus marqué du traitement de chromatisation.

### § R<sub>3</sub>-C<sub>3</sub>

Les variations de ce couple peuvent s'interpréter par une réaction réversible induite par une perturbation sinusoïdale, par exemple la formation d'hydroxyde de zinc amorphe. Même si la taille globale du diagramme de Nyquist dépend fortement de R<sub>3</sub> et apporte des renseignements sur la nature électrochimique du processus impliqué, le pouvoir protecteur du film de conversion semble être plus étroitement lié au couple R<sub>1</sub>-C<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>.

Par ailleurs, les variations souvent aléatoires observées dans différentes situations ne nous ont pas permis d'établir une relation clairement définie. Aussi nous avons décidé de ne pas entrer dans une discussion détaillée de ce couple qui reste, pour le moment, obscure.

### *Tôles vernies*

#### § R<sub>1</sub>-C<sub>1</sub>

Quel que soit le traitement de surface considéré, par rapport à la tôle nue, le terme résistif est plus élevé (d'environ deux décades) alors que la capacité est toujours plus faible (de l'ordre de une à trois décades). Il en résulte que les propriétés diélectriques du film ne peuvent pas être individualisées entre la couche de conversion et celle du revêtement organique.

Ce résultat n'est pas surprenant si l'on considère que les deux capacités sont reliées en série. La valeur de  $C_1$  déterminée expérimentalement correspondant à cette couche barrière (film de conversion + revêtement organique) est raisonnable pour le diélectrique du film. En fin d'immersion, la valeur de la résistance  $R_1$  relative à la tôle peinte chromatée,  $R_{1 \text{ chrom. peinte}}$  est 10 fois plus faible que  $R_{1 \text{ phos. peinte}}$ , relative à son équivalent phosphaté.

Ceci indique qu'en fin d'immersion, le vernis est plus imbibé d'eau sur une surface de zinc chromatée que phosphatée. Cette conclusion va à l'encontre des résultats obtenus en présence d'une nappe de mercure. Il faut toutefois remarquer que la période durant laquelle le vernis reste en contact avec l'électrolyte est sans commune mesure avec les résultats présentés.

### § R<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>

Les paramètres  $R_2$  et  $C_2$  sont analogues, indépendamment du traitement de surface. Comme pour les tôles nues, ils sont attribués à la capacité de double couche et à la résistance de transfert. Nous pouvons remarquer que  $C_2$  est 100 fois plus faible sur la tôle vernie que sur la tôle nue. Par conséquent, la surface de l'échantillon de vernis exposée à l'électrolyte représente environ 1% de la surface totale.

### § R<sub>3</sub>-C<sub>3</sub>

De façon analogue aux tôles nues, l'exploitation des paramètres  $R_3$  et  $C_3$  est plus délicate. L'hypothèse d'une réaction réversible de formation de l'espèce d'hydroxyde amorphe, am-Zn(OH)<sub>2</sub> ne semble pas contradictoire avec les résultats expérimentaux.

#### IV.1.4. Essais de polarisation locale

Comme nous l'avons proposé dans les paragraphes précédents, nous considérons implicitement les deux hypothèses suivantes :

1- L'existence de précurseurs de défauts au sein du film organique. En contact avec le milieu agressif, ces sites se transforment en défauts qui peuvent traverser toute l'épaisseur du revêtement.

2- Le processus de corrosion se déroule au fond de ces défauts et l'impédance globale est déterminée par le degré de défauts formés.

Ces deux hypothèses contredisent le concept développé par Mayne et coll. [81] pour lequel le film ne représente pas de défaut de continuité. Le courant traverse alors par transport ionique l'ensemble du film organique. Les défauts de continuité ne sont que des accidents peu importants dans le comportement électrochimique de tôles revêtues.

Notons que ces hypothèses, bien qu'elles revêtent une importance capitale dans la compréhension du rôle joué dans la protection contre la corrosion par le film organique, n'ont pas, à notre connaissance, été prouvées jusqu'à présent.

Afin d'apporter tout au moins un élément de réponse, nous avons conçu une expérience inédite visant la création d'un défaut local sans dégradation mécanique.

La figure 62 représente la cellule utilisée. Le fond est muni d'un joint en silicone au centre duquel un capillaire est serti dans toute son épaisseur. Le diamètre interne est d'environ 270  $\mu\text{m}$ . Aussi, lorsque la cellule est appuyée contre l'échantillon verni, elle reste en contact avec l'électrolyte sur cette petite surface.

Une tension anodique de 50 V est appliquée entre la tôle vernie et le fil de platine. Nous avons laissé passer environ  $+1 \text{ mC/cm}^2$ , ce qui correspond à un impact sur quelques couches atomiques superficielles du substrat. Par ailleurs, nous avons choisi, comme échantillon, une tôle chromagée car c'est elle qui a montré la plus grande résistance à la corrosion.

La figure 63 illustre le diagramme du système avant polarisation. Nous constatons que l'ordre de grandeur de l'impédance est supérieur à la valeur classiquement observée pour ce type de système. Ceci est caractéristique des aléas d'échantillonnage.

Ce diagramme révèle un demi-cercle capacitif suivi d'une boucle inductive.

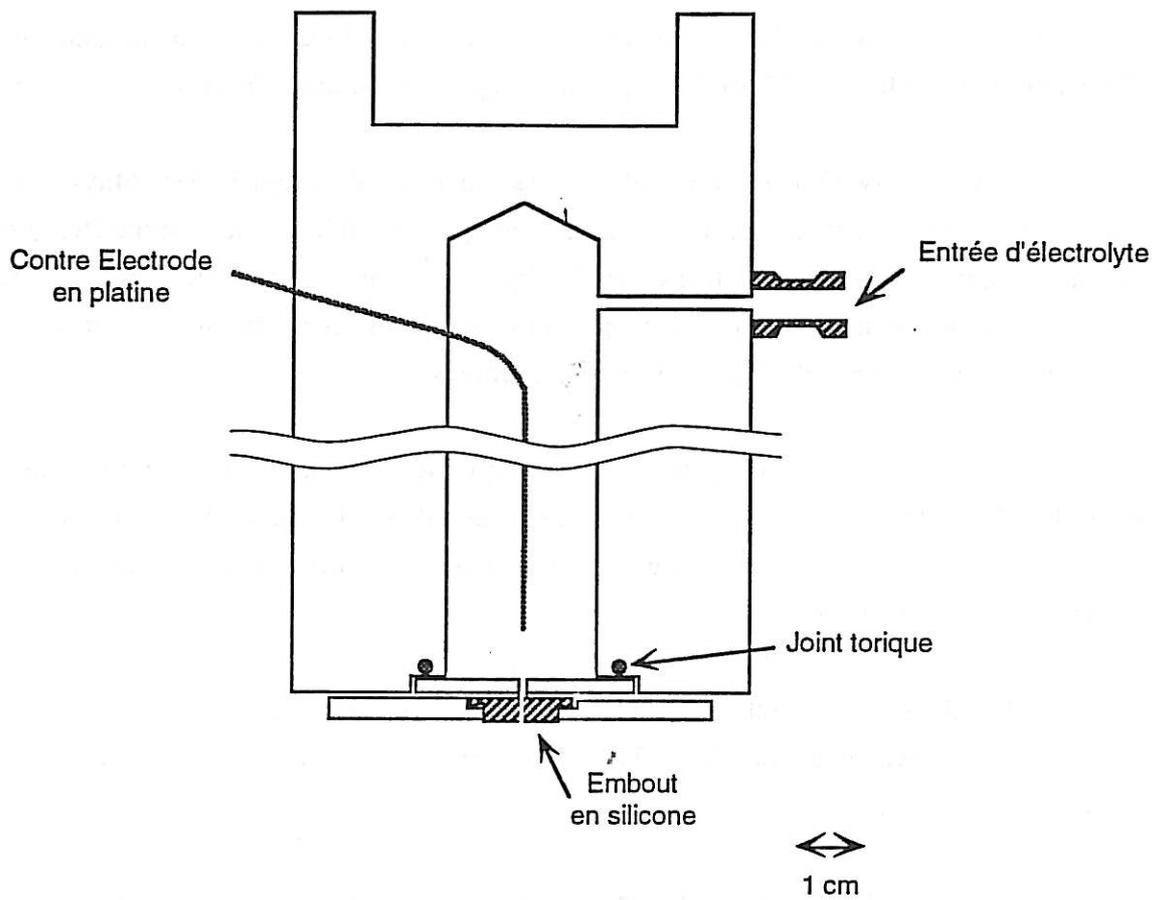


Figure 62 : Schéma de cellule utilisée pour les essais de polarisation locale

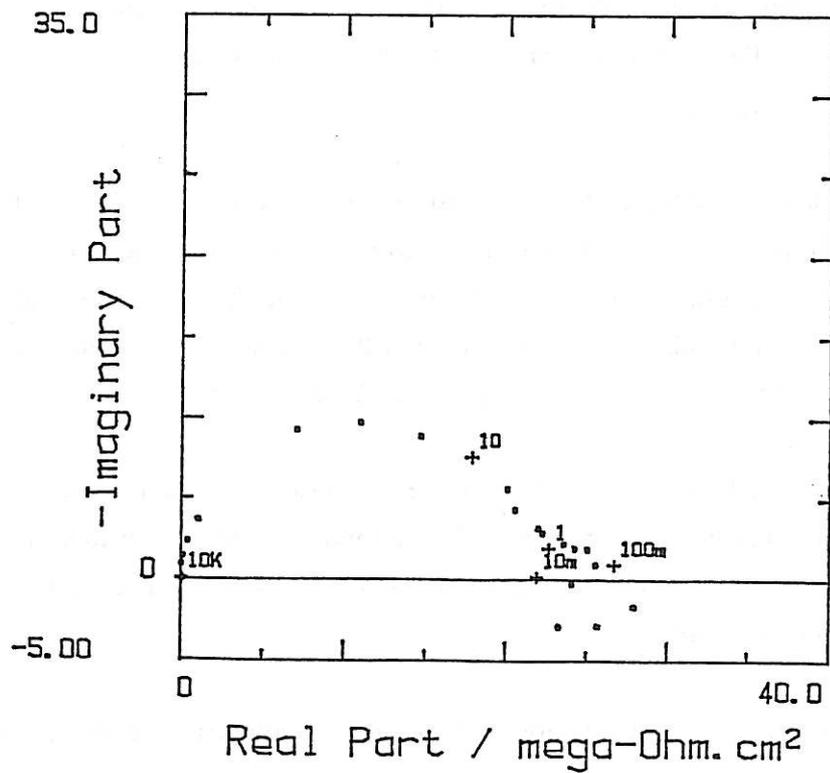


Figure 63 : Diagramme d'impédance relatif à une tôle chromagée vernie (17  $\mu\text{m}$ ) avant polarisation locale

Après polarisation, on constate, d'une part, que l'impédance a presque diminué de moitié et, d'autre part, que la boucle située à 1 Hz devient plus nette comme le montre la figure 64. Elle sépare un massif à hautes fréquences, comportant deux boucles, d'une troisième boucle capacitive à fréquences inférieures. Cette allure de diagramme est analogue à celle observée pour des tôles phosphatées vernies en phase de début d'immersion.

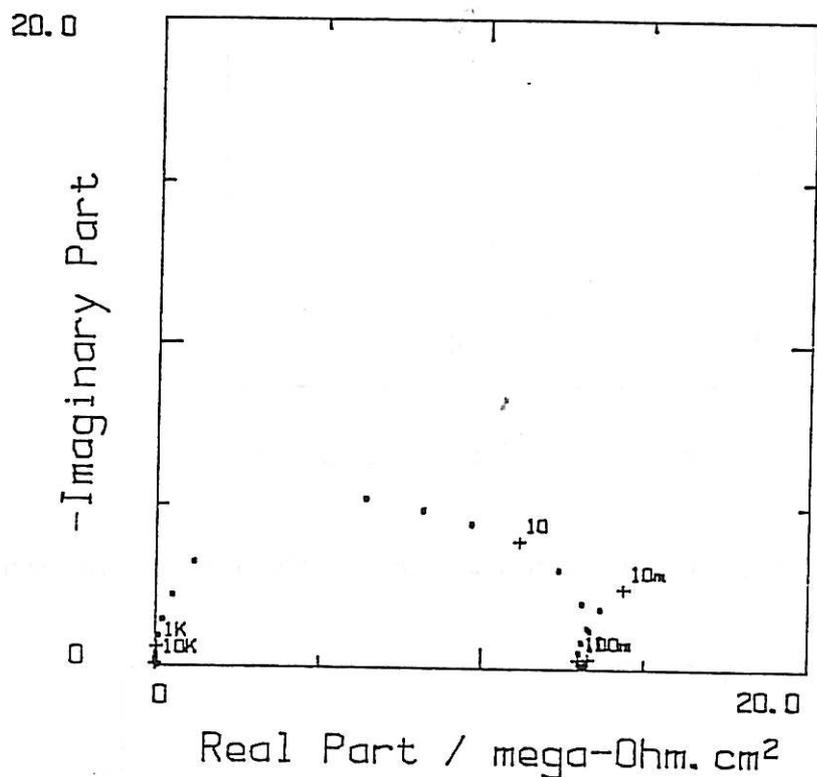


Figure 64 : Diagramme d'impédance relatif à une tôle chromatée vernie (17  $\mu\text{m}$ ) obtenu après polarisation locale (4 heures d'immersion)

Bien que les défauts macroscopiques tels que les trous observables ne soient pas formés par la polarisation anodique locale modérée, le changement dans l'impédance électrochimique est considérable. Par conséquent, l'impédance observée est bien définie par quelques sites actifs et non dans toute la partie, comme le laisse prévoir le modèle classique. Aussi, l'hypothèse 2 est vérifiée.

Après trois jours d'immersion, l'allure change, la boucle selfique a disparu. Trois boucles bien séparées sont observées (figure 65). Nous remarquons la diminution sensible de la taille de la boucle intermédiaire.

A partir de quatre jours d'immersion, nous constatons que l'impédance a brusquement chuté d'un facteur cinq. La forme du diagramme a également changé bien que les trois boucles soient toujours présentes (figure 66).

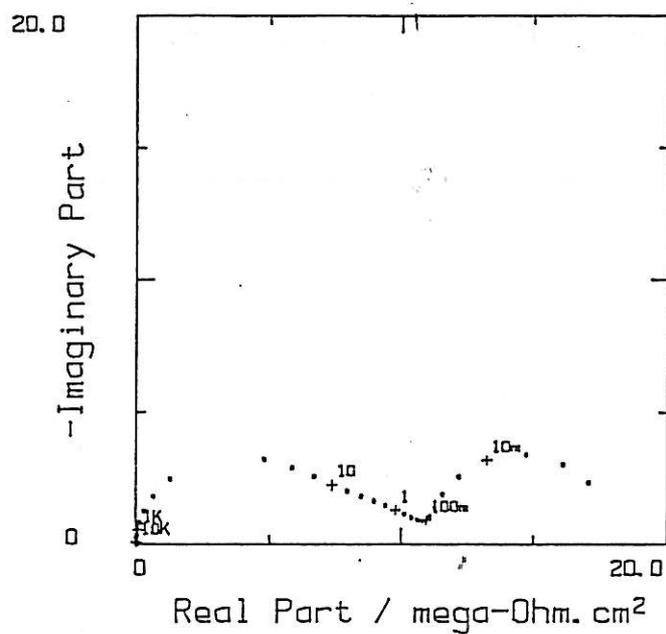


Figure 65 : Diagramme d'impédance obtenu après 3 jours d'immersion

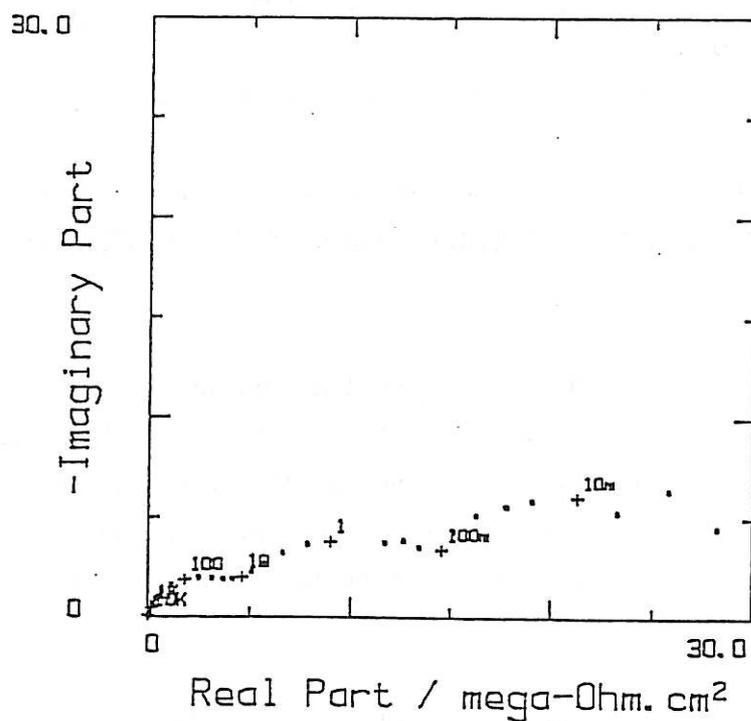


Figure 66 : Diagramme d'impédance obtenu après 4 jours d'immersion

L'analyse des variations des paramètres résistance et capacité met en évidence une chute notable de  $R_1$  (de près de deux décades) en cinq jours (figure 67). Toutefois, elle augmente, au-delà, de façon régulière jusqu'à la fin de l'immersion. Cette tendance se différencie du comportement "naturel" de la tôle chromagée dont la résistance diminue tout au long de l'expérience.

Les variations de  $C_1$  suivent celles de  $R_1$ . En début d'immersion,  $C_1$  croît légèrement. A trois jours, comme pour  $R_1$ , il se produit une brusque chute suivie, dès le lendemain, d'une augmentation régulière jusqu'à la fin de l'expérience.

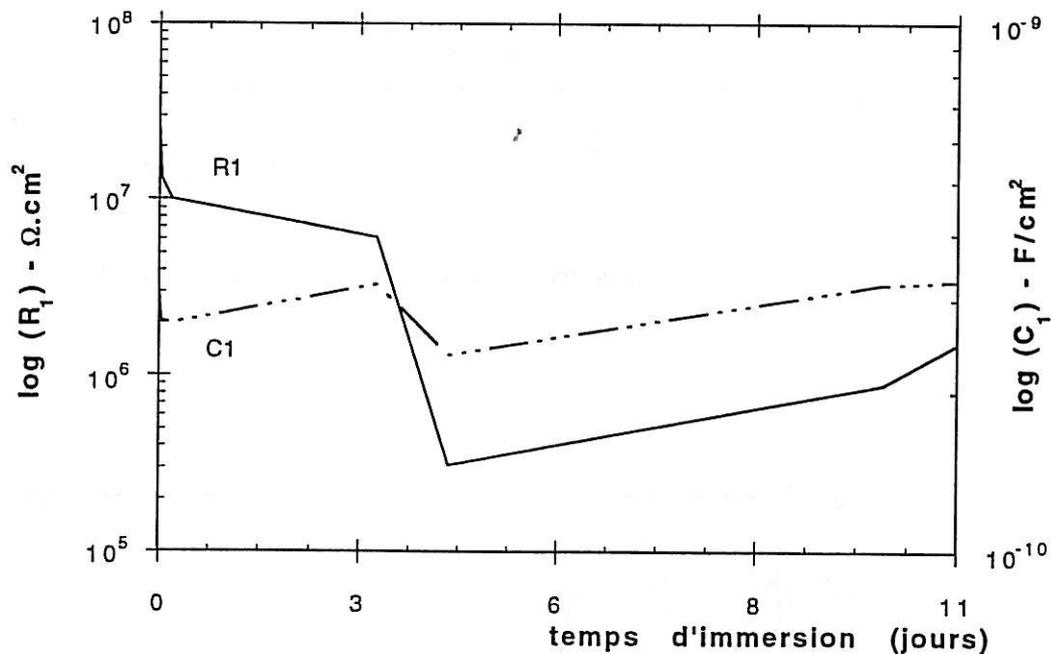


Figure 67 : Évolution des paramètres  $R_1$  et  $C_1$  en fonction du temps d'immersion

Globalement, les paramètres  $R_2$  et  $C_2$  (figure 68) varient de façon analogue à  $R_1$  et  $C_1$ . Il en est de même pour  $R_3$  et  $C_3$  dont les fluctuations sont plus marquées (figure 69).

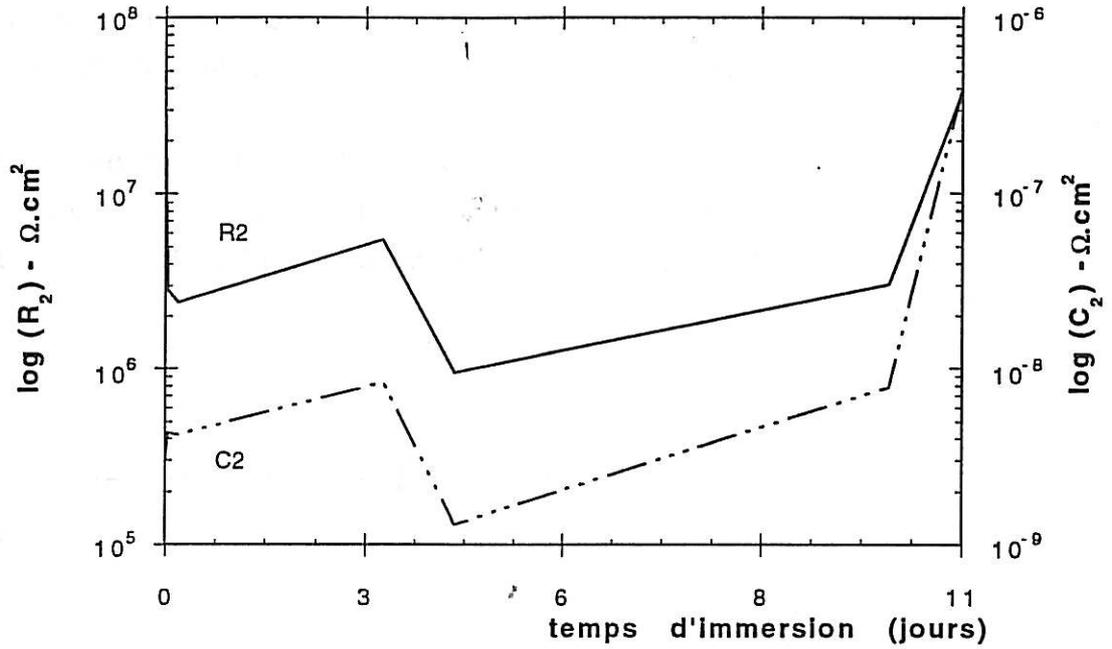


Figure 68 : Évolution des paramètres  $R_2$  et  $C_2$  en fonction du temps d'immersion

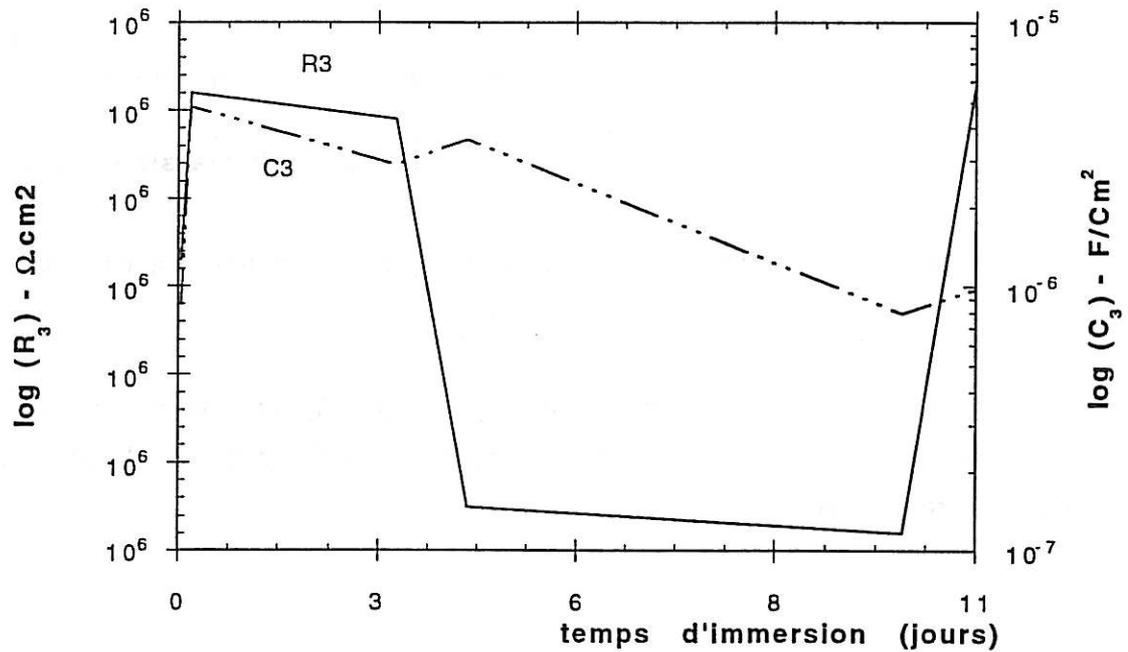


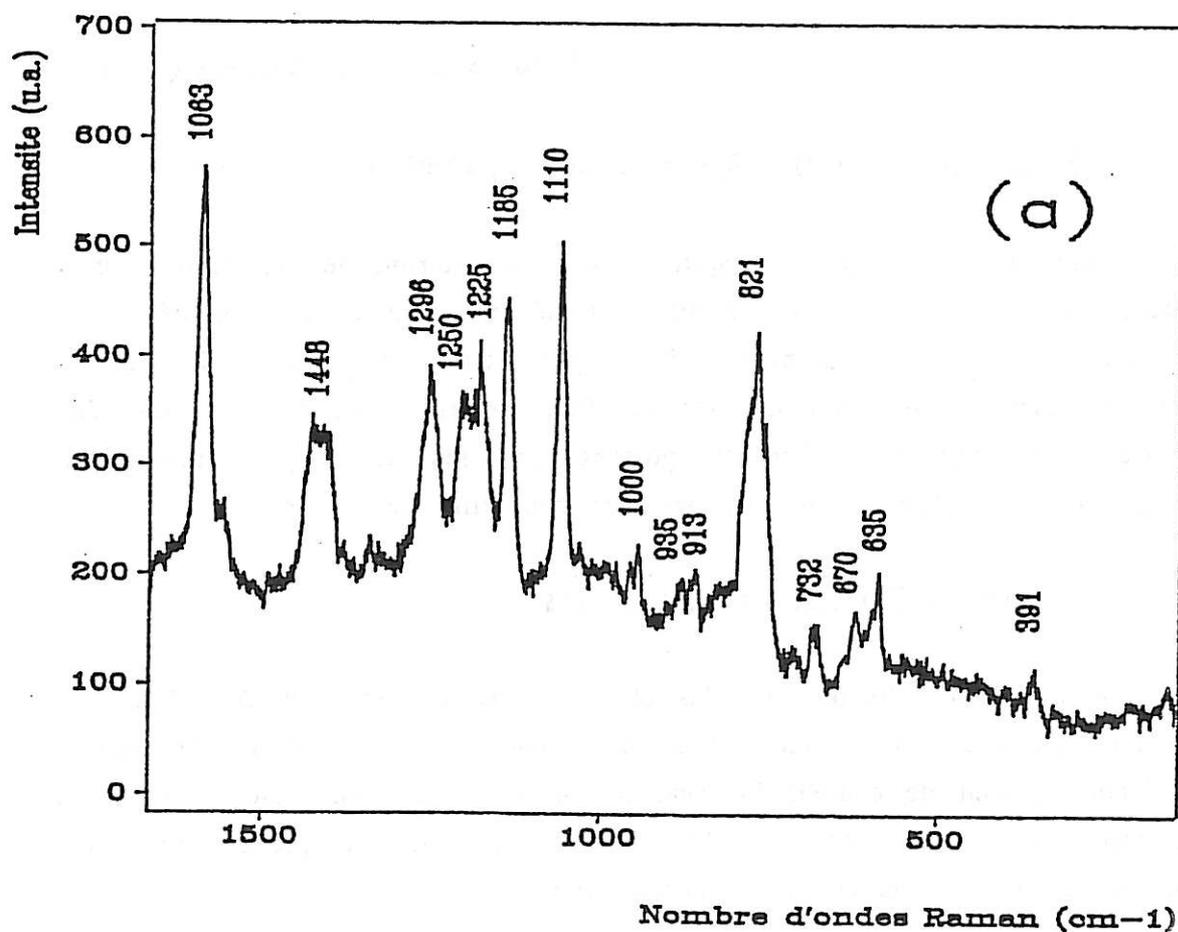
Figure 69 : Évolution des paramètres  $R_3$  et  $C_3$  en fonction du temps d'immersion

Globalement, la corrélation des résultats avec ceux obtenus sur tôle chromagée vernie "non abimée" est délicate. Il semble se dérouler un phénomène particulier à quatre jours d'immersion qui oriente le système vers un comportement différent de son évolution naturelle sans polarisation locale.

Ces expériences ont toutefois montré l'importance de "l'effet local" sur le processus de corrosion et confirment les hypothèses de la littérature.

#### IV.2 Résultats Raman

En fin d'immersion, après avoir effectué la dernière mesure d'impédance on procède à l'analyse Raman *in situ* de la surface, c'est à dire directement au travers du film de vernis. On s'attend alors à ce que le spectre expérimental reproduise le spectre caractéristique du vernis, représenté sur la figure 70, additionné de bandes relatives aux produits de corrosion sous-jacents.



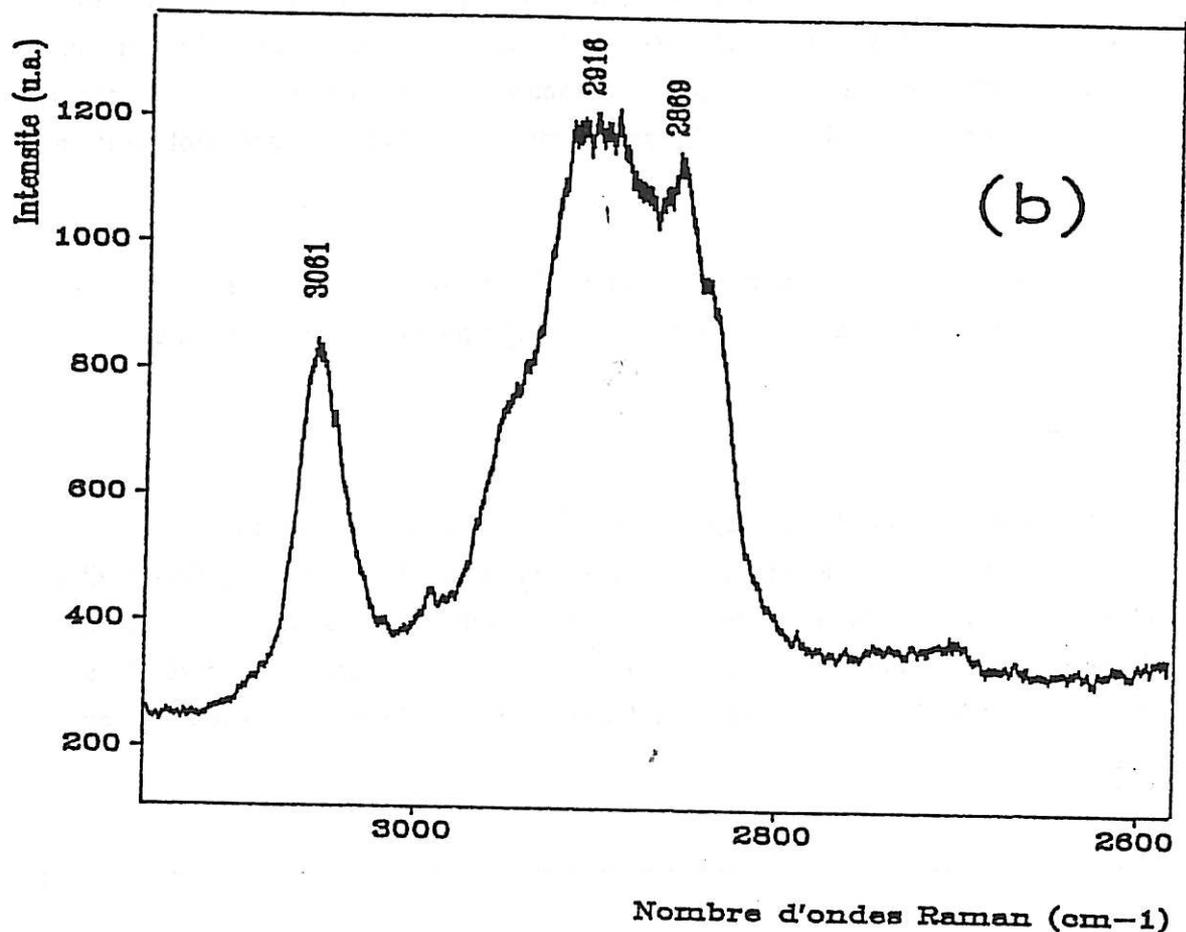


Figure 70 ((a), (b)) : Spectre Raman caractéristique du vernis

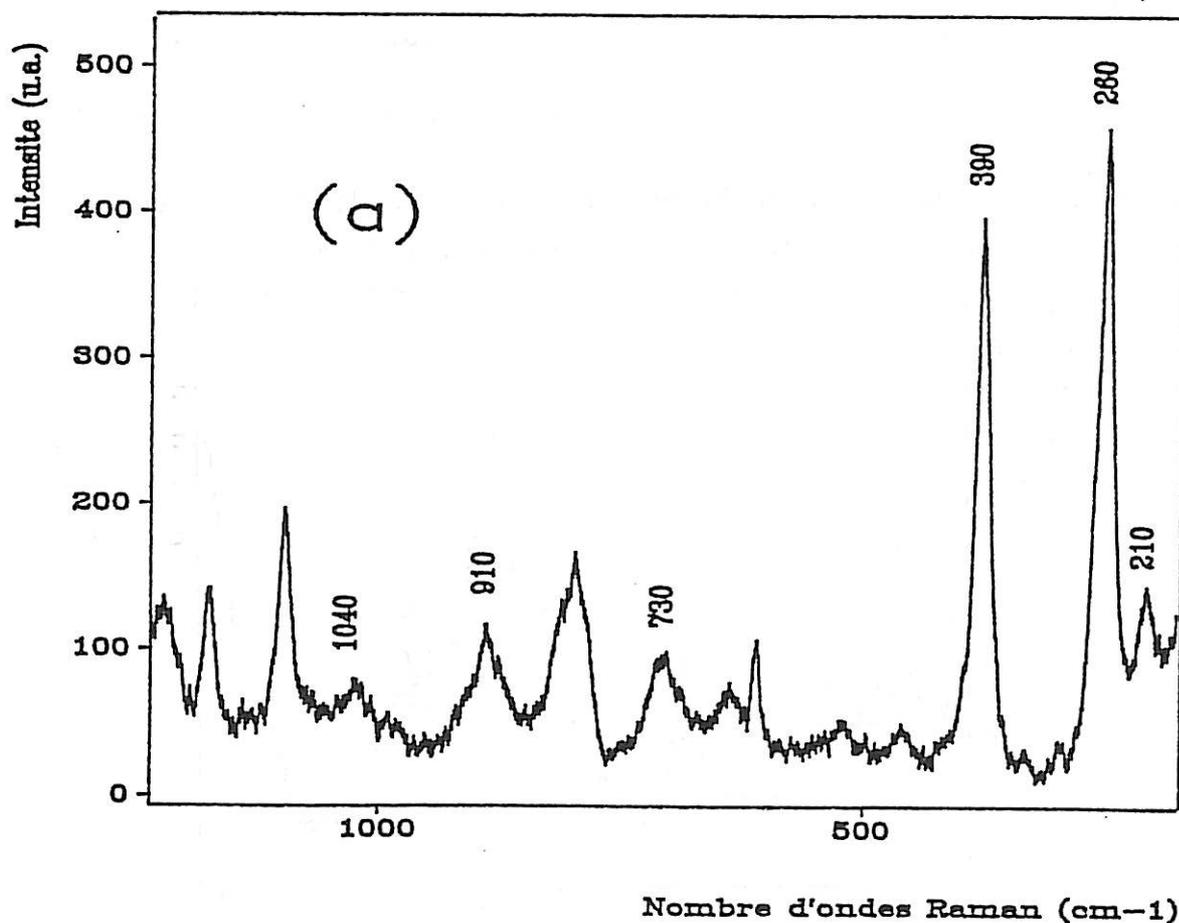
Dans le cadre de ce chapitre, nous présenterons les résultats Raman obtenus sur chaque type d'échantillon étudié par impédance. Complétant le cas des tôles dégraissées nues précédemment traité dans la partie Raman, nous exposerons tout d'abord les résultats relatifs aux tôles dégraissées vernies. Suivront les résultats portant sur les tôles phosphatées ou chromatées, en l'absence puis en présence d'un film de vernis.

#### IV.2.1. Tôles dégraissées vernies

Dès 5 jours d'immersion, des cloques peuvent être observées. Les plus étendues (de l'ordre de 1 mm de diamètre) ont une couleur noire, les autres, plus petites, sont de couleur blanche. Si on prolongue l'immersion, leur taille augmente et il est alors possible d'aspirer l'électrolyte présent dans les cloques noires au moyen d'une microseringue.

La goutte de solution déposée sur un papier pH indique que celui-ci est voisin de 10-11. La quantité d'électrolyte à l'intérieur des cloques blanches est trop faible pour permettre une mesure analogue.

L'analyse Raman nous a permis d'associer à chaque type de cloque un produit particulier. Ainsi, les cloques blanches renferment de l'hydroxychlorure de zinc,  $4 \text{ Zn(OH)}_2, \text{ ZnCl}_2$  (figure 71) alors que les cloques noires contiennent de l'oxyde  $\text{ZnO}$  (figure 72). Quel que soit le produit analysé, aucun pic de carbonate n'apparaît sur les spectres. Ce résultat suggère que le dioxyde de carbone,  $\text{CO}_2$ , ne diffuse pas au travers du film de polymère.



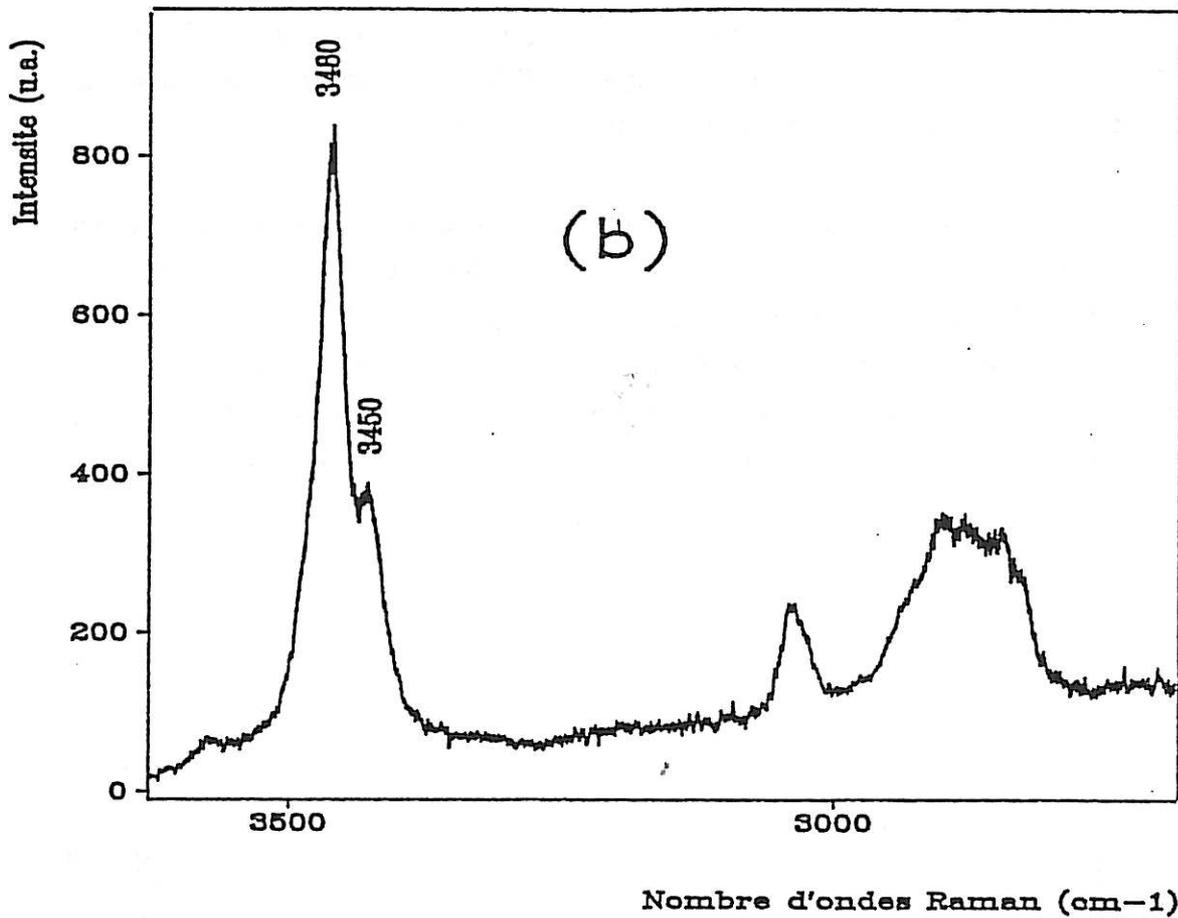


Figure 71 ((a), (b)) : Spectre Raman caractéristique de l'hydroxychlorure de zinc,  $4 \text{ Zn(OH)}_2, \text{ ZnCl}_2$  formé sous un film de vernis

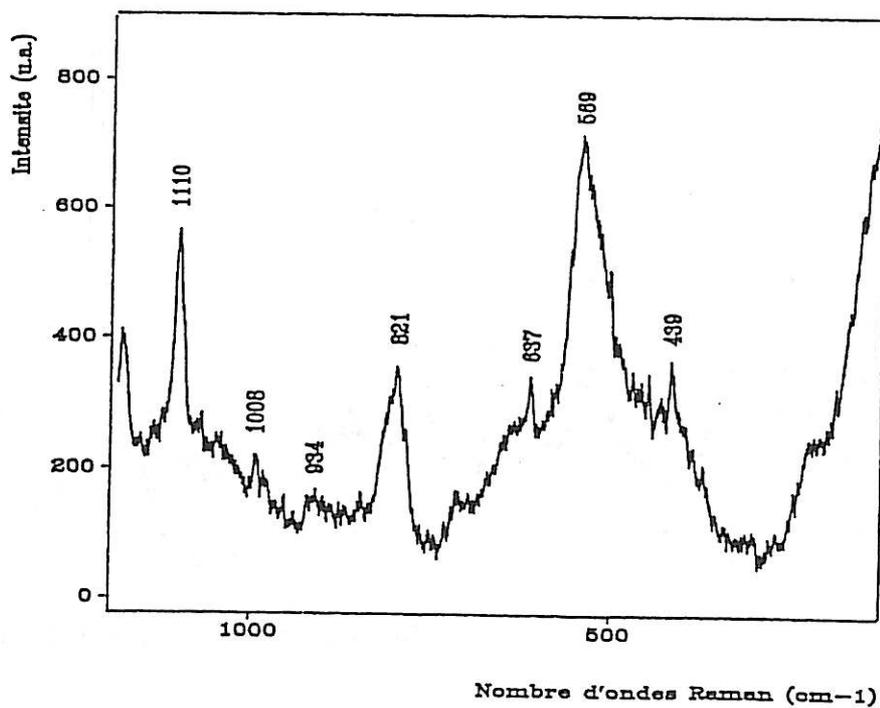


Figure 72 : Spectre Raman caractéristique de l'oxyde de zinc,  $\text{ZnO}$  formé sous un film de vernis

Lorsque l'on élimine le chapeau de vernis des cloques remplies d'hydroxychlorure, deux groupes de cristaux sont présents. Au centre de la cloque on identifie les cristaux d'hydroxychlorure  $4 \text{ Zn(OH)}_2, \text{ ZnCl}_2$ . A la périphérie, on observe des cristaux isolés dont le spectre correspond à la seconde forme d'hydroxychlorure. Celle-ci a précédemment été mise en évidence à la surface de tôles nues immergées en solution NaCl "décarbonatée" (partie Raman chapitre I).

L'observation au MEB révèle que l'hydroxychlorure II se présente sous la forme de larges cristaux hexagonaux empilés (figure 73). L'oxyde, ZnO apparaît sous forme de fines aiguilles regroupées "en pompon" comme l'indique la figure 74. D'après Feitknecht, cette morphologie est caractéristique de l'oxyde résultant de la déshydratation de l'hydroxyde amorphe am- $\text{Zn(OH)}_2$  [38].

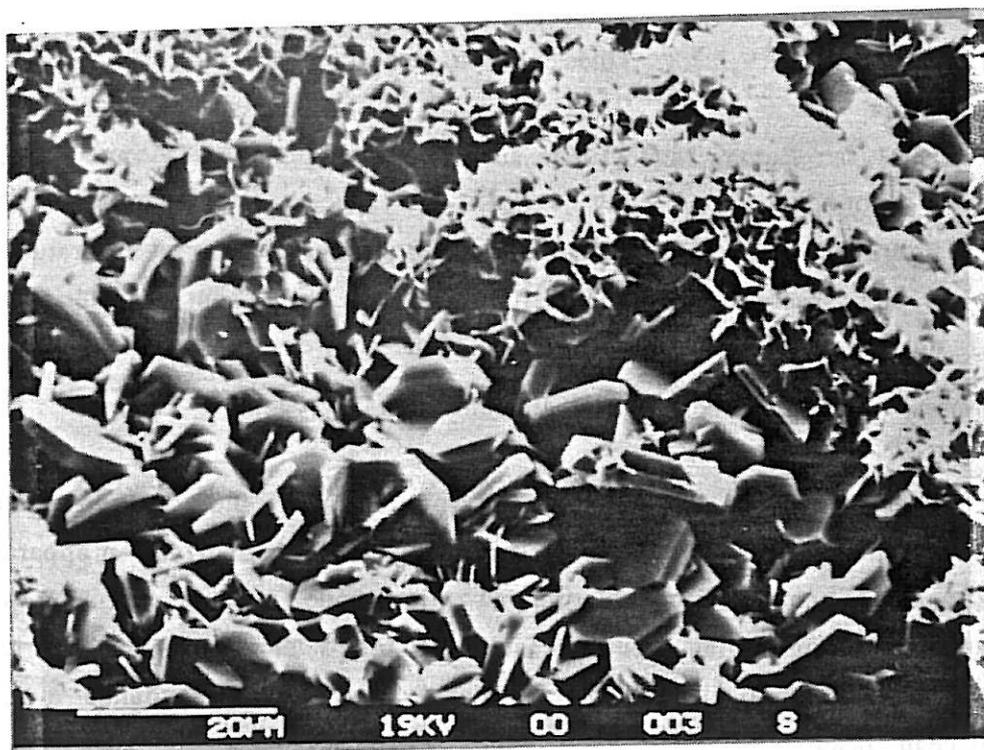


Figure 73 : Micrographie de cristaux d'hydroxychlorure de zinc,  $4 \text{ Zn(OH)}_2, \text{ ZnCl}_2$  formé sous un film de vernis

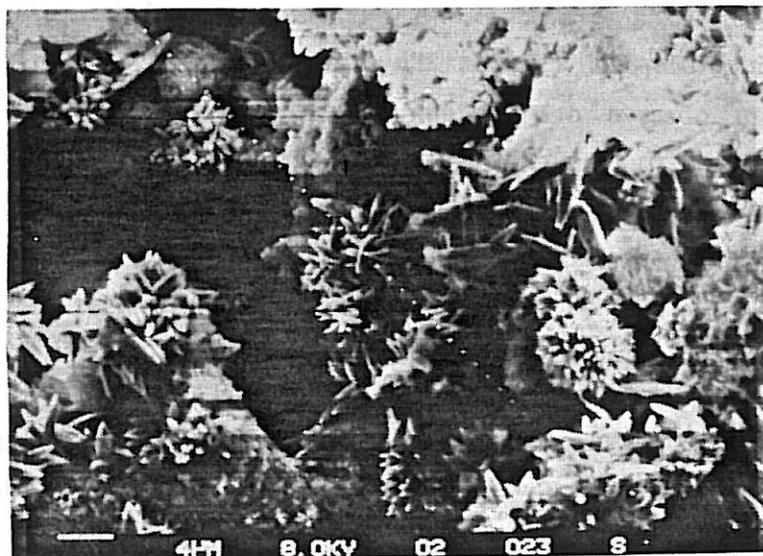


Figure 74 : Micrographie de cristaux d'oxyde de zinc, ZnO formé sous un film de vernis

#### IV.2.2. Tôles phosphatées

##### IV.2.2.1. Tôles phosphatées nues

L'analyse Raman effectuée sur la tôle phosphatée nue révèle la présence d'hopeïte,  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4 H_2O$ . Le spectre expérimental, représenté sur la figure 75 est conforme aux spectres trouvés dans la littérature [103, 104]. Les pics observés à 940, 990, 1060, et  $1150 \text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques de modes de vibration du groupe  $PO_4^{3-}$ . Par contre, les bandes à fréquences inférieures sont attribuées à des liaisons métal-oxygène.

Après immersion de ces tôles en solution NaCl 0,03 M aérée pour des durées variant entre cinq jours et trois semaines, la surface n'apparaît que partiellement attaquée. L'observation au microscope optique met en évidence des zones plus ou moins étendues (selon le temps de séjour) recouvertes d'un produit blanc cristallisé qui, lors de l'analyse Raman a tendance à réfléchir le faisceau laser.

L'analyse de tels domaines donne le spectre de la figure 76. La plupart des pics sont caractéristiques de l'hopeïte. Toutefois, la présence de bandes supplémentaires à 1070 (épaulement), 1360 et  $1500 \text{ cm}^{-1}$  suggère la présence d'une fine couche superficielle d'hydroxycarbonate de zinc. En quelques points isolés de la surface, l'hydroxycarbonate seul est identifié.

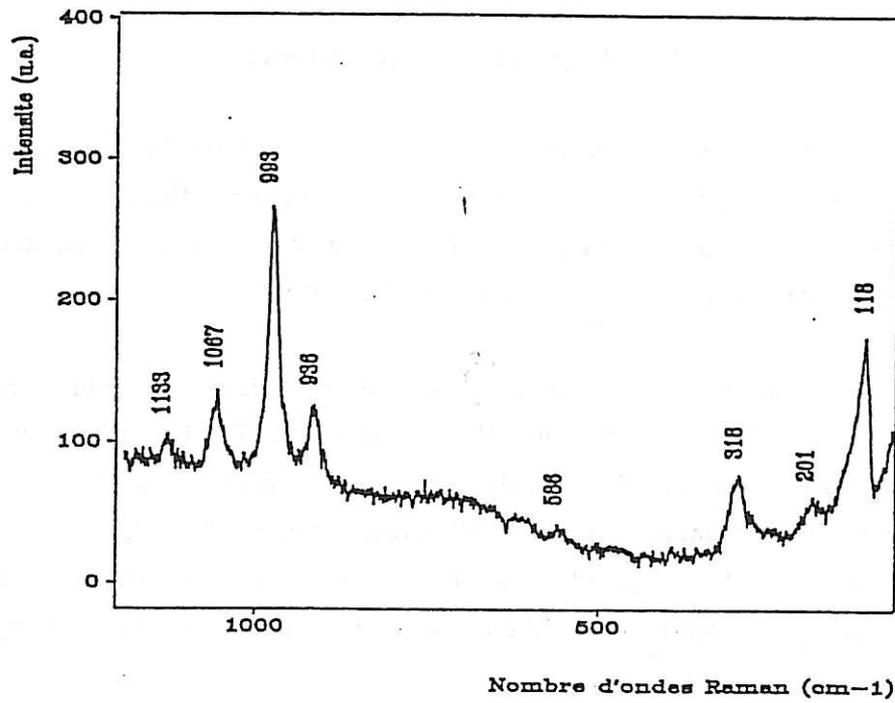


Figure 75 : Spectre Raman de l'hopeïte recouvrant la tôle phosphatée nue

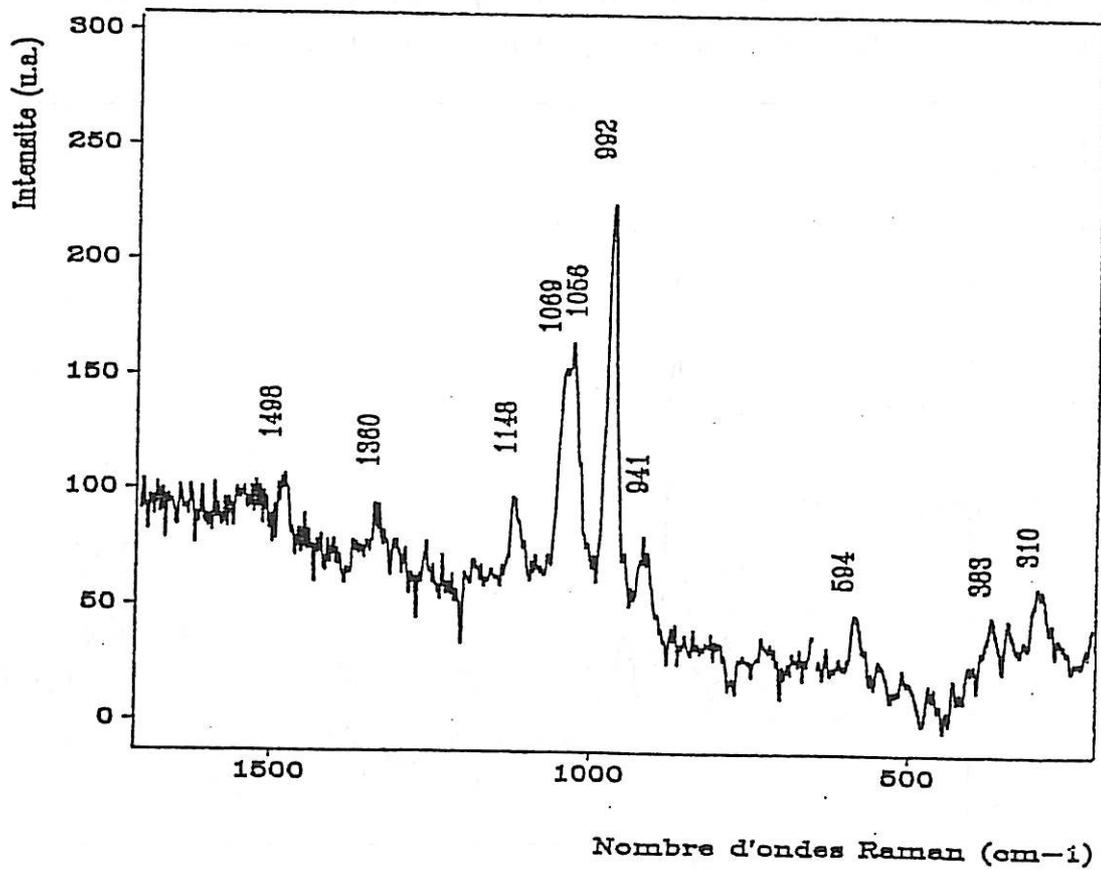


Figure 76 : Spectre Raman d'un mélange d'hopeïte et d'hydroxycarbonate de zinc recouvrant une tôle phosphatée nue après trois semaines d'immersion

## IV.2.2.2. Tôles phosphatées vernies

Après une semaine d'immersion en milieu NaCl 0,03 M, on constate que l'ensemble de la surface est recouvert de cloques. Nous avons réalisé l'analyse Raman *in situ* des cloques mais également une analyse *ex situ*, après un retrait du chapeau de vernis au moyen d'une lame de rasoir.

Après 18 jours d'immersion, l'analyse *in situ* des cloques révèle la présence d'hydroxychlorure de zinc II,  $4 \text{ Zn(OH)}_2, \text{ ZnCl}_2$ . L'observation au microscope après retrait du vernis donne différents résultats. Certaines cloques sont effectivement remplies d'hydroxychlorure II, alors que d'autres renferment des produits supplémentaires. Dans ce cas, différentes zones contiguës, chacune recouverte d'un produit présentant une morphologie spécifique, sont observées.

L'analyse Raman nous a permis de mettre en évidence des zones d'hydroxychlorure II ou d'hopeïte, ainsi que des domaines plus étendus pour lesquels un mélange de ces deux produits est identifié (figure 77).

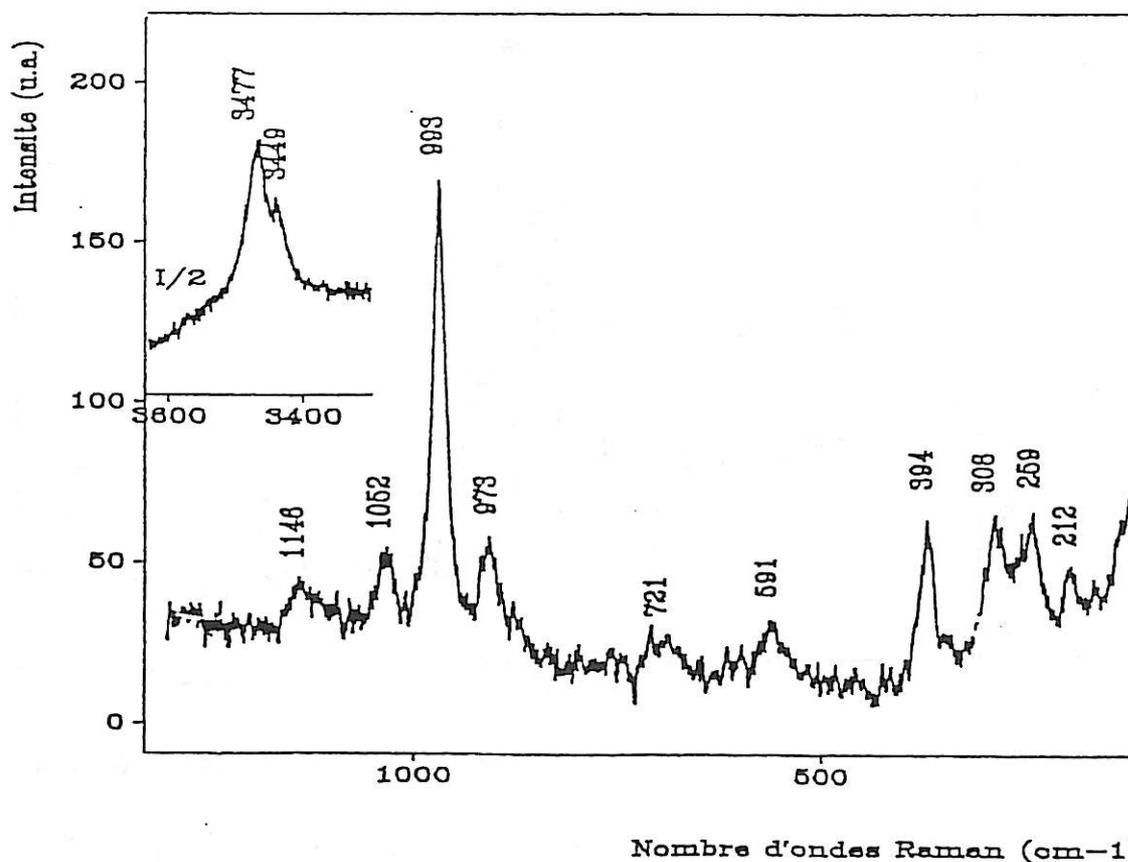


Figure 77 : Spectre Raman caractéristique d'un mélange d'hydroxychlorure de zinc et d'hopeïte

Pour des durées d'immersion plus faibles (inférieures à 10 jours), le film de vernis présente une fluorescence telle que les spectres Raman sont inexploitable. Par ailleurs, à faible durée d'immersion, la taille réduite des cloques rend impossible l'élimination du vernis sans endommagement de la zone corrodée.

Nous pensons que puisque le vernis ne fluoresce pas au départ, ce phénomène doit être dû à des niveaux d'impuretés introduits au cours de l'immersion. La fluorescence du vernis à de faibles durées d'immersion est liée à la présence d'ions à l'intérieur du film. Par analogie avec les travaux de Skoulikidis et Ragoussis [92], nous avons tenté de mettre en évidence ces ions en réalisant des analyses EDX sur des coupes biaisées d'échantillons. Aucun élément n'a pu être détecté au sein du vernis. Nous pensons que ce résultat est lié à une valeur de concentration en ions trop faible par rapport à la sensibilité de l'appareil (de l'ordre de 1 %).

#### *Discussion des résultats*

Les domaines où de l'hydroxychlorure seul est observé sans aucun autre produit de corrosion du zinc à proximité pourraient correspondre à des discontinuités de la couche de phosphate. Toutefois, quel que soit le point considéré de la couche de phosphate, le principal produit de corrosion formé est l'hydroxychlorure II,  $4 \text{Zn(OH)}_2, \text{ZnCl}_2$ .

Le fait que ce composé ne soit pas observé sur tôle phosphatée nue suggère que le mécanisme de corrosion diffère selon que la tôle est ou non recouverte d'un film de polymère. En présence d'un film de vernis, le processus semble se dérouler à l'interface phosphate/métal, c'est à dire en dessous de la couche de cristaux de phosphate.

Ces résultats sont en accord avec les observations de van Ooij et coll. réalisées sur des échantillons d'acier électrozingués peints placés dans diverses conditions de tests accélérés [105].

### IV.2.3. Tôles chromatées

#### IV.2.3.1. Tôles chromatées nues

Avant immersion en milieu agressif, le spectre Raman relatif à une tôle chromatée nue ne fait apparaître aucun pic. Ce résultat est vraisemblablement lié à une épaisseur trop faible de la couche de conversion (de l'ordre de  $0,3 \mu\text{m}$ ).

Lorsqu'un échantillon de tôle est immergé en solution NaCl 0,03 M, il se forme à la surface un mélange d'hydroxychlorure,  $4 \text{Zn(OH)}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$  et d'oxyde de zinc,  $\text{ZnO}$ . Plus précisément, l'oxyde recouvre la surface de l'échantillon alors que l'hydroxychlorure est détecté après raclage de celle-ci à l'aide d'une lame de rasoir. Ces deux mêmes produits ont été identifiés aux rayons X par Fredrizzi et coll. à la surface de tôles chromatées immergées en solution NaCl plus concentrée [95].

#### IV.2.3.2. Tôles chromatées vernies

Par rapport aux tôles phosphatées, comme nous l'avons décrit plus haut, le traitement de chromatisation retarde la formation de cloques. En moyenne, celles-ci apparaissent à partir de 3 semaines d'immersion.

Pour de faibles durées d'immersion le phénomène de fluorescence précédemment évoqués pour les tôles phosphatées apparaît également. De même, l'analyse par EDX de coupes biaisées de systèmes chromatés n'a pu mettre en évidence la présence d'ions métalliques dans l'épaisseur du film.

L'analyse Raman *in situ* effectuée après plus de 3 semaines d'immersion révèle que les cloques renferment soit de l'hydroxychlorure,  $4 \text{Zn(OH)}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ , soit de l'oxyde de zinc,  $\text{ZnO}$ .

#### IV.2.3.3. Tôles chromatées vernies polarisées localement

Après une dizaine de jours d'immersion, une importante cloque s'est formée au niveau du point d'impact. Quelques autres (trois) sont également observées. L'analyse Raman effectuée au travers de la cloque principale révèle la présence d'hydroxychlorure II,  $4 \text{Zn(OH)}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ , les autres étant vides.

*Discussion des résultats*

Nous constatons que les produits de corrosion identifiés sur les échantillons chromatisés sont analogues à ceux formés sur tôles nues ou vernies. De plus, ils sont identiques à ceux formés sur tôles dégraissées sous vernis. Le fait qu'aucun produit à base de chrome n'a été détecté suggère qu'il n'existe pas d'effet de concentration de chrome au niveau des sites actifs. Toutefois, l'efficacité de ce traitement est indéniable dans la mesure où elle favorise un meilleur accrochage du vernis par rapport à la couche de phosphate, retardant ainsi le processus de corrosion.

Le rôle du chrome portera donc à favoriser une meilleure adhérence (accrochage) du vernis plutôt que de passiver le zinc par formation de produits de corrosion protecteurs.

PARTIE D

CONCLUSION

## PARTIE D : CONCLUSION

Les objectifs de cette étude portant sur la corrosion sous une couche de peinture des tôles d'acier électrozinguées immergées en solution chlorure étaient :

- d'une part, la caractérisation *in situ* par spectroscopie Raman des produits de corrosion à base de zinc formés à la surface de tôles d'acier électrozinguées revêtues ou non d'un film de peinture et,

- d'autre part, le suivi de la dégradation de tels systèmes par spectroscopie d'impédance électrochimique.

Il est important de rappeler que nos expériences se sont limitées au cas de l'immersion totale correspondant à une situation climatique très humide pour laquelle se développent, à la surface du métal, des couches épaisses d'électrolyte. Toutefois, il faut spécifier que c'est à ce stade que la vitesse de corrosion est la plus rapide. A ce titre, nous n'avons considéré qu'un aspect du problème de la corrosion atmosphérique des tôles peintes.

Les résultats obtenus à partir des deux techniques utilisées ont contribué à accroître les connaissances à la fois d'ordre général, en matière de corrosion du zinc, et plus spécifiques, concernant la corrosion des tôles d'acier électrozinguées.

La spectroscopie Raman s'est révélée être particulièrement adaptée à l'étude des produits de corrosion. La cristallinité des composés obtenus, alliée à leur pouvoir de diffusion élevé ont conduit à l'obtention de spectres bien résolus présentant des bandes distinctes et intenses. Ainsi, il nous a été possible d'établir un ensemble, relativement complet, de spectres de référence des produits susceptibles d'être formés par corrosion du zinc immergé en milieu chlorure.

Les conditions de formation de ces divers produits ne sont pas entièrement maîtrisées. Leur nature dépend essentiellement de la concentration en espèces agressives du milieu, de l'aération et du confinement. Nous pensons, par conséquent, qu'elle diffère selon le type de climat considéré (sec, humide, très humide).

Une grande variété de produits est observée sur une tôle d'acier électrozinguée immergée en solution NaCl. Leur répartition inhomogène suggère qu'ils résultent d'un processus de corrosion localisée. Parmi ces composés, l'oxyde et l'hydroxyde de zinc sont observés en milieu basique. La réaction cathodique, conduisant à une solution plus alcaline, joue alors un rôle déterminant dans leur formation.

En d'autres sites, se forment des composés tels que l'hydroxychlorure ou l'hydroxycarbonate. Par ailleurs, la présence importante d'ions chlorure atteste un effet de migration vers les sites anodiques. Cette hypothèse est renforcée par les résultats relatifs aux essais de polarisation locale.

Les analyses Raman n'ont été réalisables que lorsque la quantité de produit obtenue était suffisante et sous forme cristallisée. Ces conditions n'ont pu être satisfaites qu'après un certain temps d'immersion (supérieur à 24 heures). Au cours de cette période, différents processus peuvent avoir lieu. Afin d'étudier cette phase d'initiation de la corrosion, nous avons eu recours à la méthode d'impédance.

Les diagrammes d'impédance obtenus sur tôles peintes fournissent des informations sur la dégradation de la couche de vernis, le processus de corrosion ainsi que la formation de produits de corrosion à la surface métallique. Ces informations sont analysées sous forme de résistance et de capacité permettant d'accéder aux différentes constantes de temps caractéristiques de chaque phénomène.

L'analyse de ces paramètres conduit à distinguer trois phases d'évolution pour l'ensemble des échantillons.

La boucle qui apparaît à des fréquences élevées est caractéristique de la couche de vernis. Elle met en évidence l'absorption d'électrolyte et la perméabilité du film vis à vis d'espèces agressives. Ces deux phénomènes, générateurs de défauts au sein du film, se déroulent au cours des premiers jours d'immersion qui définissent la phase I.

La phase II dépend du type d'échantillon étudié et, en particulier, du traitement de conversion réalisé sur la surface avant application du vernis. C'est au cours de cette phase que la corrosion se développe.

La corrosion est particulièrement rapide pour des tôles non traitées. Par contre, dans le cas de tôles chromâtées, un ralentissement du processus est observé, suggérant une auto-cicatrisation du film. Cependant, les analyses Raman des produits de corrosion n'ont révélé aucune différence selon le traitement préalable effectué sur la tôle électrozinguée. Aussi, nous n'avons pas pu élucider l'origine même de cette différence de comportement. Toutefois, comme l'analyse Raman ne peut se faire qu'après la formation d'une quantité significative de produits de corrosion (c'est à dire après la phase II), il n'est pas totalement exclu qu'il y ait une différence entre le produit formé au stade initial et au milieu de la corrosion. Il faudrait disposer d'une technique d'analyse nécessitant moins de produit et peut être même à l'état non cristallisé, pour étudier cette différence.

La phase III correspond à une rapide dégradation des systèmes. C'est à ce stade que nous avons pu utiliser la technique Raman. L'exploitation des diagrammes par la méthode d'ajustements de paramètres devient alors délicate car les boucles sont moins bien séparées du fait de l'hétérogénéité de la surface de l'électrode.

L'ensemble des résultats nous permet d'envisager plusieurs perspectives d'étude.

En spectroscopie Raman, nos travaux se sont limités à la corrosion en milieu chlorure. Outre les produits à base de chlore, spécifiquement formés dans ce type d'environnement, nous avons pu caractériser des composés tels que l'oxyde ou l'hydroxyde de zinc, également observés dans d'autres types d'atmosphères, rurale ou urbaine. Les spectres de référence obtenus peuvent, par conséquent, servir de base à l'étude de la corrosion du zinc en milieu sulfate (atmosphère industrielle), par exemple. Ils peuvent également servir à l'étude de systèmes tels que des alliages à base de zinc.

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes limités à un système simple, en l'occurrence à un seul traitement de surface et à un vernis. Il serait intéressant de voir si des résultats analogues sont obtenus sur des systèmes industriels recouverts de peinture contenant des charges et des pigments. La présence de tels éléments rendrait l'analyse Raman difficile, par contre, l'impédance indiquerait de façon précise le moment où les produits de corrosion sont suffisamment formés pour être analysés *ex situ* par spectroscopie Raman, à condition de pouvoir localiser les sites attaqués.

ANNEXES

**ANNEXE I : TESTS DE CORROSION ACCÉLÉRÉS****TEST AU BROUILLARD SALIN \*****1- *Objet et domaine d'application***

Cette méthode est applicable pour tester au brouillard salin des métaux nus (ferreux et non-ferreux) ou recouverts d'un revêtement inorganique ou organique etc... De tels tests constituent généralement des bases de spécifications de matériaux et de produits. Toutefois, elle n'indique pas les périodes d'exposition à utiliser pour un matériau spécifique ni même l'interprétation à donner aux résultats obtenus.

**2- *Appareillage***

- a)- L'appareillage requis pour l'essai au brouillard salin consiste en une enceinte, un réservoir contenant la solution saline, un dispositif d'air comprimé, une ou plusieurs buses d'atomisation, des supports d'échantillons, un système de chauffage, des moyens de contrôle. La taille et le mode de construction de l'appareil n'est pas imposé, ils dépendent des conditions de mise en service.
- b)- Les gouttes de solution qui s'accumulent sur la face intérieure du couvercle de l'enceinte ne doivent pas tomber sur les échantillons en cours de test.
- c)- Les gouttes de solution qui toutefois tombent sur les échantillons ne doivent pas être réinjectées dans le réservoir pour être de nouveau vaporisées.
- d)- Le matériau de construction de l'enceinte doit être inerte afin de ne pas affecter la corrosivité du brouillard.

\* traduction partielle de la fiche ASTM B 117-73

### 3- *Echantillons*

Le type et le nombre d'échantillons à utiliser ainsi que les critères d'évaluation des résultats du test doivent figurer dans les spécifications accompagnant le matériau ou le produit testé, ou définis par le client et le vendeur.

### 4- *Préparation des échantillons*

a)- Les échantillons métalliques ou revêtus d'un métal doivent être soigneusement nettoyés. La méthode de nettoyage dépend de la nature de la surface et des espèces contaminatrices. L'utilisation d'abrasifs (à l'exception de pâte d'oxyde de magnésium pur) ou de solvants corrosifs ou susceptibles de former des films corrosifs ou protecteurs est proscrite.

L'utilisation de solution d'acide nitrique pour le décapage chimique ou la passivation d'échantillon en acier inoxydable est permise lorsqu'elle a été définie par le client et le vendeur.

b)- Les échantillons peints dont on cherche à évaluer la performance du revêtement organique, doivent être préparés en accord avec les spécifications en vigueur pour le(s) matériau(x) testé(s), ou en fonction des caractéristiques requises par le client et le vendeur.

c)- Lorsque l'on étudie le développement de la corrosion à partir d'un défaut dans la peinture ou le film organique, une rayure doit être effectuée avant l'exposition. A cet effet, on utilise un instrument coupant permettant de réaliser une rayure profonde, allant jusqu'au substrat métallique.

d)- Sauf exception, les bords de tôles revêtues ou les zones comportant des marques d'identification ou en contact avec les supports doivent être protégés par de la peinture, de la cire ou du ruban adhésif afin d'éviter tout couplage galvanique avec le reste de la surface.

### 5- *Mise en place des échantillons*

Le positionnement des échantillons à l'intérieur de l'enceinte pendant le test doit satisfaire les conditions suivantes :

- a)- Sauf exception, les échantillons doivent être placés sur des supports ou suspendus entre 15 et 30° par rapport à la verticale. Il est préférable qu'ils soient parallèles à la direction principale du flux horizontal du brouillard dans l'enceinte.
- b)- Les échantillons ne doivent pas être en contact les uns avec les autres ou avec tout autre matériau métallique.
- c)- Chaque échantillon doit être placé de façon à permettre la libre répartition du brouillard autour des échantillons.
- d)- La solution saline ruissellant sur un échantillon donné ne doit pas tomber à la surface d'un autre échantillon.

### 6- *Solution saline*

a)- La solution saline doit être préparée en dissolvant  $5 \pm 1$  parties par poids de chlorure de sodium dans 95 parties d'eau distillée ou d'eau contenant moins de 200 ppm de solides totaux. Le sel utilisé est du chlorure de sodium exempt de nickel et de cuivre et ne contenant, à l'état sec, pas plus de 0,1 % d'iodure de sodium et 0,3 % d'impuretés totales.

Certains sels contiennent des additifs qui peuvent agir comme des inhibiteurs de corrosion ; une attention particulière doit être attribuée à la composition chimique du sel.

b)- Le pH de la solution saline doit être tel que celui de la solution collectée après vaporisation à 35° C varie entre 6,5 et 7,2. Avant d'être atomisée, la solution doit être exempte de toute particule solide. La mesure de pH doit être effectuée électrométriquement à 25 °C au moyen d'une électrode de verre comportant un pont rempli de chlorure de potassium saturé.

### 7- Alimentation d'air

L'air comprimé issu de la buse ou des buses servant à atomiser la solution saline doit être exempt d'huile ou de poussière et maintenu entre 69 et 172 kN/m<sup>2</sup>.

### 8- Conditions d'exposition dans l'enceinte du brouillard salin

a)- Température : La zone d'exposition de l'enceinte du brouillard salin doit être maintenue à 35 + 1,1 - 1,7 C. La température de cette zone doit être enregistrée au moins deux fois par jour à au moins sept heures d'intervalle.

#### b)- Atomisation et quantité de brouillard

Un minimum de deux collecteurs propres doit être placé dans la zone d'exposition de façon à ce qu'aucune goutte de solution issue des échantillons ne soit collectée. Les collecteurs doivent être placés à proximité des échantillons. Parmi ces derniers, l'un doit se trouver le plus proche de la buse, l'autre doit être le plus éloigné de l'ensemble des buses.

Le brouillard salin doit être tel que pour chaque 80 cm<sup>2</sup> de surface horizontale de collection, il sera recueilli dans chaque collecteur 1 à 2 ml de solution par heure. La concentration en chlorure de la solution doit être de 5 ± 1 % (en poids). Le pH de la solution collectée doit être compris entre 6,5 et 7,2.

c)- La ou les buses doivent être cloisonnées de façon à ce qu'aucun des jets n'entre en collision directe avec les échantillons testés.

### 9- Continuité du test

Sauf spécification, le test doit être continu sur toute la période d'essai. L'opération en continu implique que l'enceinte doit rester fermée et que la vaporisation doit se dérouler continuellement excepté durant les courtes interruptions quotidiennes nécessaires à l'inspection, au réarrangement, au retrait d'échantillons, au remplissage du réservoir par de la solution ou encore au relevé des données précédemment mentionné. Ces opérations doivent être programmées de façon à réduire au minimum leur durée.

### *10- Durée de l'essai*

La durée du test doit figurer dans les spécifications relatives au matériau ou au produit testé. Dans le cas contraire, elle est définie par le client et le vendeur.

### *11- Nettoyage des échantillons testés*

Sauf exception, en fin de test, les échantillons doivent être traités de la façon suivante :

a)- Les échantillons doivent être retirés avec soin ;

b)- Les échantillons doivent être soigneusement lavés sous un courant d'eau dont la température n'excède pas 38 °C afin d'éliminer tous les dépôts de sel de la surface, puis être immédiatement séchés. Le séchage doit s'effectuer sous air comprimé propre.

### *12- Evaluation des résultats*

Un examen rapide de la surface des échantillons secs doit être effectué afin d'apprécier l'étendue de la dégradation requise par les spécifications relatives au matériau ou au produit.

### *13- Procès-verbal de l'essai*

Sauf exception, les informations suivantes doivent être enregistrées :

a)- La nature et le type d'eau utilisés pour la préparation de la solution saline.

b)- L'ensemble des relevés de température.

c)- Les données quotidiennes recueillies par les collecteurs et en particulier :

§ Le volume de solution saline collecté (exprimé en millilitres par heure par 80 cm<sup>2</sup> de surface) ;

§ La concentration ou le poids spécifique de la solution collectée à 35 °C;

§ Le pH de la solution collectée ;

d)- Le type d'échantillon accompagné de ses dimensions ;

e)- La méthode de nettoyage des échantillons avant et après l'essai ;

f)- La méthode de support et de suspension des échantillons dans l'enceinte ;

g)- Le matériau utilisé pour la protection des bords ;

h)- La durée d'exposition ;

i)- Les interruptions effectuées au cours du test (cause et durée doivent être mentionnées en plus de leurs effets).

ESSAI DE CORROSION PAR CHANGEMENT CLIMATIQUE  
(ESSAI Renault "3 C")

*1- Objet et domaine d'application*

Cette méthode a pour objet la détermination de la résistance à un essai de corrosion par changement climatique (essai 3C) d'un feuil sec de peinture, d'apprêt ou d'un produit assimilé, appliqué sur un support.

Elle s'applique essentiellement aux revêtements de peinture monocouche ou multicouche (gamme complète) appliqués sur tôles nues ou prérevêtues.

*2- Principe*

Les échantillons sont soumis à une succession d'agressions dans des atmosphères parfaitement contrôlées, simulant les conditions naturelles de pollution par des ions chlorures, d'expositions en atmosphère chaude et humide et en atmosphère ambiante ainsi que les conditions de séchage.

*3- Appareillage*

a)- Enceinte à brouillard salin ;

b)- Enceinte climatique, si possible programmable, dont les réglages d'humidité sont basés sur le point de rosée afin d'éviter toute condensation excessive pouvant entraîner des ruissellements d'eau à la surface d'échantillons. L'humidité est obtenue au moyen d'eau désionisée ;

c)- Supports pour éprouvettes réalisés intégralement dans un matériau inaltérable dans les conditions de l'essai, PVC par exemple (polychlorure de vinyle) ;

d)- Pointe à tracer en acier trempé de dureté 63 à 65 HRC, affûtée en pointe tronquée de 0,3 mm de diamètre à l'extrémité ;

e)- Papier Joseph ;

f)- Ruban adhésif.

#### *4- Préparation des éprouvettes*

Les éprouvettes sont constituées de plaques de tôle nue ou prérevêtue, recouvertes de la gamme à essayer et étuvées suivant le cahier des charges correspondant.

Leurs dimensions doivent être telles que leur surface soit au minimum égale à  $100 \text{ cm}^2$  ; en règle générale, elles sont de 90 mm x 190 mm x 0,7 mm.

Les éprouvettes doivent être parfaitement nettoyées avant de subir l'essai. Selon leur nature, ce nettoyage peut varier et des spécifications peuvent être établies.

Les bords coupés, les portions de surface en contact avec les supports et la face postérieure des éprouvettes sont protégés par un revêtement inaltérable dans les conditions de l'essai (bandes de PVC par exemple).

#### *5- Définition de l'essai*

L'essai consiste en une succession de cycles, d'une durée d'une semaine chacun, et comportant les phases suivantes :

- Phase I : 24 heures d'exposition dans l'enceinte à brouillard salin réglée à  $35 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $5,0 \pm 0,5 \%$  en chlorure de sodium (phase de pollution).

- Phase II : Huit heures d'exposition dans l'enceinte climatique réglée à  $40 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  et entre 95 et 100 % d'humidité relative (phase de chaleur et de forte humidité), suivies de 16 heures d'exposition dans l'enceinte climatique réglée à  $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  et entre 70 et 75 % d'humidité relative (phase atmosphère ambiante).

- Phase III : idem à phase II

- Phase IV : idem à phase II

- Phase V : idem à phase II

- Phase VI : 48 heures d'exposition dans l'enceinte climatique réglée à  $20 \pm 1$  °C et entre 60 et 65 % d'humidité relative (phase de séchage).

## 6- Mode opératoire

### a)- positionnement des éprouvettes

Les éprouvettes sont positionnées sur les supports avec une inclinaison de 15 à 20° par rapport à la verticale, leur face étant orientée vers le haut.

### b)- conditionnement des éprouvettes

Avant l'essai de corrosion proprement dit, les éprouvettes subissent un cycle complet d'une semaine (phases I à VI), appelé cycle de conditionnement.

### c)- Blessure de la peinture

Après le cycle de conditionnement, tracer sur la face peinte des éprouvettes, à l'aide de la pointe à tracer, deux rayures d'au moins 5 cm de longueur, formant un V, et de profondeur telle qu'elles traversent le revêtement en atteignant le substrat métallique.

### d)- Essai de corrosion

Après blessure de la peinture, les éprouvettes sont positionnées sur les supports avec la pointe du V formé par les rayures dirigée vers le haut, et soumises au nombre de cycles prescrit dans les documents normatifs (le cycle de conditionnement, obligatoire, n'étant pas pris en compte).

§ NOTA : Afin de ne pas introduire des quantités excessives de chlorure de sodium dans l'enceinte climatique pouvant entraîner une pollution ou modifier l'hygrométrie, après chaque exposition au brouillard salin (phase I), les zones non blessées des éprouvettes doivent être essuyées au moyen d'un papier Joseph.

e)- Nettoyage des éprouvettes après l'essai

A la fin de l'essai, les éprouvettes sont lavées légèrement ou plongées dans l'eau courante à une température n'excédant pas 37° C, puis immédiatement séchées.

7- *Nombre de déterminations*

L'essai est effectué sur trois éprouvettes.

8- *Expression des résultats*

La progression de la corrosion sous la peinture à partir de la blessure est évaluée visuellement à la fin de chaque cycle.

Après la durée d'essai imposée (nombre de cycles d'essai de corrosion), appliquer soigneusement une bande de ruban adhésif par pression du doigt sur la rayure droite.

Décoller ensuite le ruban adhésif d'un mouvement régulier à vitesse moyenne (durée de l'opération : deux secondes environ).

Le degré d'évolution de la corrosion est exprimé par la largeur totale, en millimètres, du décollement de la peinture, mesurée après décollement du ruban adhésif.

9- *Procès-verbal d'essai*

Outre les résultats obtenus, le procès-verbal d'essai doit indiquer :

- la référence à la présente méthode ;
- la nature et les dimensions des éprouvettes, leur positionnement dans les enceintes, leur mode de nettoyage avant, pendant et après l'essai, le mode de protection des parties non soumises à l'essai ;
- le nombre de cycles de corrosion effectués, la durée des interruptions éventuelles et leurs motifs ;
- les détails non prévus dans cette méthode, ainsi que les incidents susceptibles d'avoir agi sur les résultats.

## TEST D'HUMIDITÉ CYCLIQUE \*

### *1- Objet et domaine d'application*

Le but de ce test est d'observer le comportement d'aciers placés sous des conditions de test qui retardent la formation d'un type de rouille protecteur.

Cette méthode ne doit pas être utilisée pour classer les aciers à la surface desquels une rouille protectrice se forme sous des conditions d'exposition atmosphérique.

### *2- Appareillage*

a)- L'appareillage requis pour le test d'humidité cyclique est doté d'une enceinte de test, d'un dispositif de chauffage de l'enceinte, d'une tour d'humidification, d'un train de séchage, d'un mécanisme d'immersion, de dispositifs d'introduction et de drainage de la solution, d'une arrivée d'air comprimé, de supports pour échantillons et d'un ensemble de moyens de contrôle.

b)- L'appareil doit assurer un cycle d'humidité de huit heures trois fois par jour ainsi qu'un cycle d'immersion une fois par jour.

c)- La variation cyclique d'humidité peut être obtenue en faisant varier la température de l'eau dans la tour d'humification. La température de l'eau est cyclée thermostatiquement de telle sorte que l'humidité relative de l'air introduit dans l'eau (minimum 1 l/min) varie entre 100 et 50 % lorsque la température de l'air dans l'enceinte atteint  $52 \pm 1$  °C.

d)- L'intervalle d'humidité relative peut être étendu en ajoutant une période sèche au cycle d'humidité précédemment décrit.

\* Traduction partielle de la fiche ASTM G 60-79

### 3- Matériaux de construction de l'enceinte

a)- L'enceinte de test doit être réalisée en un matériau inerte tel que le plastique, le verre, le métal revêtu de polymère (type époxy par exemple), ou tout autre matériau présentant une résistance à la corrosion analogue.

b)- La solution d'immersion doit être exempte de contamination de toute espèce.

c)- Les supports ne doivent également en aucun cas être affectés ou être à l'origine de contamination de la solution d'immersion.

d)- Les supports varient en fonction de l'appareillage utilisé pour le test, toutefois, ils doivent être conçus de façon à isoler les échantillons les uns des autres à la fois physiquement et électriquement et à les isoler de tout récipient ou dispositif de support métallique à l'intérieur de l'appareil.

e)- La forme des supports doit permettre un libre contact de l'échantillon avec la solution corrosive, l'écoulement de liquide et la phase vapeur.

### 4- Produits et matériaux

#### a)- Pureté des réactifs

Les réactifs chimiques utilisés doivent être de qualité ultra-pure. Sauf exception, ils doivent être conformes aux spécifications du *Comité des réactifs analytiques de l'American Chemical Society*.

#### b)- Pureté de l'eau

Sauf exception, l'eau utilisée doit être distillée ou désionisée.

#### c)- Solution d'immersion

La solution d'immersion doit être préparée en dissolvant 1 % de chlorure de sodium, 1 % de chlorure de calcium et 1 % d'acide sulfurique (l'ensemble des pourcentages est exprimé en poids). Le rapport du volume de solution à la surface de l'échantillon doit être au minimum égal à 250 ml/cm<sup>2</sup>.

d)- Eprouvettes

Les éprouvettes sont constituées de plaques de dimension 75 x 38 x 2 mm. Six à huit échantillons doivent être testés. Avant de subir l'essai, ils doivent être soigneusement préparés et nettoyés.

5- *Définition de l'essai*

a)- Placer les échantillons dans l'enceinte de test lorsque l'humidité est de 100 %.

b)- Maintenir l'enceinte fermée pendant toute la durée du test. Commencer le premier cycle immédiatement après avoir placé les échantillons dans l'enceinte.

c)- Un cycle d'immersion consiste en trois périodes d'immersion de cinq minutes. Entre chaque période d'immersion, enlever la solution d'immersion de l'enceinte durant une minute, maintenir sa température à  $52 \pm 1$  °C.

d)- Cyler l'humidité comme l'indique la figure 1. Maintenir la solution d'immersion à  $52 \pm 1$  °C. Effectuer le cycle d'immersion une fois par jour au moment où l'humidité relative est proche de 100 %.

e)- La durée du test doit être au minimum de 20 jours. Les essais peuvent être prolongés selon l'objectif recherché. Pour chaque test, utiliser une nouvelle solution d'immersion, et en changer au moins tous les 90 jours dans le cas d'expositions longues.

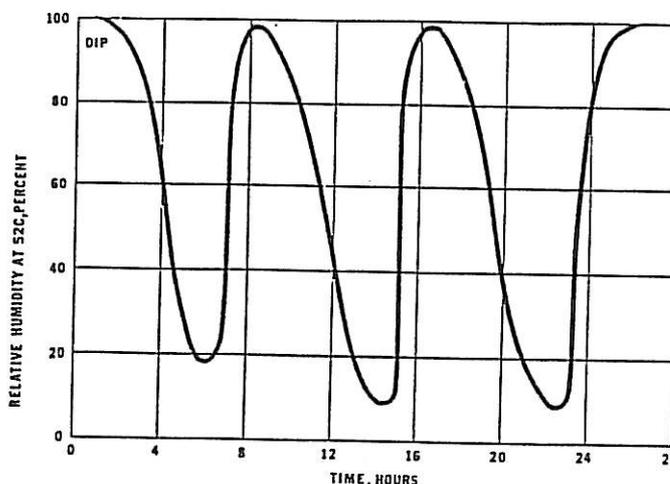


Figure 1 : Schéma représentant un cycle d'humidité

## 6- Procès-verbal de l'essai

a)- Les données relatives aux échantillons exposés doivent inclure les dimensions physiques, les compositions chimiques, l'histoire métallurgique, la préparation de la surface ainsi que les méthodes de nettoyage après exposition.

b)- Le procès-verbal doit mentionner la période d'exposition et le type de support utilisé pour le positionnement des échantillons.

c)- Les résultats du test sont exprimés en termes de vitesse de corrosion (pénétration par unité de temps (mm/année), pertes d'épaisseur) ou tracés sous forme de courbe (perte de masse par unité de surface en fonction du temps).

d)- Toutes les perturbations qui altèrent d'une manière significative les conditions de test prescrites invalident le test. Dans ces conditions, ne pas en rapporter les résultats.

## ANNEXE II : FICHES ASTM DE DIFFRACTION DES RAYONS X

 $\epsilon$ -Zn(OH)<sub>2</sub>

3B-385

JCPDS-ICDD Copyright (c) 1988

Quality: i

		d Å	Int.	h k l
epsilon-Zn(OH) <sub>2</sub>				
Zinc Hydroxide		4.407	100	1 1 0
Wulffingite		4.250	80	1 0 1, 2 0 0
		3.558	20	0 1 1
		3.280	100	1 1 1, 2 1 0
		3.212	80	2 0 1
Rad: CuKα	Lambda: 1.5418	Filter:	d-sp: D.S. -114.6	
Cutoff:	Int: Visual	I/Icor:		
Ref: See comments box for primary powder pattern reference.				
Sys: Orthorhombic		S.G.: P212121 (19)		
a: 8.490(1)	b: 5.162(1)	c: 4.917(1)	A:	C:
A:	B:	C:	Z: 4	mp:
Ref: Ibid.				
Dx: 3.06	Dm: 3.05	SS/FOM: F(30)=21.2(0.027,53)		
ea: 1.5277(3), nwB: 1.5781(3), ey: 1.5801(3), Sign: -, 2V: 60 deg.		Ref: Ibid.		
Color: Colorless		Specimen from Richelsdorf, Hesse, Germany. Microprobe analysis (wt.%): ZnO 81.5, H2O 19.0 (TGA). C.D. Cell: a=5.162, b=8.490, c=4.917, a/b=0.6080, c/b=0.5792. PSC: oP20. To replace 12-479.		
		1.9669	20	2 1 2
		1.9058	20	3 2 0
		1.8557	20	3 0 2
		1.8241	10	4 1 1
		1.7791	10	0 2 2, 3 2 1
		1.7436	60	3 1 2, 1 2 2
		1.6859	10	1 3 0
		1.6412	60	2 2 2
		1.6068	40	4 0 2
		1.5939	60	1 3 1, 2 3 0

d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l
1.5550	60	4 2 1	1.4185	20	5 2 0, 3 0 3	1.3378	10	2 3 2
1.5353	60	1 1 3, 4 1 2	1.4099	20	0 3 2	1.3156	40	2 2 3
1.5295	80	2 0 3	1.3907	20	1 3 2			
1.5062	10	3 2 2	1.3661	40	3 1 3, 1 2 3			
1.4668	10	2 1 3	1.3502	10	5 1 2			

Strong lines: 4.41/X 3.28/X 4.25/B 3.21/B 2.73/B 2.28/B 2.22/B 1.53/B

$\gamma$ -Zn(OH)<sub>2</sub>

20-1437

JCPDS-ICDD Copyright (c) 1988

Quality:

					d A	Int.	h k l
gamma-Zn(OH) <sub>2</sub>							
Zinc Hydroxide					7.56	40	1 1 0
					5.74	20	0 4 0
					5.50	30	1 3 0
					3.98	40	2 0 0
					3.83	90	0 6 0
Rad: CuK $\alpha$ 1	Lambda: 1.5405	Filter: Mono.	d-sp: Guinier				
Cutoff:	Int: Visual	I/Icor:					
Ref: See comments box for primary powder pattern reference.					3.75	80	2 2 0
					3.27	100	2 4 0
					3.26	100	0 1 1
					3.03	90	1 7 0
					3.02	90	0 3 1
Sys: Orthorhombic S.G.: I***							
a: 7.96	b: 22.96	c: 3.29	A: 0.3467	C: 0.1439			
A:	B:	C:	Z: 12	mp:			
Ref: Ibid.					2.938	90	1 2 1
					2.873	80	0 8 0
					2.761	60	2 6 0
					2.688	10	1 4 1
					2.677	10	0 5 1
Dx: 3.294	Dm: 3.234	SS/FOM: F(30)=22.1(0.030,45)					
ea:	nwB:	ey:	Sign:	2V:			
Ref:					2.527	60	2 1 1
					2.431	20	1 9 0
					2.381	40	1 6 1
Metastable modification. PSC: oI60.					2.328	70	2 8 0
					2.300	40	3 5 0
					2.220	90	2 5 1
					2.088	10	1 8 1
					2.065	10	3 0 1
					2.036	20	3 2 1
					2.015	30	0 9 1

d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l
1.991	30	4 0 0	1.610	90	2 11 1			
1.947	20	3 4 1	1.590	5	5 1 0			
1.913	20	0 12 0	1.520	5	1 5 2			
1.833	5	1 10 1	1.511	70	4 7 1			
1.819	5	3 6 1	1.470	40	3 13 0			
1.799	5	2 9 1	1.444	10	1 14 1			
1.766	50	4 6 0	1.436	20	0 16 0			
1.725	60	2 12 0	1.414	10	2 6 2			
1.700	50	4 1 1						
1.646	90	0 0 2						

Strong lines: 3.27/X 3.26/X 3.83/9 3.03/9 3.02/9 2.94/9 2.22/9 1.65/9

$\beta$ -Zn(OH)<sub>2</sub>

20-1495

JCPDS-ICDD Copyright (c) 1988

Quality:

				d A	Int.	h k l
beta-Zn(OH) <sub>2</sub>						
Zinc Hydroxide				5.79	100	2 0 2
				5.60	100	1 1 1
				5.18	40	1 1 2
				4.66	40	1 1 3
				4.29	40	2 1 2
Rad: CuK $\alpha$ 1	Lambda: 1.5405	Filter: Mono.	d-sp: Guinier	4.15	20	1 1 4
Cutoff:	Int: Visual	I/Icor:		3.69	5	1 1 5
Ref: See comments box for primary powder pattern reference.				3.42	100	2 0 6
				3.40	100	0 1 6
				3.29	100	4 0 0
Sys: Orthorhombic	S.G.:					
a: 13.17	b: 6.42	c: 24.1	A: C:			
A:	B:	C:	Z: [40] mp:	3.20	80	0 2 0
Ref: Ibid.				3.10	40	0 2 2
				3.09	40	1 2 1
Dx: 3.240	Om: 3.354	SS/FOM: F(30)=4.6(0.050,131)		3.01	60	0 0 8
				2.996	60	0 2 3
ea:	nwB:	ey:	Sign: 2V:	2.901	80	3 1 5
Ref:				2.883	80	2 2 0
				2.824	80	0 2 4
Metastable modification. C.D. Cell: a=13.170, b=24.100, c=6.420, a/b=0.5465, c/b=0.2664.				2.803	80	2 2 2
				2.762	60	2 1 7
				2.680	60	0 0 9
				2.608	80	2 2 4
				2.496	60	3 1 7
				2.463	20	1 2 6
				2.457	20	

d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l
2.435	20	5 1 0	2.204	10	5 0 6	1.971	20	2 3 3
2.427	60	1 1 9	2.187	20	6 0 1	1.932	60	1 3 5
2.387	10	5 1 2	2.180	20	3 2 6	1.920	60	2 0 12
2.378	10	4 0 7	2.160	20	6 0 2	1.901	10	3 3 2
2.336	80	5 1 3	2.145	20	4 2 4	1.894	10	5 1 8
2.296	80	4 2 0	2.140	40	0 3 0	1.879	20	5 0 9
2.274	20	3 2 5	2.083	10	5 1 6	1.872	20	3 3 3
2.255	10	0 1 10	2.026	10	2 3 1	1.843	40	6 1 6
2.249	10		2.002	20	6 0 5	1.828	10	4 2 8
2.213	10	2 2 7	1.980	20	2 1 11			

Strong lines: 5.79/X 5.60/X 3.42/X 3.40/X 3.29/X 3.20/B 2.90/B 2.88/B

ZnO

36-1451

JCPDS-ICDD Copyright (c) 1988

Quality: \*

ZnO		d A	Int.	h k l
Zinc Oxide		2.814	57	1 0 0
Zincite, syn		2.603	44	0 0 2
		2.4759	100	1 0 1
		1.9111	23	1 0 2
		1.6247	32	1 1 0
Rad: CuK $\alpha$ 1    Lambda: 1.540598    Filter: Mono.    d-sp: Diff.				
Cutoff: 17.7    Int: Diffractometer    I/Icor:				
Ref: See comments box for primary powder pattern reference.				
Sys: Hexagonal		1.4771	29	1 0 3
S.G.: P63mc (186)		1.4072	4	2 0 0
a: 3.24982(9)	b:	1.3782	23	1 1 2
	c: 5.20661(15)	1.3583	11	2 0 1
A:	B:	1.3017	2	0 0 4
	C:			
Ref: Ibid.	Z: 2	1.2380	4	2 0 2
	C: 1.6021	1.1816	1	1 0 4
	mp:	1.0931	7	2 0 3
Dx: 5.68	Dm:	1.0638	3	2 1 0
	SS/FOM: F(27)=130.8(.0071,29)	1.0423	6	2 1 1
ea:	nwB: 2.013,	1.0159	4	1 1 4
	ey: 2.029,	0.9846	2	2 1 2
Ref: Ibid.	Sign: +    2V:	0.9766	5	1 0 5
		0.9556	1	2 0 4
		0.9381	3	3 0 0
Color: Colorless				
Peak height intensities. The approximate temperature of data collection was 26 C. References to other early patterns may be found in reference (5). The sample was obtained from the New Jersey Zinc Co., Bethlehem, Pennsylvania, USA. The structure was determined by Bragg (1) and refined by Abrahams and Bernstein (2). $\sigma(\text{Iobs}) = \pm 1$ . A high pressure cubic NaCl-type of ZnO is reported by Bates et al. (3) and a cubic, sphalerite-type is reported by Radczewski and Schicht (4). Wurtzite group, zincite subgroup. PSC: hP4. To replace 5-664 (5).				
		0.9069	8	2 1 3
		0.8826	4	3 0 2
		0.8677	1	0 0 6
		0.8370	3	2 0 5
		0.8293	1	1 0 6

d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l
0.8237	2	2 1 4						
0.8125	3	2 2 0						

Strong lines: 2.48/X 2.81/6 2.60/4 1.62/3 1.48/3 1.91/2 1.38/2 1.36/1

4 Zn(OH)<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>

7- 155

JCPDS-ICDD Copyright (c) 1988

Quality: \*

Zn (OH) Cl 1H 0 5 8 2 2		ZnCl 14Zn(OH) 2 2		d A	Int.	h k l
Zinc Chloride Hydroxide Hydrate				7.87	100	0 0 3
Simonkolleite, syn				5.35	20	1 0 1
				4.02	20	1 0 4
				3.94	8	0 0 6
				3.58	25	0 1 5
Rad: CuKα1    Lambda: 1.54056    Filter:    d-sp:				3.17	35	1 1 0
Cutoff: 50.0    Int:    I/Icor:				2.94	30	1 1 3
Ref: See comments box for primary powder pattern reference.				2.878	25	1 0 7
				2.725	55	0 2 1
				2.672	65	2 0 2
Sys: Rhombohedral (Hex)    S.G.: R-3m (166)				2.601	20	0 1 8
a: 6.34    b:    c: 23.66    A:    C: 3.7319				2.488	4	0 2 4
A:    B:    C:    Z: 3    mp:				2.470	10	1 1 6
Ref: Ibid.				2.374	35	2 0 5
Dx: 3.34    Dm: 3.20    SS/FOM: F(30)=54.1(.0150,37)				2.174	6	1 0 10
ea: 1.700,    nwB: 1.657,    ey:    Sign: +    2V:				2.067	8	2 1 1
Ref: Ibid.				2.023	20	1 1 9
				2.012	10	2 0 8
Optical data on specimen from old slag heap in Richelsdorf, Hesse, Germany.				1.971	4	0 0 12
PSC: hR26. To replace 1-0445. Plus 7 reflections to 1.162.				1.957	10	2 1 4
				1.900	8	1 2 5
				1.830	4	3 0 0
				1.792	8	0 2 10
				1.782	6	3 0 3
				1.768	14	2 1 7

d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l
1.699	14	1 2 8	1.449	4	3 1 5			
1.693	12	2 0 11	1.439	4	2 0 14			
1.674	2	1 1 12	1.388	6	1 3 7			
1.660	4	3 0 6	1.369	8	2 1 13			
1.585	35	2 2 0	1.363	7	0 4 2			
1.554	16	2 2 3	1.354	5	[ 3 1 8]			
1.517	14	0 2 13	1.318	4	0 4 5			
1.502	8	3 0 9						
1.475	6	1 3 4						
1.471	4	2 2 6						

Strong lines: 7.87/X 2.67/7 2.73/6 3.17/4 2.37/4 1.59/4 2.94/3 3.58/3

3 Zn(OH)<sub>2</sub>, 2 ZnCO<sub>3</sub>

19-1458

JCPDS-ICDD Copyright (c) 1988

Quality: i

				d A	Int.	h k l
Zn (CO ) (OH)						
5 3 2 6						
Zinc Carbonate Hydroxide				6.77	100	2 0 0
Hydrozincite				5.71	5	1 1 0
				5.37	10	0 0 1
				3.99	20	-1 1 1
				3.81	5	1 1 1
Rad: CuKα1      Lambda: 1.5405      Filter: Ni      d-sp: D.S. -114.6						
Cutoff:            Int: Visual            I/Icor:				3.66	40	-3 1 0
Ref: See comments box for primary powder pattern reference.				3.37	5	4 0 0
				3.14	50	0 2 0
				3.00	10	-4 0 1
Sys: Monoclinic      S.G.: C2/m (12)				2.92	20	3 1 1
a: 13.58      b: 6.28      c: 5.41      A: 2.1624      C: 0.8615						
A:            B: 95.6      C:            Z: 2      mp:				2.85	30	2 2 0
Ref: Ibid.				2.74	10	4 0 1
Dx: 3.97      Dm: 4.00      SS/FOM: F(30)=12.6(0.053,45)				2.72	60	0 2 1
				2.69	20	0 0 2
ea: 1.640,      nwB: 1.736,      ey: 1.750,      Sign: -      2V:				2.58	10	-2 0 2
Ref: Ibid.				2.48	70	5 1 0
				2.394	5	1 1 2
				2.336	10	-5 1 1
Color: White to gray				2.301	20	-4 2 0
Specimen from Goodsprings, Nevada, USA. PSC: mC50.				2.253	5	6 0 0
				2.213	10	-4 0 2
				2.177	5	5 1 1
				2.086	5	3 1 2
				2.064	10	4 2 1
				2.041	5	0 2 2

d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l
2.006	5	6 0 1	1.646	5	6 0 2	1.368	10	-1 3 3
1.944	5	-1 3 1	1.609	5	-5 3 1	1.359	5	0 4 2
1.915	30	2 2 2	1.573	20	-6 2 2	1.345	10	-2 0 4
1.902	30	3 3 0	1.559	10	0 2 3			
1.842	10	7 1 0	1.547	5	-2 2 3			
1.814	10	-3 3 1	1.521	5	-5 1 3			
1.774	20	-6 2 1	1.498	5	-8 0 2			
1.745	5	5 1 2	1.466	20	-8 2 1			
1.688	40	8 0 0	1.451	5	-5 3 2			
1.657	10	-8 0 1	1.401	10	8 2 1			

Strong lines: 6.77/X 2.48/7 2.72/6 3.14/5 3.66/4 1.69/4 2.85/3 1.92/3

ZnCO<sub>3</sub>

B- 449

JCPDS-ICDD Copyright (c) 1988

Quality: \*

				d A	Int.	h k l		
ZnCO <sub>3</sub>				3.55	50	0 1 2		
Zinc Carbonate				2.75	100	1 0 4		
Smithsonite				2.327	25	1 1 0		
				2.110	18	1 1 3		
				1.946	25	2 0 2		
Rad: CuKα1    Lambda: 1.54056    Filter: Ni    d-sp:				1.776	12	0 2 4		
Cutoff:        Int: Diffractometer    I/Icor: 3.50				1.703	45	0 1 8		
Ref: See comments box for primary powder pattern reference.				1.515	14	2 1 1		
				1.493	14	1 2 2		
				1.411	10	2 1 4		
Sys: Rhombohedral (Hex)    S.G.: R-3c (167)								
a: 4.6533    b:        c: 15.028    A:        C: 3.2295								
A:        B:        C:        Z: 6        mp:				1.408	2	1 0 10		
Ref: Ibid.				1.374	4	2 0 8		
				1.357	2	1 1 9		
Dx: 4.43    Dm: 4.43    SS/FOM: F(30)=49.9(.0140,43)				1.343	10	3 0 0		
				1.2524	6	0 0 12		
ea: 1.630,    nwB: 1.841,    ey:        Sign: -    2V: /				1.2423	2	2 1 7		
Ref: Ibid.				1.2048	4	0 2 10		
				1.1833	8	1 2 8		
Color: Colorless				1.1632	2	2 2 0		
Pattern made at 25 C. Specimen from Broken Hill, Rhodesia (USNM 96155).				1.1057	2	3 1 2		
Spectrographic analysis showed <0.1% Cd, Fe, Mg, Pb; <0.01% Ca, Mn, Si; <0.001% Cu. Calcite group, calcite subgroup. PSC: hR10.				1.1028	2	1 1 12		
				1.0710	6	1 3 4		
				1.0699	4	2 1 10		
				1.0552	2	2 2 6		
				1.0371	<1	0 1 14		

d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l
0.9730	6	4 0 4	0.8775	<1	1 2 14			
0.9606	8	3 1 8	0.8523	2	2 2 12			
0.9473	2	2 0 14	0.8514	<1	0 2 16			
0.9201	4	1 1 15	0.8370	<1	4 0 10			
0.9174	4	2 3 2	0.8295	2	4 1 6, 2 3 8			
0.9160	8	3 0 12	0.8013	<1	5 0 2			
0.8977	<1	3 2 4	0.7994	3	2 1 16			
0.8967	<1	1 3 10	0.7878	1	0 5 4			
0.8878	<1	0 4 8	0.7873	2	3 2 10			
0.8793	2	4 1 0	0.7857	2	1 1 18			

Strong lines: 2.75/X 3.55/5 1.70/5 2.33/3 1.95/3 2.11/2 1.52/1 1.49/1

## ANNEXE III : TRAITEMENTS DE SURFACE

GAMME DE PHOSPHATATION AU ZINC

Produit CFPI, "GRANODINE 958"

**1- Dégraissage Alcalin**

- au trempé dans deux bains successifs de RIDOLINE 1550 CF (20 ml/l) + RIDOSOL 550 (2 g/l), pH 12.6, T = 60° C
- durée de traitement : quatre minutes, réparties en deux fois deux minutes=
- alcalinité libre : 18 points
- pollution en huile : 0 - 6 g/l
- dureté de l'eau : 0 - 26° TH

**2- Rinçage**

- au trempé pendant une minute dans de l'eau industrielle à température ambiante

**3- Affinage**

- au trempé pendant une minute dans un bain de FIXODINE 50 CF à température ambiante
- concentration : 0,5 - 1,5 g/l
- bain : neuf et vieilli (maintenu agité une semaine sans utilisation)
- dureté de l'eau : 0 - 26° TH

**4- Phosphatation**

- au trempé pendant trois minutes dans un bain de GRANODINE 958 M (20 ml/l) + STARTER 958 (7 ml/l)
- température : 50° C
- acidité libre : 0,8 - 1,2 points
- accélérateur : 5 points
- teneur en nickel : 0,2 - 1 point

**5- Rinçage final**

- au trempé successivement une minute dans de l'eau industrielle puis une minute dans de l'eau désionisée, l'opération se déroulant chaque fois à température ambiante

**6- Séchage**

- 10 minutes à l'étuve (80° C)

**GAMME DE CHROMATATION**

Produit Continentale Parker, "BONDERITE 1310"

**1- Dégraissage Alcalin**

- au trempé dans deux bains successifs de PARCO 305 C (15 g/l), T= 60° C
- durée de traitement : deux minutes
- acidité libre : 6,3 points
- alcalinité totale : 6,9 points

**2- Rinçage**

- au trempé pendant une minute dans de l'eau industrielle à température ambiante

**3- Chromatation**

- au trempé pendant cinq secondes dans un bain de BONDERITE 1310 (48 g/l)
- température : 40°C
- acidité libre : 1,9 - 2,5 points
- concentration du bain : 20 points
- acidité totale : inférieure à 12 points

**4- Rinçage final**

- au trempé successivement une minute dans de l'eau industrielle puis une minute dans de l'eau désionisée, l'opération se déroulant chaque fois à température ambiante.

**6- Séchage**

- cinq minutes à l'étuve (80° C)

## ANNEXE IV: AJUSTEMENT DES PARAMÈTRES PAR LA MÉTHODE SIMPLEX

La méthode SIMPLEX a été employée pour l'ensemble des ajustements de paramètres. A titre d'exemple, cette Annexe illustre son fonctionnement pour le circuit électrique de la figure 31b comportant quatre résistances et trois capacités. Nous pouvons également introduire un paramètre  $\alpha$  qui décrit l'allure aplatie d'un diagramme de Nyquist expérimental. Ce paramètre est souvent appelé "élément à déphasage constant (CPE : Constant Phase Element)". Le but de la méthode SIMPLEX est de trouver le meilleur jeu de paramètres ( $R, C, L, \alpha$ ) c'est à dire celui qui reproduit le mieux les résultats expérimentaux.

Nous exposons ci-après le concept et l'utilisation du programme SIMPLEX. Ce programme a été développé à l'U.P.R. 15 du C.N.R.S. par J.C. Lestrade et H. Takenouti. La dernière version fonctionne avec un micro-ordinateur personnel IBM ou un compatible en environnement MS-DOS.

### *Principe du programme SIMPLEX*

Le programme, écrit en langage FORTRAN, possède de multiples options afin de s'adapter aux différentes utilisations. Les données peuvent être réelles ou complexes comme dans le cas de l'impédance.

L'expression arithmétique de l'impédance,  $Z_{th}(\omega)$ , relative au schéma électrique équivalent de la figure 31b, peut s'écrire de la suivante :

$$\begin{aligned}
 Z_3 &= \frac{R_3}{1 + (j\omega R_3 C_3)^{\alpha_3}} \\
 Z_2 &= \frac{R_2}{1 + \frac{1}{R_2} + (j\omega R_2 C_2)^{\alpha_2}} \\
 Z_{th} &= R_0 + \frac{R_1}{1 + \frac{1}{R_1} + (j\omega R_1 C_1)^{\alpha_1}}
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

L'expression arithmétique représentative des données expérimentales que l'on désigne par la "fonction de lissage" (par exemple de l'équation (1)) peut être exprimée de façon générale par :

$$Z(\omega) = f_{th}(\omega, p_1, p_2, p_3, \dots, p_s) \quad (2)$$

où  $p_i$  représente le paramètre de composant  $i$  ( $R$ ,  $C$  ou  $\alpha$  pour notre schéma électrique équivalent). Le programme fonctionne par itérations successives afin de minimiser l'écart global entre  $Z_{th}(\omega)$  et  $Z_{exp}(\omega)$  sur l'ensemble des points expérimentaux (soit  $n_f$  points).

L'impédance étant un nombre complexe, on peut écrire :

$$Z_i = a_i - jb_i \quad (3)$$

L'écart total  $z$  entre la fonction expérimentale et celle de lissage peut être alors défini par :

$$z = \sum_{i=1}^{n_f} \{ (a_{th,i} - a_{exp,i})^2 + (b_{th,i} - b_{exp,i})^2 \} \quad (4)$$

où les indices "exp" et "th" indiquent respectivement les valeurs expérimentales et celles calculées selon la fonction de lissage.

Cette équation considère de façon implicite que la partie réelle et la partie imaginaire de l'impédance sont indépendantes du point de vue de l'origine de leur écart par rapport à la fonction de lissage.

La recherche de  $z$  minimum s'effectue par itérations successives selon la stratégie développée par Nedler et Mead [ ] qui repose essentiellement sur deux points.

D'une part, le jeu de paramètres  $p$  est considéré comme un vecteur de dimension  $s(P)$  et le programme cherche l'azimut où se localise un minimum. Ce minimum n'est malheureusement pas toujours le minimum recherché, c'est à dire le minimum global absolu mais seulement le minimum local. Le programme modifie simultanément tous les paramètres selon l'azimut déterminé. D'autre part, le programme ajuste le pas de variation du vecteur  $P$ , soit deux fois plus grand soit deux fois plus petit, suivant le cas.

Ceci permet d'atteindre rapidement le voisinage du minimum puis d'affiner le jeu de paramètres.

Les deux étapes que nous venons de décrire constituent un pas d'itération de SIMPLEX. Nous avons fixé le nombre d'itérations à 200. Toutefois, si la variation de  $z$  d'une itération à l'autre devient inférieure à  $10^{-14}$ , c'est à dire proche de la résolution numérique en double précision, le calcul se terminera alors spontanément. Une fois le jeu de paramètres ajustés obtenu, le programme modifie la valeur initiale de chaque paramètre dans un large domaine puis effectue de nouveau le calcul itératif afin d'extraire le minimum local éventuel. Cette étape d'expansion est répétée trois à cinq fois selon le cas. En définitive, le programme appelle entre 2000 et 3000 fois le calcul de la fonction de lissage.

#### PROGRAMME SOURCE

---

```

*** Programme principal
parameter (np=3000,ndp=3,ndw=5)
real*8 s(np), coef
logical lgcmplx, lgderiv
character ficPara*40, ficRes*40, buf*40

common /fichsim/ FicRes, ns, Coef
data lgcmplx, lgderiv /.true.,.false./

open(ndp, file='LastSimp',mode='read')
  read(ndp,'(a)') ficPara
  read(ndp,'(a)') ficRes
  read(ndp,'(a)') buf
  read(ndp,'(i3,2x,f12.0)') ns, coef
close(ndp)

open(ndp, file = ficPara)
open(ndw, file = 'RESULT')
*   rewind ndp
*   rewind ndw
call MOKA (s,np,ndp,ndw,ndw,lgcmplx,lgderiv)
close (ndp)
close (ndw)
end

*** Subroutine (appelée par MOKA)
subroutine entree (frq,Ze,Zt,t,p,nexp,nfs,npa)

integer*2 ndr, nd, mf, ms, nec
parameter (ndr=7, nd = 2, mf=51, ms=8)
character cmt*58, cmt1*80, cmt2*17, cmt3(ms)*16, er(mf,ms),
+ ecrt(9)*9, crep, FicRes*40
integer*2 nfe(ms), nf(2)
real*8 Rst, S, fr(mf,ms+1), p(np), t(nexp), tempo, frq(mf), coef
real*8 R0, R1, C1, a1, R2, C2, a2, R3, C3, a3
complex*16 Zi(mf,ms), Ze(mf), Zt(mf), Zg(mf,2), Zom, Z2, Z3

common /fichsim/ FicRes, ns, Coef

```

```

data pi, ecrt/3.14159, '*---|', ' ---|', ' --|', ' -|', ' |',
+ ' |+', ' |++', ' |+++', ' |++++*/

write(*, '(/)')
open(ndr, file = FicRes)
call ouv2(ndr, Rst, S, cmt, cmt1, cmt2, cmt3, fr, Zi, er, nfe, ntot, mf, ms)
DO i=1, nfs
  tempo = fr(i, ns)
  frq(i) = tempo
  fr(i, 1) = tempo
  fr(i, 2) = tempo
  Ze(i) = Zi(i, ns)*coef
  t(2*i-1) = abs(Ze(i))*0.01
  t(2*i) = t(2*i-1)
END DO

print *, ' - i - ---- fr ---- Re (ohm/cm2) Im (ohm/cm2) -'
write(*, '(i5, 3x, 3f13.3)') (i, frq(i), Ze(i), i=1, 3)
write(*, '(3(5x, 1h., /)\)')
write(*, '(i4, 3x, 3f13.3)') nfs, frq(nfs), Ze(nfs)
print *
return

```

\* fonction de lissage

```

entry calcul
k=k+1
if(mod(k, 10) .eq. 0) write(*, '(i4, \)') k/10
R0 = p(1)
R1 = p(2)
C1 = p(3)
a1 = p(4)
R2 = p(5)
C2 = p(6)
a2 = p(7)
R3 = p(8)
C3 = p(9)
a3 = p(10)

DO i = 1, nfs
  Zom = dcplx(0., 2*pi*frq(i))
  Z3 = R3/(1+(Zom*C3*R3)**a3)
  Z2 = R2/((zOm*C2*R2)**a2+1/(1+Z3/R2))
  Zt(i) = R0+R1/((zOm*C1*R1)**a1+1/(1+Z2/R1))
END DO
return

```

\* sortie

```

entry sortie
print *, char(7)
DO i=1, nfs
  Zg(i, 1) = Ze(i)
  Zg(i, 2) = Zt(i)
END DO
nf(1) = int2(nfs)
nf(2) = nf(1)
call nyquist(fr, Zg, nf, int2(2), mf, 'Ohm.cm2', cmt)
do i=1, nfs
  if(mod(i, 21) .EQ. 1) then
    write(*, '(/a\)' ) ' - n - --- Fr --- - experimentales'
    print *, '(ohm/cm2) théoriques(ohm/cm2) - écart (%) -'
  end if
end do

```

```

endif
nec = int((dabs(Zt(i))-dabs(Ze(i)))/dabs(Zt(i))/.01)+5
nec = min(9,max(1,nec))
write(*,'(i5,5f12.3,5x,a)') i,frq(i),Ze(i),Zt(i),ecrt(nec)
Zi(i,ms) = cmplx(Zt(i))/coef
if(mod(i,21) .eq. 0) read(*, *)
END DO
write(*,'(/1x,a)') cmt
write(*,'(/1x,a)') cmt3(ns)
write(*,101) R0,R1,C1,a1,R2,C2,a2,R3,C3,a3

write(*,'(/a\)') ' Sortie imprimante (o/n) ? '
read(*,'(a)') crep
if((crep .eq. ' ') .or. (crep .eq. 'o')) then
open(nd,file='prn')
write(nd,'(/1x,a)') cmt

write(nd,'(/1x,a)') cmt3(ns)
write(nd,101) R0,R1,C1,a1,R2,C2,a2,R3,C3,a3
close(nd)
end if
write(cmt3(1),'(a,i1)') 'Z(3RC)-',ns
call crfich(ndr,cmt2,cmt3,'Ω.cm² ',coef,frq,Zi(1,ms),er,nf)
close (ndr)
101 format(1x,75('-'),/' Re=',g12.5,/,', R1=',g12.5,' C1=',g12.5,
+ ' a1=',f7.5,/,', R2=',g12.5,' C2=',g12.5,' a2=',f7.5,/
+ ' R3=',g12.5,' C3=',g12.5,' a3=',f7.5,/)
return
end

```

## REFERENCES

## REFERENCES

- [1] H.R. COPSON, Corrosion of metals and alloys, Second Edition, Ed. Reinhold, New York, (1963)
- [2] G. WRANGLÉN, An introduction to corrosion and protection of metals, Ed. Butler and Tanner Ltd, Frome and London (1972)
- [3] M.K. BUNDINSKI, B.E. WILDE, Corrosion, **43** (1987) 60.
- [4] CENTRE TECHNIQUE DU ZINC, Le Zinc, sa métallurgie, ses applications, Ed. Publimac, 1ère édition, (1967)
- [5] R. SOUKE, La galvanisation à chaud, Ed. Dunod (1963)
- [6] J. DERVELLE, Conversions chimiques des métaux, Manuel des traitements de surface, Club des traitements de surface, CETIM, (Centre Technique des Industries Mécaniques) (1987)
- [7] A.F. BERGMAYER, Surfaces, **178** (1985) 43.
- [8] R.E. VAN DE LEEST, Trans. Inst. Metal. Finish., **56** (1978) 51
- [9] K.G. MC LAREN, J.A. GREEN, A.H. KINGSBURY, Corr. Sci., **1** (1961) 161
- [10] J.P.G. FARR, S.V. KULKARNI, Trans. Inst. Metal. Finish., **44** (1966) 21
- [11] J.J. DUPRAT, Galvano-Organo-Traitements de surface, **595** (1989) 375
- [12] T. GUEGUEN, Techniques de l'Ingénieur, Fiches M1575 et M1576
- [13] J.C. MASSON, Galvano-Organo-Traitements de surface, **585** (1988) 329
- [14] G. LORIN, La phosphatation des métaux, Ed. Eyrolles (1973)
- [15] J. KELLER, D. PERNES, Essais de corrosion sur tôles revêtues, SOLLAC (1987)
- [16] D. MASSINON, Etat des connaissances sur les essais de corrosion accélérés utilisés dans l'industrie automobile, IRSID, RI 89.307 (1989)
- [17] H. LEIDHEISER Jr., J. Adhesion Sci. Tech., **1** (1987) 79
- [18] H. LEIDHEISER Jr., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., **20** (1981) 547
- [19] J.J. RITTER, J. KRUGER, Corrosion Control by organic coatings, H. Leidheiser Jr, (Ed) p. 28, NACE, Houston (Texas) (1981)
- [20] M.B. KNASTER, J.M. PARKS, SAE (Soc. Automot. Eng.), Tech. pap. n° 860110 (1987)
- [21] W. SCHWENK, Polytechn. tijdschrift procestechiek, **26** (1971)

- [22] H. LEIDHEISER Jr., W. WANG, *J. Coatings Tech.* **53**, 77 (1981)
- [23] H. LEIDHEISER Jr., I. SUZUKI, *Corrosion*, **36** (1980) 701
- [24] D. MASSINON, D. DAUCHELLE, J.C. CHARBONNIER, IRSID, RI 88.312 (1988)
- [25] D. MASSINON, D. DAUCHELLE, IRSID, RE 89.304 (1989)
- [26] W.J. VAN OOIJ, T. JOSSIC, *SAE Tech. pap. n° 870647* (1987)
- [27] D.M. SMITH, G.W. WHELAN, *SAE Tech. pap. n° 870646* (1987)
- [28] C.H. CHASTRY, H.E. TOWNSEND, *Corr. Sci.*, **45** (1989) 103
- [29] W.J. VAN OOIJ, A. SABATA, *Corrosion*, **46** (1990) 162
- [30] D. MASSINON, D. DAUCHELLE, IRSID, RE 89.320 (1989)
- [31] T. JOSSIC, J.C. CHARBONNIER, D. DAUCHELLE, *Corrosion* **88**, paper n°355, (St-Louis, MO, NACE 1988)
- [32] J.V. STANDISH, *SAE Tech. pap. n° 830489* (1983)
- [33] W.J. VAN OOIJ, H. ANDERSON, G. STRÖM, *Corrosion* **88**, paper n°54, (Houston, TX, NACE 1988)
- [34] W.J. VAN OOIJ, A. SABATA, J.C. CHARBONNIER, T. JOSSIC, D. LOISON, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **3** (1989) 1
- [35] W.J. VAN OOIJ, A. SABATA, J.C. CHARBONNIER, T. JOSSIC, D. LOISON, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **3** (1989) 79
- [36] R. GUILLAUME, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI (1988)
- [37] M. POURBAIX, *Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C*, Ed. Gauthier Villars (1963)
- [38] W. FEITKNECHT, *Met. et. Corr.* (1947) 192
- [39] W. FEITKNECHT, *Chem. and Ind.*, sept. 5, (1959) 1102
- [40] W. FEITKNECHT, *Werstoffe und Korrosion* (1955) 15
- [41] P. PASCAL, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, V, Ed. Masson, Paris (1962)
- [42] K. HUBER, *Helv. Chim. Acta*, **26** (1943) 1037
- [43] I. SUZUKI, *Corr. Sci.*, **25** (1985) 1029
- [44] J.J. FRIEL, *Corrosion*, **42** (1986) 422
- [45] I.L. ROZENFELD, *Atmospheric Corrosion of Metals*, Ed. NACE, Houston (Texas) (1972)
- [46] T.E. GRAEDEL, *J. Electrochem. Soc.*, **136** (1989) 193

- [47] E. ALMEIDA, D. PEREIRA, O. FIGUEIREDO, *Prog. Org. Coat.*, **17** (1989) 175.
- [48] P.T. GILBERT, S.E. HADDEN, *J. Inst. Metals*, **78** (1950) 1269
- [49] T. BIESTEK, M. DRYŚ, N. SOKOLOV, D. KNOTKOVA, R. RAMISHVILI, V. KOZHUKHAROV, M. ZEIDEL, *Prot. Met.*, **19** (1983) 612
- [50] P.J. DURRANT, B. DURRANT, *Introduction to advanced inorganic chemistry*, Ed. Longman, London, (1962 )
- [51] A.F. WELLS, *Structural inorganic chemistry*, Third Edition, Oxford University Press (1962)
- [52] M. DELHAYE, J.C. MERLIN, *Biochimie*, **57** (1975) 401
- [53] C.V. RAMAN, *Indian J. Phys.*, **2** (1928) 387
- [54] M.H. BARON, M. BRIDOUX J. CORSET, M. DELHAYE, P. DHAMELIN COURT, F. FILLAUX, B. MARCHON, E. PICQUENARD, O. POIZAT, A. REGIS, M.C. VITORGE, *Techniques de l'ingénieur*, Fiche P2865
- [55] M. DELHAYE, M. MIGEON, *Compt. Rend.*, **262** (1966) 702
- [56] D.DAVID, R.CAPLAIN, A.HUGOT LE GOFF, "Méthodes usuelles de caractérisation des surfaces", Ed.Eyrolles, (1988)
- [57] A. HUGOT LE GOFF, S. JOIRET, B. SAÏDANI, R. WIART, *J. Electroanal. Chem.* , **263** (1989) 127
- [58] M. KEDDAM, A. HUGOT LE GOFF, H. TAKENOUTI, D. THIERRY, M.C. AREVALO, *Corrosion Sci.*, **33** (1992) 1243
- [59] D. THIERRY, D. MASSINON, A. HUGOT LE GOFF, *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1991) 879
- [60] C.A. ARGUELLO, D.L. ROUSSEAU, S.P.S. PORTO, *Phys. Rev.*, **181** (1969) 1351
- [61] T.C. DAMEN, S.P.S. PORTO, B. TELL, *Phys. Rev.*, **142**, (1966) 570
- [62] K. BARTON, "Protection Against Atmospheric Corrosion", Ed. Wiley, London, (1976)
- [63] B.S. SKERRY, J.B. JOHNSON, G.C. WOOD, *Corrosion Sci.*, **28** (1988) 721
- [64] A. MACIAS, M.C. ANDRADE, *Br. Corr. J.*, **22** (1987) 113
- [65] C.E. BIRD, *Corrosion Prevention and Control*, July (1964) 17
- [66] O.K. SRIVASTAVA, E.A. SECCO, *Can. J. Chem.*, **45** (1967) 585
- [67] O. GLEMSER, E. HARTET, *Naturwissenschaft.*, **40** (1953) 552
- [68] V.P. CHALYI, S.P. ROZHENCO, *Ukr. Khim. Zh.*, **30** (1963) 1027

- [69] H. POULET, J.P. MATHIEU, "Spectres de vibration et symétrie des cristaux", Ed. Gordon & Bleach, (1970)
- [70] A. NØRLUND CHRISTENSEN, *Acta Chem. Scand.*, **23** (1969) 2016
- [71] H.G. SCHNERING, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **330** (1964) 170
- [72] D. SCARGILL, *J. Chem. Soc.*, (1961) 4444
- [73] R.L. WILLIAMS, R.J. PAGE, *J. Chem. Soc.*, (1957) 4143
- [74] T. DUPUIS, C. DUVAL, J. LECOMTE, *Compt. Rend.*, **257** (1963) 3080
- [75] A. MACIAS, M.C. ANDRADE, *Br. Corr. J.*, **22** (1987) 119
- [76] G. SERGI, N.R. SHORT, C.L. PAGE, *Corrosion*, **41** (1985) 618
- [77] J. PAGETTI, M. ROCHE, J. TUAILLON, *Matériaux et Techniques*, (1986) 377
- [78] T. PICAUD, N. PEBERE, M. DUPRAT, F. DABOSI, *Mét. Corr. Industrie*, 345
- [79] C. GABRIELLI, M. KEDDAM, *Electrochim. Acta*, **19** (1974) 355
- [80] F. GEENEN, "Characterisation of Organic Coatings with Impedance Measurements", Thèse 1991, Université de Delft, Les Pays-Bas
- [81] E. M. KINSELLA, J. E. O. MAYNE, *J. Polym. Br.*, **1** (1969)
- [82] L. BEAUNIER, I. EPELBOIN, J.C. LESTRADE, H. TAKENOUTI, *Surface Technol.*, **4** (1976) 237
- [83] M. KENDIG, J. SCULLY, *Corrosion*, **46** (1990) 22
- [84] S. HARUYAMA, M. ASARI, T. TSURU, "Corrosion Protection by Organic Coatings", *The Electrochem. Soc., Proc.* 87-2 (1987) 197
- [85] M.W. KENDIG, F. MANSFELD, S. TSAI, *Corrosion Sci.*, **23** (1983) 317
- [86] F. MANSFELD, C.H. TSAI, *Corrosion*, **47**(1991) 958
- [87] S.A. MC. CLUNEY, S.N. POPOVA, B.N. POPOV, R.E. WHITE, *J. Electrochem. Soc.*, **139** (1992) 1556
- [88] "1986 ASTM Annual Book of Standards", 06-07, ASTM, Philadelphia, PA, (1986) 96
- [89] "1986 ASTM Annual Book of Standards", 06-07, ASTM, Philadelphia, PA, (1986) 124
- [90] G.W. WALTER, *Corrosion Sci.*, **32**(1991) 1041
- [91] Y. N. MICHAILOVSKII, V.V. LEONOV, N.D. TOMASHOV, *Korr. Met. SPANOV*, British Lending Library Translation, (1965) 202
- [92] T. SKOULIKIDIS, A. RAGOSSIS, *Corrosion*, **48** (1992) 666
- [93] H. LEIDHEISER Jr., *Corrosion*, **39** (1983) 189

- [94] J.D. SCANTLEBURY, A. GUISEPPI-ELIE, D.A. EDEN, L.M. CALLOW, *Corrosion*, **39** (1983) 108
- [95] L. FEDRIZZI, L. CIAGHI, P.L. BONORA, R.FRATESI, G. ROVENTI, *J. Appl. Electrochem.*, **22** (1992) 247
- [96] R. L. ZELLER III, R.F. SAVINELL, *Corrosion Sci.*, **26** (1986) 389
- [97] C. CACHET, R.WIART, *J. Electroanal. Chem.*, **111** (1980) 235
- [98] C. CACHET, R.WIART, *J. Electroanal. Chem.*, **129** (1981) 103
- [99] C.M. RANGEL, L.F. CRUZ, *Corrosion Sci.*, **33** (1992) 1479
- [100] F. DEFLORIAN, L.FEDRIZZI, P.L. BONORA, *Progress in the understanding and prevention of corrosion*, **1** (1993) 215
- [101] V.B. MISKOVIC- STANKOVIC, F. DEFLORIAN, P.L. BONORA, L. FEDRIZZI, *XIXth International Conference in Organic Coatings Science and Technology, Athens, Greece, proceedings* **19** (1993) 445
- [102] R.C. WEST, M.J. ASTLE, *Handbook of Chemistry and Physics*, 63rd Edition, CRC Press, (1982-1983)
- [103] A.J. SOMMER, H. LEIDHEISER, *Microbeam Analysis*, **19** (1984) 111
- [104] N. SATO, K. WATANABE, T. MINAMI, *J. Materials. Sci.*, **26** (1991) 1383
- [105] W. J. VAN OOIJ, A. SABATA, G. STRÖM, *Prog. Org. Coat.*, **18** (1990) 147