HAL
open science

Nouveaux alliages zinc-terres rares pour des applications anticorrosion : élaboration, propriétés et traitements de surfaces

Khadoudj Guessoum Guessoum Bermad

▶ **To cite this version:**

Khadoudj Guessoum Guessoum Bermad. Nouveaux alliages zinc-terres rares pour des applications anticorrosion : élaboration, propriétés et traitements de surfaces. Autre. Université de Lorraine, 2012. Français. NNT : 2012LORR0071 . tel-01749234

HAL Id: tel-01749234

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749234v1

Submitted on 29 Mar 2018

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.

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

U.F.R. : Sciences et Technologie
Ecole Doctorale : SESAMES
Formation doctorale : Chimie et Physico-Chimie Moléculaires

THESE

présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université de Lorraine
en Chimie et Physico-Chimie Moléculaires

par **Khadoudj GUESSOUM**

NOUVEAUX ALLIAGES ZINC-TERRE RARES POUR DES APPLICATIONS ANTICORROSION : ELABORATION, PROPRIETES ET TRAITEMENTS DE SURFACES

Soutenance prévue le 14 juin 2012 devant le jury composé de :

Examinateur		
Laïd MAKHLOUFI	Professeur	Université de Béjaia, Algérie
Alain PAILLERET	Maître de conférences HDR	Université Pierre et Marie Curie, France
Rapporteurs :		
Nasser-Eddine CHELALI	Professeur	Université de Bordj Bou-Arreridj, Algérie
Christophe ROOS	Maître de conférences, HDR	Université des Antilles-Guyane, France
Directeurs de thèse :		
Emmanuel ROCCA	Maître de conférences, HDR	Université de Lorraine, France
Kamel BELHAMEL	Professeur	Université de Béjaia, Algérie
Invité :		
Delphine VEYS-RENAUX	Maître de conférences	Université de Lorraine, France

Institut Jean Lamour – UMR CNRS 7198 - Université de Lorraine
Dept « Chimie et Physique des Solides et des Surfaces »
Equipe 206 « Surface et Interface : Réactivité Chimique des matériaux »
Bd des Aiguillettes - BP 70239 - F54506 VANDOEUVRE LES NANCY CEDEX

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE ABDERRAHMANE MIRA-BEJAIA
FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

THÈSE

En Cotutelle

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE A. MIRA-BEJAIA (ALGERIE)
Filière : *Génie des Procédés,* Option : *Génie Chimique*
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE (FRANCE)
Filière : *Chimie et Physico-chimie Moléculaires*

Présentée par

Melle. Khadoudj GUESSOUM

NOUVEAUX ALLIAGES ZINC-TERRE RARES POUR DES APPLICATIONS ANTICORROSION : ELABORATION, PROPRIETES ET TRAITEMENTS DE SURFACES

Soutenue le **14/06/2012** Devant le Jury :

Nom et Prénom	*Grade*		
Mr Laïd MAKHLOUFI	Professeur	U. de Béjaia, Algérie	Président
Mr Alain PAILLERET	Maître de conférences HDR	U. Pierre et Marie Curie, France	Examinateur
Mr Nacer-Eddine CHELALI	Professeur	U. Bordj Bou-Arreridj, Algérie	Examinateur
Mr Christophe ROOS	Maître de conférences HDR	U. des Antilles-Guyane, France	Examinateur
Mr Emmanuel ROCCA	Maître de conférences HDR	U. de Lorraine, France	Rapporteur
Mr Kamel BELHAMEL	Professeur	U. de Béjaia, Algérie	Rapporteur
Mme Delphine VEYS-RENAUX	Maître de conférences	U. de Lorraine, France	Invité

Résumé:

De nouveaux alliages Zn-$TR_{1-5\ \%mass.}$(TR = Ce, La et Mischmetal : Ce 75%/La25%) ont été synthétisés par fusion sous atmosphère contrôlée et coulés sous forme de plaques. Dans ces nouveaux matériaux, les terre rare sont localisées exclusivement dans des phases intermétalliques dispersées de manière homogène dans la matrice de zinc : $Zn_{11}Ce$, $Zn_{13}La$ ou $Zn_{11}Ce_{1-x}La_x$ and $Zn_{13}Ce_yLa_{1-y}$.
Le comportement électrochimique de ces nouveaux alliages a été étudié dans un milieu corrosif de référence simulant les conditions atmosphériques. En parallèle, les phases intermétalliques pures $Zn_{11}Ce$ and $Zn_{13}La$ ont été synthétisées et leur influence électrochimique a été évaluée par voltamétrie et couplage galvanique. Les résultats montrent que les deux phases intermétalliques sont des sites cathodiques préférentiels de la réduction du dioxygène et induisent une inhibition cathodique de la corrosion des alliages Zn-TR par rapport au zinc pur. Ce phénomène est plus marqué dans le cas des alliages au lanthane. Dans le cas spécifique des alliages au cérium, une inhibition anodique a également été observée et corrélée avec une modification chimique des produits de corrosion (composés majoritairement d'hydrozincite). En fait, une faible quantité homogène de cérium a pu être mise en évidence dans la couche de corrosion par spectrométrie dispersive en longueur d'onde. D'après les résultats d'expériences de précipitation contrôlée de sels de cérium et zinc en milieu carbonaté, la présence de cérium dans la couche de corrosion et son caractère protecteur pourraient être attribués à la formation d'un composé mixte double lamellaire zinc-cérium.
L'addition de moins de 2%mass. de cérium ou lanthane permet d'améliorer la résistance à la corrosion du zinc. Cependant, lorsque la teneur en terre-rare augmente, l'effet de couplage galvanique devient plus important et rend les alliages moins résistants que le zinc pur.

Mots clés : Zinc, Terre rare, synthèse thermique, caractérisations microstructurales, corrosion, anodes sacrificielles, protection cathodique, produits de corrosion

Abstract:

New Zn-$RE_{1-5\ wt.\%}$ alloys (RE=Ce, La and Mischmetal: Ce 75%/ La 25%) were synthesized by melting under controlled atmosphere and cast in plates. In these materials, rare earth metal are exclusively present in intermetallic phases homogeneously dispersed in the zinc matrix: $Zn_{11}Ce$, $Zn_{13}La$ or $Zn_{11}Ce_{1-x}La_x$ and $Zn_{13}Ce_yLa_{1-y}$.
The electrochemical behavior of these new alloys was investigated in a reference corrosive medium. In parallel, the pure intermetallic phases $Zn_{11}Ce$ and $Zn_{13}La$ were synthesized and their electrochemical influence was studied by voltametry and galvanic coupling. Results show that both intermetallic phases act as preferential cathodic sites of dioxygen reduction and induce a cathodic inhibition of the corrosion of the Zn-RE alloys by comparison with pure zinc. This phenomenon is much more significant in the case of lanthanum containing alloys. In the specific case of cerium addition to zinc, an anodic inhibition was also observed and correlated with a chemical modification of the corrosion products (mainly made of hydrozincite). Actually, low quantities of cerium (less than 1 at.%) have been detected homogeneously in the corrosion layer by wave-length dispersive spectrometry. From results of controlled precipitation experiments of cerium and zinc salts performed in carbonated medium, the presence of cerium in the corrosion layer and its protective character could be attributed to the formation of a mixed double lamellar zinc-cerium product.
Therefore, addition to zinc of less than 2 wt.% of cerium or lanthanum allow to improve the corrosion resistance of zinc. However, by increasing the rare earth content in the alloys, the galvanic coupling phenomenon becomes more important and makes the alloys less resistant than pure zinc.

Keywords: Zinc, Rare Earth, thermal synthesis, microstructural characterization, corrosion, sacrificial anodes, cathodic protection, corrosion product

A ma mère

A mon père

A mon mari

A mes frères et mes sœurs

A la mémoire de mes grands pères

A ma famille

A mes amis

En témoignage d'affection et de reconnaissance

Avant-propos

Avant-propos

Je souhaite exprimer ma reconnaissance envers toutes les personnes qui ont, d'une manière ou d'une autre, participé à la réalisation de ce travail et qui ont fait de ces quatre années, une expérience unique et inoubliable.

Tous les travaux de ces quatre ans de recherche, ont été financés en grande partie par le programme Franco-Algérien CMEP (Projet Tassili, 09-MDU-762, en collaboration entre Université de Bejaia et l'université de Lorraine). La partie expérimentale de ce travail de recherche a été réalisée entre le Laboratoire des Matériaux Organiques, Université de Bejaia et L'institut Jean Lamour, Université de Lorraine. Je tiens vivement à remercier les directeurs de laboratoire respectifs: Professeur Taher Saadoun, Professeur Jamel Bougdira, pour m'avoir accueillie au sein de leurs équipes et m'avoir ainsi permis de réaliser cette thèse, de poursuivre dans la recherche scientifique.

Je tiens à remercier, Emmanuel Rocca et Kamel Belhamel mes directeurs de thèse, ainsi que Delphine Veys-Renaux ma responsable directe au laboratoire, pour la formation qu'ils m'ont donnée, leur aide inestimable lors des expériences et de l'exploitation des résultats et leurs précieux conseils scientifiques et humains lors de la rédaction, le temps passé sur ce travail et les corrections apportées à mon manuscrit.

Je remercie Monsieur Laid Makhloufi de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury. Que Messieurs Christophe ROOS, Alain PAILLERET et Nasser-Eddine CHELALI soient également remerciés ici pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit ; pour leurs remarques et leurs questions, pertinentes et enrichissantes.

Merci à mes « co-thésard(e)s » Pauline, Gregory, Hattou et d'une façon particulière Joffrey, pour avoir pu partager cette expérience avec vous !! Votre soutien m'a été d'une grande aide.

Pour terminer, merci à tous ceux que j'ai côtoyés pendant ces quatre ans, dont au l'institut Jean Lamour, Equipe 206 : «Surface et Interface : Réactivité Chimique des Matériaux »: j'en oublie ! Merci pour votre accueil, pour votre bonne humeur, tous les bons moments, les bons conseils et les coups de pouce, les coups de main aussi, bref, merci à vous qui avez fait de mon séjour au l'IJL de l'Université de Loraine une riche expérience humaine !

En fin, cette liste serait incomplète si je ne mentionnais pas le long et ininterrompu mécénat de mes parents, mon mari et ma famille pendant ces années d'étude.

Table des Matières

Table des Matières

Introduction générale……...6

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I Le zinc et la protection cathodique…….10

I.1 Le zinc : propriétés et utilisations……..10

I.1.1 Propriétés……...10

I.1.2 Applications……...10

I.2 Corrosion du zinc……...11

I.2.1 Produits de corrosion du zinc……13

I.2.2 Vitesses de corrosion du zinc…….....18

I.2.3 Méthodes de caractérisation des produits de corrosion de zinc…….18

I.3 Protection cathodique par le zinc…….....19

I.3.1 Principe de la protection cathodique……..19

I.3.2 La protection par revêtement…….....20

- La galvanisation à chaud……..21
- L'électrogalvanisation……..22

I.3.3 La protection par anode sacrificielle……..22

I.3.3.1 Principe……..22

I.3.3.2 Différents types d'anodes sacrificielles……24

II Les alliages de zinc…….....26

II.1 Les alliages de zinc utilisés dans la protection cathodique……...26

II.1.1 Les alliages Zn-Fe, Zn-Ni, Zn-Co et Zn-Mn…….....26

II.1.2 Les alliages Zn-Al …….....28

II.1.2.1 Les alliages « Zn-Al 55% »…..…….....28

II.1.2.2 Les alliages à faible teneur en aluminium…….....29

- Les alliages Zamak…….....29
- Les alliages Kayem..……..30
- Les alliages Galfan…..……...30

II.2 Les alliages Zn-TR (TR = Ce, La)…….....31

II.2.1 Propriétés et utilisation des terres rares……31
II.2.2 Elaboration d'alliages Zn-TR……..…….....34
II.2.2.1. Description de système Zn -Ce……...34
II.2.2.2 Description de système Zn-La……..36

Chapitre II : Elaboration des alliages Zinc-Terres rares et méthodes de caractérisation

I Elaboration…….....39
I.1 Elaboration d'alliages et de phases intermétalliques Zn-TR……..39
I.1.1 Elaboration d'alliages Zn-TR (TR= Ce, La et Misch)…….....40
I.1.2 Elaboration des intermétalliques Zn-TR (TR= Ce, La et Misch)……..42
I.2 Synthèse des produits de corrosion…….....43
II Méthodes de caractérisation……..44
II. 1 Caractérisations morphologiques et structurales…….....44
II.1.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)……...44
II.1.2 Microsonde électronique (WDS)……..45
II.1.3 Analyse thermogravimétrique……..45
II.1.4 Diffraction des rayons X……..46
II.2 Analyse chimique : Dosage par spectrophotométrie UV-Visible……47
II. 3 Caractérisations électrochimiques…….....48
II.3.1 Préparation des échantillons……48
II. 3.2 Electrolyte…….....48
II. 3.3 Montages utilisés et cycle de mesures……49
II.3.4 Techniques électrochimiques…….....50
II. 3.4.1 Suivi du potentiel de corrosion E_{corr}…….....50
II.3.4.2 Courbes de polarisation…….....50
II. 3.4.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)…….....51
II.4 Tests d'immersion longue……52

Chapitre III : Caractérisation d'alliage Zn-TR

I Les alliages Zn-Ce……..55
I.1 Composition globale…….....55
I. 2 Analyse microstructurale ……56
I. 2.1 Analyse par microscopie électronique à balayage……56
I.2.2 Analyse par microsonde de Castaing…….57
I.2.3 Analyse par diffraction des rayons X……57
I.2.4. Analyse thermique différentielle……..58
I.3 Synthèse de l'intermétallique pur $CeZn_{11}$……..59
I.4 Conclusions sur les alliages Zn-Cex%mass. (x = 1,2,3,4,5)……..61
II Les alliages Zn-La……61
II.1 Analyse microstructurale……..61
II.1.1 Analyse par microscopie électronique à balayage…….....61
II.1.2 Analyse par microsonde de Castaing…….....62
II.1.3 Analyse par diffraction des rayons X ……..63
II.1.4 Analyse thermique différentielle……..63
II.2 Synthèse de l'intermétallique pur $LaZn_{13}$……64
II.3 Conclusions sur les alliages ZnLax%mass. (x=1,2,3,4,5) …….....65
III Les alliages Zn-CeLa (75%/25%) notés Zn-Misch ……66
III.1 Analyse microstructurale …….....66
III.1.1 Analyse par microscopie électronique à balayage ……66
II.1.2. Analyse par microsonde de Castaing ……67
III.1.3 Analyse par diffraction des rayons X ……68
III.2 Conclusions sur les alliages Zn-Mischx%mass. (x=1,2) …….....69

Chapitre IV : Effet des terres rares sur la corrosion des alliages de zinc

I Résistance à la corrosion atmosphérique des alliages Zn-Ce……72
I.1 Comportement électrochimique……72
I.1.1 Evolution du potentiel de corrosion…….....72
I.1.2 Courbes de polarisation……73
I.1.3 Etude par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (EIS)……..74

I.1.3.1 Description des diagrammes, effet du temps d'immersion et de la teneur en cérium…….....75
I.1.3.2 Modélisation des résultats par un circuit équivalent…….78
I.2 Analyses de surface après immersion longue……81
I.2.1 Morphologie des couches de corrosion…….81
I.2.1.1 Morphologie en surface…….81
I.2.1.2 Morphologie en coupe…….....83
I.2.2 Composition de la couche de corrosion…….....83
I.2.2.1 Analyse par diffraction des rayons X…….....83
I.2.2.2 Analyses élémentaires EDS/WDS……84
I.3 Conclusions sur les alliages Zn-Ce……86
II Résistance à la corrosion atmosphérique des alliages Zn-La…….....87
II.1 Comportement électrochimique…….....87
II.1.1 Evolution du potentiel de corrosion……87
II.1.2 Courbes de polarisation…….....88
II.1.3 Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique…….....89
II.2 Analyses de surface après immersion longue…….....91
II.2.1 Morphologie des couches de corrosion…….....92
II.2.2 Composition de la couche de corrosion…….....93
II.2.2.1 Analyse par Diffraction des Rayons X……93
II.2.2.2 Analyses élémentaires EDS/WDS……...94
II .3 Conclusions sur les alliages Zn-La……..95
III Résistance à la corrosion atmosphérique des alliages Zn-Misch……96
III.1 Comportement électrochimique……..96
III.1.1 Évolution du potentiel de corrosion…….....96
III.1.2 Courbes de polarisation…….....97
III.1.3 Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique……..98
III.2 Analyses de surface après immersion longue…….....100
III.2.1 Morphologie des couches de corrosion…….....100
III.2.2 Composition de la couche de corrosion…….....101
III.2.2.1 Analyse par Diffraction des Rayons X…….....101
III.2.2.2 Analyse élémentaire WDS…….....102

III.3 Conclusions sur les alliages Zn-Misch……..103
IV Phases intermétalliques pures…….....104
IV.1 Comportement électrochimique des intermétalliques purs…….....104
IV.2 Couplage galvanique entre le zinc et les phases intermétalliques pures……...106
IV.3 Conclusions sur les phases intermétalliques $CeZn_{11}$ et $LaZn_{13}$……107
V Modification des produits de corrosion du zinc en présence de Ce^{3+} et La^{3+}….....108
V.1 Dosage par une solution carbonatée à pH = 8.4 …….....108
V.1.1 Zn^{2+} seul …….....108
V.1.2 Ce^{3+} et La^{3+} seuls ……...109
V.1.3 Zn^{2+} en présence de Ce^{3+} ou La^{3+} ……111
V.2 Dosage par une solution carbonatée à pH=11 …….....113
VI Discussion et Conclusion ……..115

Conclusion générale ……117

Références bibliographiques ……...121

Introduction Générale

Introduction générale

L'industrie technologique de pointe est aujourd'hui axée sur la recherche de nouveaux matériaux aux propriétés microstructurales homogènes et élaborés par des techniques moins coûteuses et performantes. Ainsi, une connaissance détaillée de la microstructure est une étape très importante dans la conception de matériaux [1]. Le zinc et les alliages de zinc représentent une importante catégorie de matériaux due à leur haute valeur technologique et leur large application spécialement dans le domaine marin, automobile et l'industrie ménagère [2-4]. Pour cela, plusieurs alliages de zinc et les types de revêtements de zinc (Zn-Al, Zn-Fe, Zn-Ni, Zn-Co, Zn-composite) sont employés, et pourraient apporter des réponses à ce cahier de charges.

D'autre part, les sels de lanthanides (sel de cérium) sont largement utilisés dans le domaine du traitement de surface pour la protection contre la corrosion. Plus récemment, certains auteurs ont étudié l'effet des terres rares dans l'alliage Zn-5%Al (%.mass) sur la performance à la corrosion [5, 6]. Ils ont découvert qu'une petite addition des terres rares améliore considérablement la résistance à la corrosion de l'alliage Zn-5%Al (%.mass) grâce à la formation d'un "lanthanide dopé" dans la couche des produits de corrosion. Cependant, par rapport au zinc pur, les alliages Zn-Al fournir initialement une meilleure résistance à la corrosion due à la formation d'hydroxyde double lamellaire (HDL) comme produit de corrosion [7]. En effet, l'addition des terres rares aurait pour objectif d'améliorer généralement l'adhérence des oxydes et permettrait de réguler la croissance des produits de corrosion du zinc. Ce phénomène a déjà été observé dans plusieurs cas sur différents matériaux [8-12].

Pour répondre à ces enjeux scientifiques et environnementaux, l'un des axes de cette thèse est la recherche et le développement de nouveaux alliages Zinc-Terres rares (lanthane, cérium). L'emploi plus économique de terres rares non purifiées sous forme d'alliages appelés encore mischmétal est envisagé. Ces nouveaux alliages pourraient s'avérer être des alternatives intéressantes pour remplacer les alliages Zn-Cr, Zn-Ni et Zn-Co, dont l'utilisation est soumise à des contraintes de plus en plus grandes en raison de nouvelles normes environnementales sur les métaux dits lourds (chrome, nickel). Afin d'obtenir une meilleure compréhension du rôle joué par les métaux terres rares sur le comportement à la corrosion du

zinc pur, les alliages Zn-TR x%mass. (TR=Ce, La et Misch), avec x = 1,2,3,4 et 5 ont été élaborés et caractérisés.

Ce manuscrit de thèse s'articule en quatre chapitres décrivant les bases théoriques et expérimentales de notre étude.

Le premier chapitre présente une étude bibliographique relative aux propriétés du zinc et son utilisation dans la protection cathodique, puis passe en revue le mécanisme et le produit de corrosion atmosphérique du zinc, avant de s'attarder, dans cette première partie, le moyen de protection cathodique cotre ce type de corrosion. Une deuxième partie est consacrée aux alliages à base de zinc, en particulier les alliages Zn-TR (TR = Ce, La et Mischmetal) utilisés dans la protection cathodique de l'acier.

La méthodologie mise en place pour atteindre nos objectifs et les techniques expérimentales utilisées pour les diverses élaborations et caractérisations sont présentées au chapitre II.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude morphologique, thermique, structurale et chimique de nouveaux alliages à base de zinc à faible concentration en cérium et/ou en lanthane élaborés à des conditions particulières. Ces alliages sont composés d'une matrice de zinc dans laquelle sont dispersés des précipités de différentes phases intermétalliques riches en zinc. Ces phases intermétalliques pures sont aussi élaborées et caractérisées selon leurs procédés d'élaboration.

Dans un dernier chapitre, les alliages Zn-TR et les intermétalliques purs synthétisés sont mise en œuvre et sont dédié à l'étude de leur corrosion dans un milieu simulant un environnement atmosphérique.

Les produits de corrosion sont caractérisés; et d'autre part synthétisés à partir des solutions contenant les sels métalliques. Afin de mieux comprendre le mécanisme de corrosion de ces alliages, le couplage galvanique entre la matrice de zinc pur et les phases intermétalliques pures synthétisées est étudié.

Finalement, les différences observées avec le comportement du zinc pur et entre les différents types d'alliages sont interprétées et discutées par la mise en relation de tous ces résultats.

Chapitre I

Synthèse Bibliographique

Synthèse Bibliographique

I Le zinc et la protection cathodique……10
I.1 Le zinc : propriétés et utilisations……..10
I.1.1 Propriétés…….....10
I.1.2 Applications…….....10
I.2 Corrosion du zinc…….....11
I.2.1 Produits de corrosion du zinc……13
I.2.2 Vitesses de corrosion du zinc…….....18
I.2.3 Méthodes de caractérisation des produits de corrosion de zinc……18
I.3 Protection cathodique par le zinc…….....19
I.3.1 Principe de la protection cathodique……19
I.3.2 La protection par revêtement……20
• La galvanisation à chaud……..21
• L'électrogalvanisation……22
I.3.3 La protection par anode sacrificielle……..22
I.3.3.1 Principe……..22
I.3.3.2 Différents types d'anodes sacrificielles……24
II Les alliages de zinc……26
II.1 Les alliages de zinc utilisés dans la protection cathodique…….....26
II.1.1 Les alliages Zn-Fe, Zn-Ni, Zn-Co et Zn-Mn…….....26
II.1.2 Les alliages Zn-Al …….....28
II.1.2.1 Les alliages « Zn-Al 55% »…..……28
II.1.2.2 Les alliages à faible teneur en aluminium……29
• Les alliages Zamak.……29
• Les alliages Kayem..……30
• Les alliages Galfan…..…….....30
II.2 Les alliages Zn-TR (TR = Ce, La)……31
II.2.1 Propriétés et utilisation des terres rares……31
II.2.2 Elaboration d'alliages Zn-TR……..…….....34
II.2.2.1. Description de système Zn -Ce……34
II.2.2.2 Description de système Zn-La……36

Synthèse Bibliographique

Le phénomène de corrosion provoque des pertes économiques considérables. On estime en effet que 20 % de la production mondiale d'acier est perdue sous forme de rouille chaque année [13-16].

La dégradation des aciers en milieu marin est l'objet d'études depuis de nombreuses années [17-19]. Ces dégradations, se manifestant sous plusieurs formes de corrosion, engendrent l'endommagement des équipements, des bateaux et sous-marins ainsi que des gazoducs et oléoducs qui traversent des zones désertiques. Ces structures sont habituellement protégées cathodiquement. Comparé à d'autres métaux ayant un faible potentiel électrochimique tel l'aluminium ou le magnésium, le zinc a l'avantage d'être actif dans de nombreux milieux et d'avoir une relative faible vitesse de dissolution, ce qui en fait un matériau de choix pour la protection des structures en acier.

La protection cathodique ou sacrificielle par le zinc est réalisée soit :

- en disposant régulièrement sur les installations industrielles de grande envergure des pièces massives en zinc tels les oléoducs ou pipelines,
- en réalisant un revêtement de zinc d'environ 10 µm sur les pièces.

Le chapitre I comportera deux parties :

La première partie traitera les propriétés du zinc et son utilisation dans la protection cathodique, la deuxième partie sera consacrée à l'étude de quelques alliages à base de zinc, en particulier les alliages Zn-TR (TR = Ce, La et Mischmetal), dont l'élaboration, la caractérisation microstructurale et électrochimique, ainsi que l'utilisation potentielle dans la protection cathodique de l'acier seront l'objet de cette étude.

I Le zinc et la protection cathodique

I.1 Le zinc : propriétés et utilisations

I.1.1 Propriétés

Le *zinc* est un métal gris bleuâtre qui est toujours bivalent. C'est un conducteur relativement pauvre d'électricité et de chaleur. Il cristallise dans le système hexagonal compact avec les paramètres de maille suivante : a=2.664 Å et c= 4.947 Å. Les propriétés physiques du zinc sont indiquées dans le tableau 1 [20].

Numéro atomique	30
Masse molaire	65,38 (4) $g.mol^{-1}$
Masse volumique	7,14 $g.cm^{-3}$
Point de fusion	419,5 ° C
Point d'ébullition	907 ° C (sous 1 atm)
Enthalpie de fusion	7,32 $kJ.mol^{-1}$
Capacité thermique spécifique (à 25°C)	25,470 $J.mol^{-1}.K^{-1}$
Commande magnétique	Diamagnétique

Tableau 1 : *Propriétés physiques du zinc [20].*

I.1.2 Applications

La mise en œuvre économique du zinc ainsi que son aspect esthétique, en font un métal apprécié dans de nombreuses applications (*Figure 1*). Son faible coût de revient permet de concurrencer les alliages d'aluminium et même souvent les matières plastiques.

Les applications citées ci-dessous sont pour la plupart liées à la protection anticorrosion apportée par le zinc. Cela s'explique par deux phénomènes : les caractéristiques des produits de corrosion de zinc et la protection sacrificielle apportée par le zinc aux substrats ferreux.

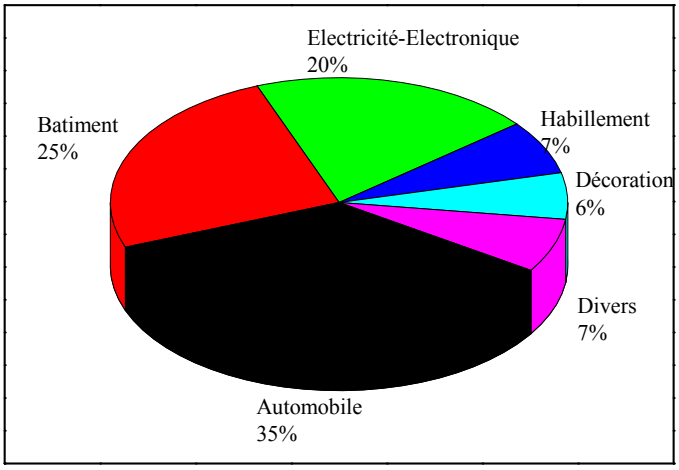


Figure 1 : *Les différents domaines d'applications de zinc dans l'industrie [21].*

I.2 Corrosion du zinc

La corrosion obéit aux principes de la thermodynamique et de la cinétique électrochimique. L'approche thermodynamique prévoit la possibilité ou non de la réaction de corrosion, tandis que l'approche cinétique permet d'évaluer les vitesses des deux réactions élémentaires et par conséquent la vitesse globale de la corrosion. La réaction d'oxydation se produit soit par dissolution du matériau dans le milieu, soit par la formation d'oxydes, d'hydroxydes, d'oxyhydroxydes ou d'autres composés oxydés dont la stœchiométrie est plus ou moins complexe. Ils sont adhérents ou non aux surfaces corrodées.

Dans la majorité des cas, le zinc et ses alliages ne doivent leur longévité qu'à la formation en surface d'une couche d'oxyde (couche passive) qui joue un rôle de barrière entre le milieu oxydant et la surface du matériau, réduisant ainsi la vitesse d'oxydation à une valeur négligeable et permettant de stabiliser l'épaisseur de la couche d'oxyde, sur une échelle de temps comparable à la durée de vie du matériau.

Les différents processus électrochimiques jouent un rôle important pour la production et l'application du zinc et ses alliages. Pourbaix [22] a montré, à partir des données thermodynamiques, que le comportement d'un métal dans un système simplifié tel que l'eau à 25°C peut être prévu à l'aide du tracé des diagrammes potentiel-pH. Dans le cas du zinc, le diagramme potentiel-pH du système zinc-H_2O à 25°C fait apparaître trois domaines selon la figure 2:

- Un domaine de corrosion : en solution acide ou en présence d'agents oxydants, (même faiblement oxydants), le diagramme prévoit la dissolution du zinc avec la formation d'ions zinciques Zn^{2+}. Il faut cependant ajouter que la cinétique de corrosion du zinc très pur est lente à cause de la très forte surtension de la réduction de l'eau en hydrogène sur ce métal. En solution alcaline, le zinc s'oxyde sous forme d'ions zincates $HZnO_2^-$, ou bizincates ZnO_2^{-2}.

- Un domaine de passivité : la corrosion du zinc permet la précipitation d'oxydes et /ou d'hydroxydes sur un étroit domaine de passivation (entre pH=8.5 et pH=10.5). La formation d'oxydes ou d'hydroxydes à la surface du métal ralentit le processus de corrosion.

- Un domaine d'immunité où la forme la plus stable est le zinc à l'état métallique.

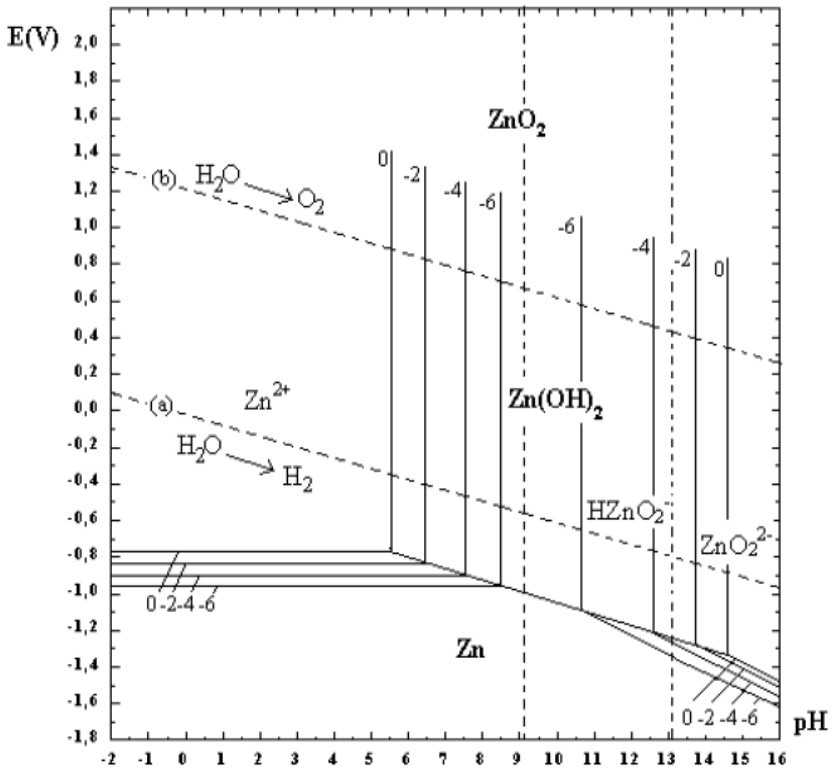


Figure 2 : *Diagramme d'équilibre potentiel-pH du système zinc-eau, à 25°C [22].*

I.2.1 Produits de corrosion du zinc

Les produits de corrosion étudiés dans ce chapitre sont des phases condensées formées sur la surface corrodée du zinc. Leur composition, structure, morphologie ainsi que leurs propriétés dépendent du milieu corrosif. Ils peuvent être subdivisés en deux grands groupes :

1. Produits de corrosion ayant pour effet de bloquer les réactions anodique et / ou cathodique et donc de réduire significativement la vitesse de corrosion;

2. Produits de corrosion ayant peu d'effet inhibiteur voire qui accélèrent la vitesse de corrosion du métal.

La composition des produits de corrosion du zinc exposé à un environnement atmosphérique a fait l'objet de nombreuses études [23-25]. Le tableau 2 regroupe les différents produits identifiés en fonction du type d'atmosphère considéré : rural, industriel, urbain et marin. Chaque atmosphère est caractérisée par sa combinaison particulière de facteurs spécifiques tels que la composition de l'air, les variations de température, les variations climatiques saisonnières, ainsi que le type, la quantité et la fréquence des pluies. Ainsi, il n'est pas rare de trouver des types très différents de produits de corrosion formés dans des atmosphères du même type.

En absence de dioxyde de carbone, la corrosion du zinc se limite à la formation d'oxydes/hydroxydes de zinc [20], produits pulvérulents et non-adhérents. La couche oxydée formée est de couleur blanche et est appelée « rouille blanche », par analogie avec la corrosion de l'acier. Elle agit comme une barrière physique entre le métal et l'environnement [20, 28-30] mais ne protège pas le zinc de la corrosion. Ce type de corrosion se produit lorsque la surface du zinc est en présence d'une humidité permanente, à l'abri de l'air ou plutôt du CO_2 de l'air. Il faut donc, lors de l'installation de matériaux en zinc, éviter de se placer dans ces conditions.

Atmosphère	*Composés*	*Références*
Rurale	ZnO	[31].
	$Zn(OH)_2$	[32-34].
	$ZnCO_3$	[31, 34].
	$Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$	[32, 35, 36].
	$Zn_4SO_4(OH)_6.nH_2O$	[32, 33, 36].
	$(Zn, Cu)_4SO_4(OH)_6.4H_2O$	[35].
	$Zn_4Cl_2(OH)_4SO_4.5H_2O$	[37].
Urbaine	$Zn(OH)_2$	[32, 34].
	$ZnCO_3$	[34].
	$ZnSO_4.nH_2O$	[33, 36].
	$Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$	[32, 35].
	$Zn_4SO_4(OH)_6.nH_2O$	[32, 33, 36].
	$(Zn, Cu)_4SO_4(OH)_6.4H_2O$	[33].
	$Zn_4Cl_2(OH)_4SO_4.5H_2O$	[33].
	$NaZn_4Cl(OH)_6SO_4.6H_2O$	[33].
Industrielle	ZnO	[38].
	$Zn(OH)_2$	[32].
	$Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$	[32, 38].
	$ZnSO_4.nH_2O$	[33, 36, 38].
	$Zn_4SO_4(OH)_6.nH_2O$	[32, 33].
	$Zn_4Cl_2(OH)_4SO_4.5H_2O$	[32, 36].
	$Zn_5(OH)_8Cl_2.H2O$	[33].
Marine	ZnO	[32, 33, 36, 38].
	$Zn(OH)_2$	[32].
	$ZnSO_4$	[38].
	$ZnCO_3$	[31, 32].
	$Zn_4CO_3(OH)_6.H_2O$	[31].
	$Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$	[37, 38].
	$Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$	[32, 37, 38].
	$Zn_4SO_4(OH)_6.nH_2O$	[32].
	$NaZn_4Cl(OH)_6SO_4.6H_2O$	[36, 37].

Tableau 2: *Produits de corrosion du zinc formés dans différents environnements atmosphériques.*

En présence de dioxyde de carbone, l'hydroxyde de zinc se transforme en hydroxycarbonates de zinc de formule générale $Zn(OH)_x(CO_3)_y$ selon la réaction :

$$Zn(OH)_2 + y\ CO_2 \rightarrow Zn(OH)_{2-2y}(CO_3)_y + y\ H_2O$$

Les valeurs de *'y'* dépendent des conditions de réaction [39]. Les produits principaux de corrosion en présence de CO_2 sont les hydroxycarbonate de zinc tels que $Zn_4CO_3(OH)_6.H_2O$ et l'hydrozincite $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ (composition la plus répandue).

D'autres études indiquent que l'effet corrosif de CO_2 causé par l'acidification de l'électrolyte à la surface provoque une dissolution de la couche passive formée sur la surface du métal [40, 41].

En présence de traces de dioxyde de soufre SO_2, les hydroxycarbonates de zinc (en particulier l'hydrozincite) sont complètement convertis en hydroxysulfate de zinc $Zn_4SO_4(OH)_6.4H_2O$ [37]. Ce résultat a été observé en milieu rural par Johansson et Gullman [36]. D'autre part, il a été montré que la formation d'hydroxysulfate de zinc peut se faire directement, sans qu'une forme intermédiaire d'hydroxycarbonate de zinc ne soit nécessaire [20, 42].

En milieu marin, l'hydroxycarbonate de zinc est complètement converti en hydroxychlorure de zinc $Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$. Par la suite le composé chlorohydroxysulfate de sodium de zinc, $NaZn_4Cl(OH)_6SO_4.6H_2O$, est formé.

Les figures 3 et 4 représentent un schéma réactionnel général de la formation des produits de corrosion dans différents environnements [33, 35, 43, 44].

L'étude des produits de corrosion du zinc a montré qu'ils sont souvent cristallisés. Les différentes structures cristallines de ces produits sont regroupées dans le tableau 3. Selon Odnevall et Leygraf [44], il existe une ressemblance structurelle entre hydroxycarbonate, hydroxychlorure, hydroxysulfate et chlorohydroxysulfate de zinc de sodium, comme illustré dans les figures du tableau 3. Ces composés ont des structures en couches avec des feuilles de Zn^{2+} en coordination octaédrique et tétraédrique, et la principale différence est la teneur en produits chimiques et de liaison entre les feuilles. La ressemblance structurelle entre ces composés peut faciliter la transformation d'une phase à une autre dans de bonnes conditions environnementales.

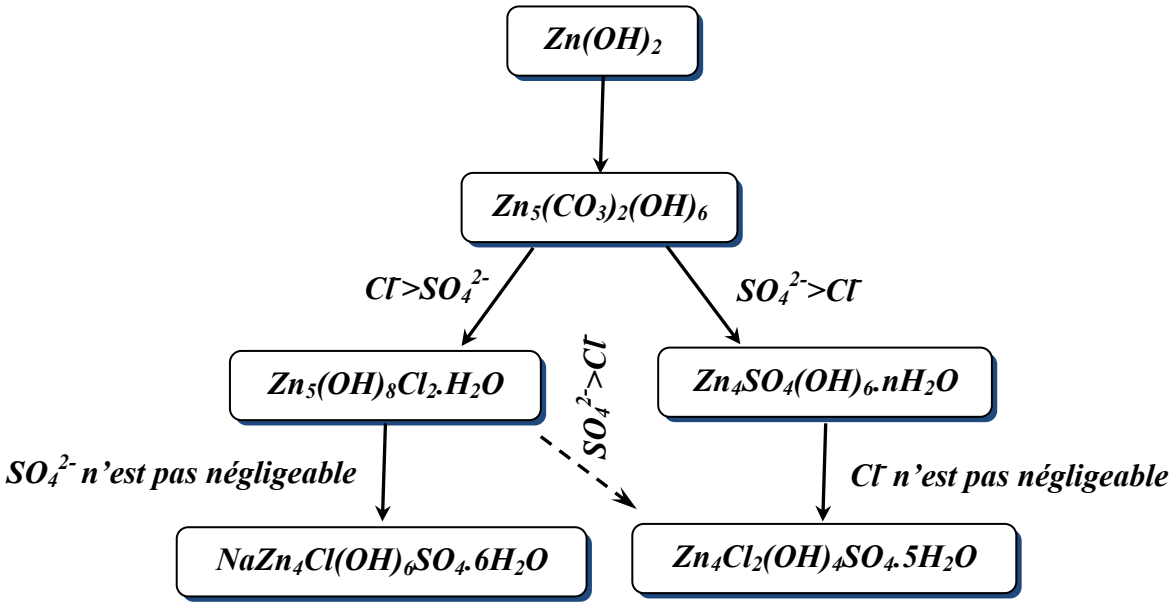


Figure 3 : *Schéma général des réactions de formation de plusieurs produits de corrosion de zinc dans différentes conditions atmosphériques selon Odnevall [33].*

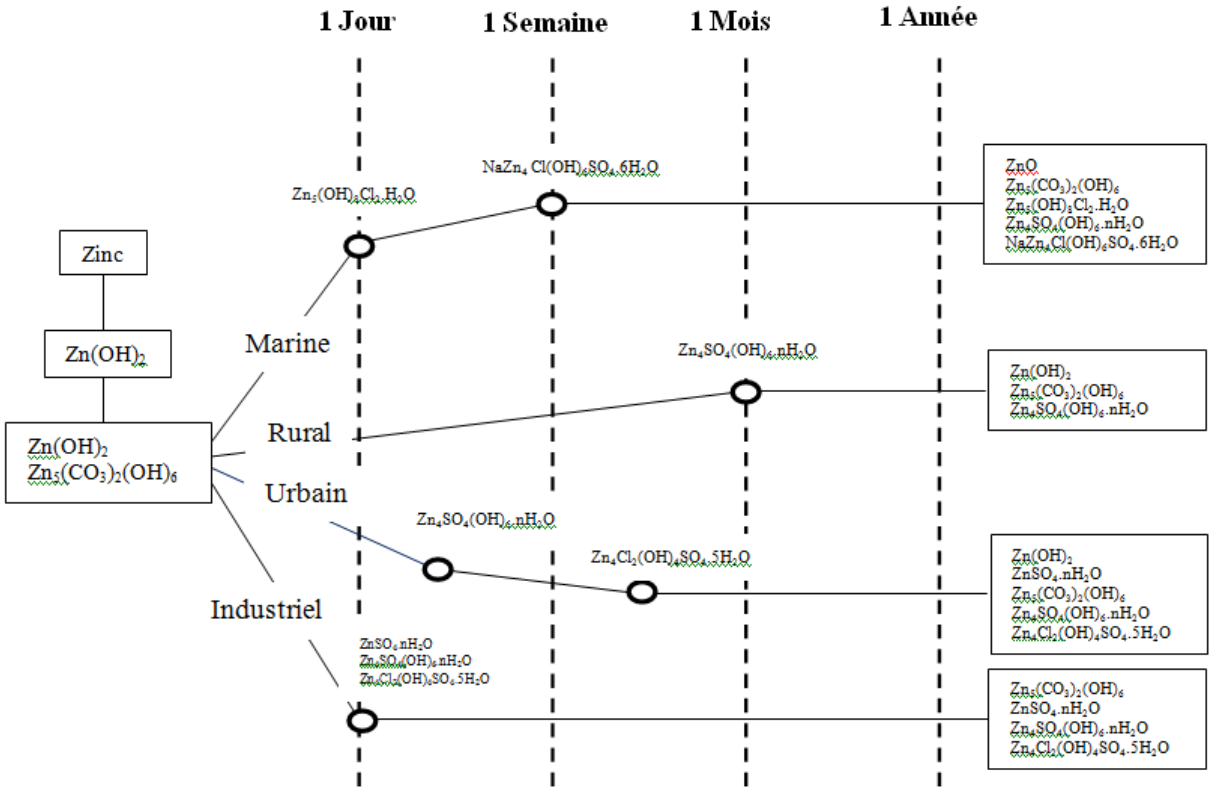


Figure 4 : *Formation des différents produits de corrosion du zinc on fonction du temps et de l'atmosphère [20].*

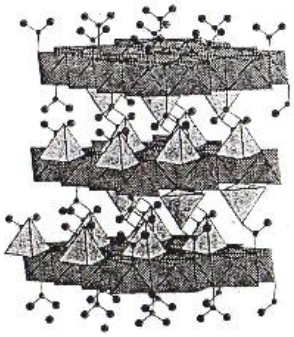
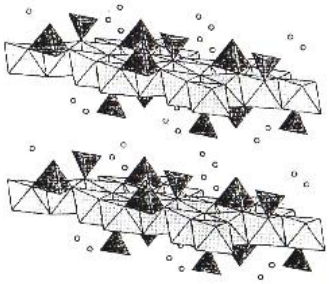
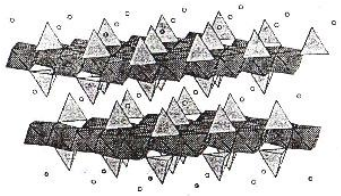
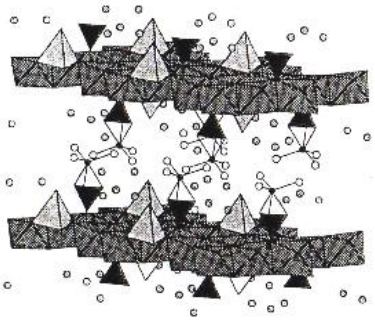
Composé	*Paramètres de maille*	*Structure cristalline*
Oxyde, ZnO	Hexagonal, a=b=3.25Å, c=5.21Å.	
Hydroxyde, β-$Zn(OH)_2$	Orthorhombique, a=8.49Å, b=5.16Å, c=4.92Å.	
Hydrozincite, $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$	Monoclinique, a=13.58Å, b=6.28Å, c=5.41Å, β=95.6°	
Hydroxysulfate, $Zn_4SO_4(OH)_6.4H_2O$	Triclinique, a=8.36Å, b=8.37Å, c=20.68Å, α=90.06°, β=89.93°, γ=120.11°	
Hydroxychlorure, $Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$	Hexagonal, a=b=6.34Å, c=23.64Å.	
Chlorohydroxysulfate, $NaZn_4Cl(OH)_6SO_4.6H_2O$	Hexagonal, a=b=8.37Å, c=13.05Å.	
Chlorosulfate, $Zn_4Cl_2(OH)_4SO_4.5H_2O$	Monoclinique, a=10.92Å, b=4.14Å, c=7.18Å, β=102.62°	

Tableau 3 : *Structure cristalline des produits de corrosion du zinc selon Odnevall et Leygraf [44]. Avec tétrahédrie de coordination de Zn, octahédrie de coordination de Zn, groupe sulfate, groupe carbonate, Na hydraté.*

I.2.2 Vitesses de corrosion du zinc

Les études portant sur la corrosion du zinc exposé à différentes atmosphères ont permis d'identifier les paramètres influençant la corrosion. L'ensemble de ces travaux montre la grande importance de l'environnement dans lequel les essais sont effectués [40]. De plus, des lois de corrosion du zinc en fonction de différents paramètres représentatifs des conditions environnementales liées à l'exposition (température, concentration de différents polluants, humidité relative, pour n'en citer que quelques uns) ont été proposées. Le comportement est donc excellent en atmosphère rurale et marine (même ordre de grandeur de vitesse de corrosion) mais très moyen en atmosphère industrielle. Les vitesses de corrosion dans diverses atmosphères sont indiquées sur le tableau 4.

Environnement	***Vitesse de corrosion***	***Référence***
Rural	0,2 à 3 µm/an	[40].
Urbain	2 à 16 µm/an	[40].
Industriel	2 à 16 µm/an	[40].
Marin	0,5 à 8 µm/an	[40].
Enceinte avec Cl^-	18,2 µm/an	[45].
Enceinte avec SO_2	17,1 µm/an	[45].

Tableau 4 : *Consommation du zinc exposé à différentes atmosphères.*

I.2.3 Méthodes de caractérisation des produits de corrosion de zinc

La plupart des essais, réalisés aussi bien en conditions naturelles [45, 46] que dans les laboratoires [47, 48], enregistrent les conditions de traitement pour étudier ensuite les produits de corrosion de zinc en fin d'essais. Les techniques utilisées pour ces caractérisations sont variées : FT-IRAS, Spectroscopie Raman, les rayons X, SIMS, EPMA, EIS et XPS dans une moindre mesure [47-50].

Des mesures expérimentales de Potentiel-Zeta indiquent les points isoélectriques à des pH entre 6 et 8, des produits de corrosion du zinc qui possèdent une charge négative décroissante selon l'ordre suivant [28, 51]:

hydroxycarbonate du zinc > hydroxysulfate du zinc> hydroxyde du zinc> hydroxychlorure du zinc> oxyde de zinc.

I.3 Protection cathodique par le zinc

I.3.1 Principe de la protection cathodique

La série galvanique présentant le potentiel électrochimique de différents métaux et alliages immergés dans un milieu corrosif permet d'apprécier, d'un point de vue thermodynamique, le couplage galvanique possible entre deux métaux. La figure 5 présente un exemple typique de cette série dans l'eau.

En théorie, plus deux métaux de cette série sont à des positions distantes l'une de l'autre, plus la force électromotrice de la pile de corrosion qui sera formée lors de leur couplage galvanique sera élevée. À l'inverse, deux métaux très rapprochés ne montreraient pas de risque de couplage galvanique intense.

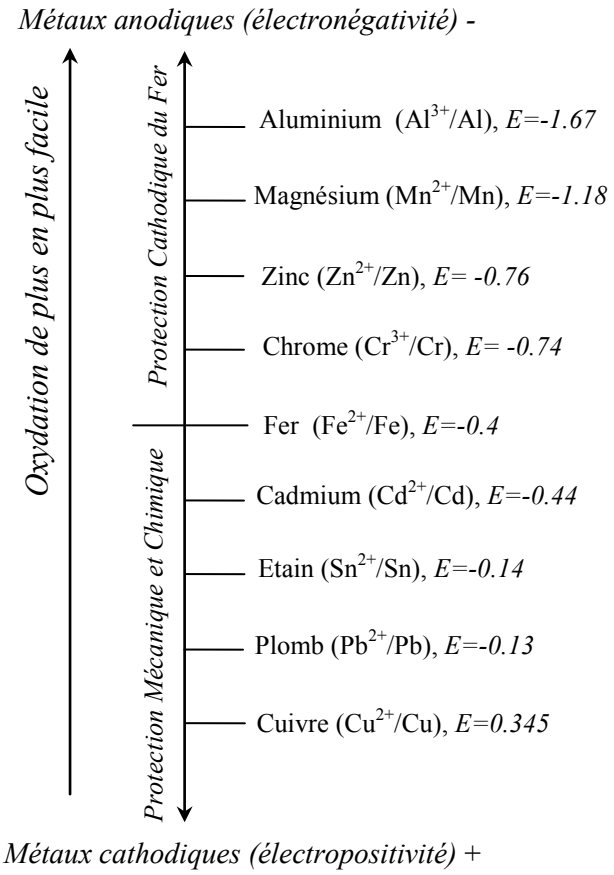


Figure 5: *Série galvanique et potentiels électrochimiques des métaux mesurés par rapport à l'électrode normale à hydrogène; valeurs en volts* [52].

Le zinc est utilisé pour la protection cathodique de l'acier vis-à vis de la corrosion. La figure 6 représente de façon schématisée la protection cathodique apportée par le zinc à l'acier.

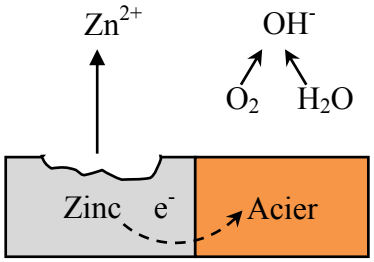


Figure 6: *Représentation schématique d'un couplage galvanique entre deux métaux dissimilaires, le zinc et l'acier.*

L'efficacité de la protection galvanique dépend de :

- La nature de l'environnement dans lequel l'assemblage est exposé;
- L'état de polarisation de chacun des métaux;
- La géométrie des sites anodiques et cathodiques (formes, aires relatives des surfaces, etc...).

Le principe de la protection cathodique, illustré sur la figure 6, repose sur la création d'une pile constituée d'une anode (ici le zinc) se consommant au bénéfice d'une cathode (ici l'acier), l'électrolyte étant constitué par la solution aqueuse. Dans la pratique, cette protection peut être réalisée par revêtement ou par liaison électrique avec une anode sacrificielle.

I.3.2 La protection par revêtement

Dans le cas d'un revêtement (*Figure 7*), le zinc protège l'acier de l'environnement corrosif grâce aux deux effets suivants :

- Effet barrière : l'acier est isolé de l'environnement corrosif par la simple présence du revêtement ; de plus les produits de corrosion du revêtement peuvent créer une couche de protection qui ralentit la corrosion.
- Effet cathodique : l'acier exposé à l'endroit des zones non revêtues (griffes, trous, etc…) est protégé par la dissolution du revêtement à proximité qui se corrode préférentiellement à l'acier.

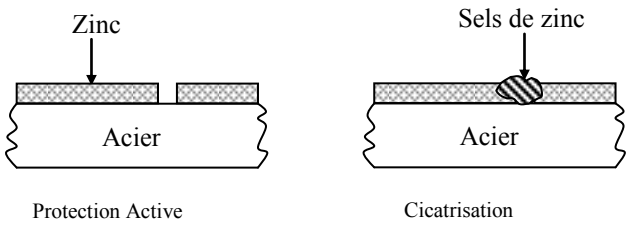


Figure 7 : Protection active ou sacrificielle.

Plusieurs techniques de revêtement peuvent être utilisées. Dans le cas du zinc, les plus communes sont la galvanisation à chaud et l'électrogalvanisation, dont une brève description est donnée ci-après. D'autres procédés peuvent également être mis en œuvre comme la shérardisation (procédé de cémentation/diffusion au cours duquel les parties en acier sont chauffées en présence de poudre de zinc dans un tambour rotatif) ou la projection thermique.

•La galvanisation à chaud

Bien que cette technique soit utilisée commercialement depuis 1837, elle reste l'un des procédés les plus modernes et techniquement avancés pour lutter contre la corrosion. La galvanisation à chaud consiste à immerger une pièce dans un bain de zinc pur ou d'alliage de zinc à une température voisine de 460°C [46].

Le but de cette opération est de former un revêtement constitué d'une succession de sous couches de composés intermétalliques Fe-Zn provenant de l'interdiffusion mutuelle du fer de la tôle d'acier, et du zinc du bain de galvanisation (*Figure 8*).

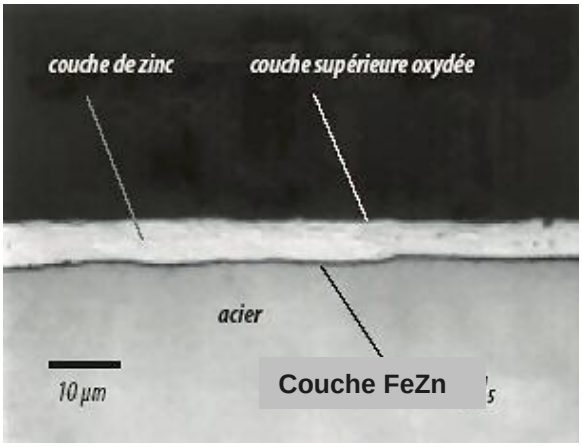
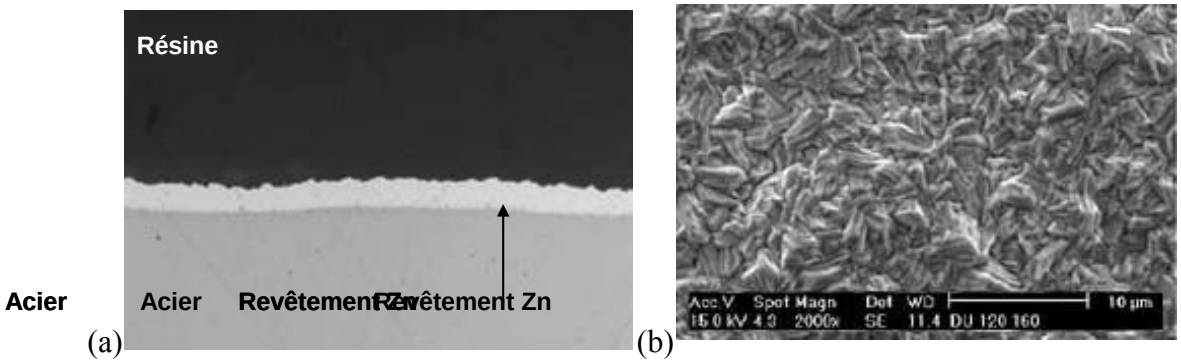


Figure 8 : *Photographie MEB d'une tôle d'acier galvaniser à chaud.*

•***L'électrogalvanisation***

Le revêtement électrozingué est obtenu par électrodépôt d'une couche de zinc pur. L'absence de traitement thermique lors du procédé permet de le proposer sur la quasi-totalité des nuances d'acier. La figure 9 représente la photographie MEB d'un acier électrozingué en coupe transversale et en surface. En général, les épaisseurs de zinc ne dépassent pas 10 µm. Le procédé d'électrodépôt permet d'obtenir une très grands pureté chimique du revêtement ainsi qu'un excellent contrôle de l'épaisseur de zinc.



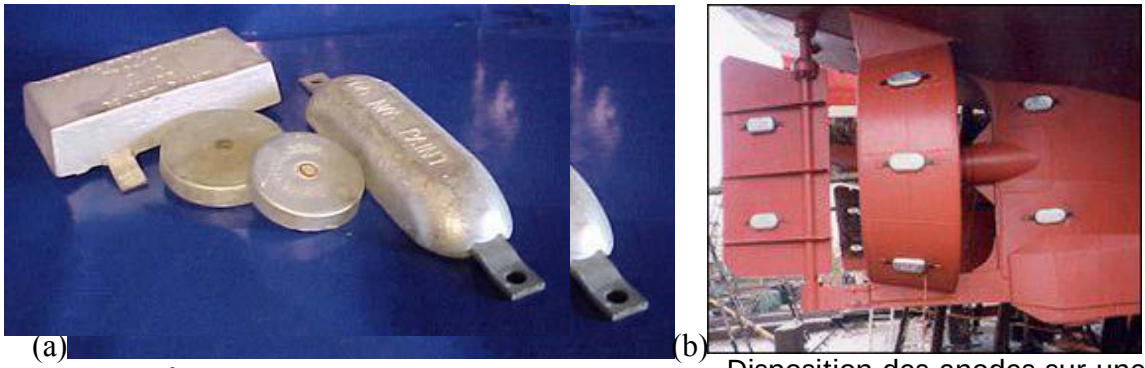
Acier électrozingué a) aspect en coupe (×1000) et b) aspect de surface

Figure 9 : *Photographie MEB d'un acier électrozingué a) aspect en coupe (×1000) et b) aspect de surface [54].*

I.3.3 La protection par anode sacrificielle

I.3.3.1 Principe

Ces vingt dernières années, d'importants progrès ont été faits dans le développement de systèmes de protection cathodique par anode sacrificielle (ou réactives, solubles) pour réduire la corrosion marine (navire, sous-marins..), de l'acier du béton armé,…Quelques exemples d'anodes sacrificielles sont donnés sur la figure 10. Le principe est illustré sur la figure 11.



(a) Exemple d'anodes massives en zinc (b) Disposition des anodes sur une coque de bateau en acier

Exemple d'anodes massives en zinc
Disposition des anodes sur une coque de bateau en acier

Figure 10 : *a) Exemple d'anodes en zinc et b) Disposition des anodes sur une coque de bateau en acier.*

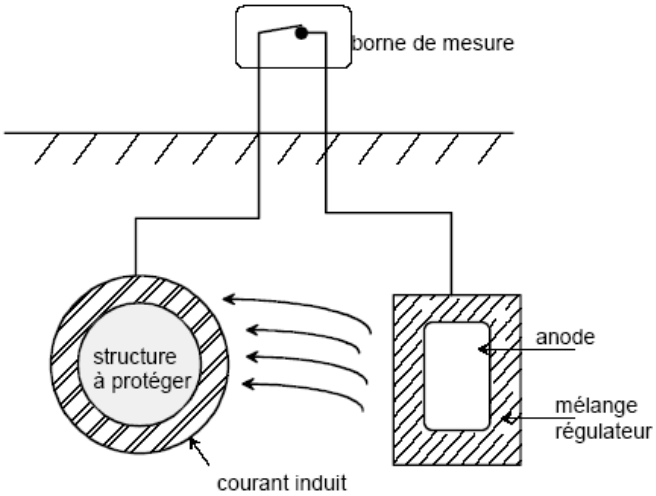


Figure 11 : *Principe de la protection cathodique par anodes sacrificielles.*

Le principe de la protection cathodique est fondé sur l'apport d'un nouvel élément plus électronégatif que l'acier dans la série galvanique (*Figure 5*) [52]. La protection est basée sur le principe que la vitesse de dissolution d'un métal est fonction du potentiel appliqué par voie électrochimique. En imposant un potentiel suffisamment négatif, la vitesse de corrosion de l'acier peut être virtuellement réduite à zéro et il peut être maintenu dans un milieu corrosif sans aucune détérioration pendant un temps indéfini (*Figure 11*).

Dans la pratique, on utilise soit une anode sacrificielle soit un courant imposé. Dans le premier cas, le potentiel de corrosion du métal à protéger est diminué par effet de pile galvanique en le reliant électriquement à une anode sacrificielle. L'anode de zinc est capable

de servir d'anode non seulement dans les systèmes de courant imposé mais aussi dans les systèmes galvaniques. Aujourd'hui les anodes réactives ou sacrificielles peuvent avoir différentes formes. Pour que la protection existe, il faut :

- ✓ Que la pile débite, donc que l'anode soit reliée électriquement au métal,
- ✓ Que la surface à protéger et l'anode soient plongées toutes dans le même milieu électrolytique,
- ✓ Que l'installation soit adaptée à la surface à protéger (dimensions, nombre, répartition des anodes).

Les systèmes de protection cathodique galvanique qui utilisent des anodes sacrificielles présentent des avantages reconnus tels que la simplicité et la fiabilité et sont depuis peu disponibles en tant qu'alternative viable aux systèmes de protection cathodique de courant imposé [55].

I.3.3.2 Différents types d'anodes sacrificielles

Le zinc a été le premier métal utilisé comme anode sacrificielle (Sir Humphrey Davy en 1824). Des études ont été entreprises à partir des années 40 afin d'améliorer ses performances. Parallèlement, d'autres anodes sacrificielles à base de magnésium et d'aluminium ont été développées.

Le tableau 5 résume les principales caractéristiques (valeurs typiques) des anodes sacrificielles les plus utilisées, avec les avantages et inconvénients de chacune [56].

Pour déterminer le type et la quantité d'anodes nécessaires pour la protection d'une structure donnée, les facteurs principaux qui interviennent sont la dimension de la surface exposée à l'agent corrosif (eau de mer, par exemple), la nature de cette surface (matériau, revêtement, rugosité...), la nature de l'agent corrosif (température et salinité de l'eau de mer par exemple) et la durée de vie de la structure ou l'intervalle de renouvellement des anodes.

	Anode à base de zinc	*Anode à base d'aluminium à l'indium*	*Anode à base de magnésium*
Potentiel en charge (V)	-1 à –1,05 en eau de mer -1,10V à terre	-1,05	-1,4 à –1,5 (type standard) -1,6 à –1,7 (type haut potentiel)
Capacité pratique (Ah/Kg)	780 en eau de mer 740 à terre	2600	1100 (type standard) 1230 (type HP)
Consommation pratique (Kg/A.an)	11,2 en eau de mer 11,9 en terre	3,4	6,5 à 8
Rendement électrochimique (%)	95 en eau de mer 90 à terre	87	55
Applications	▪ Conduites enterrées de faible longueur ▪Ouvrages immergés ▪ Capacités métalliques (intérieur ou extérieur) ▪ Réservoirs sous talus	▪ Plates-formes offshore ▪ Conduite offshore chaude ▪ Capacité métalliques (intérieur)	▪ Conduites enterrées sur de faibles longueurs ▪ Conduites offshore sur plusieurs Km à partir des plates-formes ▪ Prépolarisation d'ouvrages offshore permettant de réduire la quantité d'anodes d'aluminium devant prendre le relais ▪ Réservoirs sous talus
Avantages	▪ Potentiel bien adapté à la protection des structures compactes en eau de mer ▪ Comportement sûr dans les conditions diverses de fonctionnement (sol, eau de mer, vase, milieux confinés) ▪ Excellent rendement ▪ Peu sensibles aux salissures marines	▪ Coût de l'A/an le plus faible (forte capacité pratique) ▪ Potentiel bien adapté à la protection des structures complexes en eau de mer ▪ Utilisation possible dans les citernes des tankers (pas d'étincelle en cas de chute) ▪ Reste active aux températures élevées avec toutefois une chute du rendement	▪ Portée élevée (fort potentiel) ▪ Polarisation rapide de la structure (précipitation du dépôt calco-magnésien en eau de mer) ▪ Faible poids spécifique
Inconvénients	▪ Portée limitée (faible potentiel) ▪ Température d'utilisation limitée à 60 °C ▪ Coût A/an ▪ Poids spécifique élevé	▪ Moins adaptée dans les milieux faiblement renouvelés (chute de rendement en cas d'acidification du milieu) ▪ Vulnérable aux salissures marines ▪ Déconseillé pour la protection des ouvrages entièrement peints car il y a risque de passivation si l'anode n'est que faiblement sollicitée.	▪ Force électromotrice parfois surabondante pour la protection en eau salée (surconsommation, risque de cloquage de la peinture) ▪ Faible durée de vie (remplacement fréquents nécessaires) ▪ Rendement médiocre en eau de mer ▪ Coût de l'A/an le plus élevé

Tableau.5 : *Comparaison des différents types d'anodes sacrificielles* [56].

Note: Les potentiels sont donnés par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl/Eau de mer et à l'électrode Cu/Cu-SO_4 saturée pour la terre.

II Les alliages de zinc

Le zinc de pureté commerciale est utilisé depuis 1824 pour la protection sacrificielle des coques de navires par exemple. Non allié, il permet d'assurer une bonne protection cathodique des structures en acier. Cependant, la mise au point d'alliages permet d'envisager d'améliorer la mise en œuvre, la coulabilité, les performances mécaniques et tribologiques, les traitements de surfaces ultérieurs.

II.1 Les alliages de zinc utilisés dans la protection cathodique

Le tableau 6 recense les principaux alliages Zn-X utilisés dans la protection cathodique et leurs domaines d'application.

Alliages	***Procédés***	***Application***
Zn-Fe, Zn-Ni, Zn-Co, Zn-Mn	*électrodéposition*	*Carrosserie, visserie*
Zn-Al	*galvanisation à chaud*	*Toitures, matériaux pour le bâtiment Poteaux, ponts, barrières de sécurité, outillage, fours, appareils ménagers, robinetterie, carosserie*
	coulée sous pression	
Zn-Cu	*laminage*	*Toitures, bardages*

Tableau 6: *Principaux alliages de zinc utilisés en protection cathodique* [20].

D'autre part, afin d'améliorer la résistance à l'usure des revêtements de zinc, des matériaux composites électrodéposés sont maintenant développés. On peut citer par exemple Zn-SiO_2 [57] ou Zn-Co-Cr-Al_2O_3 [58].

II.1.1 Les alliages Zn-Fe, Zn-Ni, Zn-Co et Zn-Mn

Ces alliages sont développés sous l'impulsion du secteur automobile qui cherche à :

- élaborer des revêtements présentant une résistance à la corrosion comparable, voire supérieure, à celle de leur homologue en zinc pur ;
- réaliser de bonnes finitions (phosphatation, cosmétique) à des fins d'applications spécifiques.

Ces alliages sont essentiellement produits par co-électrodéposition, plus délicate à mettre en œuvre que l'électrodéposition monométallique, qui nécessite une bonne compréhension, maîtrise et optimisation du procédé, qu'il s'agisse des paramètres électriques à mettre en œuvre pour optimiser la composition du revêtement ou éviter l'insertion d'hydrogène fragilisant ou qu'il s'agisse de la composition des bains, dont la composition doit répondre aux exigences de sécurité et de protection de l'environnement.

Les alliages Zn-Ni ont généralement des teneurs en nickel comprises entre 7 et 15%. Plus la teneur en nickel est élevée, plus la vitesse de corrosion du revêtement diminue. Cependant, la protection galvanique devient moins efficace et le matériau peut souffrir de corrosion localisée sous la forme de piqûration.

Concernant les alliages Zn-Fe et Zn-Co, l'addition de moins de 1% d'élément d'alliage dans la matrice de zinc assure la meilleure tenue à la corrosion (*Figure 12*).

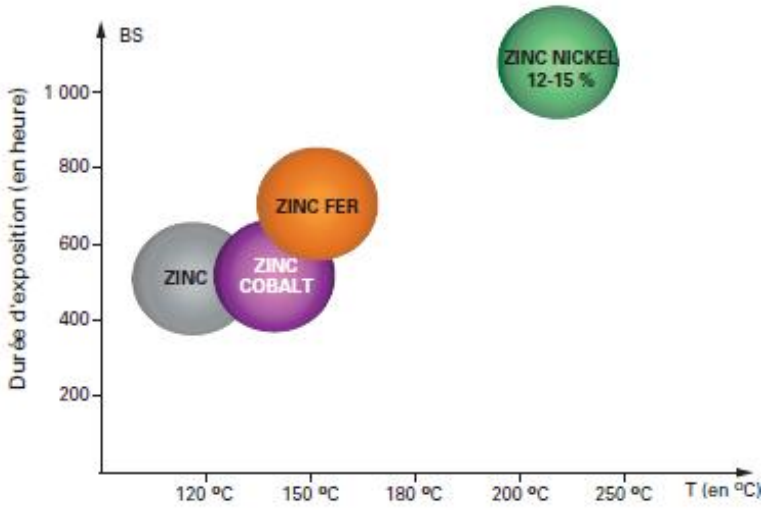


Figure 12: *Performances anti-corrosion des alliages Zn-X au brouillard salin en fonction de la température.*

Les alliages Zn-Mn (teneur en Mn comprise entre 12 et 15%) présentent des performances de résistance à la corrosion bien supérieure à celles du zinc non allié et même meilleures que celles des autres alliages mentionnés en particulier en atmosphère marine. La vitesse de corrosion est fortement diminuée tout en maintenant une protection galvanique très efficace. Ceci est dû à la formation de dioxyde de manganèse amorphe et d'un oxychlorure de manganèse très protecteurs.

II.1.2 Les alliages Zn-Al

Il existe 2 types de compositions d'alliages Zn-Al utilisées industriellement pour la protection cathodique : Zn-Al5% et Zn-Al55%. Les alliages à faible teneur en aluminium offrent une meilleure coulabilité et de meilleures propriétés mécaniques que le zinc non allié, en plus d'une meilleure résistance à la corrosion. Les alliages à haute teneur en aluminium offrent eux une résistance à la corrosion exceptionnelle dans bon nombre d'environnements, en particulier à haute température.

II.1.2.1 Les alliages « Zn-Al55% »

Les alliages de types Galvalume sont utilisés pour revêtir des tôles d'acier par traitement au défilé dans un bain en fusion. La composition des alliages est donnée dans le tableau 7 et la microstructure du revêtement est schématisée dans la micrographie illustrée par la figure 13.

Elément	***Zn***	***Al***	***Si***
Teneur(%mass)	*43*	*55*	*1.5*

Tableau 7 : *Teneur en pourcentage des éléments d'alliages Zn-Al 55%.*

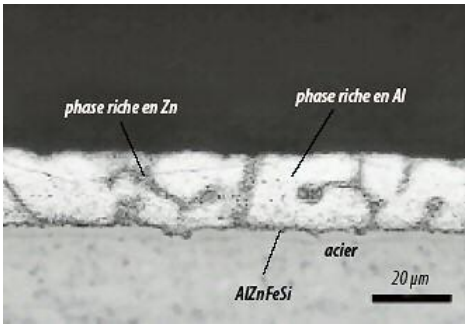


Figure 13 : *Microstructure d'un revêtement de type Zn-Al55%.*

Outre les applications classiques des aciers galvanisés, les alliages à forte teneur en aluminium sont utilisés pour des panneaux solaires, des fours, des appareils électroménagers.

II.1.2.2 Les alliages à faible teneur en aluminium

Ces alliages peuvent être soit coulés sous pression ou moulés (pour des teneurs en aluminium entre 3.5 et 4.5% : Zamak, Kayem), soit utilisés comme revêtements dans des bains de galvanisation (Galfan). La figure 14 représente un zoom sur le diagramme binaire du système Zn-Al dans la zone riche en zinc et une photographie d'un revêtement de type Zn-Al5%.

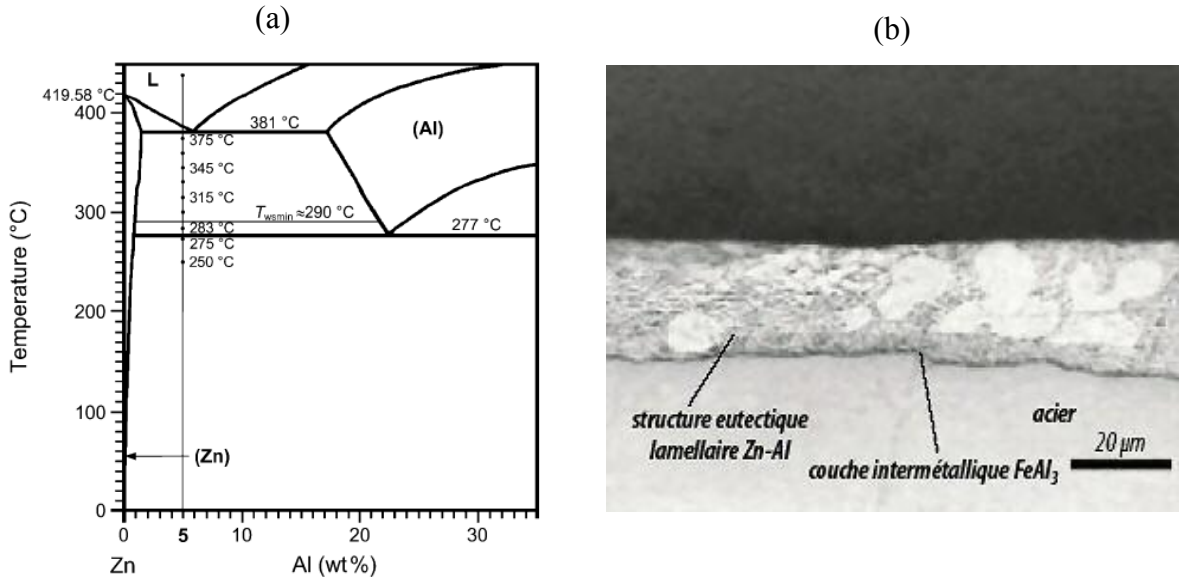


Figure 14: *(a) Diagramme binaire du système Zn-Al dans la zone riche en zinc calculé par Massalski TB* [59], (b) *microstructure d'un revêtement de type Zn-Al5%.*

•*Les alliages Zamak*

La composition des alliages Zamak est présentée dans le tableau 8. La précision dimensionnelle des pièces coulées en *zamak* est exceptionnelle et peut s'appliquer à des parois d'une grande finesse. Les qualités spécifiques des alliages *zamak* sont, notamment, une excellente coulabilité (formes complexes, faibles épaisseurs), des températures de fusion peu élevées (394°C), caractéristiques mécaniques élevées, aptitude à la décoration, cadences de production élevées, l'absence de fissuration à chaud et une bonne répartition des porosités due

au retrait lors de la solidification. Ces alliages sont les plus utilisés en raison de leur très bonne résistance à la corrosion.

Elément	***Al***	***Cu***	***Mg***
Teneur(%mass)	*3.9 à 4.3*	*0 à 1.25*	*0.03 à 0.06*

Tableau 8 : *La teneur en pourcentage massique des éléments d'alliages Zamak.*

•***Les alliages Kayem***

Le tableau 9 regroupe les différents teneurs en pourcentage des éléments d'alliage Kayem.

Elément	***Al***	***Cu***	***Mg***
Teneur(%mass)	*3.9 à 4.3*	*2.75 à 3.25*	*0.03 à 0.06*

Tableau 9 : *La teneur en pourcentage massique des éléments d'alliages Kayem.*

Les alliages *Kayem* sont utilisés pour une fabrication économique, par moulage au sable, des outillages de presse (outils de découpe, moules de soufflage ou de thermoformage des matières plastiques).

D'autres alliages, appelés *ZL* peuvent être coulés en coquille ou sous pression, ce qui leur confère un bon état de surface (apprécié en décoration) et des caractéristiques mécaniques élevées convenant bien à la réalisation de prototypes, de préséries et de pièces susceptibles de recevoir un traitement thermique.

•***Les alliages Galfan***

Le Galfan est une tôle d'acier revêtue sur les deux faces par défilement en continu dans un bain en fusion composé de 95% de zinc, de 5% d'aluminium et de quelques ppm (part par million) de terres rares en alliage (UNS Z 38510).

La bonne adhérence du Galfan provient de l'absence de phase intermétallique fragile à l'interface acier/revêtement. L'excellente souplesse résulte d'une structure type eutectique du revêtement (*Figure 14*). La composition de l'alliage est spécifiée dans le tableau 10.

Elément	*Al*	*Ce+La, total*	*Fe, max*	*Si, max*	*Pb, max*	*Cd, max*	*Sn, max*	*Autres, Chacun, max*	*Autres, Chacun, max*	*Zn*
Teneur (%mass),	*4.2-6.2*	*0.03-0.1*	*0.075*	*0.015*	*0.005*	*0.005*	*0.002*	*0.02*	*0.04*	*Reste*

Tableau 10 : *Teneur en pourcentage des éléments d'alliage Galfan selon la fiche ASTM B750 - 09 Standard Spécification pour GALFAN (Zinc-5 % Aluminum-Mischmetal).*

La résistance à la corrosion du Galfan non peint est au moins double de celle du galvanisé classique, à poids de revêtement égal et cela même après emboutissement ou déformation sévère .Le Galfan assure une excellente protection cathodique, due à la présence de lanthanides dans la couche de corrosion. Les résultats de tests de corrosion accélérée en exposition atmosphérique en bord de mer (type brouillard salin) ou test SO_2 (atmosphère à 93-94% d'humidité relative contenant 10 ppm de SO_2 à 35°C) sont confirmés en atmosphère naturelle : la perte de poids de revêtement est très faible par rapport à l'acier galvanisé.

II.2 Les alliages Zn-TR (TR = Ce, La)

II.2.1 Propriétés et utilisation des terres rares

Les terres rares sont constituées du groupe des lanthanides (éléments de numéros atomiques compris entre 57 et 71, du lanthane au lutétium) auquel on ajoute, du fait de propriétés chimiques voisines (même colonne de la classification périodique), l'yttrium (Y) et le scandium (Sc). Ces propriétés sont le fait d'une configuration électronique particulière constituée d'une couche d insaturée. Dans le cas des lanthanides, la configuration électronique est la suivante : Xe $6s^2\ 5d^1\ 4f^{0\rightarrow 14}$.

Les lanthanides sont fortement réducteurs. Le degré d'oxydation stable est +III. Quelques exceptions existent, certains éléments peuvent stabiliser des degrés d'oxydation inférieurs ou supérieurs. C'est le cas du cérium en particulier qui présente un degré d'oxydation stable +IV.

Quelques propriétés physiques et chimiques du lanthane et du cérium sont données dans le tableau 11. De plus, comme ces deux métaux seront mis en œuvre dans la suite de ce travail en contact avec des solutions corrosives, leurs diagrammes de Pourbaix sont donnés sur la figure 15.

Numéro atomique	***Cérium***		***Lanthane***
	58		57
Masse molaire (g.mol^{-1})	140.116		138.90
Masse volumique (g.cm^{-3})	6.77		6.145
Point de fusion (° C)	799		920
Point d'ébullition (° C)	3443		3464
Conductivité électrique (S.m^{-1})	$1.15.10^6$		$1.26.10^6$
Energie de fusion (KJ.mol^{-1})	5.46		6.2
Structure cristalline	Cubique à face centrée		Hexagonal
Potentiel normal d'oxydo-réduction	Ce^{3+}/Ce	Ce^{4+}/Ce^{3+}	La^{3+}/La
(V/ ENH)	-2,34	1,74	-2,37

Tableau 11 : *Propriétés physiques et chimiques du cérium et du lanthane.*

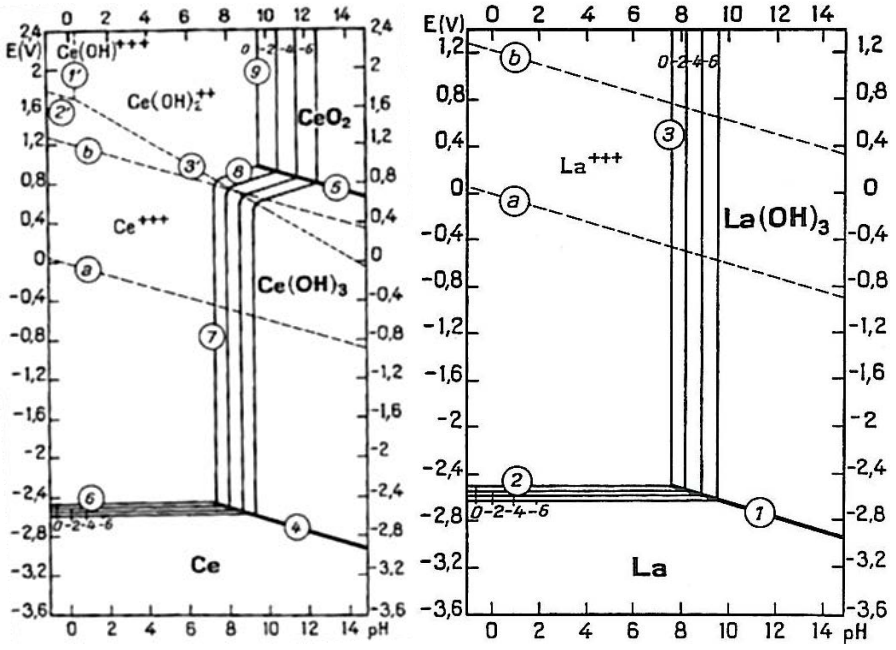


Figure 15: *Diagrammes E-pH de Pourbaix de Ce et La dans l'eau [22].*

Dans la nature, les terres rares se trouvent sous forme de mélanges dans trois minerais principaux : la monazite et la bastnaésite (contenant essentiellement cérium, lanthane et néodyme) et le xénotime (contentant essentiellement de l'yttrium, dysprosium, erbium, cérium et gadolinium).

En métallurgie, les métaux de terres rares sont essentiellement utilisés pour leur très grande affinité avec l'oxygène et le soufre, permettant un piégeage de ces éléments et donc une meilleure stabilité mécanique et thermique des alliages élaborés. Cette propriété étant commune à tous les métaux de terres rares, l'emploi de mischmétal (alliage de terres rares variées, reflets d'occurrence naturelles) est possible, évitant ainsi les étapes de séparation/purification.

Dans le domaine du traitement de surface pour des applications à haute température, les terres rares sont connues pour améliorer la qualité et l'adhésion de l'oxyde formé en surface. Un cas particulier est celui d'Y_2O_3 qui stabilise la forme quadratique de ZrO_2 utilisé dans les barrières thermiques.

Dans le domaine du traitement de surface par voie aqueuse, les sels de lanthanides sont largement connus comme inhibiteurs de corrosion. En effet, ils précipitent sous la forme d'hydroxydes sur les zones cathodiques, sièges d'augmentations locales de pH.

Les propriétés physiques des lanthanides sont directement liées à leur structure électronique, c'est-à-dire au nombre d'électrons dans la couche 4f. Elles nécessitent donc une très grande pureté de l'élément mis en œuvre. Les transitions entre les différents niveaux d'énergie occupés par les électrons 4f sont très fortement monochromatiques et permettent des applications dans le domaine de l'optique (coloration en verrerie d'art, luminophores, etc….). D'autre part, les propriétés magnétiques des lanthanides sont également intéressantes. Leur aimantation à saturation est très supérieure à celle du fer. Cependant, leur température de Curie est très basse donc pour une utilisation pratique, ils sont mis en œuvre sous forme d'alliages avec des métaux de transition.

Le cérium, grâce à l'existence de deux degrés d'oxydation stables (+III et +IV), possède des propriétés spécifiques. Dans les verres, Ce^{IV} peut agir comme oxydant de Fe^{II} (bleu) ou

comme piège à électrons, évitant une dégradation des propriétés optiques du verre par coloration ou brunissement. Dans le domaine de la catalyse, les mélanges CeO_2/Ce_2O_3 peuvent avoir un rôle de « tampon O_2 » par exemple pour la régulation de la teneur en O_2 optimale nécessaire à la post-combustion de mélanges de CO et d'hydrocarbures dans les pots catalytiques.

II.2.2 Elaboration d'alliages Zn-TR

Les matériaux dans le système des alliages binaires type Zn-TR (TR: Terres rares) sont caractérisés par l'existence de plusieurs phases intermétalliques, souvent complexes et à haute température de fusion.

Des conditions de synthèse très sévères sont requises compte tenu de la très grande réactivité des métaux de terres rares (préparation sous atmosphère inerte [60, 61], découpe dans de l'huile ou du n-hexane [62], pré-fusion dans un four à arc pour minimiser les effets de l'exothermicité de la réaction de mélange Zn-TR [63]).

Toutes les études consacrées aux diagrammes de phase binaires des alliages TR-Zn (TR : Ce, La, Er, Sm, et Y) [64] présentent une phase intermétallique stable ($CeZn_{11}$, $LaZn_{13}$, $ErZn_{12}$, $SmZn_{11}$, YZn_{12}) dans la région riche en zinc (environ de 85% massique).

Les alliages à base de zinc dans le cadre de ce travail contenant du cérium et/ou du lanthane ont été élaborés, une description des binaires Zn-Ce et Zn-La est donnée ci-après.

II.2.2.1. Description de système Zn –Ce

Les données du diagramme de phase de Zn-Ce (*Figure 16*) ont été étudiées par P. Chiotti et J. T. Mason, à l'aide de méthodes métallographiques, thermiques, d'analyse DRX [65]. Leur diagramme a été reproduit dans le recueil ASTM des diagrammes de phases des alliages binaires par H. Okamoto [64].

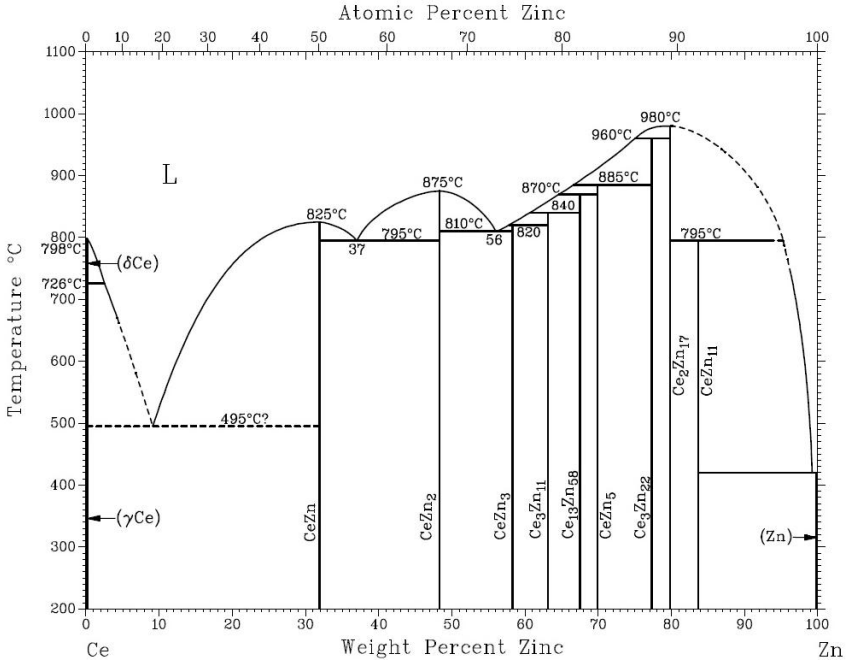


Figure 16: *Diagramme binaire Zn-Ce déterminé expérimentalement [64].*

Ce même diagramme a été récemment modélisé et calculé par Wang et al. [66] (*Figure 17*).

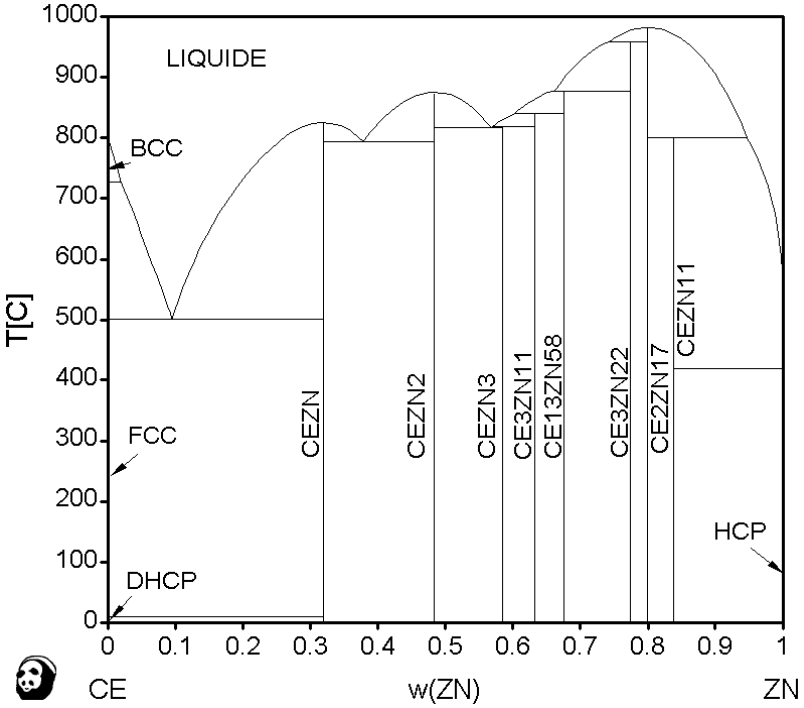


Figure 17 : *Diagramme binaire Zn-Ce calculé [66].*

II.2.2.2 Description de système Zn-La

Le système Zn-La a été originellement étudié par Iandelli, Rolla et Palenza [67, 68]. Par la suite, Gschneider compléta l'étude pour établir le diagramme binaire expérimental du système Zn-La, reproduit sur la figure 18 [69]. Dans ce diagramme, seuls cinq composés intermétalliques sont mentionnés.

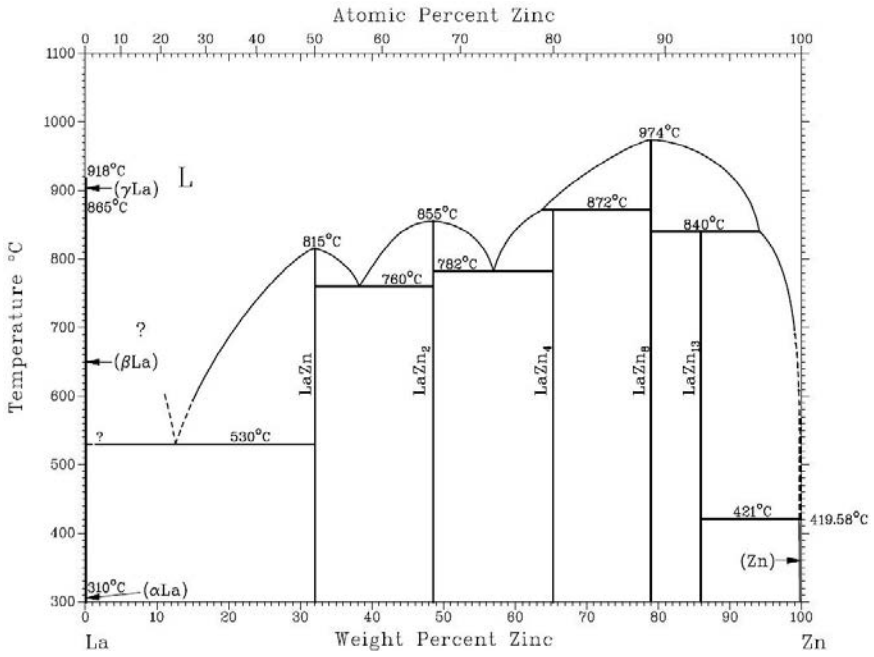


Figure 18 : *Diagramme binaire Zn-La calculé [69].*

Ce n'est que très récemment que ce diagramme fut complété par le travail expérimental de Berche [70] et le travail de calcul et modélisation thermodynamiques de Qi et al [71]. Ce diagramme, représenté sur la figure 19, fait état de l'existence de 8 composés intermétalliques. Dans la zone très riche en zinc en particulier, un composé intermétallique de type $LaZn_{11}$, identique au composé $CeZn_{11}$ (intermétallique le plus riche en zinc dans le système Zn-Ce) a été mis en évidence.

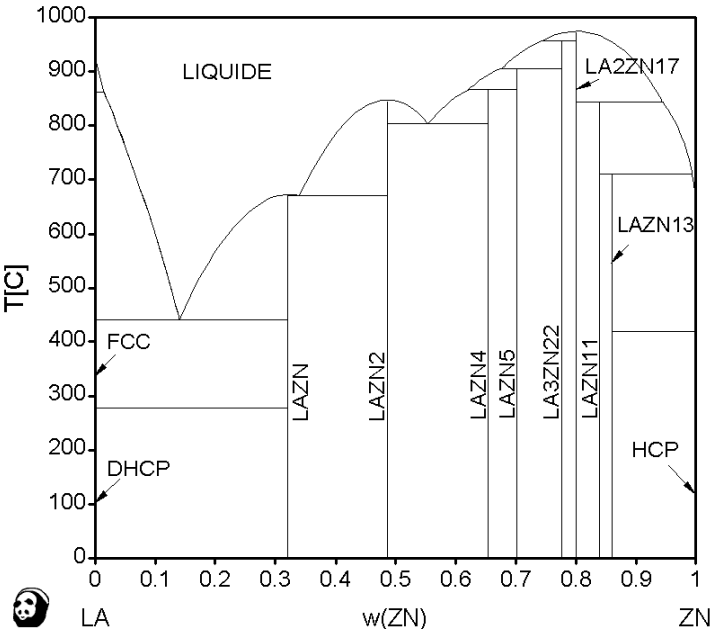


Figure 19: *Diagramme binaire Zn-La calculé [71].*

Chapitre II

Elaboration des Alliages Zinc-Terres Rares et Méthodes de Caractérisation

Elaboration des Alliages Zinc –Terres Rares et Méthodes de Caractérisation

I Elaboration…….....39
I.1 Elaboration d'alliages et de phases intermétalliques Zn-TR……..39
I.1.1 Elaboration d'alliages Zn-TR (TR= Ce, La et Misch)…….....40
I.1.2 Elaboration des intermétalliques Zn-TR (TR= Ce, La et Misch)……..42
I.2 Synthèse des produits de corrosion…….....43
II Méthodes de caractérisation……..44
II. 1 Caractérisations morphologiques et structurales…….....44
II.1.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)…….....44
II.1.2 Microsonde électronique (WDS)……45
II.1.3 Analyse thermogravimétrique……..45
II.1.4 Diffraction des rayons X……..46
II.2 Analyse chimique : Dosage par spectrophotométrie UV-Visible……47
II. 3 Caractérisations électrochimiques…….....48
II.3.1 Préparation des échantillons……48
II. 3.2 Electrolyte……48
II. 3.3 Montages utilisés et cycle de mesures……49
II.3.4 Techniques électrochimiques…….....50
II. 3.4.1 Suivi du potentiel de corrosion E_{corr}……50
II.3.4.2 Courbes de polarisation……50
II. 3.4.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)……51
II.4 Tests d'immersion longue……52

Elaboration des Alliages Zinc –Terres Rares et Méthodes de Caractérisation

Ce chapitre sera consacré aux méthodes expérimentales d'élaboration des alliages Zinc-Terres rares et aux méthodes de caractérisation. L'aspect métallurgique de la synthèse de nouveaux alliages Zn-TR sera décrit et les techniques de caractérisation chimique, morphologique et microstructurale associées seront détaillées. Le comportement électrochimique des alliages élaborés à la corrosion sera également explicité.

I Elaboration

I.1 Elaboration d'alliages et de phases intermétalliques Zn-TR

La synthèse d'alliages de type Zn-TR nécessite de prendre un certain nombre de précautions :

- La très grande affinité des métaux de terre rare pour l'oxygène requière que leur manipulation soit réalisée en boîte à gants, sous une atmosphère protectrice. D'autre part, la fusion des alliages doit également être réalisée dans des fours à une atmosphère contrôlée.
- La très forte exothermicité de la réaction du zinc avec les terres rares a limité le champ d'appliquer un traitement thermique à haute température (la température de volatilisation du zinc relativement faible : 907°C sous 1 bar, alors que les températures de fusion des métaux de terre rare sont élevées : 800°C pour le Cérium et 918°C pour le Lanthane).

Notre travail a été orienté vers la recherche d'une voie de synthèse spécifique d'alliages Zn-TR. Des conditions de synthèse optimales (traitements thermiques relativement courts et réactions douces…) ont été établies et proposées pour obtenir des alliages homogènes ainsi que des phases intermétalliques constitutives.

I.1.1 Elaboration d'alliages Zn-TR (TR= Ce, La et Misch)

Les métaux utilisés sont de grade analytique et de haute pureté, fournis par: "Alfa Aesar et A Johnson Matthey Company" (*Tableau 12*). L'emploi plus économique de terres rares non purifiées sous forme d'alliages appelés encore mischmétal est envisagé et noté par la suite : Misch.

Eléments	*Zn*	*Ce*	*La*	*Misch (Ce/La~75%/25%)*
Teneur, (%)	*99.9999*	*99.999*	*99.999*	*99.0*

Tableau 12:*Teneur en pourcentage des éléments d'alliages et d'intermétalliques élaborés.*

Trois séries d'alliages Zn-x %mass. TR ont été élaborées. Les différents taux d'incorporation des terres rares dans la matrice de zinc sont donnés dans le tableau 13.

	Teneurs (en % massique) en éléments dans les alliages Zn-TR %mass. (TR=Ce, La et Misch)			
Alliage	*Zn*	*Ce*	*La*	*Misch*
Zn-TR 1 %mass.	*99*	*1*	*1*	*1*
Zn-TR 2 %mass.	*98*	*2*	*2*	*2*
Zn-TR 3 %mass.	*97*	*3*	*3*	*-*
Zn-TR 4 %mass.	*96*	*4*	*4*	*-*
Zn-TR 5 %mass.	*95*	*5*	*5*	*-*

Tableau 13: *Composition chimique des alliages Zn-TR %mass..*

Les alliages ont été réalisés dans un four vertical type Pyrox sous atmosphère contrôlée (argon purifié, débit 20 µL min^{-1}), avec six résistances et deux thermocouples. La figure 20 présente la photographie du four utilisé. Afin de compenser les pertes en masse en raison de la possible volatilisation de zinc au cours de la réaction de fusion, une faible quantité de Zinc a été ajoutée en fonction de la composition avant la fusion [72].

Un traitement thermique à une température de 600°C a été appliqué pendant 24h. La figure 21 représente le cycle thermique de la synthèse d'alliages Zn-TR dans le four vertical. A l'issue de ces fusions, les composés ont été récupérés sous forme de lingot compact. Malgré la forte volatilité de zinc, les pertes de poids ne dépassent pas 0,1 mg.

Figure 20:*Photographie du four vertical sous atmosphère contrôlée.*

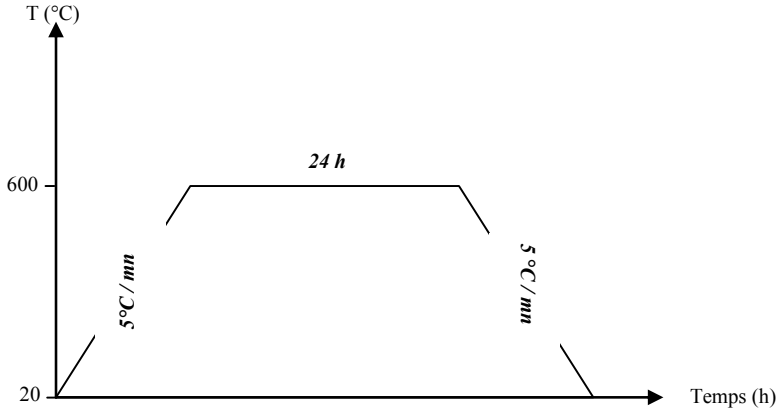


Figure 21: *Cycle de traitement thermique de la synthèse d'alliages Zn-TR.*

Afin d'homogénéiser la dispersion des phases intermétalliques dans la matrice de zinc, les lingots obtenus ont été refondus à 550°C pendant 15 min dans un four à moufle sous azote et ensuite coulés dans un moule en aluminium (voir *Figure 22*). Les alliages sont donc obtenus sous forme de plaques de dimensions 6cm×6cm×3mm.

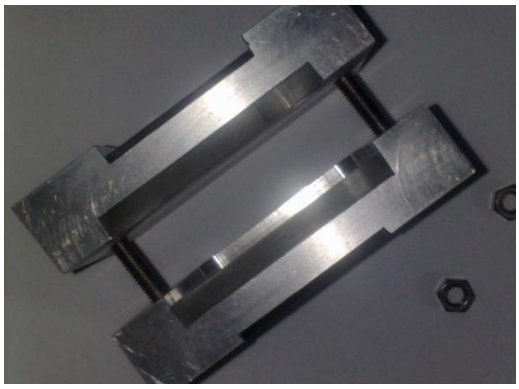


Figure 22: *Photographie du moule en aluminium utilisé pour les différentes synthèses.*

I.1.2 Elaboration des intermétalliques Zn-TR (TR= Ce, La et Misch)

La caractérisation des alliages décrits ci-dessus a montré la présence de phases intermétalliques de type $CeZn_{11}$ dans les alliages Zn-Ce, $LaZn_{13}$ dans les alliages Zn-La ainsi que $Ce_{1-x}La_xZn_{11}$ et $Ce_yLa_{1-y}Zn_{13}$ dans les alliages Zn-Misch (voir *Chapitre III*). Aussi, afin d'étudier ultérieurement l'effet de ces phases sur le comportement électrochimique des alliages, les intermétalliques purs sont synthétisés. Les compositions correspondantes sont indiquées dans le tableau14.

	Teneurs (en % massique) en éléments dans les phases intermétalliques pures		
Phase intermétallique	***Zn (%mass.)***	***Ce (%mass.)***	***La (%mass.)***
$CeZn_{11}$	***84.2***	***15.8***	***--***
$LaZn_{13}$	***85.9***	***--***	***14.1***

Tableau 14: *Compositions des phases intermétalliques pures synthétisées.*

La synthèse des phases intermétalliques se déroule dans le même four et les mêmes conditions que la synthèse des alliages. Le palier à 600°C du cycle thermique est cette fois de 48 h pour assurer une bonne croissance et stabilité des phases intermétalliques.

I.2 Synthèse des produits de corrosion

La synthèse et la caractérisation des produits de corrosion est essentielle pour comprendre le processus de corrosion de nos alliages. Nous décrirons dans cette partie de chapitre le montage qui permet de réaliser la synthèse chimique des produits de corrosion du zinc, ainsi que des alliages zinc-cérium et zinc-lanthane dans un environnement simulant des conditions de vieillissement en milieu atmosphérique (milieu carbonaté). Pour cela, des solutions de nitrate de zinc, nitrate de lanthane, nitrate de cérium (III) sont titrées par une solution d'hydrogénocarbonate de sodium. Les produits de précipitation obtenus dans différentes conditions de mélange et de pH sont filtrés, lavés à l'eau distillée, séchés puis caractérisés.

Le titrateur utilisé (Metrohm 809 Titrando, illustré sur la figure 23) est composé d'un réacteur principal en verre de 100mL (contenant les sels de zinc et/ou de cérium(III) et lanthane(III)) où se déroule la précipitation et d'un réacteur auxiliaire qui contient la solution titrante. Deux solutions titrantes ont été utilisées : le tampon (HCO_3^- 10^{-2}M) à pH=8.4 et l'hydrogénocarbonate de sodium (10^{-2}M) + la soude (OH^- 1M) à pH=11. Une unité de dosage sur le flacon à réactif (réacteur auxiliaire) de volume de 20 mL est enchainée directement par un tuyau avec une pointe de burette anti diffusion. La titration s'effectue par ajout de 0.05 mL toutes les 5min, sous agitation mécanique permanente.

Une sonde en verre de pH est placé afin de mesurer et d'enregistrer in-situ et en continu le pH de la solution.

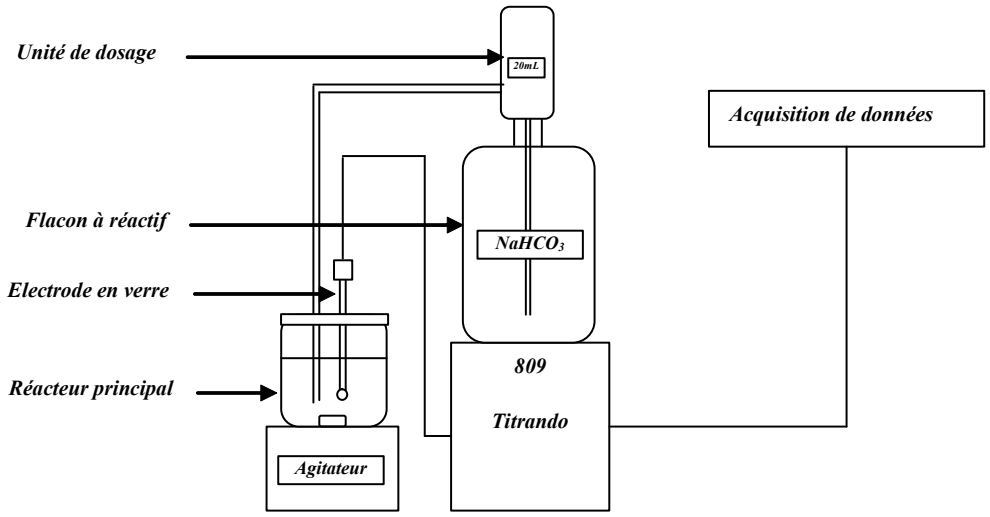


Figure 23: *Représentation schématique simplifiée du montage expérimental.*

II Méthodes de caractérisation

Les divers échantillons synthétisés ont été caractérisés par des méthodes physico-chimiques variées telles que la microscopie électronique à balayage, la microsonde et la diffraction des rayons X. L'étude du comportement électrochimique et de la résistance à la corrosion des alliages et des phases intermétalliques pures a été réalisée par des méthodes électrochimiques stationnaires (potentiel de corrosion, courbes de polarisation…) et non stationnaires (spectroscopie d'impédance électrochimique).

II. 1 Caractérisations morphologiques et structurales

II.1.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou « Scanning Electron Microscopy, SEM» est une technique d'observation et d'analyse. Elle permet d'obtenir deux types d'information sur les échantillons étudiés:

- *Leur morphologie*, par imagerie en électrons secondaires (SE) qui sont à l'origine du contraste de topographie.
- *Leur composition*, d'une part par imagerie en électrons rétrodiffusés (BSE) qui donne un contraste de composition chimique, d'autre part par spectroscopie de photons X dispersive en énergie (EDS) qui donne une analyse semi quantitative de la composition chimique de l'échantillon.

Avant d'être analysés, les échantillons sont polis mécaniquement sur plusieurs papiers abrasifs (SiC) de granulométrie décroissante, puis un polissage de finition sur disques rotatifs recouverts d'une suspension OPS est réalisé pour rendre les surfaces « miroir ». Enfin, les échantillons sont métallisés par une fine couche de carbone (~20Å) assurant l'écoulement des charges électriques.

Deux microscopes à effet de champ ont été utilisés pour l'imagerie : un MEB Philips XL30 et un MEB Hitachi S-4800, équipés de spectromètres EDS. D'autre part, des cartographies de photons X ont été réalisées grâce à un MEB Jeol J7600F, couplé à un spectromètre WDS Oxford Wave.

II.1.2 Microsonde électronique (WDS)

L'analyse d'un échantillon par microsonde électronique (Electron Probe Micro Analysis « EPMA ») permet d'en déterminer sa composition, grâce à la mesure de l'intensité des photons X émis par chaque élément en fonction de la longueur d'onde.

On peut procéder à une analyse quantitative en étalonnant le détecteur, grâce à des échantillons témoins dans lesquels la teneur en élément à analyser est connue. Dans les alliages et les intermétalliques Zn-TR, la concentration de l'élément à analyser (C_{ech}) est obtenue par l'intensité (I_{ech}) mesurée selon la relation: $\frac{C_{ech}}{C_{tem}} = k.\frac{I_{ech}}{I_{tem}}$

Où k (Correction ZAF) est un coefficient dépendant de l'environnement de l'élément dans l'échantillon. Ce dernier tient compte de:

- L'interaction des électrons avec la matrice (effet du numéro atomique Z),
- L'observation des photons par la matrice (correction A, effet du coefficient d'absorption linéaire μ),
- La fluorescence (correction F).

Le système utilise généralement la raie de transition vers le niveau électronique K, car se sont les raies qui se séparent le mieux.

Dans le cadre de cette thèse, la détermination de compositions des phases composant les alliages Zn-TR synthétisés a été réalisée à l'aide de microsonde de Castaing SX50 CAMECA, sous une tension de 15kV et un courant de 10nA.

II.1.3 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermo-gravimétrique couplée à l'analyse thermo-différentielle consiste à mesurer la variation de masse et de flux thermique d'un échantillon en fonction du temps et de la température. Les différentes mesures ont été menées grâce à un appareillage de type ATD-TG SETARAM 92 (*Figure 24*). Nous avons utilisé le dispositif ATD adapté aux mesures qualitatives pour une détermination de température de transition. Les expériences ont été conduites sous atmosphère inerte (Argon pur: ALPHAGAZ1), de 20 à 850°C, avec une vitesse de chauffe de10°C min^{-1}. Une dizaine de milligrammes de produit a été disposée dans

un creuset fermé en alumine, afin d'éviter la volatilisation de zinc sur la canne. Un deuxième creuset identique, vide, sert de référence thermique.

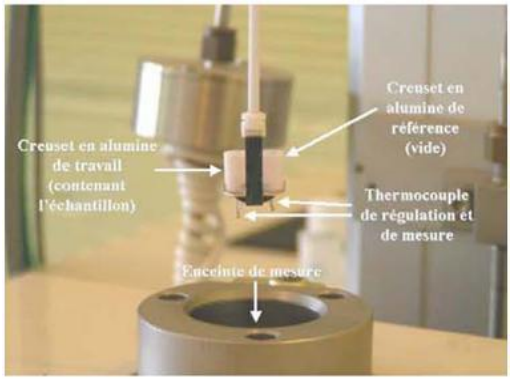


Figure 24 : *Dispositif de maintien de l'échantillon pour l'essai thermogravimétrique*

II.1.4 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X a été utilisée pour déterminer la structure cristallographique des phases constitutives des alliages synthétisés ainsi que leurs produits de corrosion. Elle est basée sur la réflexion d'un faisceau incident de photons X par les plans réticulaires d'un échantillon. D'un point de vue géométrique, la diffraction d'un faisceau incident par un plan réticulaire *hkl* ne se produit que si la relation de *Bragg* est vérifiée :

$$2d_{hkl}\sin\theta_0 = n\lambda$$

Où d_{hkl} est la distance entre deux plans réticulaires (*hkl*) adjacents, θ_0 l'angle d'incidence du faisceau avec le plan (*hkl*), λ la longueur d'onde du rayonnement X et n l'ordre de la réflexion. A chaque famille de plans (*hkl*) correspond un angle θ_0. Cette loi de diffraction est illustrée sur la figure 25.

Le diffractomètre utilisé est un Philips X'Pert Pro à géométrie Bragg-Brentano θ-2θ. Dans ce montage, l'échantillon est fixé et ce sont le tube et le détecteur qui se déplacent sur un cercle autour de l'échantillon chacun avec un angle θ. La radiation utilisée est celle du cuivre ($\lambda_{K\alpha 1}$=1.5418Å), et on dispose d'un monochromateur arrière qui permet d'éliminer la fluorescence de l'échantillon.

Par ailleurs, le porte échantillon reste toujours horizontal et est en rotation afin d'éviter toute orientation préférentielle des cristallites. L'acquisition des diffractogrammes a été faite avec un pas de 0,02° sur le domaine angulaire 15-80°. Le programme DIFFRAC-AT permet

l'enregistrement et le traitement des données. L'utilisation du programme Pearson's - Crystal Data pour le traitement des données des phases intermétalliques a été aussi envisagée.

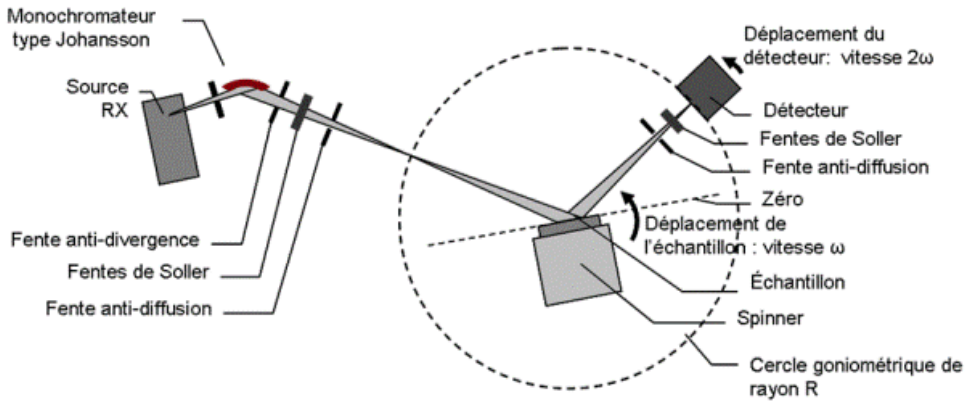


Figure 25 : *Diffraction des rayons X, schéma de la géométrie Bragg-Brentano en θ-2θ.*

II.2 Analyse chimique : Dosage par spectrophotométrie UV-Visible

La composition des différents alliages Zn-Ce synthétisés a été vérifiée par dosage chimique des éléments constitutifs. Le cérium a été dosé par spectrophotométrie UV-visible.

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode utilisée en routine pour l'étude des solutions contenant des ions métalliques car leurs transitions électroniques correspondent à des longueurs d'onde dans l'UV/le visible. C'est une méthode quantitative grâce à la loi de Beer-Lambert indiquant que l'absorbance d'une solution est directement proportionnelle à sa concentration.

Le zinc et la série d'alliages Zn-Ce synthétisés ont été dissous dans HCl 0.5M. Les solutions obtenues ont été dosées à l'aide d'un spectrophotomètre de type STERSAM.

Le spectre d'absorption du zinc pur et de l'alliage Zn-Ce1 %mass. est présenté sur la figure 26.

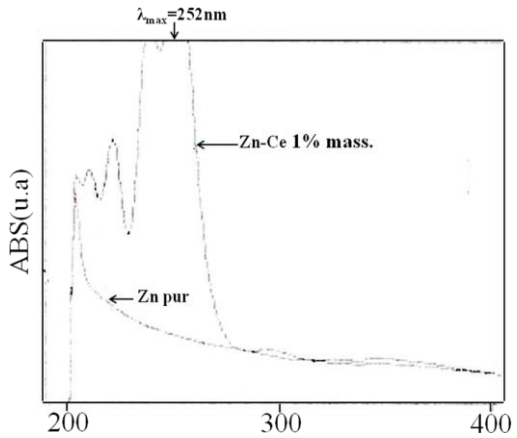


Figure 26 : *Spectre d'absorption du zinc pur et de l'alliage Zn-Ce 1% mass. synthétisé*

II. 3 Caractérisations électrochimiques

II.3.1 Préparation des échantillons

Les échantillons utilisés pour toutes les formes de caractérisations électrochimiques sont des plaques d'alliages Zn-TR coulées (épaisseur 3mm) puis découpées sous forme de carrés de 4x4cm². Les intermétalliques purs Zn-TR synthétisés sont enrobés individuellement dans une résine époxy à cause de leur très grande porosité.

Ensuite, tous ces échantillons sont polis mécaniquement sur du papier de SiC par pas successifs, jusqu'à une granulométrie 4000, puis avec de la pâte diamantée jusqu'à 1 µm. La finition est obtenue par un polissage sur un drap de type OP Chem (Struers) à l'aide d'une suspension de silice colloïdale (OPS) de façon à atteindre une qualité miroir et plan, adaptée aux études de corrosion. Un bain dans une cuve à ultrasons (dans l'éthanol/3min) permet ensuite de supprimer les impuretés liées au polissage telles que les grains de SiC et de diamant.

II. 3.2 Electrolyte

Un électrolyte corrosif a été utilisé lors des expériences électrochimiques : il s'agit de la solution ASTM D1384-87 (notée "eau ASTM") [73], simulant des conditions de corrosion atmosphérique, et dont la composition est la suivante (*Tableau 15*):

Sels	***Concentrations (mg/l)***
[Na_2SO_4]	148
[$NaHCO_3$]	138
[NaCl]	165

Tableau 15: *Composition de l'eau ASTM préparée à partir de la norme ASTM (D1384-87)* [73].

II. 3.3 Montages utilisés et cycle de mesures

Les mesures ont été conduites dans une cellule classique à trois électrodes, comprenant l'échantillon monté comme électrode de travail avec une surface circulaire de 3,14 cm², une électrode de référence au calomel saturé « ECS » et une contre-électrode de platine (*Figure 27*).

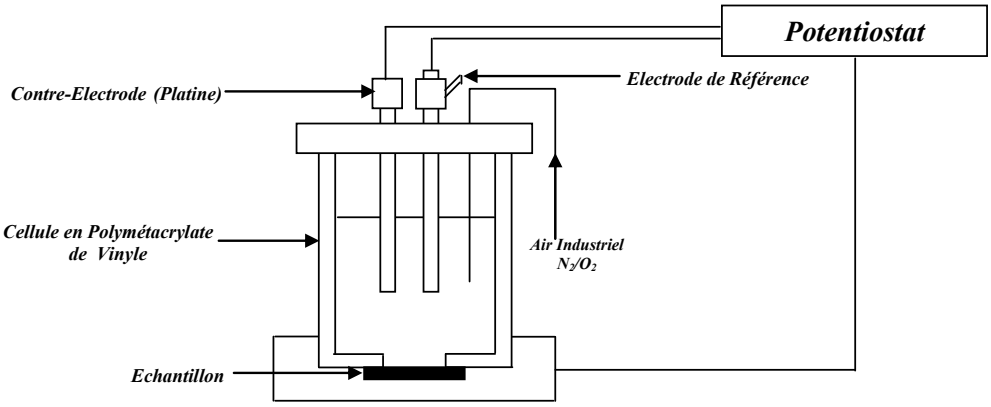


Figure 27: *Schéma d'un montage électrochimique à trois électrodes.*

Les enregistrements ont été réalisés à l'aide de divers potentiostats pilotés par différents logiciels (*Tableau 16*).

Méthode	*Potentiostat*	*Logiciel*
Courbes de polarisation anodique [i=f(E)]	*Gamry PCI4/300*	*Gamry Framework*
Courbes de polarisation cathodique [i=f(E)] ***Spectroscopie d'impédance électrochimique***	*Gamry ref600*	*Gamry Framework*
Couplage galvanique	*EG&G Instrument Princeton*	*M 352 de EG&G Princeton*

Tableau 16: *Potentiostats et logiciels utilisés pour les différentes mesures électrochimiques.*

Le cycle de mesures électrochimiques utilisé pendant 24 heures est le suivant:

- Mesure du potentiel de corrosion E_{corr} pendant 24h.
- Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) réalisée toutes les 2 heures : de 10^6 Hz à 0.01 Hz avec une amplitude de perturbation de ±20 mV/E_{corr}.
- Mesure de la courbe de polarisation : les courbes anodiques et cathodiques ont été enregistrées de manière indépendante avec une vitesse de balayage de 1 mV.s^{-1} à partir de E_{corr}.

D'autre part, des tests de couplage galvanique ont été réalisés entre les phases intermétalliques pures synthétisées et le zinc pur (*Figure 28*). La phase intermétallique joue alors le rôle de contre-électrode et se retrouve placée face au zinc pur. Les surfaces de chaque phase sont évaluées précisément avant chaque mesure et les potentiels et courants galvaniques sont mesurés dans l'eau ASTM D1384-87.

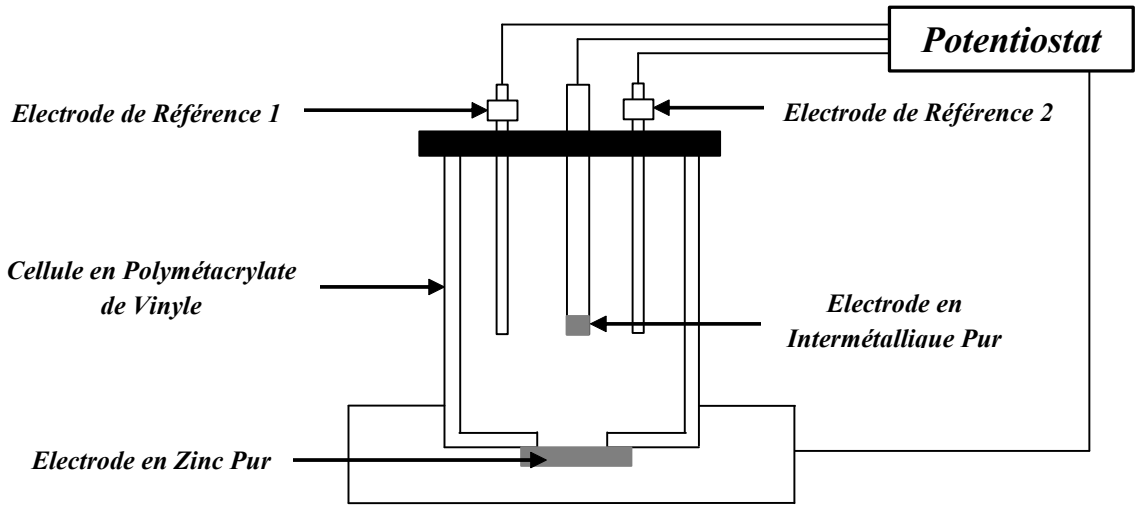


Figure 28: *Schéma d'un montage électrochimique du couplage galvanique : phase intermétallique/zinc pur.*

II.3.4 Techniques électrochimiques

II. 3.4.1 Suivi du potentiel de corrosion E_{corr}

Le suivi du potentiel de corrosion des alliages élaborés ainsi que des phases intermétalliques synthétisées permet de vérifier que le système atteint un état stationnaire dans le milieu ASTM choisi et d'évaluer le temps nécessaire à la formation d'une interface stable entre le métal et l'électrolyte. D'autre part, la comparaison des valeurs obtenues pour les différents échantillons indique l'effet des éléments d'addition sur la noblesse de l'alliage.

II.3.4.2 Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation anodiques et cathodiques sont enregistrées séparément après 24 heures d'immersion de l'échantillon dans le milieu corrosif.

Elles permettent d'une part de déterminer le point de corrosion du système, donc de confirmer le potentiel de corrosion mesuré précédemment et d'évaluer la vitesse de corrosion du système en utilisant la méthode de Tafel.

D'autre part, elles permettent de préciser l'effet des terres rares incorporées dans la matrice de zinc sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique.

II. 3.4.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

L'impédancemétrie repose sur la modulation sinusoïdale du potentiel ***(Δu)*** à une fréquence donnée autour du potentiel d'équilibre du système électrochimique (E_{corr}), puis l'enregistrement de l'intensité ***(Δi)*** et l'extraction de sa composante sinusoïdale à la même fréquence que le signal d'entrée.

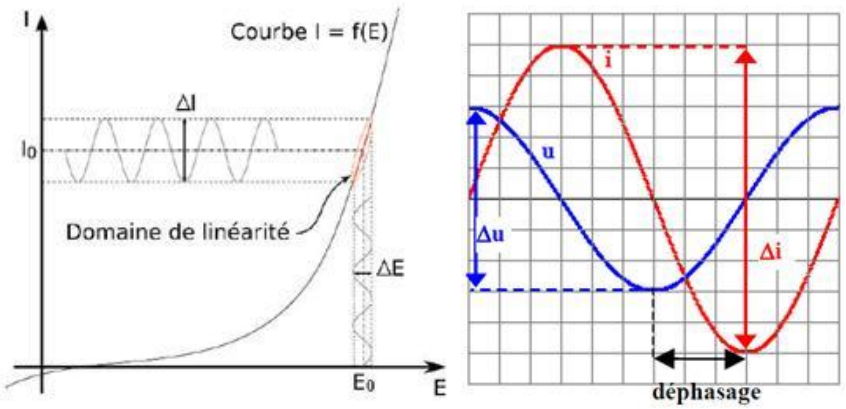
Le déphasage des deux signaux et le rapport des modules ***Δu/Δi*** sont calculés (*Figure 29*). L'impédance électrochimique est par définition: Z= **Δu/ Δi**

Avec **Δu = |Δu |sin (ωt)** et ***Δi* = |Δi| sin (ωt-φ)**

Où **|Δu | et |Δi |** sont l'amplitude, **ω** est la fréquence angulaire ($\omega=2\pi f$) et **φ** est le déphasage.

Le balayage est effectué depuis les hautes fréquences vers les basses fréquences. L'amplitude de la modulation est généralement de l'ordre de 20mV, afin que le système électrique formé par l'interface électrochimique ait un comportement linéaire.

Pour des raisons de commodité de mesures, l'impédance électrochimique est analysée sous forme d'impédance complexe (non stationnaire), dans laquelle on mesure l'impédance : $Z(\omega) = Z_{re}(\omega) + j\, Z_{im}(\omega)$ en fonction de la fréquence ω. Elle est décomposée en terme résistif, en phase avec le signal d'entrée (Z_{re}: partie réelle), et un terme capacitif déphasé d'un angle de 90° (Z_{im}: partie imaginaire).



Module de l'impédance
|Z|= Δu / Δi
Déphasage θ

(a) **(b)**

Figure 29: *(a) Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale. (b) tension alternative imposée et réponse du système.*

Deux types de représentation de la variation de l'impédance complexe sont possibles:

✓ soit dans le plan de Bode, sous la forme de deux courbes : le logarithme du module et l'angle de déphasage de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence;

✓ soit sous forme paramétrée en fréquence, dans le plan complexe dit de Nyquist : on trace alors $-Z_{im}$ en fonction de Z_{Re}. Dans ce cas la fréquence n'apparaît qu'indirectement sur le diagramme.

L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps). Les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans les domaines des hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (diffusion, adsorption) se manifestent à basses fréquences.

Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique dit équivalent, simulant le comportement de l'interface électrochimique. Dans le cadre de la thèse, la simulation du circuit équivalent est réalisée grâce au logiciel ZsimpWin de Boukamp [74].

II.4 Tests d'immersion longue

Les alliages synthétisés et le zinc pur (utilisé comme référence) ont été immergés 30 jours dans des béchers contenant la solution corrosive (eau ASTM). A la sortie des béchers,

les alliages ont été soigneusement rincés à l'eau distillée, séchés en étuve à 40°C pendant 2h, puis pendant 24 heures dans un dessiccateur.

L'analyse des couches de corrosion formées a été réalisée par des analyses micrographiques après enrobage des sections transversales (*Figure 30*). D'autre part, ces couches ont été grattées puis analysées par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes obtenus ont été comparés à ceux relatifs aux produits synthétisés par précipitation contrôlée des sels métalliques en présence de carbonates.

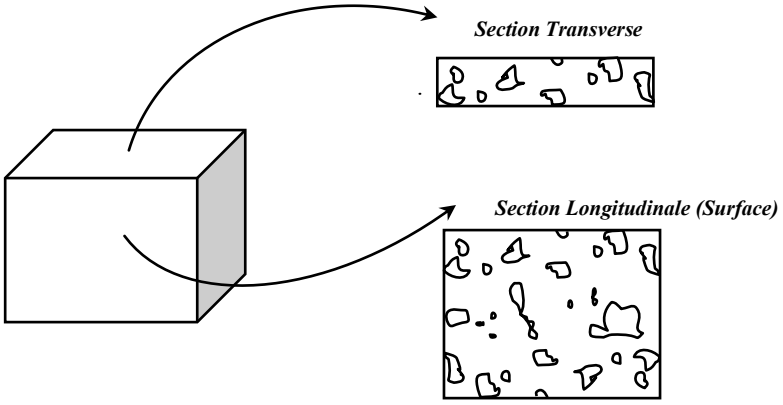


Figure 30: *Sections de matériau immergé dans l'eau ASTM.*

Chapitre III

Caractérisation d'Alliages Zn-TR

Caractérisation d'Alliage Zn-TR

I Les alliages Zn-Ce……55
I.1 Composition globale…….....55
I. 2 Analyse microstructurale ……..56
I. 2.1 Analyse par microscopie électronique à balayage……56
I.2.2 Analyse par microsonde de Castaing…….57
I.2.3 Analyse par diffraction des rayons X……57
I.2.4. Analyse thermique différentielle……..58
I.3 Synthèse de l'intermétallique pur $CeZn_{11}$……..59
I.4 Conclusions sur les alliages Zn-Cex%mass. (x = 1,2,3,4,5)……..61
II Les alliages Zn-La……61
II.1 Analyse microstructurale……..61
II.1.1 Analyse par microscopie électronique à balayage……61
II.1.2 Analyse par microsonde de Castaing…….....62
II.1.3 Analyse par diffraction des rayons X ……..63
II.1.4 Analyse thermique différentielle……..63
II.2 Synthèse de l'intermétallique pur $LaZn_{13}$……64
II.3 Conclusions sur les alliages Zn-Lax%mass. (x=1,2,3,4,5) …….....65
III Les alliages Zn-CeLa (75%/25%) notés Zn-Misch ……66
III.1 Analyse microstructurale ……66
III.1.1 Analyse par microscopie électronique à balayage ……66
II.1.2. Analyse par microsonde de Castaing ……67
III.1.3 Analyse par diffraction des rayons X ……68
III.2 Conclusions sur les alliages Zn-Mischx%mass. (x=1,2) ……69

Caractérisation d'Alliage Zn-TR

Cette partie du manuscrit est consacrée à la caractérisation microstructurale des nouveaux alliages de type Zn-TR (TR = Ce et/ou La), dont les conditions d'élaboration particulières mises en œuvre ont été décrites dans le chapitre 2. En combinant des méthodes de microscopie électronique, d'analyse chimique, de diffraction des rayons X et d'analyse thermique, il a pu être montré que ces alliages sont composés d'une matrice de zinc dans laquelle sont dispersés des précipités de différentes phases intermétalliques riches en zinc. Ces phases intermétalliques pures ont par ailleurs été élaborées et caractérisées.

I Les alliages Zn-Ce

I.1 Composition globale

Avant de procéder à l'analyse microstructurale des alliages Zn-Ce élaborés, une analyse globale de leur composition par spectrophotométrie UV-Visible a été réalisée afin de vérifier si les teneurs introduites pour la synthèse de l'alliage sont conservées dans les plaques coulées après synthèse sous atmosphère contrôlée. Cette méthode ainsi que la gamme d'étalonnage utilisée sont décrites dans le chapitre 2. Le tableau 17 rassemble les résultats obtenus pour les différentes teneurs en cérium introduites dans les alliages.

Alliages	Abs	% théorique	%exp (linéaire)
Zn-Ce1%mass.	1,368	1	0,813
Zn-Ce2%mass.	0,438	2	1,547
Zn-Ce3%mass.	1,488	3	3,183
Zn-Ce4%mass.	1,581	4	4.016
Zn-Ce5%mass.	0,439	5	5.087

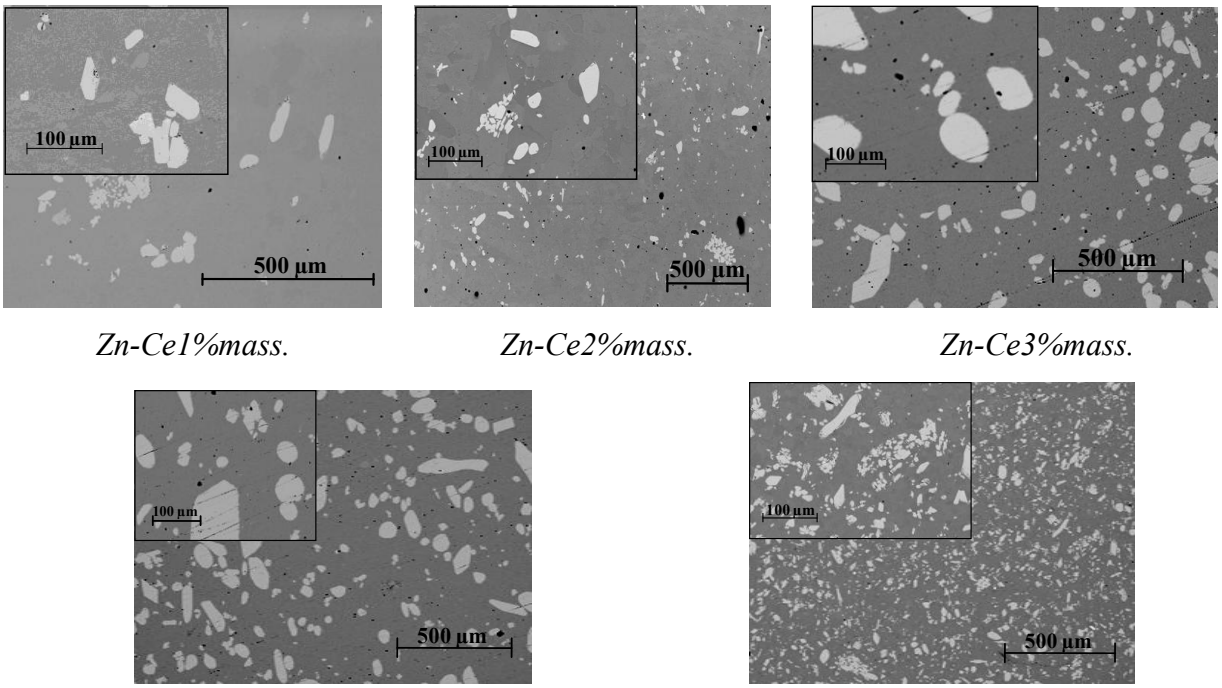
Tableau 17: *Comparaison des teneurs massiques « théoriques » (introduites avant la synthèse de l'alliage) et « expérimentales » (déduites des mesures de spectrophotométrie, après synthèse et coulée des plaques d'alliages) des alliages Zn-Ce étudiés.*

Ces résultats montrent une variation maximale de 25% des teneurs massiques dans les plaques coulées par rapport aux teneurs initialement introduites pour la synthèse des alliages. Dans toute la suite de ce manuscrit, la description des propriétés microstructurales et électrochimiques des alliages Zn-Ce sera faite en indiquant leurs teneurs initialement introduites.

I. 2 Analyse microstructurale

I. 2.1 Analyse par microscopie électronique à balayage

La figure 31 illustre la microstructure observée par microscopie électronique à balayage (mode électrons rétrodiffusés) des alliages Zn-Ce synthétisés. D'après le contraste chimique révélé par cette méthode, ces alliages sont biphasés, quelle que soit leur teneur en cérium. Des précipités sont visiblement incorporés de manière homogène dans une matrice. La taille de ces précipités peut être variable (entre 5 et 50µm) à l'intérieur d'un même échantillon et leur forme géométrique semble aléatoire. Le nombre de ces précipités augmente avec la teneur en cérium dans l'alliage.



Zn-Ce1%mass. *Zn-Ce2%mass.* *Zn-Ce3%mass.*

Zn-Ce4%mass. *Zn-Ce5%mass.*

Figure 31 : *Microstructure des alliages Zn-Ce synthétisés avec différentes teneurs en cérium initiales.*

Il convient par la suite de déterminer la composition et la structure de chacune des deux phases observées.

I.2.2 Analyse par microsonde de Castaing

Afin de quantifier les compositions des deux phases identifiées par microscopie électronique, une analyse chimique est réalisée par microsonde de Castaing.

- La matrice est composée de zinc pur conformément au diagramme binaire selon lequel la solubilité du cérium dans le zinc est proche de zéro (en tous les cas en-dessous de la limite de détection de la microsonde).

- Le cérium est présent uniquement dans la phase constitutive des précipités intermétalliques. La composition de cette phase intermétallique est déterminée en moyennant 10 points de mesure : 8.2±0.1%at. Ce ; 92.0±0.5%at. Zn. Cette composition est comparable à la composition nominale de l'intermétallique le plus riche en zinc dans le système zinc-cérium à savoir $CeZn_{11}$ (correspondant à 8.3%mass. Ce et 91.7%mass. Zn).

I.2.3 Analyse par diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X révèle la présence d'une (et une seule) phase intermétallique cristallisée en plus de la matrice de zinc, quelle que soit la teneur en cérium de l'alliage considéré. L'intensité des raies de diffraction correspondant à cette phase secondaire est d'autant plus intense que la teneur en cérium dans l'alliage est élevée. À titre d'illustration, la figure 32 présente le diffractogramme obtenu sur l'alliage le plus concentré. Cette phase intermétallique peut être indexée comme la phase intermétallique $CeZn_{11}$, cristallisant dans la structure tétragonale de type tI48-$BaCd_{11}$.

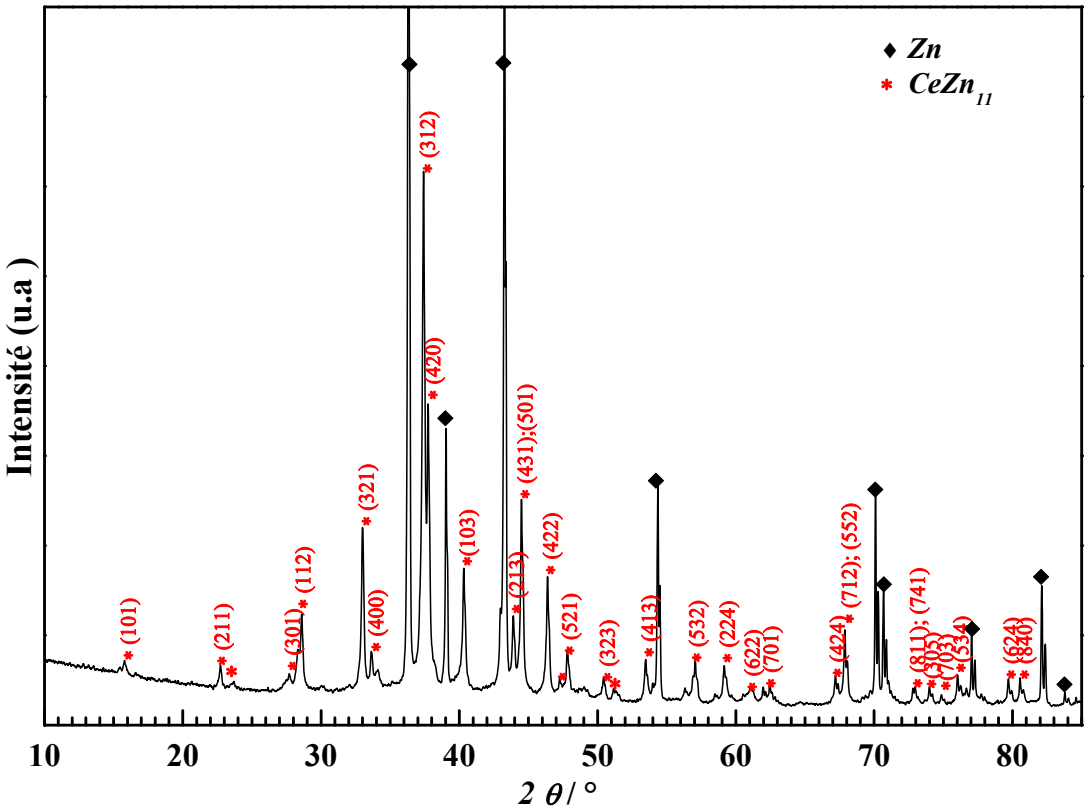


Figure 32 : *Diffractogramme de l'alliage Zn-Ce5%mass.♦ Raies caractéristiques de la matrice du zinc, * Raies caractéristiques de la phase intermétallique* $CeZn_{11}$.

I.2.4. Analyse thermique différentielle

Afin de confirmer la présence de l'intermétallique $CeZn_{11}$ dispersé dans la matrice de zinc des alliages Zn-Ce synthétisés, une analyse thermique différentielle a été réalisée à partir de quelques mg de poudre pour les différents alliages synthétisés. Les conditions expérimentales sont décrites dans le chapitre 2. La figure 33 est un exemple de thermogramme obtenu pour l'alliage dans lequel ont été initialement introduits 2% massique de cérium.

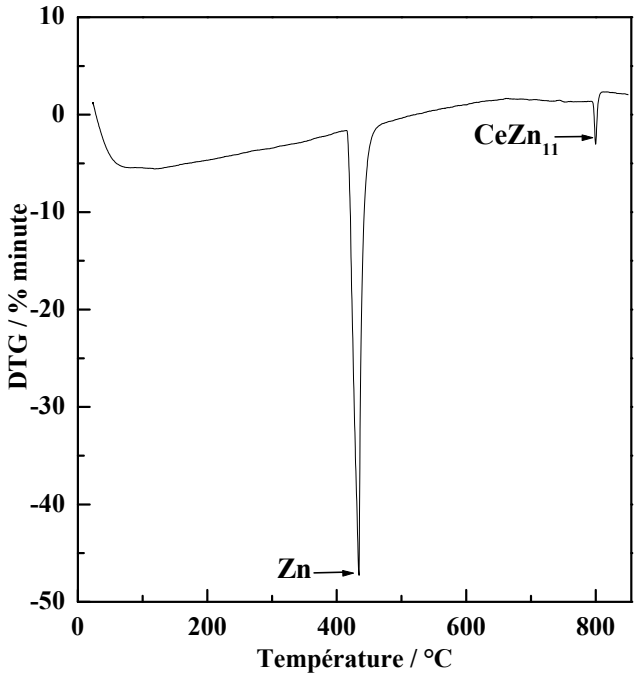


Figure 33 : *Analyse thermique différentielle de l'alliage Zn-Ce2%mass : traitement du signal ATG.*

L'analyse thermique différentielle de l'alliage Zn-Ce2%mass. est présentée sur la figure 23. Le cycle retour, tout comme le cycle aller illustré ici met en évidence deux transformations :

- La transformation à 417°C correspond à la fusion du zinc.
- D'après le diagramme binaire du système Zn-Ce, la transformation à 796°C peut être attribuée à la fusion du composé défini $CeZn_{11}$, dont la présence dans l'alliage est ainsi confirmée.

I.3 Synthèse de l'intermétallique pur $CeZn_{11}$

Uns fois la phase dispersée dans la matrice de zinc est identifiée, la phase intermétallique pure $CeZn_{11}$ a été élaborée dans les mêmes conditions que les alliages (conditions décrites dans le chapitre 2).

Une caractérisation micrographique (microscopie électronique à balayage, mode électrons rétrodiffusés pour révéler le contraste chimique) est présentée sur la figure 34 révélant le caractère monophasé de la phase intermétallique synthétisée. Les analyses à la microsonde de Castaing donnent une composition moyenne de cette phase de 16.3±0.1 %mass.Ce et 83.9±0.5 %mass. Zn, conformément à la composition nominale du composé défini $CeZn_{11}$.

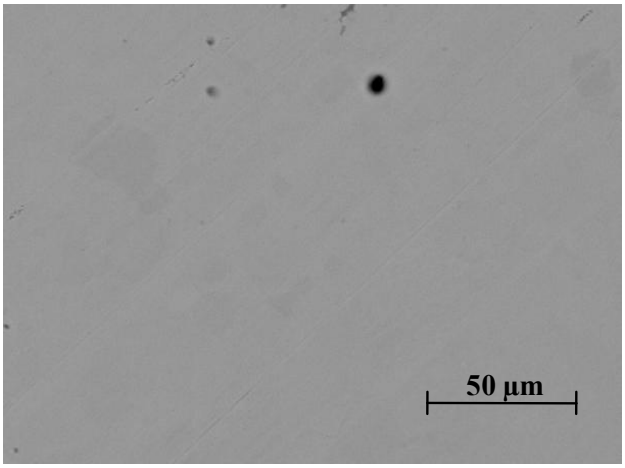


Figure 34 : *Micrographie d'un alliage de composition nominale $CeZn_{11}$*

Une analyse par diffraction des rayons X confirme la présence d'une seule phase intermétallique cristallisée dans la structure $CeZn_{11}$ (voir figure 35).

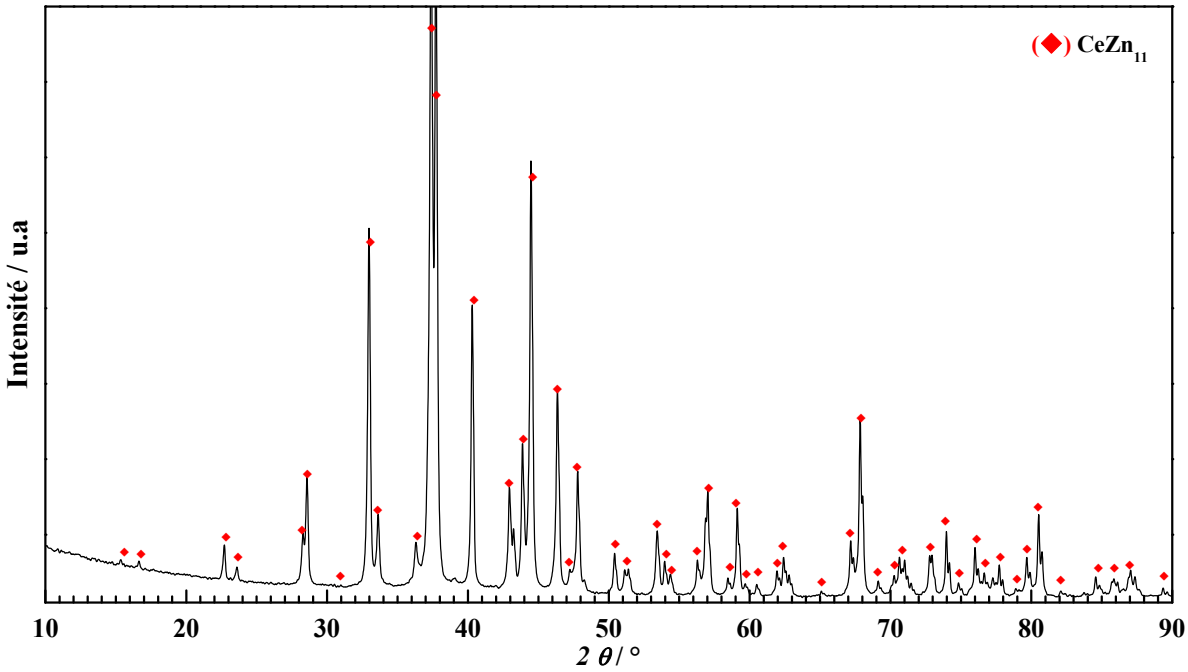


Figure 35 : *Diffractogramme de la phase intermétallique pure $CeZn_{11}$ synthétisée.*

I.4 Conclusions sur les alliages Zn-Cex%mass. (x = 1,2,3,4,5)

Les analyses microstructurales des alliages Zn-Cex%mass. (x=1,2,3,4,5) ont montré que ces alliages sont biphasés. Conformément au diagramme de phase du système ZnCe, ils sont constitués d'une matrice de zinc pur dans laquelle sont dispersés de manière homogène des précipités de la phase intermétallique **$CeZn_{11}$**, la plus riche en zinc. Cette phase intermétallique pure a par ailleurs pu être synthétisée et caractérisée et sera utilisée par la suite pour comprendre le comportement électrochimique de ces alliages exposés à l'atmosphère.

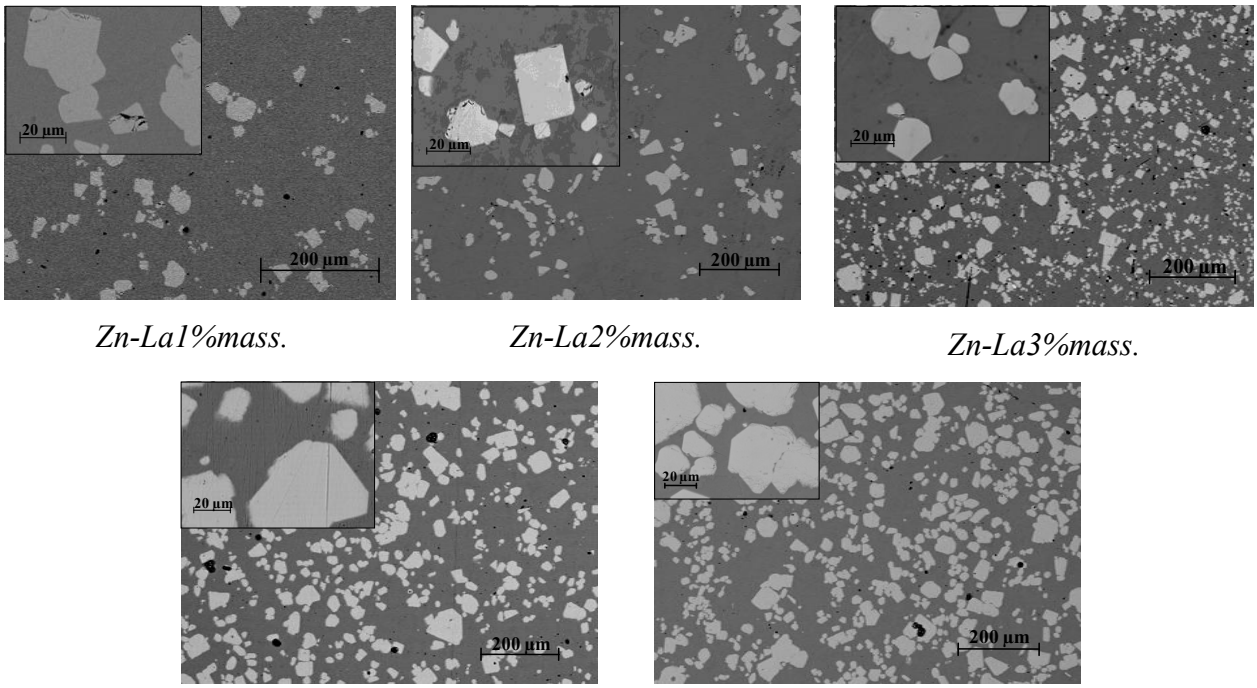
II Les alliages Zn-La

De la même manière que les alliages Zn-Ce, la microstructure des alliages Zn-Lax%mass. (x=1,2,3,4,5) a été caractérisée par différentes techniques d'analyse microscopique, chimique et structurale. Dans le cas des alliages Zn-La, la composition globale des alliages n'a pas été estimée. D'après les résultats obtenus sur les alliages Zn-Ce, nous estimerons que les compositions globales des alliages Zn-La synthétisés sont proches des teneurs introduites en métaux purs pour la synthèse. Aussi, dans toute la suite du manuscrit, les teneurs exprimées des différents alliages se réfèreront aux teneurs introduites pour la synthèse.

II.1 Analyse microstructurale

II.1.1 Analyse par microscopie électronique à balayage

D'après la figure 36, comme c'était le cas pour les alliages Zn-Ce, la microstructure des alliages Zn-La est biphasée, quelle que soit leur teneur en lanthane. Les précipités semblent en moyenne plus gros que ceux observés dans les alliages Zn-Ce et plus facettés. Comme dans le cas des alliages Zn-Ce, les précipités sont dispersés de manière homogène dans la matrice et leur nombre augmente avec la teneur en lanthane de l'alliage.



Zn-La1%mass. *Zn-La2%mass.* *Zn-La3%mass.*

*Zn-La4%*mass. *Zn-La5%mass.*

Figure 36 : *Microstructure des alliages Zn-La synthétisés avec différentes teneur en lanthane initiales.*

II.1.2 Analyse par microsonde de Castaing

L'analyse chimique réalisée par microsonde de Castaing permet de doser les éléments présents dans chacune des deux phases :

- Comme dans le cas des alliages Zn-Ce, la matrice est composée de zinc pur, conformément au diagramme binaire selon lequel la solubilité du lanthane est quasiment nulle.

- Le lanthane est donc présent uniquement dans la phase constitutive des précipités intermétalliques. Leur composition, déterminée en moyennant 10 points de mesure, est la suivante : 7.3±0.1%at. La et 92.4±0.5%at. Zn. Ces valeurs sont en très bonne adéquation avec la composition nominale de l'intermétallique le plus riche en lanthane dans le système Zn-lanthane à savoir $LaZn_{13}$ (correspondant à 7.1±0.1%at. La et 92.9±0.5%at. Zn).

II.1.3 Analyse par diffraction des rayons X

Comme pour les alliages Zn-Ce, une seule phase cristallisée est révélée en plus du zinc par diffraction des rayons X. Cette phase peut être indexée comme la phase intermétallique $LaZn_{13}$, cristallisant dans la structure cubique de type cF112-$NaZn_{13}$. La présence de cette phase et donc l'intensité des raies de diffraction correspondantes est d'autant plus importante que la teneur en lanthane dans les alliages est importante. À titre d'exemple, le diffractogramme correspondant à l'alliage Zn-La5% mass. est présenté sur la figure 37.

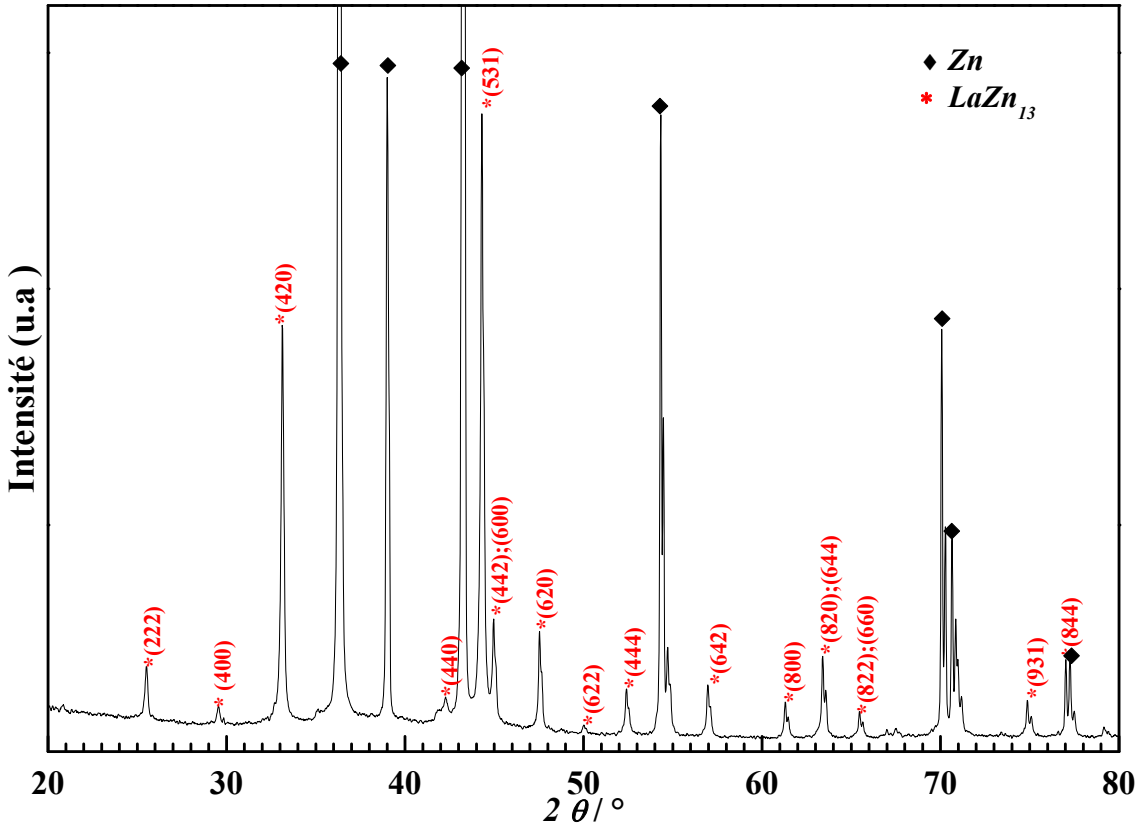


Figure 37 : *Diffractogramme de l'alliage Zn-La5%mass. ♦ Raies caractéristiques de la matrice du zinc, * Raies caractéristiques de la phase intermétallique $LaZn_{13}$.*

II.1.4 Analyse thermique différentielle

Une analyse thermique différentielle a été également réalisée sur les alliages Zn-La synthétisés. Un exemple de thermogramme obtenu est obtenu est présenté sur la figure 38.

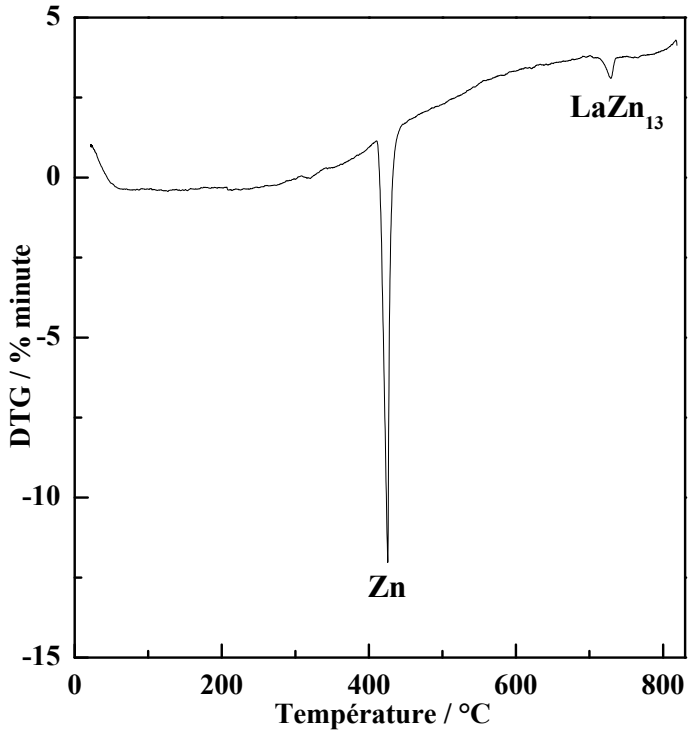


Figure 38 : *Analyse thermique différentielle de l'alliage Zn-La2%mass. : traitement du signal ATG.*

Comme dans le cas des alliages Zn-Ce, l'analyse thermique différentielle met en évidence deux transformations :

- La transformation à 420°C correspond à la fusion du zinc.
- D'après le diagramme binaire du système Zn-La, la transformation à 714°C peut être attribuée à la fusion du composé défini $LaZn_{13}$, dont la présence dans l'alliage est ainsi confirmée.

II.2 Synthèse de l'intermétallique pur $LaZn_{13}$

La phase intermétallique pure $LaZn_{13}$ a également été préparée à partir des métaux à haute pureté de zinc en utilisant les mêmes conditions de synthèse que les alliages.

D'après la caractérisation microscopique présentée sur la figure 39, l'échantillon synthétisé semble monophasé.

Le diffractogramme présenté sur la figure 40 permet de confirmer ce résultat : tous les pics sont indexés dans la phase $LaZn_{13}$.

Cependant, cet échantillon semble assez poreux.

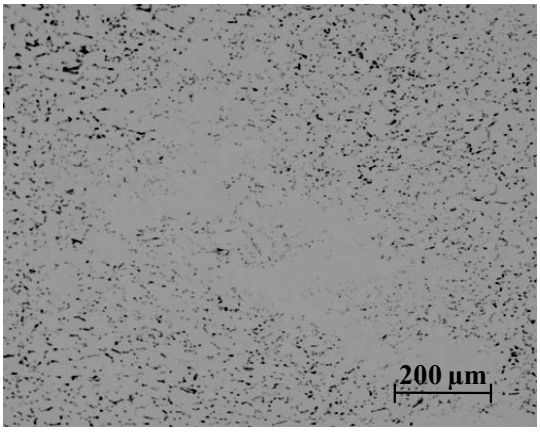


Figure 39 : *Micrographie d'un alliage de composition nominale $LaZn_{13}$.*

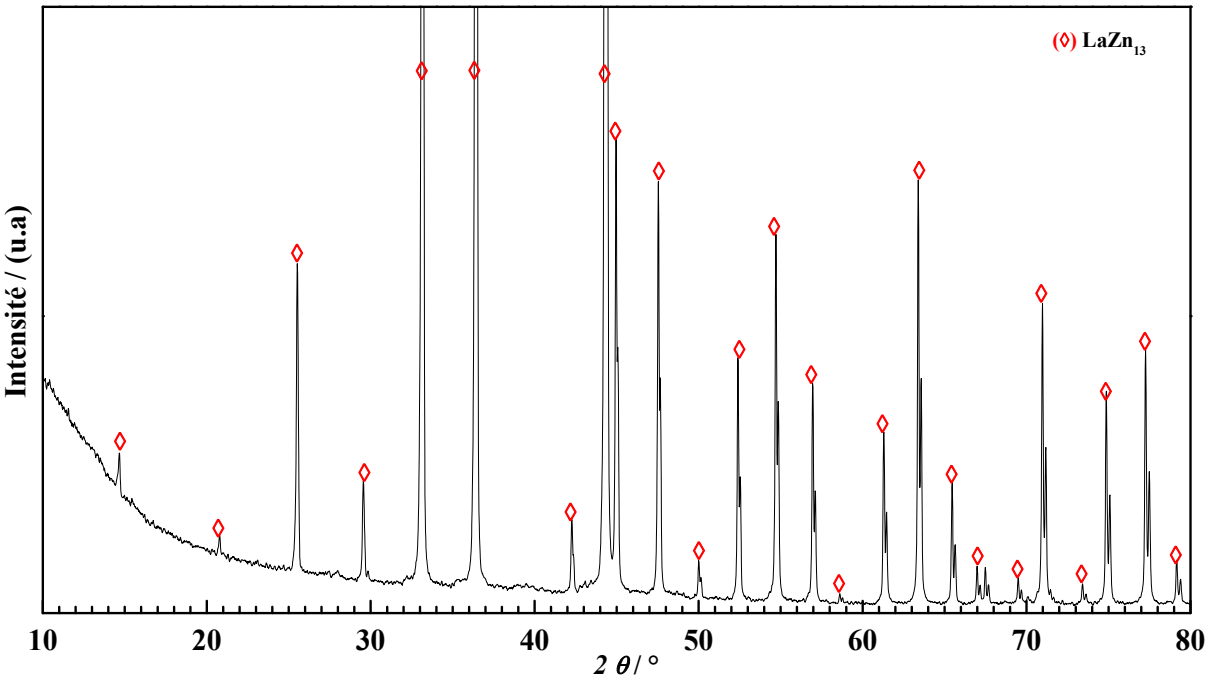


Figure 40 : *Diffractogramme réalisé sur l'intermétallique pur $LaZn_{13}$ synthétisé.*

II.3 Conclusions sur les alliages Zn-Lax%mass. (x=1,2,3,4,5)

Les analyses microstructurales réalisées sur les alliages Zn-Lax%mass. (x=1,2,3,4,5) ont montré que ces alliages sont biphasés. Conformément au diagramme binaire du système Zn-La, ils sont constitués d'une matrice de zinc pur dans laquelle sont dispersés de manière homogène des précipités de la phase intermétallique la plus riche en zinc, soit **$LaZn_{13}$** d'après le diagramme le plus récent. Cette phase intermétallique a été synthétisée et caractérisée en

vue de son utilisation ultérieure pour la compréhension des mécanismes électrochimiques régissant la corrosion des alliages de type Zn-TR.

III Les alliages Zn-CeLa (75%/25%) notés Zn-Misch

Les alliages Zn-Misch ont été synthétisés à partir de zinc et mischmétal (mélange cérium/lanthane : 75/25) de haute pureté. La microstrusture des alliages Zn-Mischx%mass. (x=1, 2) a été caractérisée par différentes techniques d'analyse microscopique, chimique et structurale. Comme pour les alliages Zn-La, les éléments n'ont pas été dosés de manière globale dans l'alliage synthétisé. En se basant sur les résultats obtenus dans le cas des alliages Zn-Ce, nous assumerons que les compositions globales des alliages Zn-Misch synthétisés sont proches des teneurs initialement introduites pour la synthèse. Dans toute la suite du manuscrit, les teneurs exprimées pour les différents alliages Zn-Misch synthétisés feront donc référence aux teneurs initialement introduites.

III.1 Analyse microstructurale

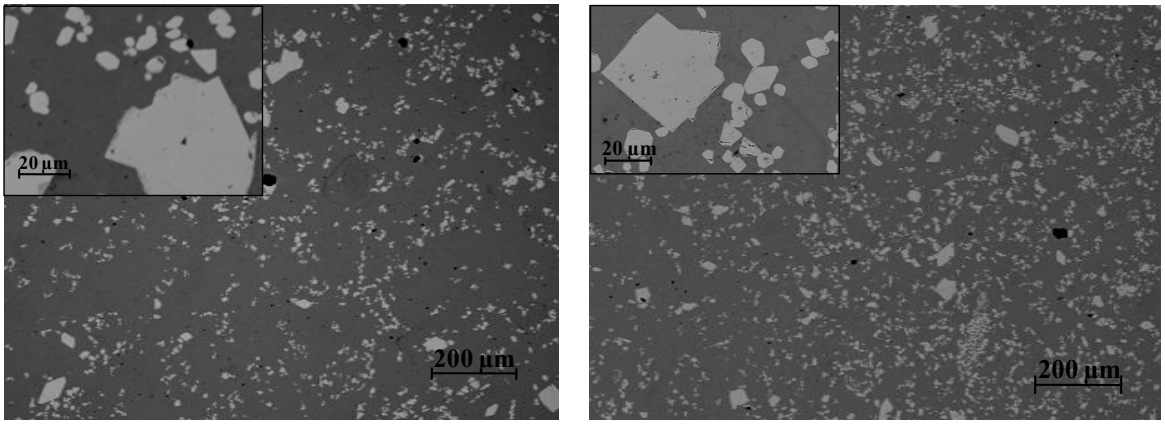
III.1.1 Analyse par microscopie électronique à balayage

La figure 41 présente comme dans le cas des alliages Zn-Ce et Zn-La une microstructure composée d'une matrice dans laquelle sont dispersés de manière homogène des précipités, dont la concentration augmente avec la teneur en mischmetal dans l'alliage.

Le contraste chimique révélé par l'utilisation du mode électrons rétrodiffusés ne permet pas de distinguer plusieurs types de phases intermétalliques précipitées dans la matrice. Cependant, il est à noter que deux « populations » de précipités coexistent dans la matrice, que l'on peut distinguer par leur taille et leur morphologie :

1. Une géométrie cubique avec différentes tailles a été remarquée. La présence de cette forme cubique est homogène mais la « concentration » de cette population de précipités dans la matrice est assez faible. Cette forme cubique a été remarquée dans les alliages Zn-La pour l'intermétallique $LaZn_{13}$.

2. Une forme moins facettée a été observée dans la matrice pour les précipités de petite taille, dispersés en grande concentration dans la matrice du zinc. La morphologie de ces précipités rappelle ceux observés dans les alliages Zn-Ce.



(a) (b)

Figure 41 : *Microstructure des alliages Zn-Misch synthétisés avec différentes teneurs initiales en mischmétal : (a) Zn-Misch1%mass. (b) Zn-Misch2%mass.*

Une analyse chimique à la microsonde de Castaing est nécessaire pour analyser et éventuellement distinguer ces deux populations de précipités.

II.1.2. Analyse par microsonde de Castaing

L'analyse chimique par microsonde de Castaing confirme effectivement la présence de deux populations de précipités distinctes par leurs concentrations en cérium, lanthane et zinc. Les concentrations moyennes de ces deux types de précipités sont données dans le tableau 18 et comparées aux concentrations des phases intermétalliques $CeZn_{11}$ et $LaZn_{13}$ observées respectivement dans les alliages Zn-Ce et Zn-La. D'après les teneurs en zinc de ces phases intermétalliques, il semblerait qu'il s'agisse des phases binaires substituées $Ce_{1-x}La_xZn_{11}$et $Ce_yLa_{1-y}Zn_{13}$. La figure 42 montre la répartition de ces deux populations de phases intermétalliques dispersées dans la matrice de zinc.

	Alliages Zn-Ce	Alliages Zn-La	Alliages Zn-Misch	
Phase(s) intermétallique(s) présentes dans la matrice de zinc	***Ce Zn_{11}***	***La Zn_{13}***	***$Ce_{1-x}La_x$ Zn_{11}***	***$Ce_yLa_{1-y}Zn_{13}$***
Zn (%at.)	91.8±0.5	92.4±0.5	91.6±0.6	92.4±0.8
Ce (%at.)	8.2±0.1	-	6.4±0.3	4.8±0.3
La (%at.)	-	7.3±0.1	1.9±0.3	2.6±0.3

Tableau 18 : *Compositions des éléments Zn, Ce et La dans les différentes phases intermétalliques précipitées dans les alliages Zn-Ce, Zn-La et Zn-Misch.*

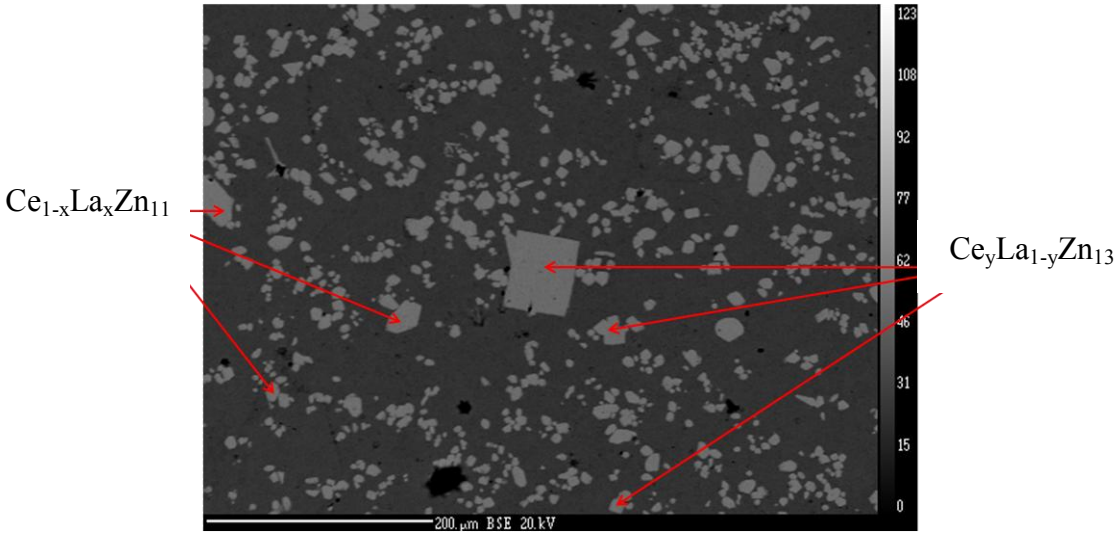


Figure 42 : *Répartition des phases intermétalliques de différentes compositions à travers la matrice de zinc d'après les résultats de l'analyse à la microsonde de Castaing réalisée sur un alliage Zn-Misch2%mass.*

III.1.3 Analyse par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X doit permettre de vérifier la présence des deux structures de type $TRZn_{13}$ et $TRZn_{11}$ (TR = La ou Ce qui peuvent se substituer totalement dans cette structure qui existe dans les deux systèmes Zn-La et Zn-Ce, respictivement). Le diffractogramme obtenu sur l'alliage Zn-Misch2%mass. est présenté sur la figure 43. Même si la distinction entre les deux structures est délicate, il est possible d'identifier et d'indexer, en

plus du zinc constitutif de la matrice de l'alliage, les structures des phases $LaZn_{13}$ et $CeZn_{11}$, confirmant ainsi les résultats issus des analyses à la microsonde de Castaing.

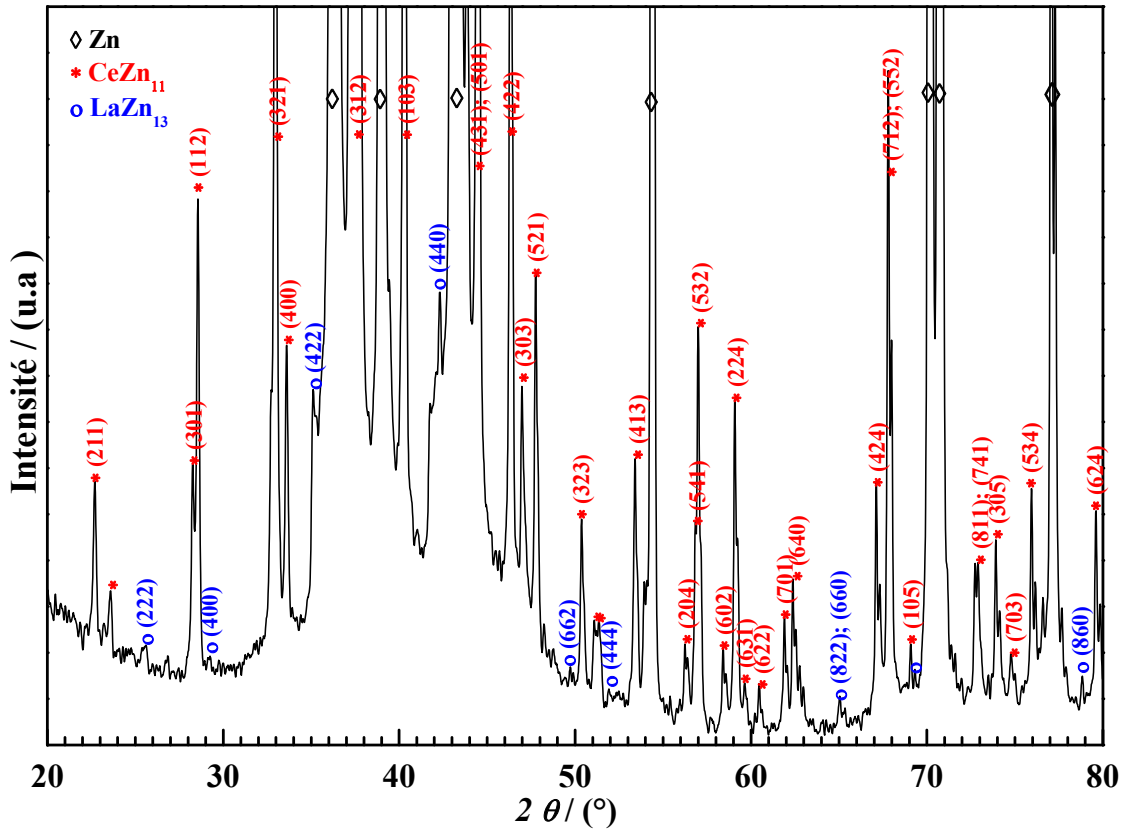


Figure 43 : *Diffractogramme de l'alliage Zn-Misch2%mass. : ◊ Raies caractéristiques de la matrice du zinc, * Raies caractéristiques de la phase intermétallique $CeZn_{11}$ et ° Raies caractéristiques de la phase intermétallique $LaZn_{13}$.*

III.2 Conclusions sur les alliages Zn-Mischx%mass. (x=1,2)

Les analyses microstructurales réalisées sur les alliages Zn-Mischx%mass. synthétisés (x=1 et 2) ont montré que ces alliages sont triphasés. En combinant des méthodes microscopiques, d'analyse chimique par microsonde, d'analyse structurale par diffraction des rayons X et d'analyse thermique différentielle, il a pu être établi que ces alliages sont constitués d'une matrice de zinc pur dans laquelle sont dispersés de manière homogène des précipités de deux phases intermétalliques riches en zinc :

- La phase $CeZn_{11}$ substituée au lanthane.
- La phase $LaZn_{13}$ substituée au cérium.

Chapitre IV

Effet des Terres Rares sur la corrosion des Alliages de Zinc

Effet des Terres Rares sur la Corrosion des Alliages de Zinc

I Résistance à la corrosion atmosphérique des alliages Zn-Ce…….72
I.1 Comportement électrochimique…….72
I.1.1 Evolution du potentiel de corrosion…….....72
I.1.2 Courbes de polarisation…….73
I.1.3 Etude par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (EIS)……..74
I.1.3.1 Description des diagrammes, effet du temps d'immersion et de la teneur en cérium…….....75
I.1.3.2 Modélisation des résultats par un circuit équivalent…….78
I.2 Analyses de surface après immersion longue……81
I.2.1 Morphologie des couches de corrosion…….81
I.2.1.1 Morphologie en surface…….81
I.2.1.2 Morphologie en coupe…….....83
I.2.2 Composition de la couche de corrosion…….83
I.2.2.1 Analyse par diffraction des rayons X……83
I.2.2.2 Analyses élémentaires EDS/WDS…….84
I.3 Conclusions sur les alliages Zn-Ce……86
II Résistance à la corrosion atmosphérique des alliages Zn-La……87
II.1 Comportement électrochimique……87
II.1.1 Evolution du potentiel de corrosion…….87
II.1.2 Courbes de polarisation……88
II.1.3 Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique……...89
II.2 Analyses de surface après immersion longue…….....91
II.2.1 Morphologie des couches de corrosion……92
II.2.2 Composition de la couche de corrosion……93
II.2.2.1 Analyse par Diffraction des Rayons X……93
II.2.2.2 Analyses élémentaires EDS/WDS…….....94
II .3 Conclusions sur les alliages Zn-La……..95
III Résistance à la corrosion atmosphérique des alliages Zn-Misch…….96
III.1 Comportement électrochimique……..96
III.1.1 Évolution du potentiel de corrosion……96

III.1.2 Courbes de polarisation…….....97
III.1.3 Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique……..98
III.2 Analyses de surface après immersion longue……100
III.2.1 Morphologie des couches de corrosion……100
III.2.2 Composition de la couche de corrosion……101
III.2.2.1 Analyse par Diffraction des Rayons X……101
III.2.2.2 Analyse élémentaire WDS……102
III.3 Conclusions sur les alliages Zn-Misch……..103
IV Phases intermétalliques pures……104
IV.1 Comportement électrochimique des intermétalliques purs…….....104
IV.2 Couplage galvanique entre le zinc et les phases intermétalliques pures……106
IV.3 Conclusions sur les phases intermétalliques $CeZn_{11}$ et $LaZn_{13}$……107
V Modification des produits de corrosion du zinc en présence de Ce^{3+} et La^{3+}……108
V.1 Dosage par une solution carbonatée à pH=8.4…….....108
V.1.1 Zn^{2+} seul……108
V.1.2 Ce^{3+} et La^{3+} seuls……109
V.1.3 Zn^{2+} en présence des ions Ce^{3+} ou La^{3+}……..111
V.1 Dosage par une solution carbonatée à pH=11…….....113
VI Discussion et Conclusion…….....115

Effet des Terres Rares sur la Corrosion des Alliages de Zinc

Les alliages Zn-TR dont l'élaboration et la caractérisation sont détaillés dans le chapitre III sont envisagés comme alternative au zinc pur et à d'autres alliages classiquement utilisés dans la protection cathodique de l'acier. Aussi, ce chapitre IV est dédié à l'étude de leur corrosion dans un milieu simulant un environnement atmosphérique. L'aspect électrochimique est abordé avec l'utilisation de méthodes stationnaires ainsi que la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les produits de corrosion sont analysés par microscopie électronique à balayage, cartographie X, diffraction des rayons X ; et d'autre part synthétisés à partir des solutions contenant les sels métalliques. Afin de mieux comprendre le mécanisme de corrosion de ces alliages, le couplage galvanique entre la matrice de zinc pur et les phases intermétalliques dispersées (élaborées et caractérisées dans le chapitre III) est étudié. Finalement, les différences observées avec le comportement du zinc pur et entre les différents types d'alliages sont interprétées et discutées par la mise en relation de tous ces résultats.

I Résistance à la corrosion atmosphérique des alliages Zn-Ce

I.1 Comportement électrochimique

I.1.1 Evolution du potentiel de corrosion

Le potentiel de corrosion des alliages Zn-Ce synthétisés est mesuré en fonction de leur temps d'immersion dans l'eau ASTM. Les résultats sont présentés sur la figure 44, en comparaison avec les résultats obtenus sur du zinc pur. Toutes les valeurs mesurées, qu'il s'agisse du zinc pur ou des alliages, sont confinées dans une gamme étroite de potentiels : entre -1.10V et -0.92V/SCE. Toutes les courbes présentent la même tendance pendant les 6 premières heures : une diminution du potentiel de corrosion. Ensuite, la présence de cérium provoque un léger anoblissement de la surface et les potentiels de corrosion atteignent une valeur stable après 10 à 12h d'immersion dans ce milieu. Cette tendance semble toutefois moins bien marquée pour l'échantillon le plus riche en cérium.

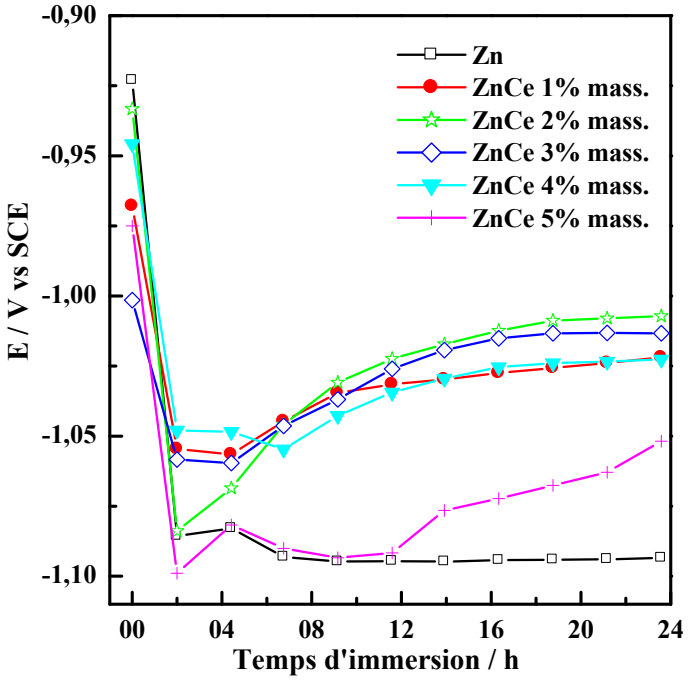


Figure 44 : *Potentiels de corrosion en fonction du temps du zinc pur et des alliages Zn-Ce en immersion dans l'eau ASTM.*

I.1.2 Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation cathodique et anodique, mesurées séparément après 24 heures d'immersion des alliages dans l'eau ASTM, sont représentées respectivement sur les figures 45a et 45b. Les résultats confirment que le point de corrosion se situe à un potentiel plus élevé pour les alliages que pour le zinc pur.

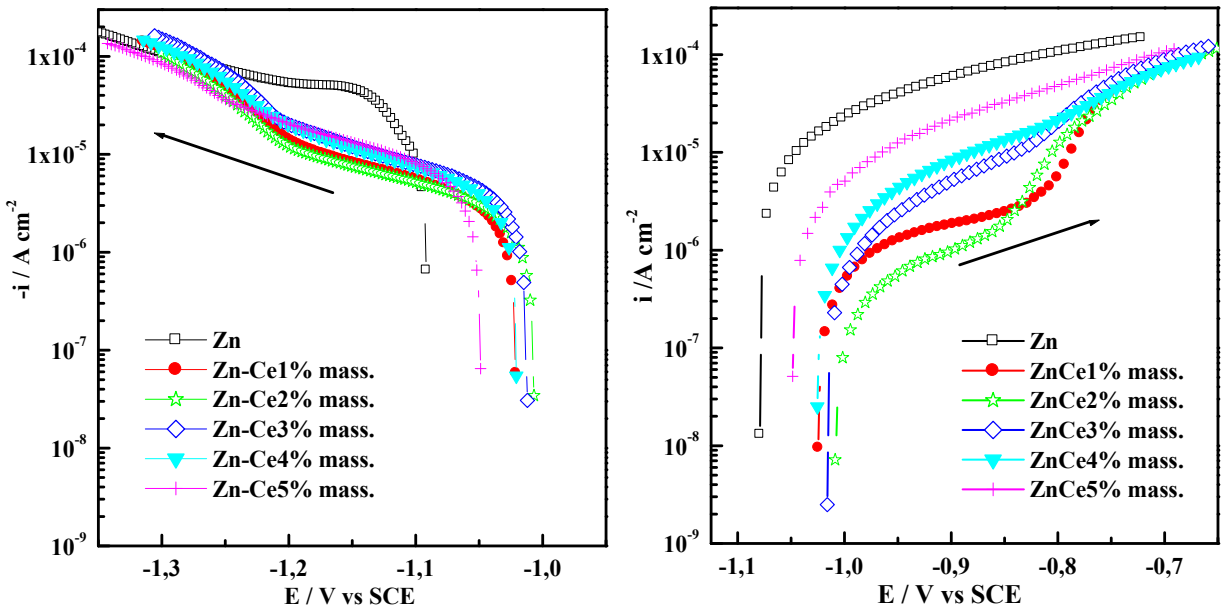
Les courbes cathodiques présentent deux parties :

- Un plateau cathodique entre le potentiel de corrosion (E_{corr}) et -1.22 V/ECS, attribué classiquement à la réduction de O_2 (le courant est limité par la diffusion de l'oxygène à travers la couche des produits de corrosion)

- Suivi d'une augmentation de la densité de courant au-dessous de -1.22 V/ECS, due principalement à la réduction de H_2O.

La présence de cérium dans les alliages Zn-Ce provoque clairement une inhibition de la réduction de O_2. La cinétique de réduction O_2 est divisée par un facteur de 10 pour les alliages Zn-Ce1%mass. et Zn-Ce2%mass. par rapport au zinc pur. Néanmoins, l'augmentation de Ce dans les alliages diminue légèrement cette inhibition cathodique.

Concernant le comportement anodique, le meilleur comportement est toujours observé pour les alliages Zn-Ce1%mass. et Zn-Ce2%mass., avec même l'apparition d'un plateau de passivation jusqu'à environ -0.8V/SCE. Sur ces alliages, la densité de courant passif est diminuée d'un facteur 30 par rapport au zinc pur. Comme précédemment dans la région cathodique, les alliages dont la teneur en cérium est plus élevée montrent une inhibition anodique moins efficace. Avec 5%mass. de cérium, le plateau de passivation diminue et le courant de dissolution est proche de celui du zinc pur.



(a) *(b)*

Figure 45 : *Courbes potentiodynamiques : (a) Courbes cathodiques. (b) Courbes anodiques du zinc et des alliages Zn-Ce après 24 heures d'immersion dans l'eau ASTM.*

I.1.3 Etude par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (EIS)

Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique, permettant de caractériser plus précisément l'interface ainsi que le mécanisme électrochimique de corrosion des alliages synthétisés, sont réalisées sur les différents alliages ainsi que sur le zinc pur pendant les 24 heures d'immersion dans l'eau ASTM.

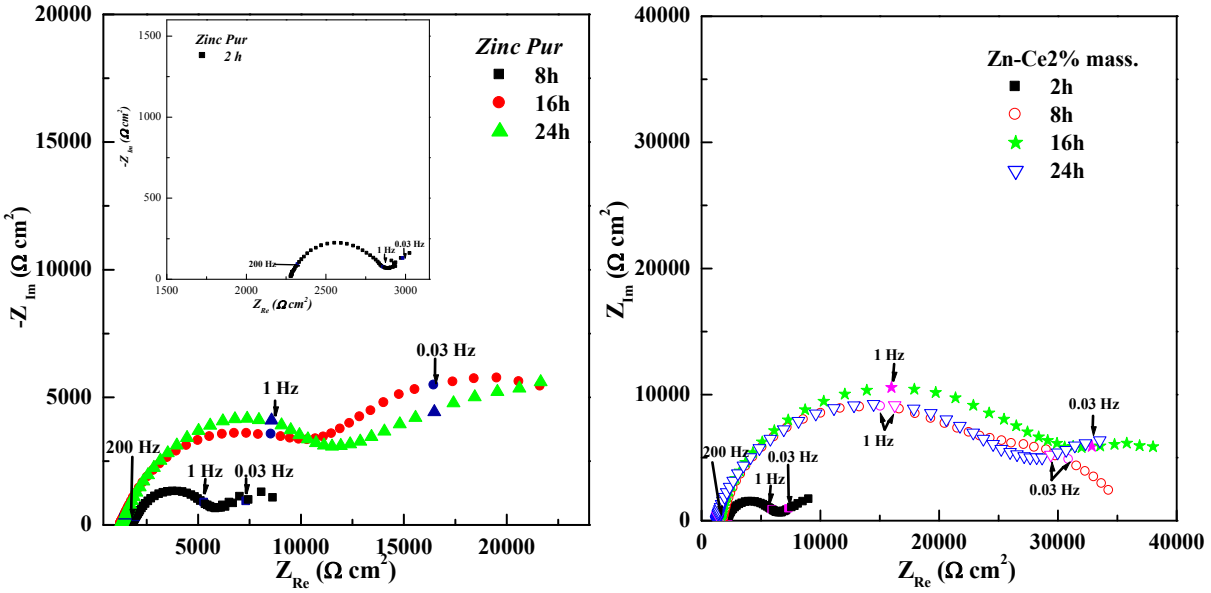
I.1.3.1 Description des diagrammes, effet du temps d'immersion et de la teneur en cérium

Comme sur le zinc pur, tous les spectres d'impédance enregistrés sur les alliages Zn-Ce sont constitués de deux boucles capacitives :

- Le premier demi-cercle capacitif à haute fréquence peut être attribué au processus de transfert de charge. Dans ce cas, le transfert de charge peut se produire à travers la couche passive ou de corrosion, ou directement à l'interface métal / électrolyte au bas de la porosité de la couche de corrosion.

- Le second demi-cercle capacitif à basse fréquence peut être raisonnablement attribué à un processus de diffusion à travers la couche passive ou à proximité de l'interface électrochimique.

À titre d'illustration, les diagrammes enregistrés sur le zinc pur et sur l'alliage Zn-Ce2%mass. sont représentés dans le plan de Nyquist sur la figure 46.



(a) (b)

Figure 46 : *Diagrammes de Nyquist a) du zinc pur b) de l'alliage Zn-Ce2%mass. en fonction du temps d'immersion dans l'eau ASTM.*

Comme déjà observé lors des suivis de potentiels de corrosion, les alliages semblent évoluer vers un état stable au contact de la solution ASTM plus rapidement que le zinc pur. L'addition de cérium favoriserait donc la formation plus rapide d'une couche plus protectrice (valeurs plus élevées de l'impédance).

L'effet de l'addition de cérium sur les propriétés de l'interface électrochimique a été évalué en comparant les spectres enregistrés une fois l'état stable atteint, soit après 24 heures d'immersion. La figure 47 présente les résultats en représentation de Bode (a et b) et Nyquist (c).

- À haute fréquence (>10^3Hz), le comportement résistif est essentiellement dû à la résistance de l'électrolyte.

- À très basse fréquence (ici typiquement pour une fréquence de 10^{-2} Hz), le module de l'impédance peut être assimilé à une résistance de polarisation, inversement proportionnelle à la vitesse de corrosion. Les valeurs de ces résistances de polarisation sont reportées sur la figure 47d. Un optimum de résistance de polarisation est obtenu pour l'alliage Zn-Ce2%mass.. Par contre des valeurs plus faibles que celle du zinc pur sont obtenues pour les alliages avec une teneur élevée en cérium. Ces résultats sont conformes à ceux révélés par l'enregistrement des courbes de polarisation après 24 heures d'immersion.

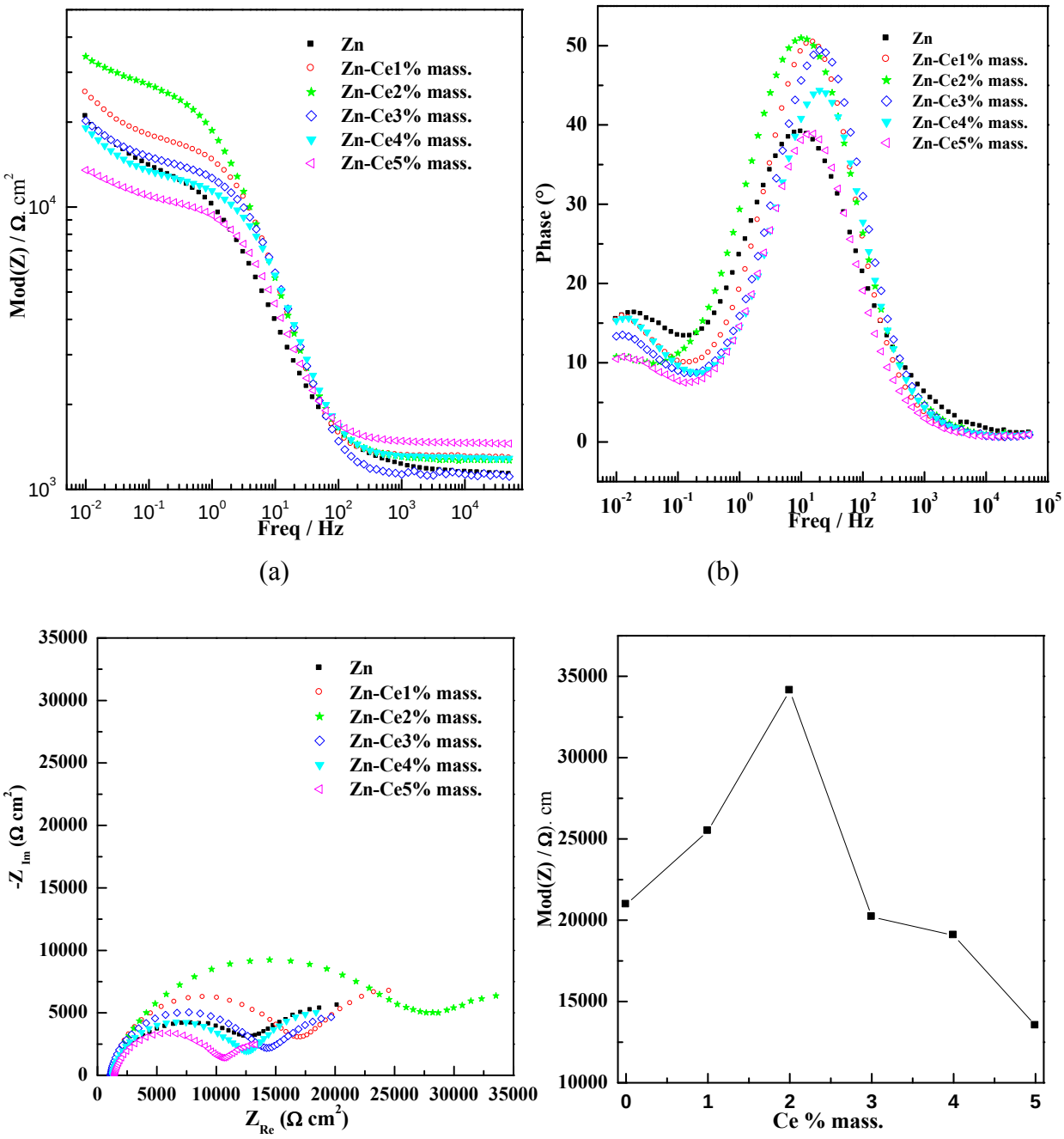


Figure 47 : *Spectres d'impédance électrochimique mesurés après 24 heures d'immersion dans l'eau ASTM pour différentes teneurs en cérium :*

Représentation de Bode : module (a), phase (b)

Représentation de Nyquist (c)

Extrapolation de la résistance de polarisation (d)

I.1.3.2 Modélisation des résultats par un circuit équivalent

Pour interpréter les résultats précédents, les diagrammes d'impédance peuvent être ajustés de façon satisfaisante et l'interface électrochimique peut être représentée par un circuit équivalent simple (*Figure 48*). Les spectres d'impédance ont été ajustés avec le logiciel ZSimpWin 2.0 entre 100kHz à 10mHz.

Le choix de circuit est un compromis entre une bonne simulation des mesures et une description correcte du système électrochimique, en maintenant les éléments du circuit à un nombre minimum. Un bon accord est observé entre les points expérimentaux et les courbes ajustées, comme indiqué dans la figure 49 en représentation de Bode. Les éléments de circuit peuvent être attribués comme suit:

- Re: la résistance d'électrolyte,
- (R_{HF}, CPE_{HF}): la résistance et la capacité liées à la boucle à haute fréquence. Cette boucle est attribuée au transfert de charge à l'interface métal / oxyde et la relaxation à travers la couche de corrosion. L'impédance de l'élément de phase est définie comme suit : $Z = [CPE\times (j\omega)^n]^{-1}$ (CPE unité: $S.s^n .cm^{-2}$). Il est introduit pour prendre en compte les hétérogénéités de surface. D'après les résultats des ajustements, le coefficient n de la CPE_{HF} est proche de 0,8 à 0,9 pour tous les échantillons.
- (R_{BF}, CPE_{BF}): La résistance et la capacité liées à la boucle à basse fréquence sont attribuées à un processus de diffusion des cations de zinc et/ou des ions hydroxydes près de la surface. D'après les résultats des ajustements, le coefficient n de la CPE_{BF} est proche de 0.5.

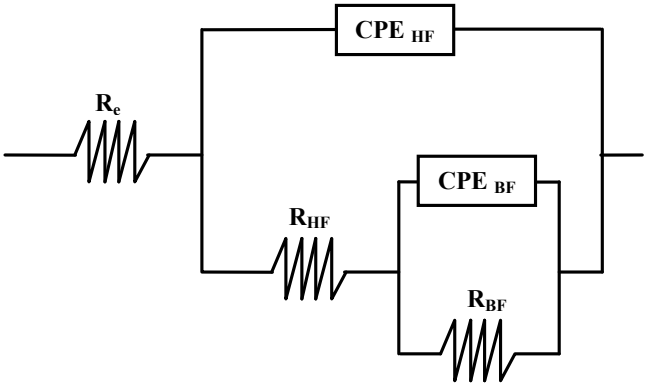


Figure 48 : *Circuit équivalent utilisé pour simuler les diagrammes d'impédance (SIE).*

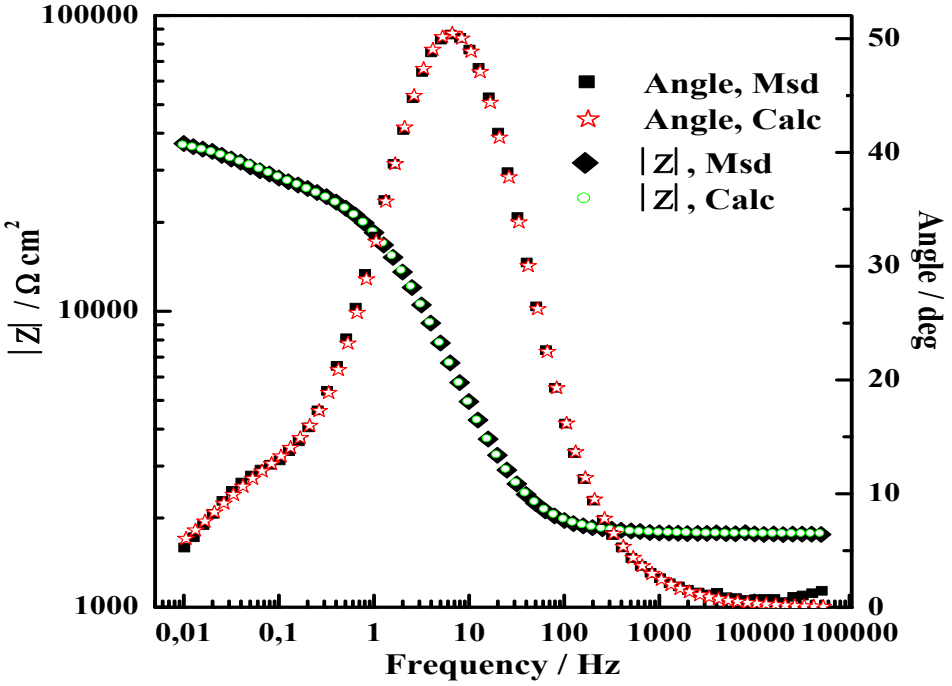


Figure 49 : *Exemple d'un diagramme de Bode modélisé du système Zn-Ce2 %mass. après 10 heures d'immersion dans l'eau ASTM.*

Afin de comprendre l'effet de l'addition de cérium dans les alliages Zn-Ce, les principaux paramètres électriques, R_{HF}, CPE_{HF} sont tracés dans la figure 50 en fonction du temps d'immersion dans l'eau ASTM. Les éléments à basse fréquence ne sont pas donnés car les boucles sont incomplètes et il est difficile d'interpréter les valeurs obtenues. Quelle que soit la teneur en cérium dans les alliages synthétisés, les résistances et les valeurs de CPE à haute fréquence atteignent une valeur stable après 10 à 12 heures d'immersion. La figure 50.c présente une comparaison des résistances R_{HF} après 24 heures d'immersion pour les différentes teneurs en cérium.

- Dans le cas du zinc pur, la résistance à haute fréquence augmente jusqu'à 10-12 $k\Omega.cm^2$ après 12 heures d'immersion (*Figure 50.a*), indiquant la formation progressive d'une couche des produits de corrosion. Néanmoins, les valeurs de CPE_{HF} restent proches de la capacité classique de la double couche obtenues sur le métal nu autour de 15-50 $\mu S.s^n.cm^{-2}$ [75]. Ainsi, la couche des produits de corrosion du zinc pur semble être très poreuse. Son impédance est relativement faible, comme observé classiquement dans le cas de la rouille blanche [20].

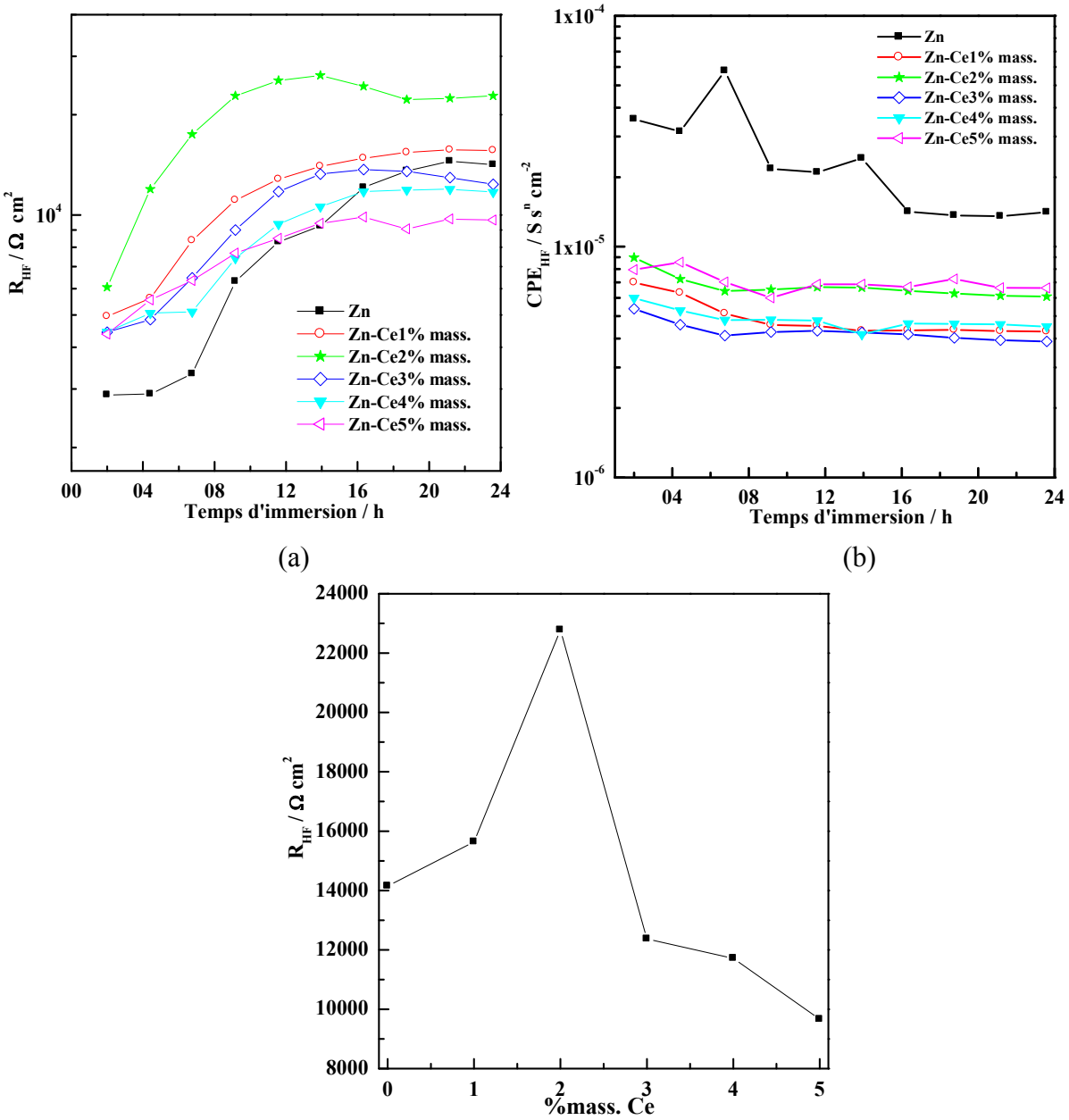


Figure 50 : *Paramètres électriques issus de l'ajustement des résultats d'impédance : a) R_{HF} en fonction du temps d'immersion, b) CPE_{HF} en fonction du temps d'immersion et c) R_{HF} des alliages Zn-Ce après 24 heures d'immersion dans l'eau ASTM.*

Avec une petite quantité de cérium (jusqu'à 2%mass. de Ce), la résistance à haute fréquence augmente très légèrement (*Figure 50.a*), mais les valeurs de CPE_{HF} diminuent jusqu'à 5 à 8 $\mu S.s^n.cm^{-2}$(*Figure 50.b*), semblant indiquer soit une modification des propriétés diélectriques de la couche, soit une augmentation de l'épaisseur de la couche. Comme indiqué par les mesures stationnaires précédentes, une teneur d'environ 1 à 2 % mass. de Ce offre une résistance optimale du film passif à haute fréquence, autour de 22 $k\Omega.cm^2$ (*Figure 50.c*). Au

dessus de 2 %mass. de Ce, la résistance à haute fréquence diminue et le film passif semble moins protecteur. Néanmoins, quelle que soit la teneur en cérium, les valeurs CPE_{HF} sont presque similaires.

I.2 Analyses de surface après immersion longue

La morphologie et la composition des couches de corrosion formées sur les alliages Zn-Ce ont été caractérisées et comparées à la couche présente à la surface du zinc pur après 30 jours d'immersion dans l'eau ASTM, afin de provoquer la croissance d'une couche suffisamment épaisse.

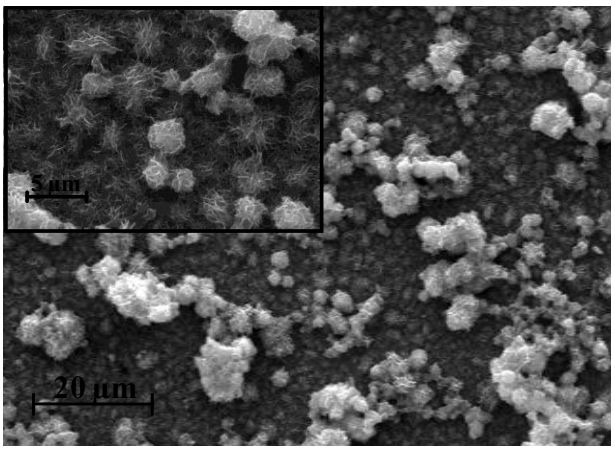
I.2.1 Morphologie des couches de corrosion

I.2.1.1 Morphologie en surface

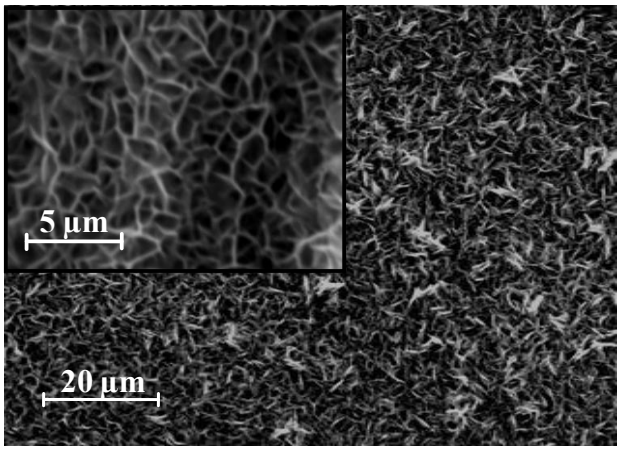
Les images MEB (réalisées en électrons secondaires) de la surface du zinc pur et des différents alliages Zn-Ce sont présentées sur la figure 51.

Après 30 jours d'immersion dans l'eau ASTM, une couche épaisse, volumineuse et poreuse s'est développée à la surface du zinc pur et des alliages Zn-Ce contenant les plus grandes concentrations en cérium (3 à 5%mass.) : cette morphologie est la morphologie classique de la « rouille blanche », qui se développe à la surface du zinc pur dans des conditions atmosphériques.

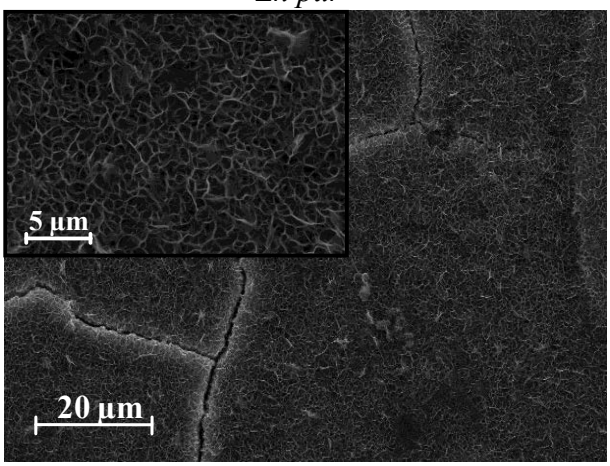
Par ailleurs, les alliages Zn-Ce contenant les plus faibles concentrations en cérium (1 à 2%mass.) sont très bien recouverts par des enchevêtrements de cristaux sous forme de feuillets.



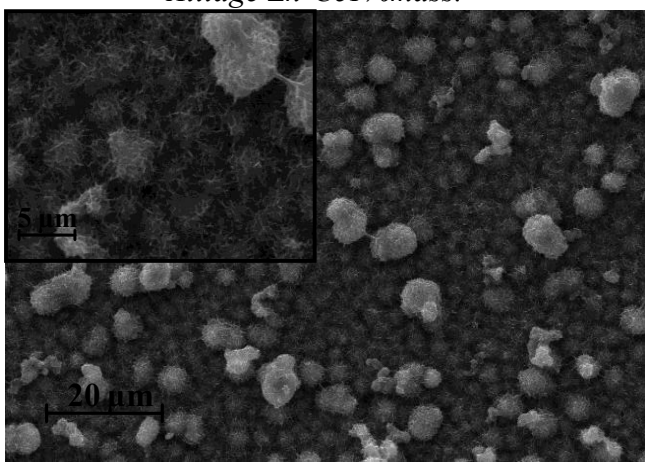
Zn pur



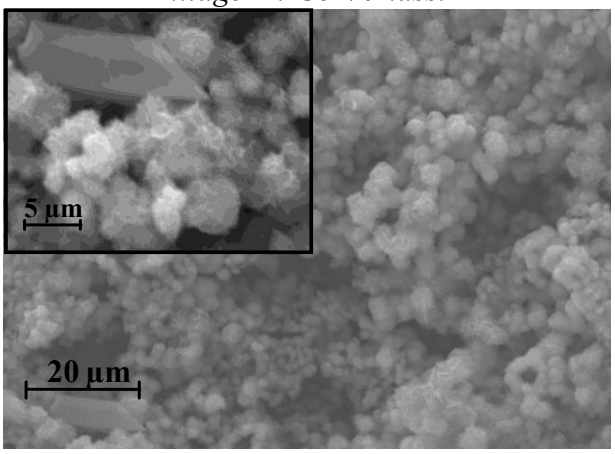
Alliage Zn-Ce1%mass.



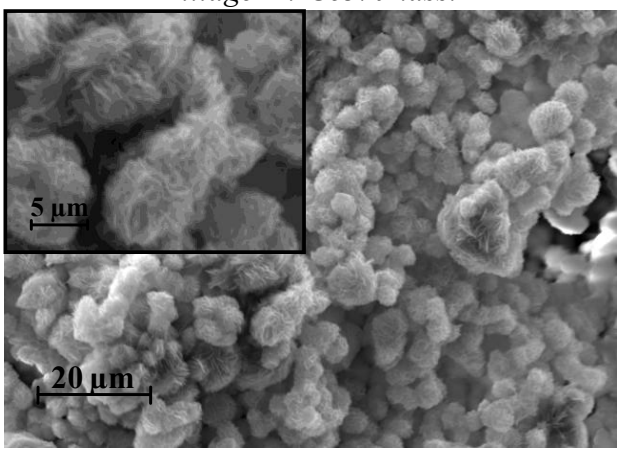
Alliage Zn-Ce2%mass.



Alliage Zn-Ce3%mass.



Alliage Zn-Ce4%mass.



Alliage Zn-Ce5%mass.

Figure 51 : *Morphologie des produits de corrosion à la surface du zinc pur et de différents alliages Zn-Ce après 30 jours d'immersion dans l'eau ASTM.*

I.2.1.2 Morphologie en coupe

La figure 52 illustre l'aspect en coupe d'une couche de corrosion formée après 30 jours d'immersion d'un alliage de type Zn-Ce. La couche de produits de corrosion est très inhomogène. Visiblement, la dégradation affecte beaucoup plus la matrice de zinc (qui agirait en tant que site anodique) que les précipités intermétalliques $CeZn_{11}$ (qui agiraient en tant que sites cathodiques). On observe même une piqûration de la matrice de zinc dans les zones proches des précipités intermétalliques.
Une analyse plus fine révèle la présence de produits de corrosion finement cristallisés sous forme d'aiguilles.

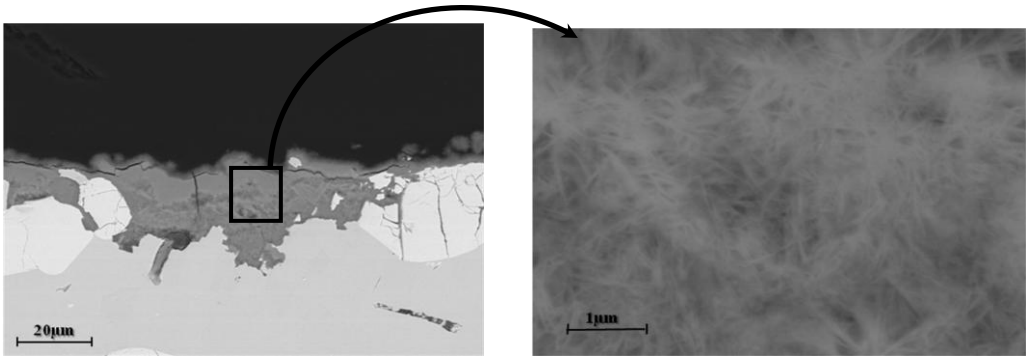


Figure 52 : *Micrographies de l'alliage Zn-Ce 2%mass. en coupe transversale après 30 jours d'immersion dans l'eau ASTM.*

I.2.2 Composition de la couche de corrosion

I.2.2.1 Analyse par diffraction des rayons X

Les couches formées sur les alliages après immersion ont été grattées et analysés par diffraction des rayons X (*Figure 53*). Quelle que soit la teneur en cérium dans l'alliage, la comparaison des diffractogrammes de RX des dépôts avec ceux de poudre de référence formée sur le zinc pur indique que la couche est constituée d'hydrozincite ($Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$) très bien cristallisée. Un exemple est donné sur la figure 53.

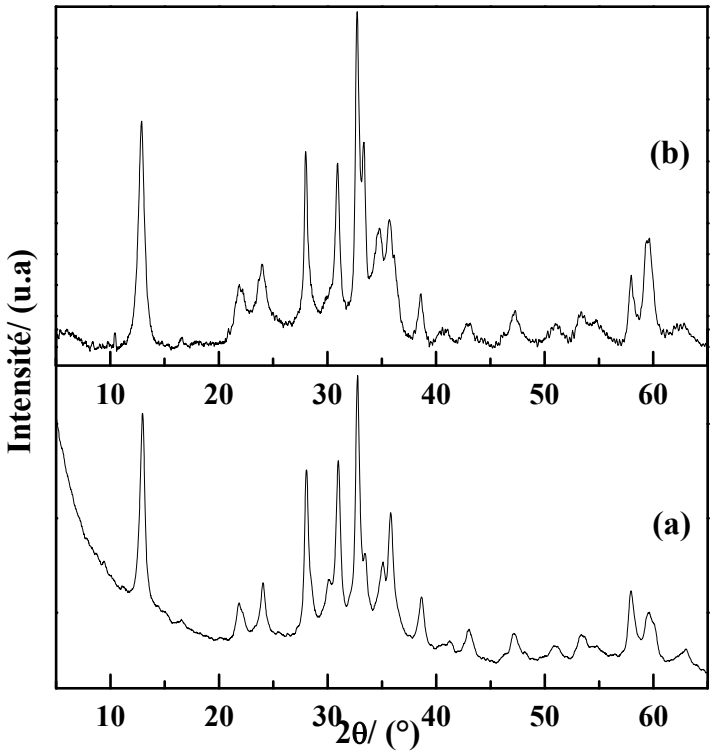


Figure 53 : *Diffractogrammes des poudres grattées sur a) Zinc pur, b) L'alliage Zn-Ce3%mass., obtenues après 30 jours d'immersion dans l'eau ASTM.*

I.2.2.2 Analyses élémentaires EDS/WDS

- Des analyses ponctuelles qualitatives de la composition de la couche de corrosion par EDS ont montré la présence essentiellement de zinc, oxygène et carbone, en accord avec la présence d'hydrozincite.

- Au fond des piqûres jouxtant les précipités intermétalliques, on note également la présence de soufre et de chlore, révélant la formation de produits sulfatés ou chlorés au contact de la solution corrosive (hydroxysulfates, chlorohydroxysulfates).

- Outre les éléments présents dans les produits de corrosion classiquement visibles sur le zinc pur, le cérium a été recherché dans la couche de corrosion. Seul un comptage très long (une nuit) et un contraste augmenté au maximum ont pu révéler sa présence en très faible quantité dans les produits de corrosion. Ce résultat est illustré sur la figure 54. La cartographie WDS de l'élément cérium, réalisée à distance des précipités d'intermétalliques, montre que cet élément est réparti de manière homogène dans la

couche d'oxyde, certaines baguettes cristallisées en extrême surface semblant néanmoins en contenir plus.

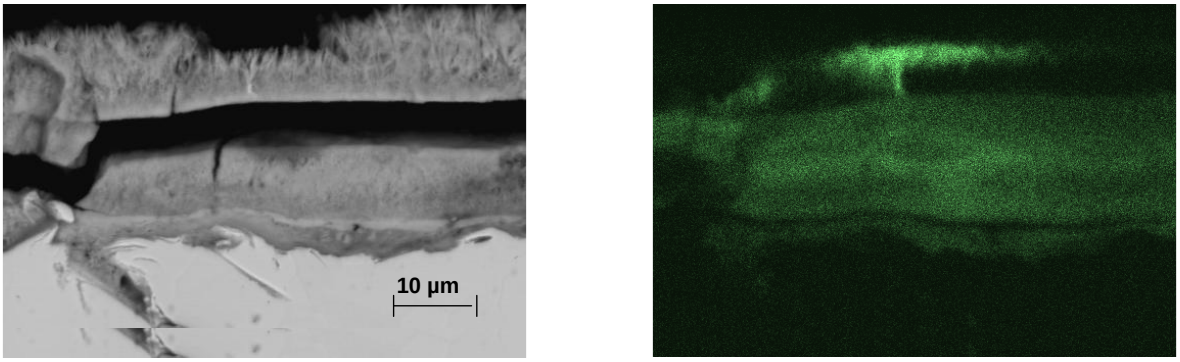


Figure 54: *Image de l'alliage Zn-Ce 2 % mass. en coupe transversale après 30 jours d'immersion dans l'eau ASTM (à gauche) et cartographie X en WDS de l'élément cérium.*

- Globalement, l'étude morphologique des alliages exposés à la corrosion en coupe a montré que la matrice de zinc se dégradait beaucoup plus vite que les précipités intermétalliques dispersés. Cependant, en observant attentivement, il apparaît que certains précipités sont également corrodés (comme le montre la figure 55). Un pointé EDS à l'intérieur de cette zone corrodée (très inhomogène donc les résultats ne peuvent en aucun cas être quantitatifs) indique : Zn = 5.2%at., Ce = 25.6%at. et O = 69.2%at. Le zinc (91%at. dans la phase intermétallique) a donc quasiment totalement disparu de la zone, laissant à la place à un produit de corrosion du cérium dont la stœchiométrie semblerait proche de celle de CeO_2.

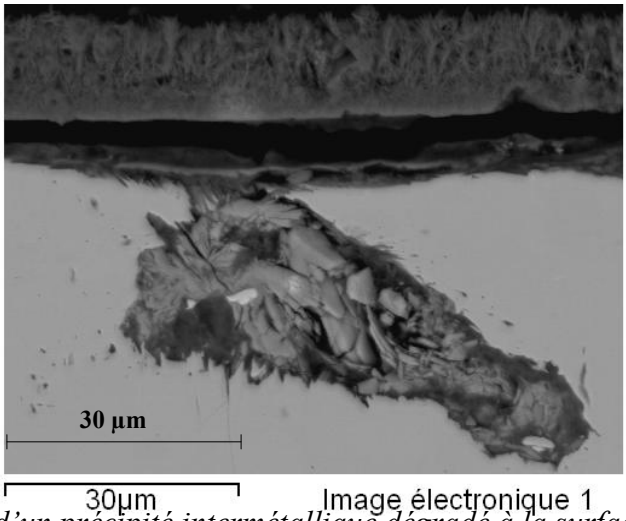


Figure 55: *Image d'un précipité intermétallique dégradé à la surface d'un alliage Zn-Ce2%mass.*

I.3 Conclusions sur les alliages Zn-Ce

L'addition de cérium améliore les propriétés intrinsèques de résistance électrochimique du zinc, grâce à la formation d'une couche passive enrichie en cérium. D'un point de vue électrochimique, le cérium agit à la fois comme inhibiteur anodique et cathodique. Le potentiel de corrosion des alliages Zn-Ce reste donc proche de celui du zinc pur, propriété intéressante dans le cadre d'une application potentielle comme anode sacrificielle.

Cependant, lorsque la teneur en cérium dans les alliages devient trop importante (supérieure à 2%massique), le gain en termes de résistance à la corrosion obtenu par l'incorporation de cérium dans les produits de corrosion peut être contrebalancé par le couplage galvanique entre les phases $CeZn_{11}$ et la matrice de zinc. Ce couplage sera étudié au paragraphe IV.

II Résistance à la corrosion atmosphérique des alliages Zn-La

Comme pour les alliages Zn-Ce, la méthodologie consiste d'une part à étudier le comportement électrochimique des ces alliages et d'autre part à analyser morphologie et composition de surface après immersion en milieu corrosif. Les points comparables aux résultats obtenus dans le cas des alliages Zn-Ce seront moins détaillés afin de mettre plus en valeur les différences.

II.1 Comportement électrochimique

II.1.1 Evolution du potentiel de corrosion

La figure 56 représente l'évolution du potentiel de corrosion du zinc pur et des alliages Zn-La en fonction du temps d'immersion dans l'eau ASTM et sous air industriel. Comme dans le cas des alliages Zn-Ce, les potentiels de corrosion des alliages Zn-La sont légèrement supérieurs à celle obtenu pour le zinc pur, restant tout de même confinés dans une gamme restreinte (-1.00 à -1.10V/SCE). La stabilisation des potentiels de corrosion au cours du temps d'immersion est cependant moins évidente que dans le cas des alliages Zn-Ce.

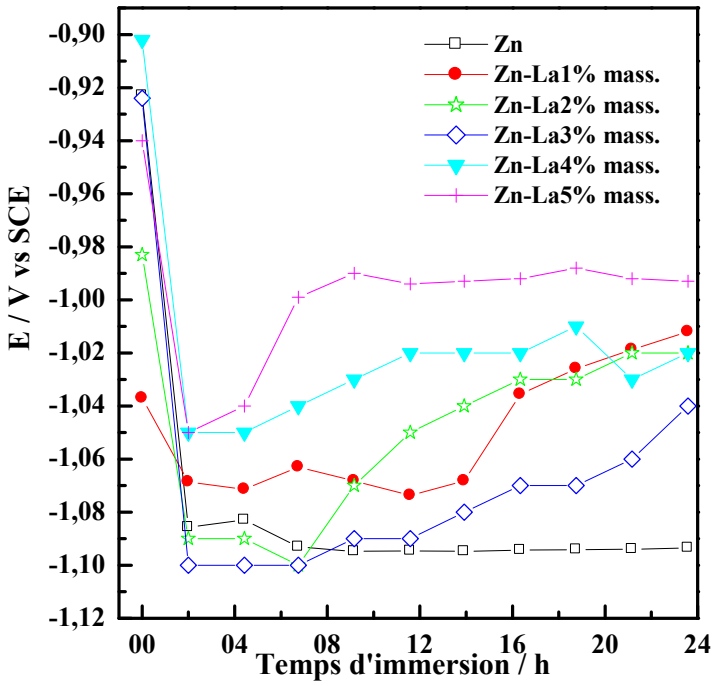


Figure 56: *Potentiels de corrosion en fonction du temps du zinc pur et des alliages Zn-La en immersion dans l'eau ASTM.*

II.1.2 Courbes de polarisation

La figure 57 représente les courbes potentiodynamiques cathodiques et anodiques obtenues pour le zinc pur et les alliages Zn-La synthétisés après 24 heures d'immersion dans l'eau ASTM.

L'incorporation d'une faible quantité de lanthane (1 à 2%mass.) induit la présence d'un plateau cathodique limité entre le potentiel de corrosion et -1.20 V/ECS, qui peut être attribué à la réduction de l'oxygène [76]. Cette inhibition cathodique est plus importante que celle observée pour les alliages au cérium. Une augmentation de la densité de courant en dessous de -1.20V/ECS est liée principalement à la réduction de l'eau. Au-delà de 3%mass. de lanthane dans les alliages, l'inhibition cathodique est réduite et aucun plateau n'est observable.

Du côté anodique, les résultats obtenus sont similaires quelque soit la quantité de lanthane incorporée. Contrairement aux alliages au cérium, les alliages au lanthane n'induisent pas de palier de passivation et ne réduisent pas de manière significative les densités de courant.

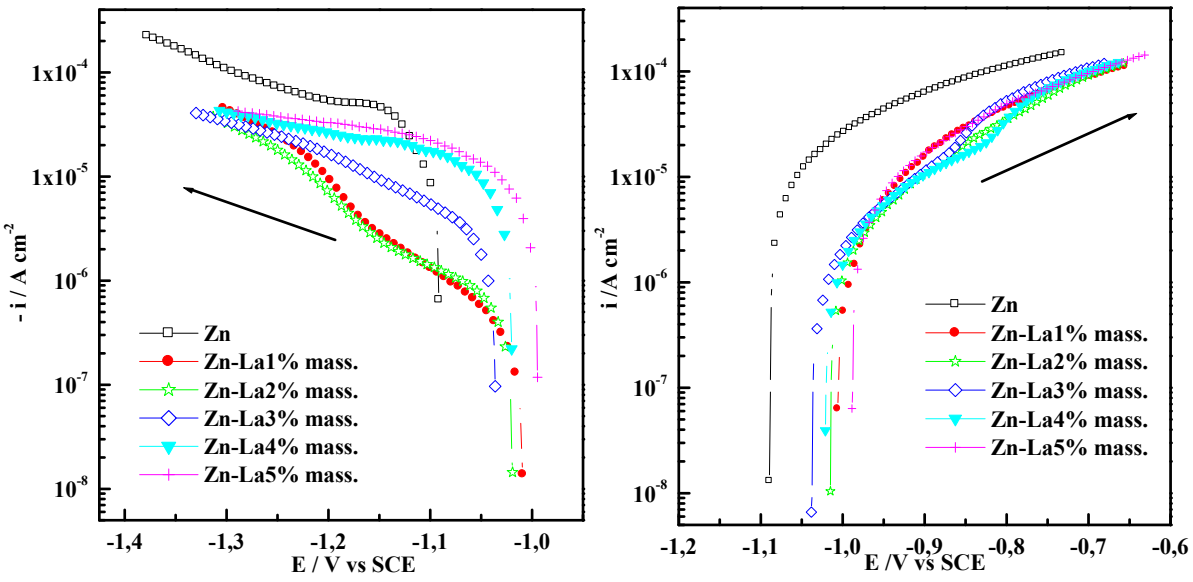


Figure 57: *Courbes potentiodynamiques : (a) Courbes cathodiques. (b) Courbes anodiques du zinc et des alliages Zn-La après 24 heures d'immersion dans l'eau ASTM.*

II.1.3 Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique

Afin d'étudier le comportement électrochimique de l'interface, des mesures d'impédance ont été réalisées régulièrement au potentiel libre sur du zinc pur et les alliages Zn-La dans l'eau ASTM pendant 24 heures.

Comme l'illustrent les figures 58.a et 58.c, les spectres d'impédance enregistrés sur les alliages Zn-La ont une forme comparable à celle observée sur les alliages Zn-Ce et peuvent donc être décrits de la même manière par deux boucles capacitives.

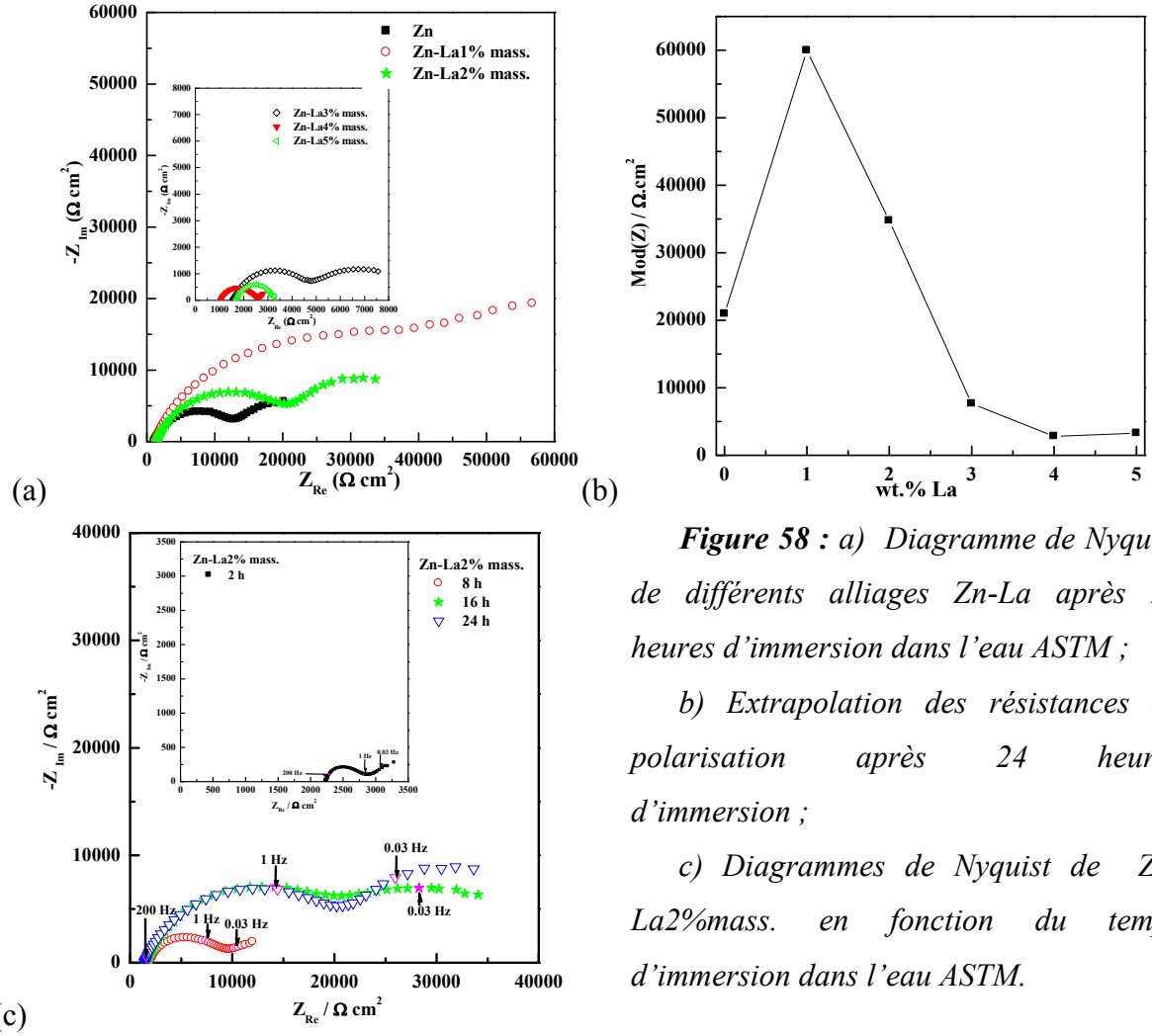


Figure 58 : *a) Diagramme de Nyquist de différents alliages Zn-La après 24 heures d'immersion dans l'eau ASTM ;*

b) Extrapolation des résistances de polarisation après 24 heures d'immersion ;

c) Diagrammes de Nyquist de Zn-La2%mass. en fonction du temps d'immersion dans l'eau ASTM.

Une première interprétation qualitative permet d'observer une augmentation de la résistance à la corrosion pour les alliages contenant de faibles quantités de lanthane (1 à 2%mass.) par rapport au zinc pur après 24 heures d'immersion alors que les alliages contenant

de plus grandes quantités de lanthane semblent moins résistants (*Figure 58.a*). D'autre part, cette résistance augmente avec le temps d'immersion de l'échantillon (*Figure 58.c*). La résistance de polarisation après 24 heures d'immersion a pu être estimée par la valeur du module de l'impédance à 10^{-2} Hz (*Figure 58.b*): la valeur optimale est obtenue pour l'alliage contenant 1% de lanthane, elle est multipliée par 3 par rapport au zinc pur. Cette valeur est supérieure à la valeur optimale obtenue sur les alliages Zn-Ce.

Ces résultats des mesures d'impédance ont pu être modélisés en utilisant le circuit équivalent présenté dans la figure 48. Comme dans le cas des alliages Zn-Ce, seuls les paramètres correspondant à la boucle haute fréquence sont illustrés sur la figure 59 (R_{HF} et CPE_{HF}).

Les valeurs des résistances à haute fréquence des alliages contenant 1 à 2%mass. de lanthane sont supérieures à celles ajustées pour le zinc pur, conformément à l'inhibition observée sur les courbes de polarisation. Dans le cas de l'alliage contenant 1%mass., une stabilisation des valeurs à partir de 10 heures d'immersion est observée, comme dans le cas du zinc pur et des alliages au cérium. L'alliage contenant 1% de lanthane présente la valeur optimale de résistance à haute fréquence mais cette valeur semble ne pas être encore stabilisée après 24 heures d'immersion. Pour les alliages contenant au moins 3%mass. de lanthane, les résistances à haute fréquence évoluent très peu avec le temps d'immersion et restent inférieures à celles observées sur le zinc pur. Dans le cas de ces alliages à forte teneur en lanthane, contrairement à ce qui avait été observé pour tous les alliages Zn-Ce, la couche de corrosion développée n'apporte aucune amélioration à la résistance au transfert de charge et s'avère même moins efficace que la couche présente à la surface du zinc pur.

Contrairement aux valeurs de CPE_{HF} sur les alliages Zn-Ce, celles relatives aux alliages Zn-La sont très peu différentes de celles observées sur le zinc pur (entre 9 et 50 $\mu S.s^n.cm^{-2}$ après 24 heures d'immersion) semblant indiquer que les propriétés diélectriques de la couche de corrosion ne sont pas modifiées par la présence de lanthane dans l'alliage.

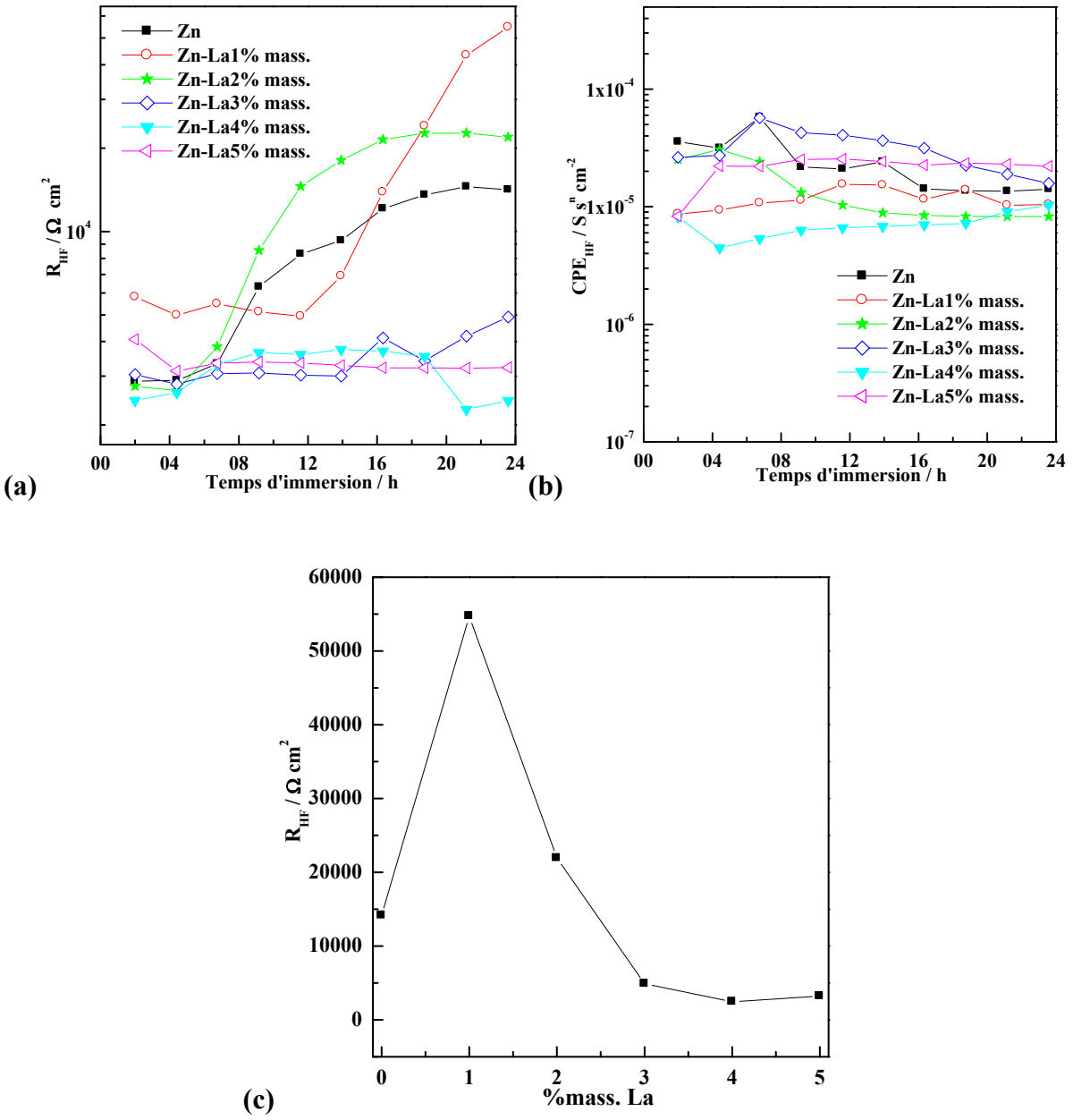


Figure 59 : *Paramètres électriques issus de l'ajustement des résultats d'impédance : a) R_{HF} en fonction du temps d'immersion, b) CPE_{HF} en fonction du temps d'immersion et c) R_{HF} des différents alliages Zn-La après 24 heures d'immersion dans l'eau ASTM.*

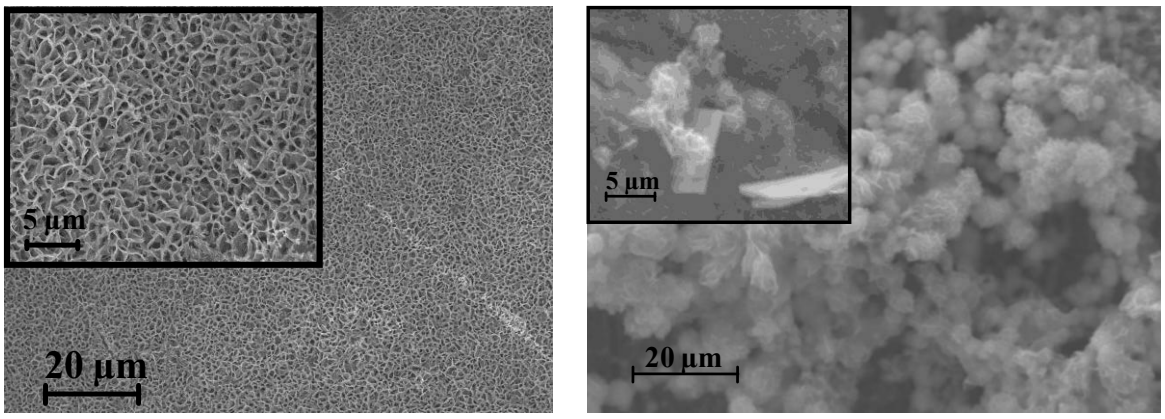
II.2 Analyses de surface après immersion longue

Comme les alliages Zn-Ce, les alliages Zn-La sont immergés pendant 30 jours dans l'eau ASTM afin de faire croître une couche de corrosion d'épaisseur suffisante, dont les

produits pourront être analysés en termes de morphologie et de composition par microscopie électronique à balayage, analyse X dispersive en énergie, diffraction des rayons X.

II.2.1 Morphologie des couches de corrosion

Les morphologies des couches de corrosion observées par microscopie électronique à balayage (mode électrons rétrodiffusés) en surface sur les alliages Zn-La sont comparables à celles observées à la surface des alliages Zn-Ce: les alliages Zn-La contenant de faibles teneurs en lanthane (1 à 2%mass.) sont assez bien recouverts d'une couche cristallisée majoritairement sous forme de feuillets (*Figure 60.a*) ; les alliages contenant une plus grande quantité de lanthane présentent une morphologie classique de type « rouille blanche » (*Figure 60.b*).



(a) ***(b)***

Figure 60 : *Morphologie des produits de corrosion à la surface de: (a) l'alliage Zn-La2% mass. et (b) l'alliage Zn-La4%mass., après 30 jours d'immersion dans l'eau ASTM.*

Comme observé sur les alliages Zn-Ce, la couche de corrosion formée sur les alliages Zn-La est très inhomogène en épaisseur (*Figure 61*). Il semble également se produire un phénomène de couplage galvanique entre les phases intermétalliques précipitées (sites cathodiques) et la matrice de zinc (sites anodiques).

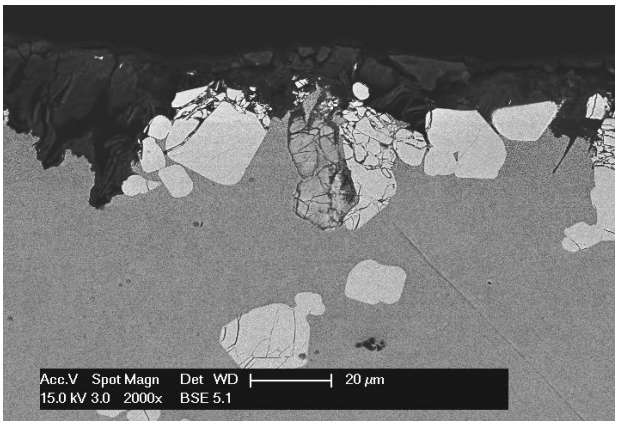


Figure 61: *Micrographie en coupe transversale de l'alliage ZnLa4%mass. après 30 jours d'immersion dans l'eau ASTM.*

II.2.2 Composition de la couche de corrosion

II.2.2.1 Analyse par Diffraction des Rayons X

Comme dans le cas des alliages Zn-Ce, l'analyse par diffraction des rayons X des produits de corrosion grattés révèle que, quelle que soit la teneur en lanthane de l'alliage, la couche de corrosion est constituée d'hydrozincite très bien cristallisée. Aucune autre phase cristallisée ne semble apparaître. Un diffractogramme est présenté sur la figure 62 à titre d'illustration.

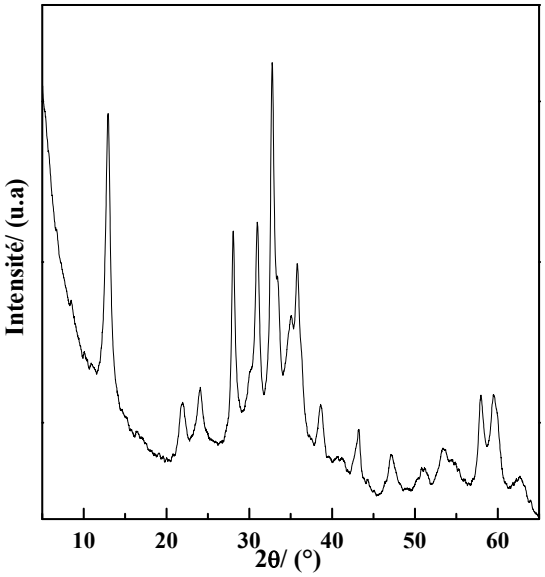


Figure 62 : *Diffractogramme de la poudre grattée sur l'alliage Zn-La3% mass. après 30 jours d'immersion dans l'eau ASTM.*

II.2.2.2 Analyses élémentaires EDS/WDS

Comme indiqué pour les alliages Zn-Ce, les analyses EDS ponctuelles réalisées dans la couche de corrosion indiquent que les produits de corrosion sont constitués majoritairement de zinc, oxygène et carbone.

De même que pour les alliages Zn-Ce, l'analyse de la composition locale en fond de piqûre (présence de soufre et de chlore) à proximité des intermétalliques révèle la formation de produits de corrosion sulfatés et chlorés au contact de la solution corrosive. Une cartographie X a été réalisée en EDS sur les éléments zinc, oxygène, chlore et soufre (voir figure 63).

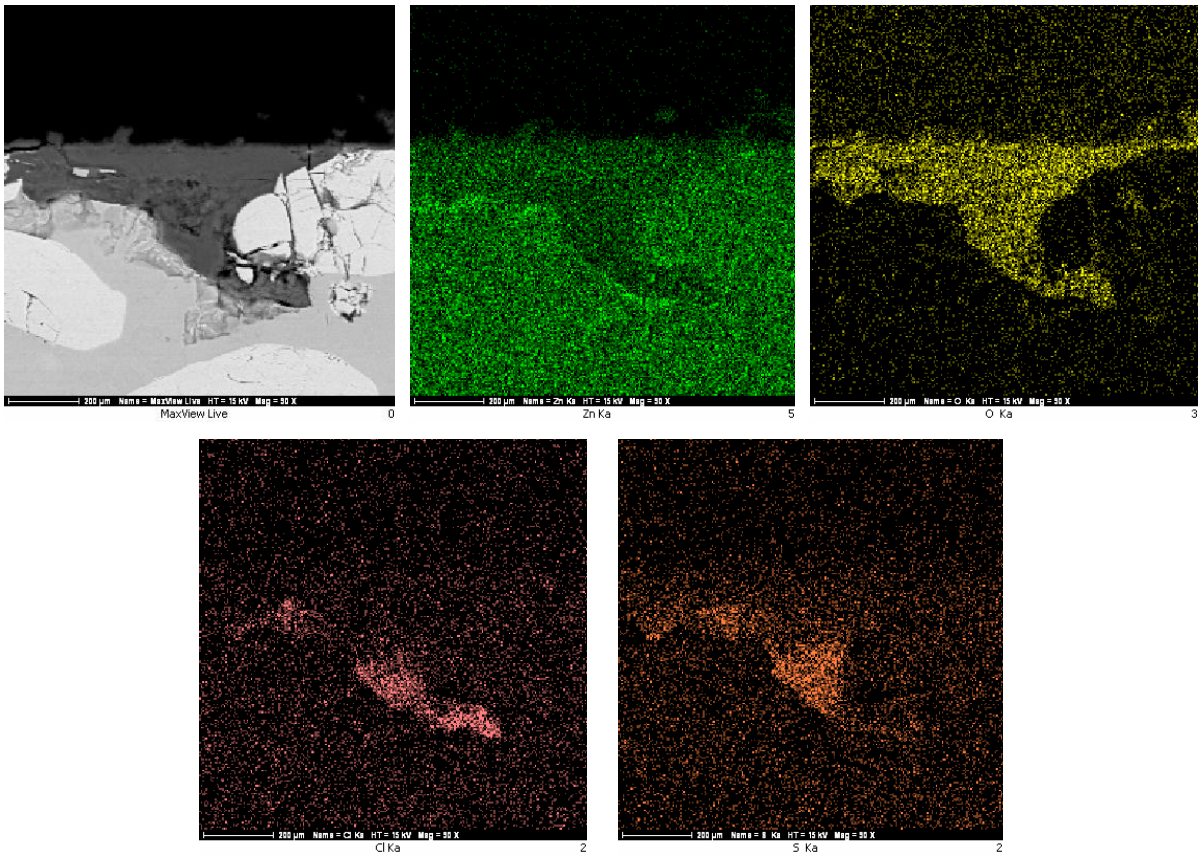


Figure 63 : *Cartographies X réalisées en EDS sur une coupe transverse de l'alliage Zn-La 5%mass. après 30 jours d'immersion dans l'eau ASTM (zone riche en phases intermétalliques $LaZn_{13}$).*

- Par contre, contrairement à ce qui a pu être observé dans le cas de cérium, aucune trace de lanthane n'a pu être décelée dans la couche de corrosion, loin des précipités intermétalliques. Une cartographie X réalisée en WDS avec le même temps de comptage et le même contraste que pour le cérium illustre ce résultat sur la figure 64.

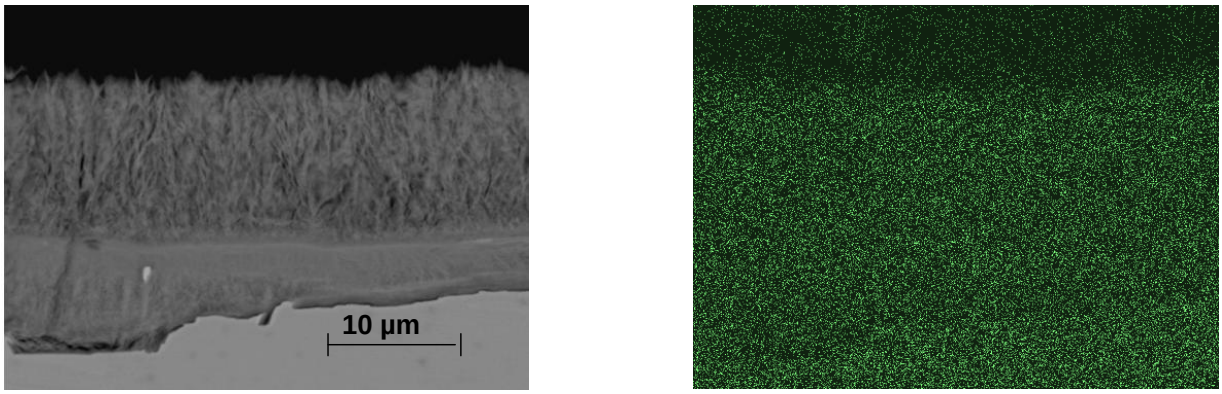


Figure 64 : *Image de l'alliage Zn-La 2% mass.en coupe transversale après 30 jours d'immersion dans l'eau ASTM (à gauche) et cartographie X en WDS de l'élément lanthane.*

- D'autre part, contrairement à ce qui avait été observé ponctuellement sur les alliages au cérium, aucune phase intermétallique $LaZn_{13}$ dégradée n'a pu être observée à proximité de la surface corrodée de l'échantillon.

II .3 Conclusions sur les alliages Zn-La

De même que pour le cérium, une faible addition de lanthane peut améliorer la résistance à la corrosion du zinc, tout en maintenant un potentiel de corrosion proche de celui du zinc. Le mécanisme d'inhibition semble cependant différent. En effet, d'un point de vue électrochimique, le lanthane n'agit que comme un inhibiteur cathodique. D'autre part, on ne le retrouve pas dans la couche passive protégeant l'alliage.

De la même façon que pour les alliages contenant du cérium, les phases intermétalliques $Zn_{13}La$ jouent le rôle de sites cathodiques, entraînant ainsi un couplage galvanique avec la matrice de zinc, si bien que lorsque la teneur en lanthane devient trop élevée, la résistance à la corrosion diminue, pour devenir plus faible que celle du zinc pur.

III Résistance à la corrosion atmosphérique des alliages Zn-Misch

Les résultats précédents ayant montré que la résistance à la corrosion des alliages était meilleure que celle du zinc pur seulement lorsqu'une très faible teneur en cérium ou lanthane est ajoutée (1 à 2%mass.), seuls les alliages contenant 1 et 2%mass. de Mischmetal (composé de 75%mass. de cérium et 25%mass. de lanthane) ont été synthétisés (voir chapitre 3) et sont étudiés dans cette partie.

III.1 Comportement électrochimique

III.1.1 Évolution du potentiel de corrosion

Comme l'addition de cérium seul et de lanthane seul, l'addition de mischmétal au zinc provoque un léger anoblissement de la surface (*Figure 65*). L'addition de 1% mass.de mischmétal semble plus favorable à une stabilisation de l'interface électrochimique que l'addition de 2% mass.de mischmétal.

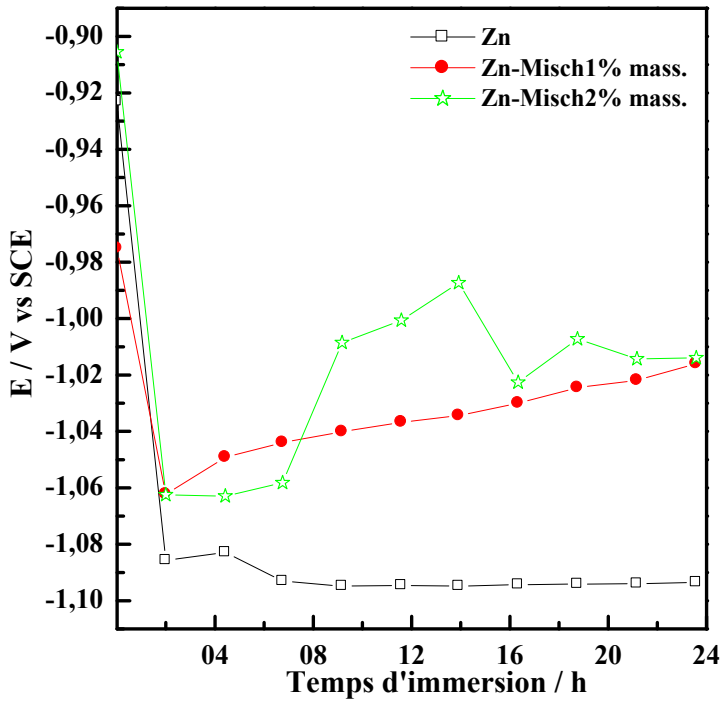


Figure 65: *Potentiels de corrosion en fonction du temps du zinc pur et des alliages Zn-Misch en immersion dans l'eau ASTM.*

III.1.2 Courbes de polarisation

Les courbes potentiodynamiques de polarisation anodique et cathodique enregistrés après 24 heures d'immersion des échantillons Zn-Misch dans l'eau ASTM sont présentées sur la figure 66.

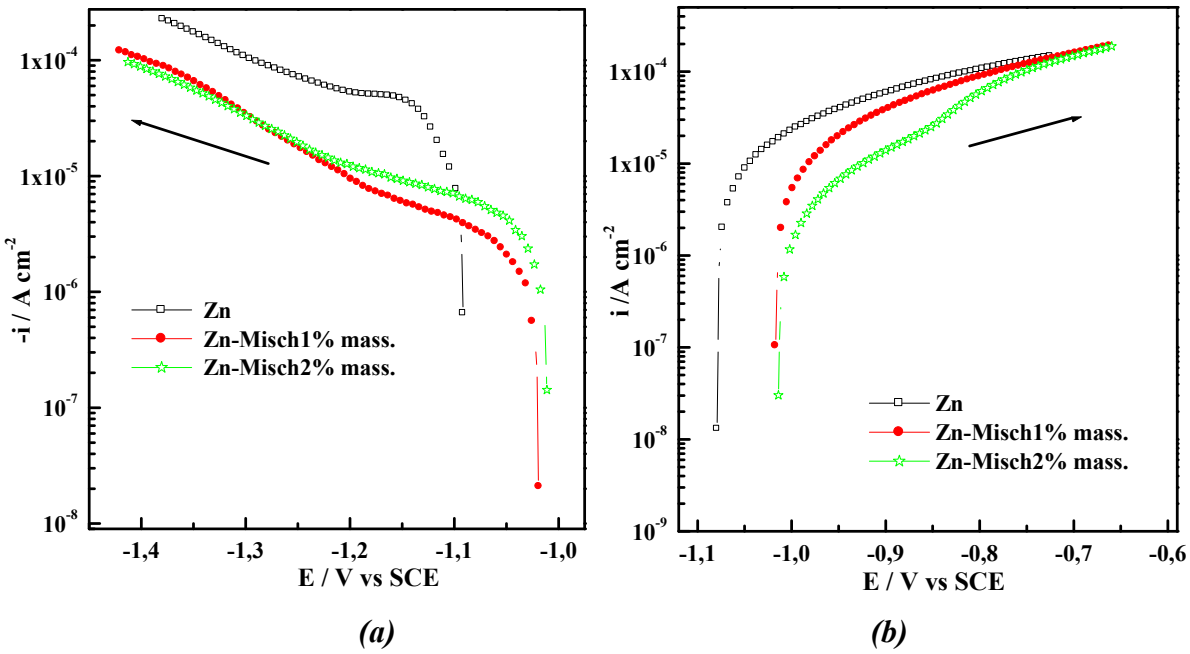


Figure 66: *Courbes potentiodynamiques : (a) Courbes cathodiques. (b) Courbes anodiques du zinc et des alliages Zn-Misch après 24 heures d'immersion dans l'eau ASTM.*

Conformément aux résultats obtenus par suivi du potentiel de corrosion des alliages Zn-Misch, le point de corrosion est déplacé vers des valeurs supérieures de E_{corr} par addition au zinc de cérium et lanthane. Contrairement à ce qui était observé lors de l'addition de cérium et lanthane seuls, la densité de courant de corrosion ne semble pas diminuer notablement.

Concernant les mécanismes d'inhibition impliqués, la courbe cathodique révèle une inhibition de la réduction de O_2, comparable à celle observée lors de l'addition de cérium seul, c'est-à-dire 10 fois moins importante qu'avec l'addition d'une teneur optimale en lanthane. Par contre, les courants anodiques enregistrés sont du même ordre de grandeur que ceux observés pour les alliages au lanthane. Aucun palier de passivation n'apparaît comme c'était le cas lors de l'addition de cérium seul.

III.1.3 Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique

Comme pour les alliages Zn-Ce et Zn-La, l'évolution de l'interface électrochimique des alliages Zn-Misch en immersion dans l'eau ASTM a été suivie par spectroscopie d'impédance électrochimique.

Comme l'illustre la figure 67, les spectres d'impédance enregistrés sur les alliages Zn-Misch ont une forme comparable à celle observée sur les alliages Zn-Ce et Zn-La et peuvent donc être décrites de la même manière par deux boucles capacitives. Cependant, la boucle basse fréquence étant très bruitée, seule une interprétation qualitative sera proposée.

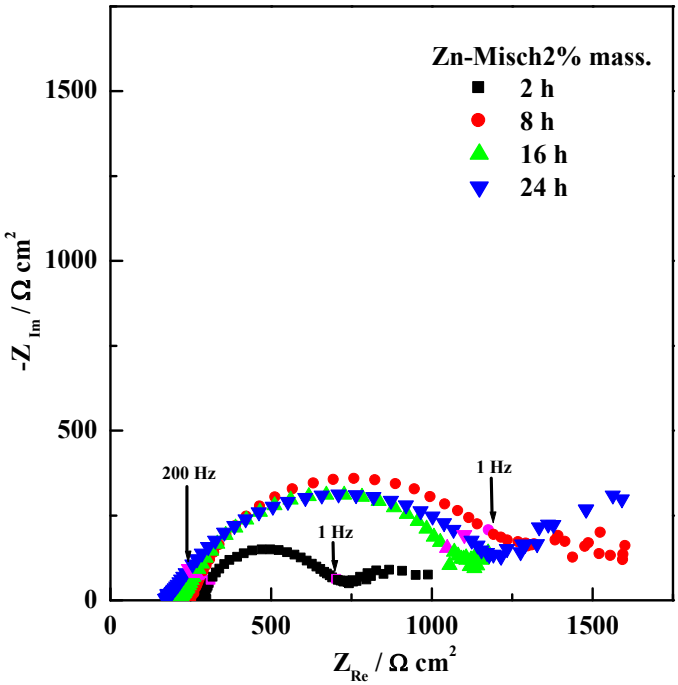


Figure 67 : *Diagrammes de Nyquist de l'alliage Zn-Misch2%mass. au cours du temps d'immersion dans l'eau ASTM.*

D'après la figure 67, l'interface électrochimique des alliages Zn-Misch dans l'eau ASTM évolue vers légère augmentation de la résistance globale à la corrosion au cours du temps d'immersion.

Une comparaison des comportements des deux alliages Zn-Misch synthétisés avec le zinc pur est proposée en représentation de Bode sur la figure 68.

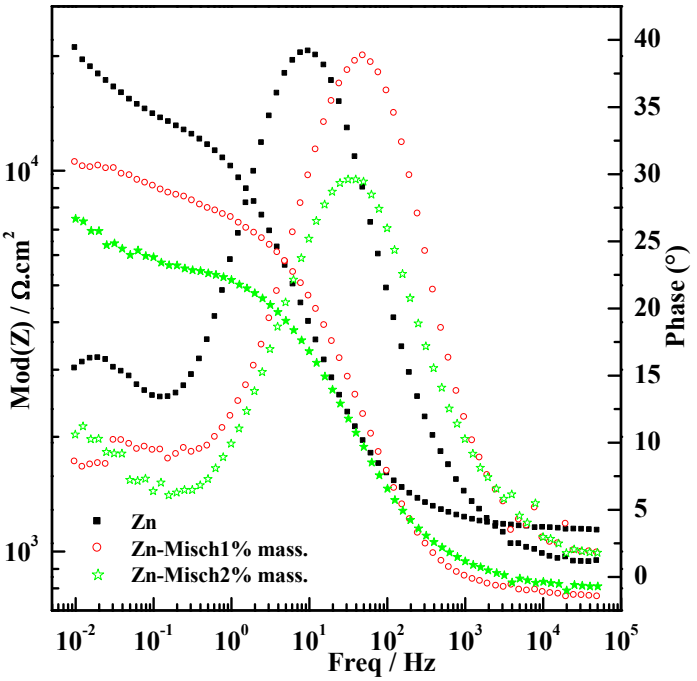


Figure 68 : *Représentation de Bode (module et phase) des spectres d'impédance d'alliages Zn-Misch après 24 heures d'immersion dans l'eau ASTM, en comparaison avec le zinc pur.*

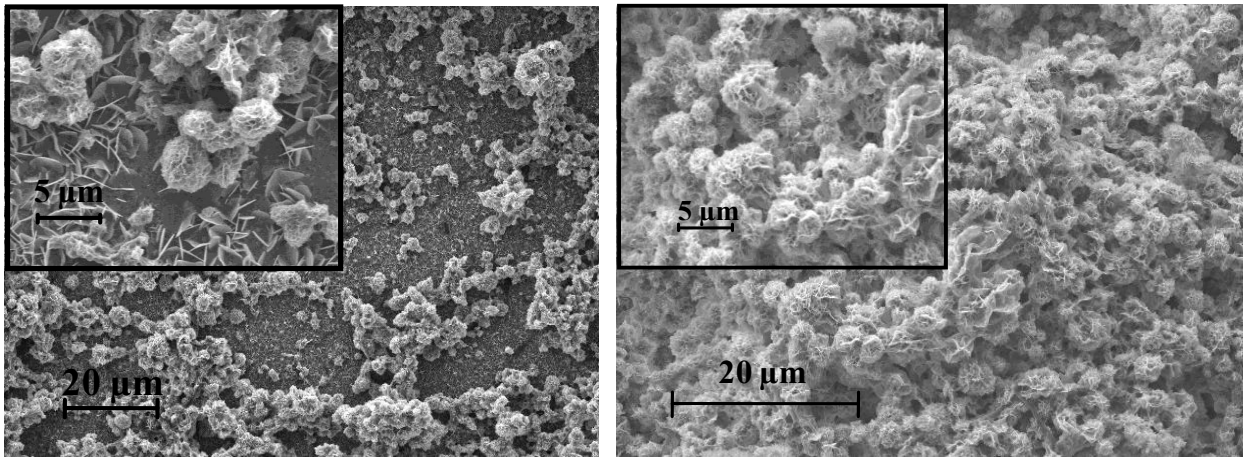
La résistance de polarisation des alliages Zn-Misch, estimée par la valeur du module de l'impédance à 10^{-2} Hz, est deux fois plus faible que celle observée sur le zinc pur.

III.2 Analyses de surface après immersion longue

Comme les alliages Zn-Ce et Zn-La, les alliages Zn-Misch ont été immergés pendant 30 jours, après quoi l'étude morphologique, structurale et de composition des produits de corrosion a été réalisée.

III.2.1 Morphologie des couches de corrosion

Les morphologies des produits de corrosion observés en surface des alliages Zn-Misch après 30 jours d'immersion dans l'eau ASTM sont comparables à ce qui a été observé sur les alliages Zn-Ce et Zn-La : les alliages sont recouverts d'une couche qui présente une morphologie rappelant celle de la « rouille blanche », comme le montre la figure 69.



(a) (b)

Figure 69 : *Morphologie de surface des couches de corrosion développées après 30 jours d'immersion dans l'eau ASTM de : a) L'alliage Zn-Misch1%mass. et b) L'alliage Zn-Misch2%mass.*

En observant en coupe les alliages longuement exposés (voir figure 70), il apparaît que la couche de corrosion est très inhomogène en épaisseur et en composition. Un contraste chimique important est visible. D'après quelques pointés EDS dans les zones claires, il semble qu'elles soient constituées uniquement de cérium, lanthane et oxygène. De plus, leur position et leur morphologie semblent indiquer qu'il s'agit de la dégradation des précipités intermétalliques présents dans la matrice de zinc. Dans la couche de corrosion à proximité de

ces intermétalliques, les pointés EDS révèlent la présence de zinc, oxygène et cérium. Par contre, aucune trace de lanthane n'a été détectée.

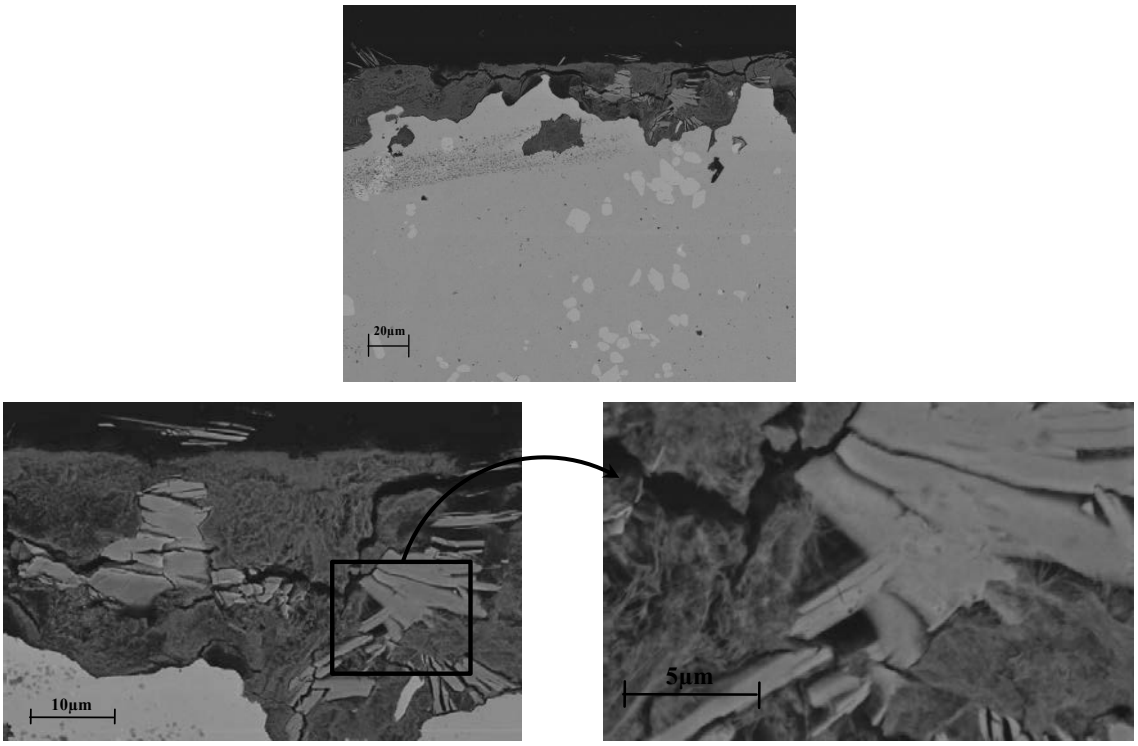


Figure 70 : *Micrographies de l'alliage Zn-Misch 2%mass. immergé dans l'eau ASTM pendant 30 jours.*

III.2.2 Composition de la couche de corrosion

III.2.2.1 Analyse par Diffraction des Rayons X

Le diffractogramme résultant de l'analyse des produits de corrosion grattés sur la surface montre que la phase majoritaire cristallisée contenues est de l'hydrozincite, comme ce qui avait été observé pour les alliages Zn-Ce et Zn-La. À titre d'illustration, la figure 71 présente le diffractogramme obtenu sur un alliage dans lequel ont été introduits 2%mass. de mischmétal.

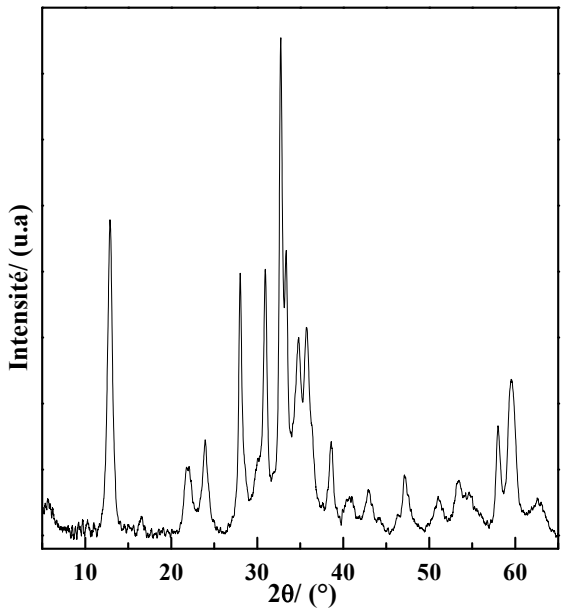


Figure 71 : *Diffractogramme de la poudre grattée sur l'alliage Zn-Misch2%mass. après 30 jours d'immersion dans l'eau ASTM.*

III.2.2.2 Analyse élémentaire WDS

Une cartographie X réalisée en WDS sur les éléments Zn, O, Ce, La, Cl et S est présentée sur la figure 72. Les résultats observés confirment :

- La présence de soufre dans les fonds des piqûres, comme déjà observé dans le cas des alliages Zn-Ce et Zn-La.
- Que la couche de corrosion est formée :
    - D'une partie constituée essentiellement de Zn, O (et C même si la cartographie correspondante n'a pas été présentée), qui correspond à l'hydrozincite révélée par diffraction des rayons X. D'après les pointés réalisés précédemment, il y aurait également du cérium.
    - Des intermétalliques dégradés par la corrosion dans lesquels il ne reste que Ce, La et O.

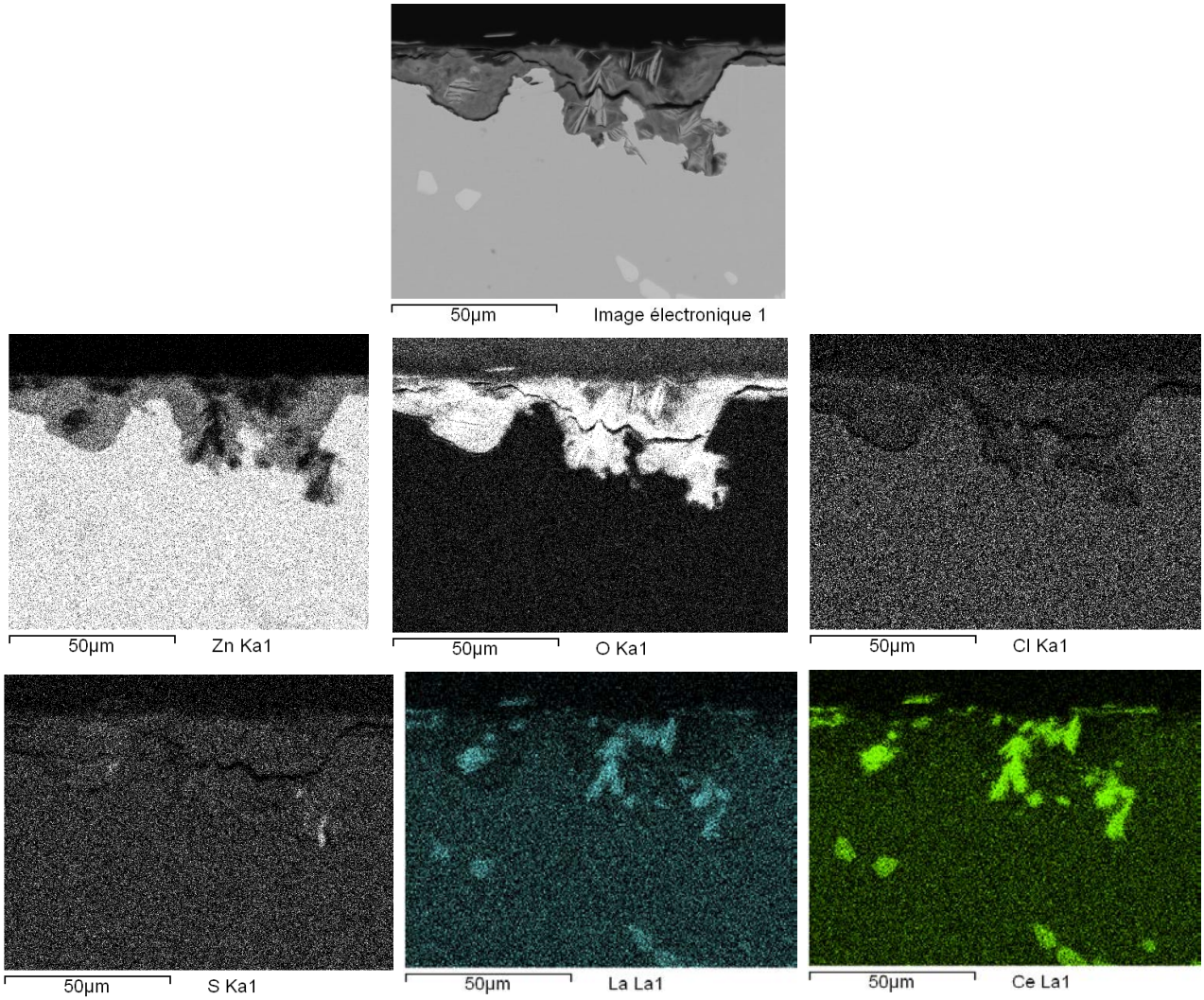


Figure 72 : *Image de l'alliage Zn-Misch2%mass. en coupe transversale après 30 jours d'immersion dans l'eau ASTM (en haut) et cartographies X en WDS des éléments Z, O, Ce, La, Cl et S.*

III.3 Conclusions sur les alliages Zn-Misch

L'addition de mischmetal au zinc n'apporte pas d'amélioration de sa résistance à la corrosion. D'un point de vue électrochimique, ni la forte inhibition cathodique apportée par le lanthane dans les alliages Zn-La, ni la forte passivation apportée par le cérium dans les alliages Zn-Ce ne se retrouvent. Dans la couche de corrosion, les phases intermétalliques sont dégradées; les produits de corrosion

IV Phases intermétalliques pures

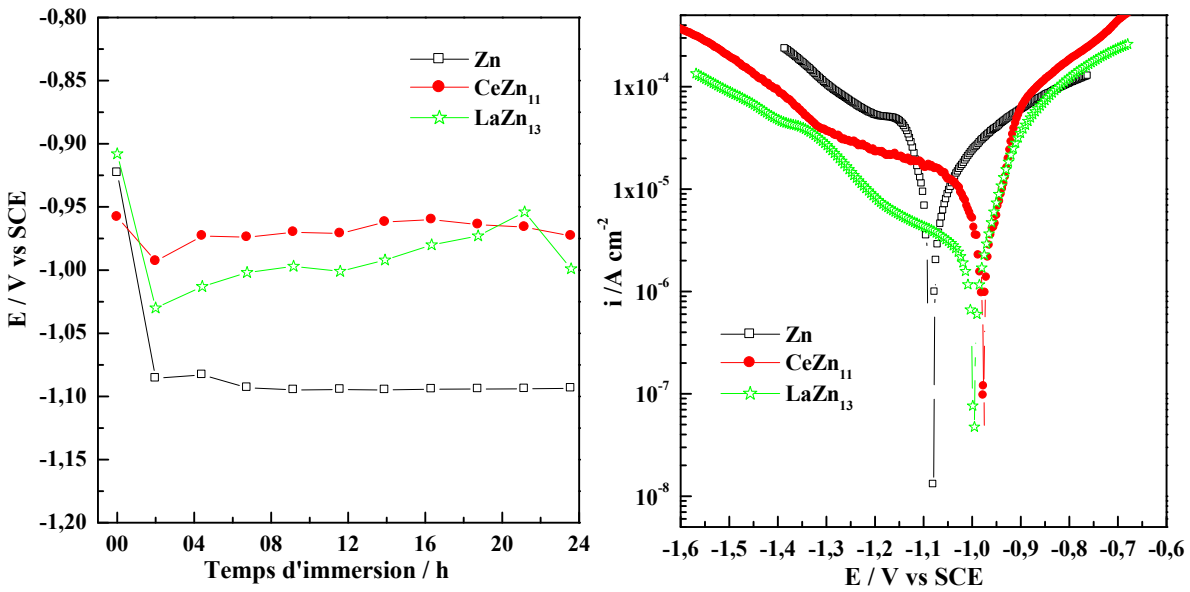
Les phases intermétalliques pures $CeZn_{11}$ et $LaZn_{13}$ présentes respectivement dans les alliages Zn-Ce et Zn-La, ont été synthétisées (voir chapitre 3) et leur comportement électrochimique dans l'eau ASTM est étudié ici afin de mieux comprendre comment la présence de cérium ou lanthane influence la résistance des alliages.

IV.1 Comportement électrochimique des intermétalliques purs

Le comportement électrochimique des phases intermétalliques pures synthétisées a été évalué et comparé au comportement du zinc pur par des méthodes stationnaires et par spectroscopie d'impédance électrochimique dans l'eau ASTM.

Les mesures des potentiels de corrosion des intermétalliques $LaZn_{13}$ et $CeZn_{11}$ sont comparées à celles sur le zinc pur sur la figure 73.a. Les phases intermétalliques riches en zinc semblent avoir des potentiels de corrosion comparables et être plus nobles que le zinc pur, leur potentiel de corrosion étant entre 100 et 150 mV plus élevé que celui du zinc pur. Ces potentiels de corrosion semblent très peu augmenter au cours de l'immersion des phases intermétalliques dans l'eau ASTM, contrairement à ce qui avait pu être observé dans le cas des alliages Zn-Ce ou Zn-La avec des faibles teneurs en lanthane.

Les courbes de polarisation anodiques (*Figure 73.b*) ne montrent aucune inhibition anodique du phénomène de corrosion sur les phases intermétalliques par rapport au zinc pur. Côté cathodique (*Figure 73.b*), seule la phase intermétallique $LaZn_{13}$ semble provoquer une limitation de la vitesse de réduction de l'oxygène, avec un plateau sur lequel la densité de courant reste toutefois plus élevée que celle observée pour les alliages Zn-La à faible teneur en lanthane. Finalement, la vitesse de corrosion de la phase intermétallique $CeZn_{11}$ semble plus élevée que celle de la phase intermétallique $LaZn_{13}$.



(a) (b)

Figure 73 : *Potentiels de corrosion en fonction du temps d'immersion dans l'eau ASTM du zinc pur et des intermétalliques $CeZn_{11}$ et La Zn_{13} (a) ; Courbes potentiodynamiques cathodique et anodique (b) du zinc pur et des intermétalliques purs synthétisés après 24 heures d'immersion dans l'eau ASTM.*

Les figures 74.a et 74.b montrent les spectres d'impédance électrochimique (représentés dans le plan de Nyquist) de $CeZn_{11}$ et $LaZn_{13}$ respectivement, dans une solution aérée d'eau ASTM en fonction du temps d'immersion.

Ces mesures montrent que les spectres évoluent peu au cours du temps d'immersion des phases intermétalliques, ce qui vient corréler la stabilité des potentiels de corrosion mesurés au cours du temps d'immersion.

L'extrapolation à très basse fréquence des valeurs de l'impédance semble révéler que l'impédance globale du système (assimilable à sa résistance de polarisation) est légèrement plus élevée (1,5 fois) pour la phase $LaZn_{13}$ que pour la phase $CeZn_{11}$. Ce résultat conforte le résultat obtenu d'après les tracés potentiodynamiques et selon lequel la vitesse de corrosion de la phase $CeZn_{11}$ serait plus grande que celle de la phase $LaZn_{13}$.

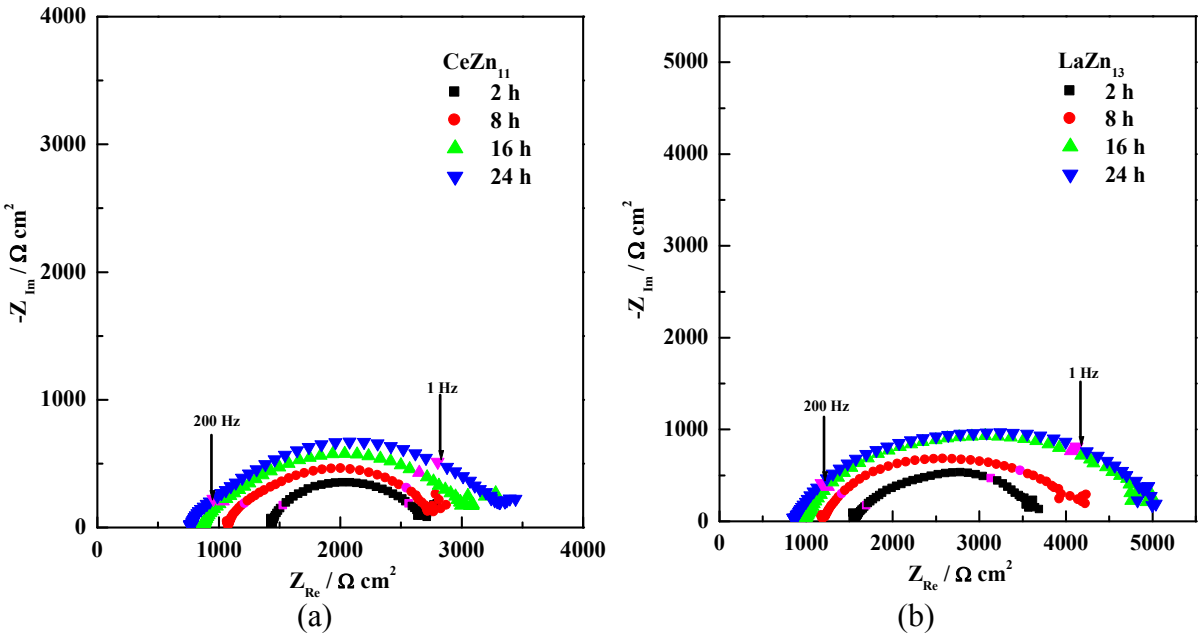


Figure 74 : *Diagramme des Nyquist des intermétalliques a) $CeZn_{11}$ et b) $LaZn_{13}$ en fonction du temps d'immersion dans l'eau ASTM.*

IV.2 Couplage galvanique entre le zinc et les phases intermétalliques pures

Après avoir étudié le comportement électrochimique des phases intermétalliques $CeZn_{11}$ et $LaZn_{13}$ dans l'eau ASTM, cette partie est consacrée à l'analyse du couplage galvanique entre chacune de ces phases intermétalliques et le zinc pur, révélé par les observations morphologiques des produits de corrosion des alliages Zn-Ce et Zn-La formés dans l'eau ASTM. La figure 75 présente l'évolution des potentiels de couplage (*Figure 75.a*) et des courants de couplage (*Figure 75.b*) entre les phases intermétalliques et le zinc pur (le rapport des surfaces des électrodes couplées est égal à 1).

Le signe du courant de couplage mesuré entre les phases intermétalliques d'une part et le zinc confirme l'effet de couplage observé précédemment et le potentiel plus noble des phases intermétalliques : les phases intermétalliques sont les sites cathodiques lorsqu'elles sont couplées au zinc qui s'oxyde donc préférentiellement. La stabilisation de ces courants de couplage intervient au bout de quelques minutes, tout comme les potentiels de corrosion. Grâce à l'inhibition cathodique observée sur la phase $LaZn_{13}$, le courant est environ quatre fois plus faible en cas de couplage du zinc avec cette phase qu'en cas de couplage avec la

phase $CeZn_{11}$. Les valeurs mesurées du potentiel de couplage (-1,08V/ECS) ainsi que les valeurs des courants de couplage (2µA.cm^{-2} avec $CeZn_{11}$ et 8µA.cm avec $LaZn_{13}$) sont parfaitement en accord avec les points de couplage déduits des courbes de polarisation présentées sur la figure 73.

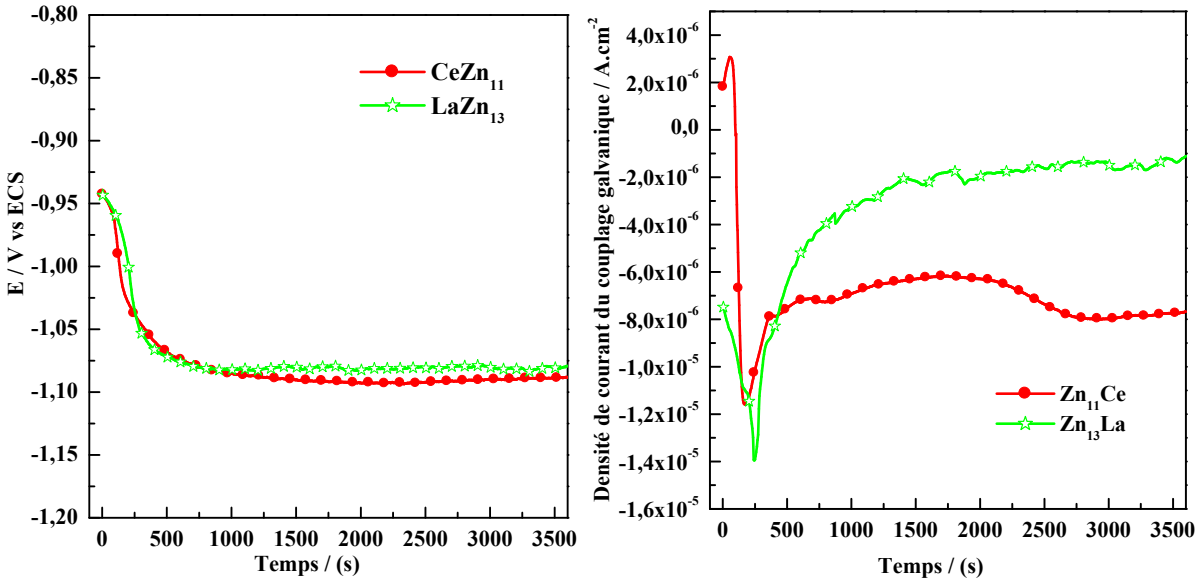


Figure 75 : *Évolution du potentiel de couplage (a), de la densité de courant de couplage (b) entre $CeZn_{11}$/$LaZn_{13}$ et le zinc pur en immersion dans l'eau ASTM.*

IV.3 Conclusions sur les phases intermétalliques $CeZn_{11}$ et $LaZn_{13}$

Comme le laissaient prévoir les morphologies des produits de corrosion observés sur les alliages Zn-La et Zn-Ce, les phases intermétalliques $LaZn_{13}$ et $CeZn_{11}$ sont plus nobles que le zinc pur et se comportent donc comme des sites cathodiques lorsqu'elles sont précipitées dans une matrice de zinc pur. L'inhibition cathodique observée pour la phase contenant du lanthane entraîne une densité de courant de couplage plus faible. C'est cependant la surface globale occupée par ces intermétalliques (et donc la teneur en La ou Ce) dans la matrice de zinc qui régit l'intensité du phénomène de couplage.

V Modification des produits de corrosion du zinc en présence de Ce^{3+} et La^{3+}

Afin de vérifier une éventuelle modification des produits de corrosion du zinc pur en présence de cérium et lanthane, une synthèse chimique a été réalisée en effectuant une précipitation contrôlée des cations métalliques Zn^{2+}, Ce^{3+} et La^{3+} en milieu carbonaté. Le dosage des cations métalliques par HCO_3^- / CO_3^{2-} a été suivi par pH-métrie, grâce à un montage et une méthode expérimentale décrits dans le chapitre 2. Les produits cristallisés issus de la précipitation des cations métalliques en milieu basique carbonaté ont été lavés, séchés puis caractérisés par diffraction des rayons X.

Cette partie présente les résultats obtenus en précipitant les cations métalliques Zn^{2+}, Ce^{3+} et La^{3+} seuls d'une part, puis sur des solutions contenant Zn^{2+} et Ce^{2+} ou La^{3+}. Deux solutions titrantes ont été utilisées : l'une à **pH = 8.4** (tampon HCO_3^- 10^{-2}M), l'autre à **pH = 11** (hydrogénocarbonate de sodium 10^{-2}M + NaOH 1M).

V.1 Dosage par une solution carbonatée à pH = 8.4

V.1.1 Zn^{2+} seul

La courbe de titrage d'une solution de nitrate de zinc (10^{-2}M) par une solution d'hydrogénocabonate de sodium (10^{-2}M) est présentée sur la figure 76.

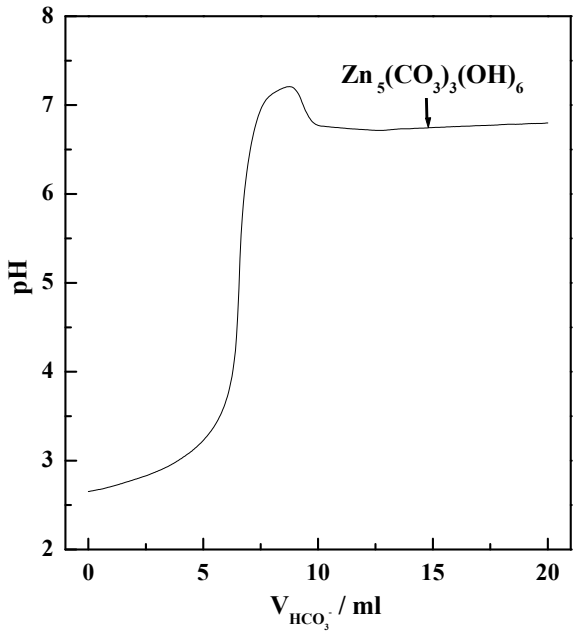


Figure 76 : *Courbe de titrage des ions Zn^{2+}(10^{-2}M) par les ions HCO_3^- (10^{-2}M).*

Le produit cristallisé apparu sur le palier de précipitation à pH = 6,8 a été caractérisé par diffraction des rayons X (*Figure 77*). Comme attendu, il s'agit de l'hydrozincite, produit de corrosion principal du zinc en milieu atmosphérique et dans l'eau ASTM comme observé dans les parties précédentes de ce chapitre. Il est à noter la présence de nitrate de zinc sur le diffractogramme, impureté due à la forte concentration de nitrate de zinc utilisée.

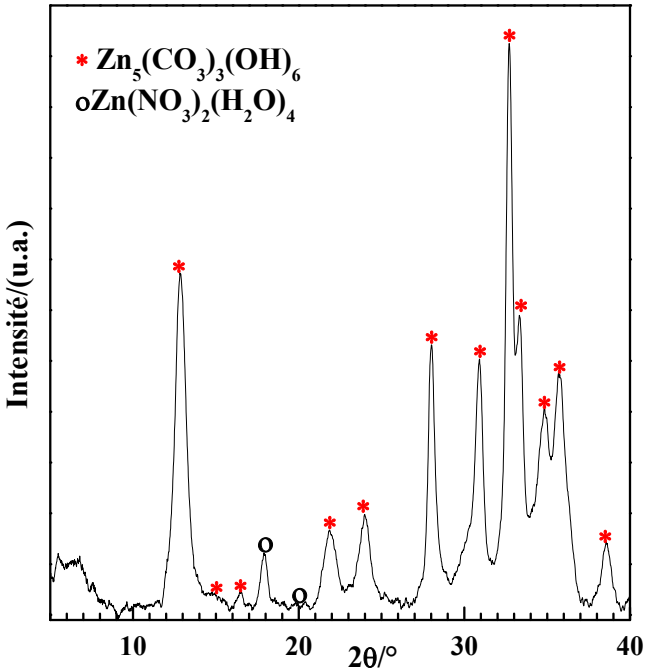


***Figure** 77 : Diffractogramme des produits obtenus sur le palier de précipitation de Zn^{2+} (pH = 6,8).*

V.1.2 Ce^{3+} et La^{3+} seuls

La précipitation de Ce^{3+} seul et La^{3+} seul a également été étudiée par dosage respectivement d'une solution de nitrate de cérium III (10^{-2}M) et d'une solution de nitrate de lanthane (10^{-4}M) par une solution d'hydrogénocarbonate de sodium (10^{-2}M). La figure 78 illustre les résultats obtenus lors du dosage.

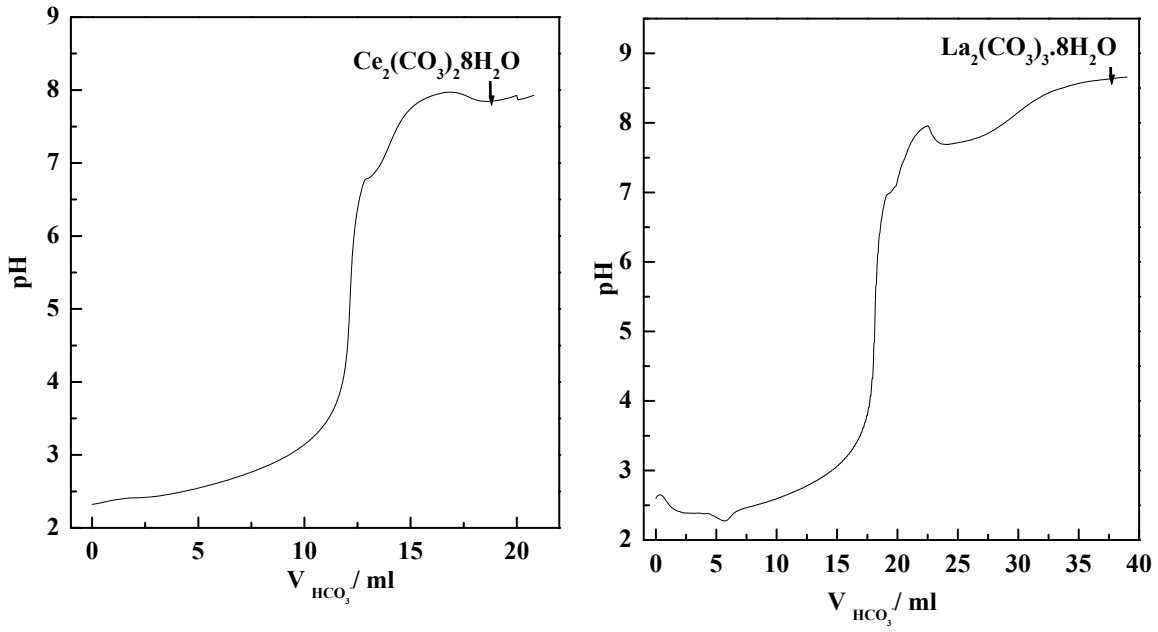


Figure 78 : *Courbes de titrage des ions Ce^{3+} (10^{-2}M, à gauche) et La^{3+} (10^{-4}M, à droite) par les ions HCO_3^- (10^{-2}M).*

Les courbes de dosage présentent la même forme. Le palier de précipitation apparaît autour de pH = 8 dans les deux cas. Les produits de précipitation obtenus pour les volumes indiqués sur la figure 78 ont été caractérisés par diffraction des rayons X (*Figure 79*).

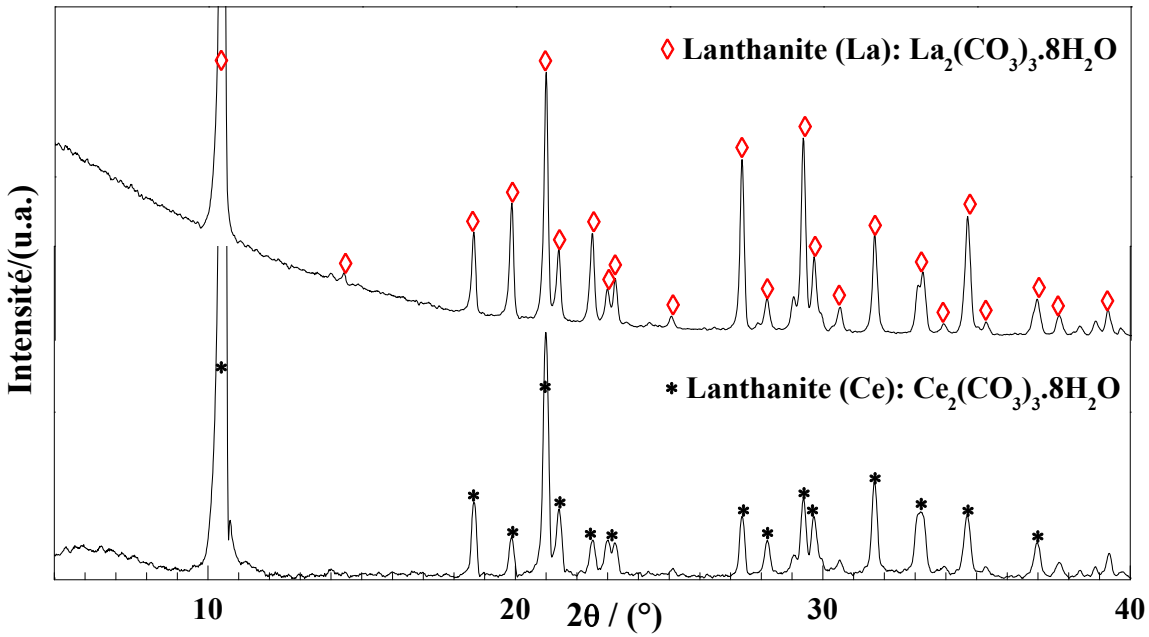


Figure 79 : *Diffractogrammes des produits obtenus sur le palier de précipitation de Ce^{3+} et La^{3+} (pH ≈ 8).*

Les résultats montrent que quelle soit la terre rare impliquée et sa concentration dans la solution, le produit de précipitation majoritaire est le lanthanite correspondant. Il s'agit respectivement du lanthanite de cérium III $Ce_2(CO_3)_3.8H_2O$ et du lanthanite de lanthane $La_2(CO_3)_3.8H_2O$.

V.1.3 Zn^{2+} en présence de Ce^{3+} ou La^{3+}

Après avoir étudié la précipitation de Zn^{2+}, Ce^{3+} et La^{3+} en présence d'ions hydrogénocarbonate, l'influence de la présence de Ce^{3+} et La^{3+} sur la précipitation de Zn^{2+} a été envisagée afin de vérifier la possible participation des éléments de terre rare sur la structure des couches protectrices des alliages Zn-TR. D'après les résultats précédents et attendu que les teneurs en cérium et/ou lanthane des alliages sont de l'ordre de 100 fois plus faibles que celle du zinc, les solutions étudiées contiennent du nitrate de zinc 10^{-2}M et du nitrate de cérium III 10^{-4}M (respectivement du nitrate de lanthane 10^{-4}M). Elles sont dosées comme dans les cas précédents par une solution d'hydrogénocarbonate de sodium 10^{-2}M. Les courbes de titration obtenues sont illustrées sur la figure 80.

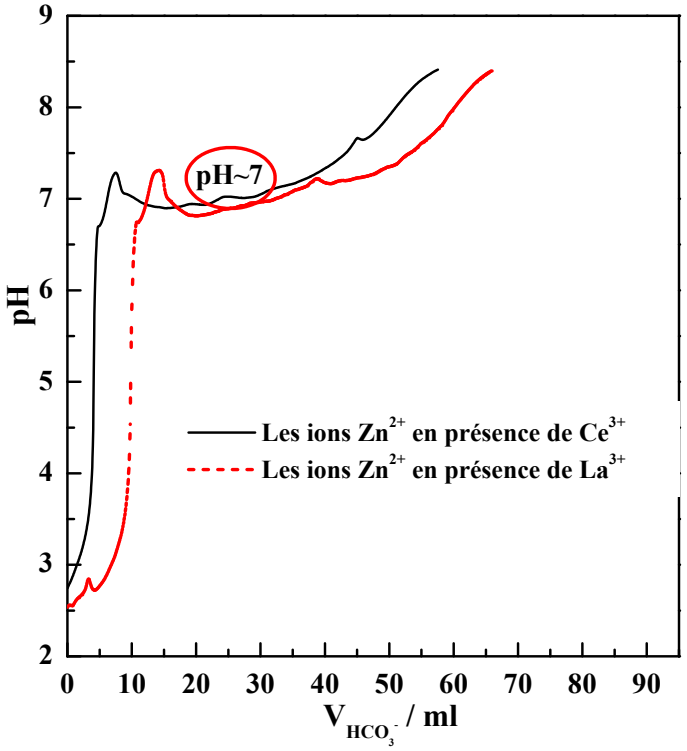


Figure 80 : *Courbes de titrage des ions Zn^{2+}(10^{-2}M) en présence de Ce^{3+}(10^{-4}M) ou La^{3+}(10^{-4}M) par les ions HCO_3^- (10^{-2}M).*

Les courbes obtenues présentent la même forme, avec un plateau de précipitation autour de pH 7.

Les produits précipités au début de ce plateau ont été isolés lors de deux expériences distinctes, lavés, séchés et caractérisés par diffraction des rayons X (*Figure 81*).

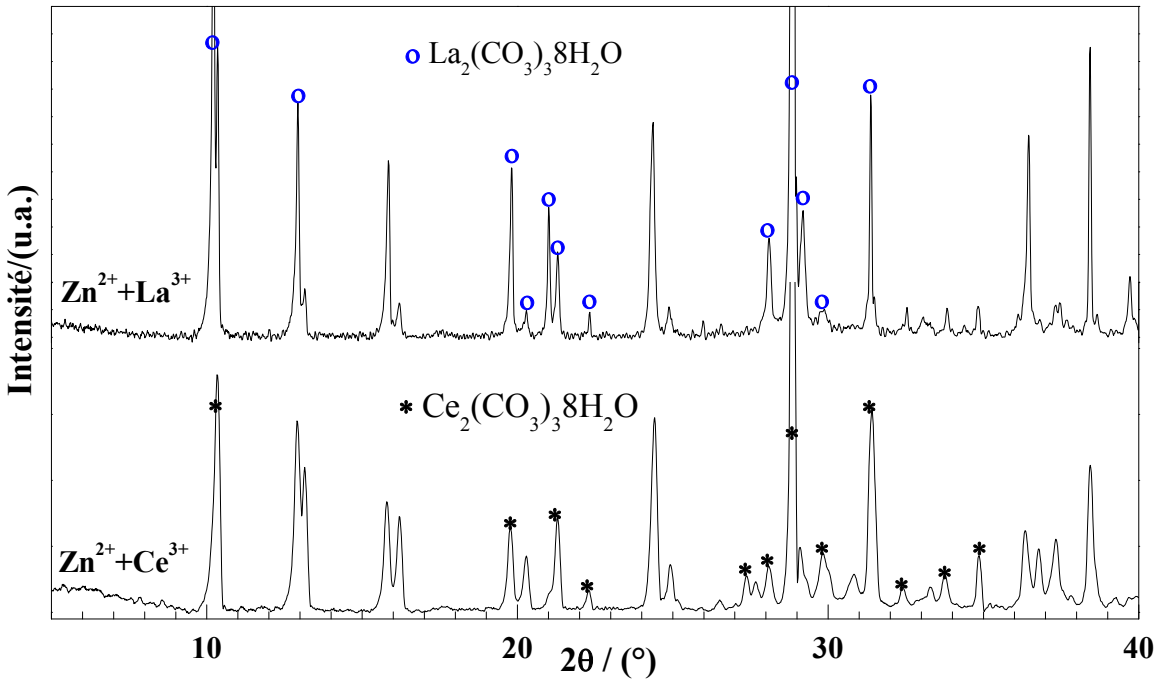


Figure 81 : *Diffractogrammes des produits obtenus sur le palier de précipitation de Zn^{2+} + Ce^{3+} et Zn^{2+} + La^{3+} (pH ≈ 7).*

Ces diffractogrammes montrent que les produits précipités sur le premier plateau sont les lanthanites de cérium III (respectivement lanthanite de lanthane) ainsi qu'un composé inconnu, vraisemblablement un composé lamellaire. Les composés isolés en présence de cérium et en présence de lanthane semblent avoir la même structure.

Le pH de la solution titrante limite le pH de fin de dosage et ne permet donc pas d'étudier l'évolution des produits de corrosion au-delà de pH=8.4. Dans une deuxième phase, une solution titrante carbonatée (hydrogénocarbonate de sodium 10^{-2}M) dont le pH est ajusté à 11 (par ajout de soude 1 M) est utilisée. C'est l'objet de la partie V.2 suivante.

V.2 Dosage par une solution carbonatée à pH=11

Les courbes de dosage d'une solution de nitrate de zinc (10^{-2}M) et des solutions de nitrate de zinc (10^{-2}M) additionnées de nitrate de cérium III ou lanthane (10^{-4}M) par une solution d'hydrogénocarbonate (10^{-2}M) ajustée à pH = 11 par ajout de soude sont présentées sur la figure 82.

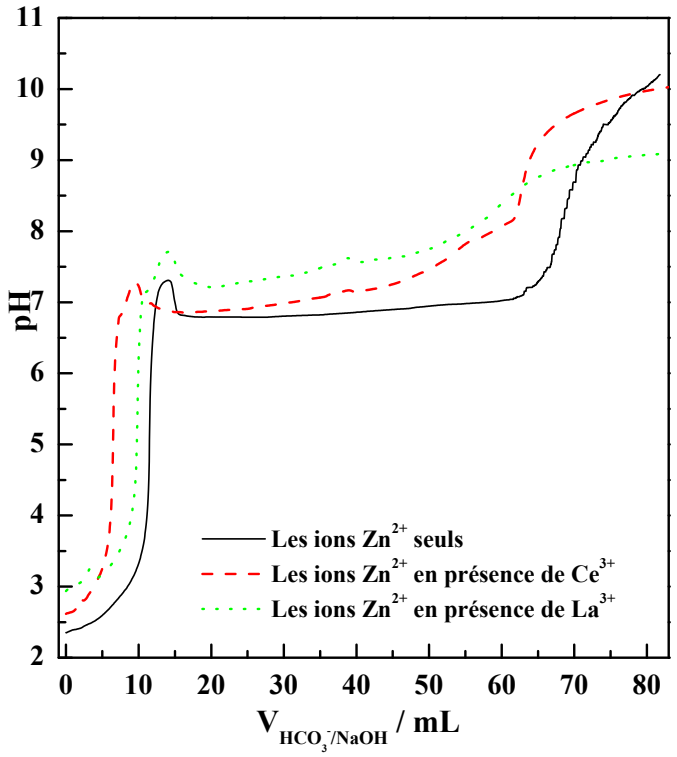


Figure 82 : *Courbes de titrage des ions Zn^{2+}(10^{-2}M) seuls et en présence de Ce^{3+}(10^{-4}M) ou La^{3+}(10^{-4}M) par une solution contenant CO_3^{2-}(10^{-2}M) + OH^- (pH = 11) .*

Les allures des courbes ainsi que les diffractogrammes associés aux produits précipités sur le premier plateau sont comparables à ce qui a été décrit lors du titrage par la solution à pH 8.4 : l'hydrozincite est le composé majoritaire observé avec le sel de zinc pur, le composé inconnu est celui observé avec le sel de zinc additionné de sel de cérium ou lanthane.

Passé le pH limitant dans les expériences décrites au paragraphe V.1, deux types d'allures sont distinguables. Dans le cas du zinc seul ou du zinc additionné de cérium, la courbe ne présente plus de long plateau. Comme l'illustre la figure 83, les diffractogrammes des produits isolés à pH=10 et séchés montrent la présence d'hydrozincite, le composé mixte observé précédemment en présence de cérium a été lessivé. Par contre, dans le cas du zinc additionné de lanthane, un autre long plateau est observé autour de pH=9. Le diffractogramme

du produit en fin de dosage montre la présence, en plus de l'hydrozincite de lanthanite de lanthane.

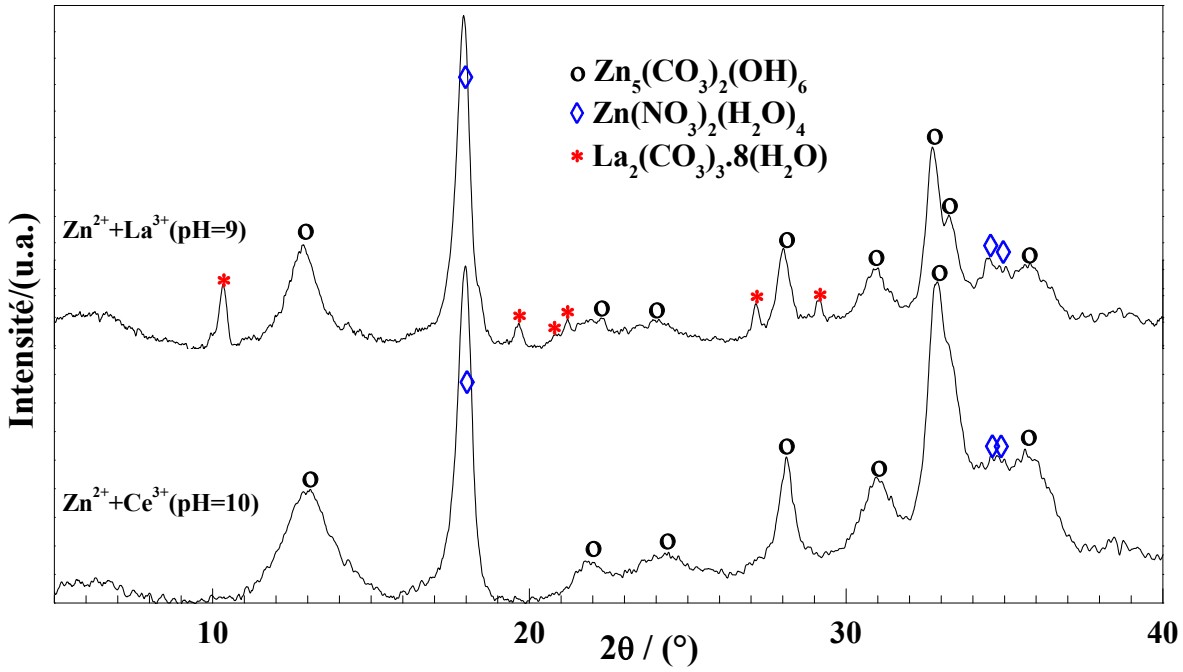


Figure 83 : *Diffractogrammes des produits obtenus sur le deuxième palier de précipitation de Zn^{2+} + Ce^{3+} (pH ≈ 10) et Zn^{2+} + La^{3+} (pH ≈ 9).*

VI Discussion et Conclusion

Les propriétés électrochimiques et la résistance à la corrosion des alliages Zn-TR élaborés sont liées à leurs propriétés microstructurales et en particulier à la présence des phases intermétalliques de type $CeZn_{11}$ et $LaZn_{13}$. L'étude électrochimique de ces phases ainsi que l'étude de leur couplage galvanique avec du zinc pur dans le milieu électrolytique de référence choisi ont révélé que les phases intermétalliques ont un potentiel de corrosion plus noble que le zinc pur. Les réactions de réduction et d'oxydation aboutissant à la corrosion des alliages sont donc localement découplées à proximité des précipités intermétalliques : la réduction de l'oxygène est principalement localisée à la surface de ces précipités et l'oxydation concerne majoritairement la matrice de zinc. Or, l'étude électrochimique des phases intermétalliques a montré une forte diminution de la vitesse de réduction de l'oxygène par rapport à celle observée sur le zinc pur qui explique la diminution de la vitesse de corrosion globale des alliages, observée lorsque la teneur en élément de terre rare est faible.

Cependant, lorsque la teneur en élément de terre rare augmente, le nombre de précipités intermétalliques augmente, le rapport des surfaces cathodiques/anodiques augmente et la vitesse d'oxydation de la matrice de zinc augmente dans les mêmes proportions, aboutissant à sa piqûration dans les zones situées à proximité des précipités intermétalliques, comme cela a été révélé par les études micrographies MEB et les cartographies X réalisées. La résistance à la corrosion des alliages à forte teneur en élément de terre rare est donc finalement plus importante que la vitesse de corrosion du zinc pur.

Dans le cas spécifique des alliages au cérium, une forte inhibition anodique a également été notée avec l'apparition d'un plateau de passivation (*Figure 84*). Parallèlement, l'étude par spectroscopie d'impédance a révélé une modification des propriétés diélectriques de la couche passive développée à la surface des alliages et la présence homogène de cérium en très faible quantité (même à distance des précipités intermétalliques) a pu être identifiée par une cartographie X.

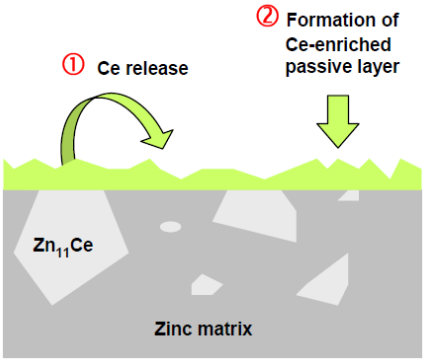


Figure 84 : *Résumé schématique du mécanisme de protection des alliages Zn-Ce*

D'autre part, la précipitation contrôlée d'un mélange sel de zinc/sel de cérium (ou lanthane) en milieu carbonates a permis de mettre en évidence par diffraction des rayons X l'existence d'un composé inconnu, vraisemblablement mixte et de structure double lamellaire. La couche passive se trouverait ainsi renforcée par la présence de ce composé, entraînant une diminution de la vitesse anodique, comme c'est le cas par exemple pour les alliages Zn-Al [18] à la surface desquels se forme une couche d'hydroxyde mixte double lamellaire, connues pour être compacte, bien adhérente et très protectrice.
Lorsque la teneur en cérium dans les alliages augmente, la dispersion des précipités des terres rares plus élevée renforce l'effet du couplage galvanique et conduit à un taux plus élevé de dissolution de la matrice de zinc. Ainsi, la couche passive renforcée par le cérium n'est plus suffisante pour protéger la matrice en zinc.

Dans le cas spécifique des alliages au lanthane, l'effet de d'inhibition anodique décrit pour les alliages au cérium n'a pas été observé. En effet, d'après l'étude électrochimique des phases intermétalliques pures, la vitesse de corrosion intrinsèque des phases intermétalliques $LaZn_{13}$ est plus faible que celle des phases intermétalliques $CeZn_{11}$, à cause d'une inhibition cathodique beaucoup plus importante. D'autre part, les observations en coupe des alliages au lanthane longuement immergés n'ont pas permis de mettre en évidence de dégradation des précipités comme c'est le cas localement pour les alliages au cérium. Ainsi, il serait impossible de libérer des ions La^{3+} à grande distance qui pourraient participer au renforcement de la couche de passivation et donc à une inhibition anodique. Les résultats du dosage en milieu carbonate basique semblent indiquer une stabilité importante des carbonates de lanthane (plus importante que celle des carbonates de cérium), qui pourrait induire une protection locale des phases intermétalliques $LaZn_{13}$ et ainsi réduire la vitesse de réduction de l'oxygène en surface.

Dans le cas des alliages Zn-Mischmetal, ni l'inhibition cathodique observée pour les alliages au lanthane, ni l'inhibition anodique observée pour les alliages au cérium n'a pas être obervée, même avec des faibles teneurs en éléments de terre rare, si bien que leur résistance à la corrosion n'est pas améliorée (voire même pire) par rapport à celle du zinc pur. Il semblerait que les phases intermétalliques précipitées ne contiennent pas assez de lanthane pour provoquer l'effet cathodique et pas assez de cérium pour provoquer l'effet anodique.

Conclusion Générale

Conclusion générale

L'ensemble de ce travail mené durant ces quatre années de thèse a porté sur le développement de nouveaux alliages Zn-TR (TR=Ce, La et Misch) synthétisés dans un four à atmosphère contrôlée sous balayage d'argon. Ces alliages ont été refondus puis coulé à l'air dans des moules en aluminium pour forer des plaques de 3 mm d'épaisseur.

Dans un premier temps, les caractérisations microstructurales des alliages obtenus ont été effectuées à l'aide de différentes techniques telles que la microscopie à balayage électronique d'un système d'analyse EDS, la diffraction des rayons X, la microsonde électronique de Castaing, l'analyse thermogravimétrique…. Le type de composé intermétallique présent dans ces alliages a été déterminé précisément par diffraction des rayons X et microsonde électronique de Castaing.

L'ensemble de ces résultats montre que le cérium est exclusivement présent dans une phase intermétallique $CeZn_{11}$, par contre le lanthane est présent dans une phase intermétallique $LaZn_{13}$ dispersé de manière homogène dans la matrice de zinc. L'utilisation de la terre rare sous la forme mischmétal (75% de Ce et 25% de La) nous permet d'avoir une microstructure triphasée avec la coexistence des deux intermétallique $CeZn_{11}$ substituée au La et $LaZn_{13}$ substituée au Ce dans laquelle sont dispersées de manière homogène dans la matrice de zinc pur. Les phases intermétalliques pures $CeZn_{11}$ et $LaZn_{13}$ ont été élaborée dans les mêmes conditions que les alliages Zn-TR et caractérisées.

Le comportement électrochimique et en particulier la résistance à la corrosion des alliages Zn-TR synthétisés ont été étudiés et comparés à de zinc pur dans un milieu corrosif de référence (eau ASTM D1384), par des techniques électrochimiques stationnaires et spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

En effet, les alliages Zn-Ce et Zn-La globalement montrent une meilleure résistance à la corrosion à des faibles concentrations en terres rares que le zinc pur dans l'eau ASTM. Les mesures électrochimiques stationnaire révèlent que le cérium ajouté au zinc pur est capable à la fois de réduire l'énergie cinétique de la réaction cathodique sur le zinc (la réduction d'oxygène, où le courant est limité par la diffusion de l'oxygène à travers les produits de la couche de corrosion), et de réduire l'énergie cinétique de l'oxydation du zinc en stabilisant la

couche de produits de corrosion sur la surface. On conclure que le cérium agit à la fois comme inhibiteur anodique et cathodique par contre le lanthane à une faible addition au zinc pur n'agit que comme un inhibiteur cathodique.

Les produits de corrosion sur le zinc pur et les alliages Zn-TR présentent la morphologie classique de la rouille blanche, qui se développe dans des conditions atmosphériques. Les alliages de Zn-Ce conduit à une amélioration intrinsèque de la résistance à la corrosion du zinc pur, par la formation d'une couche passive enrichie par Ce. Une couche passive protégeant les alliages Zn-La avec l'absence du lanthane.

Toutefois, l'effet positif de l'enrichissement de la couche passive par le cérium, atteint un optimum avec 1 à 2 %mass. de cérium dans la matrice de zinc. Malgré l'absence du lanthane dans la couche passive formée sur l'alliage Zn-La, le lanthane a aussi un effet positif et est atteint un optimum de 1 à 2 %mass. dans la matrice de zinc pur. Lorsque le contenu des terres rares dans les alliages augmente, la dispersion des précipités des terres rares la plus élevé renforce l'effet cathodique du couplage galvanique et conduit à un taux plus élevé de dissolution de la matrice de zinc. Ainsi, la couche passive très renforcé par les terres rares n'est pas suffisante pour protéger la matrice en zinc, dans ce cas. Le couplage galvanique entre le zinc pur et les intermétalliques $CeZn_{11}$ et $LaZn_{13}$ purs a été étudié, afin de vérifier la protection du zinc par l'incorporation des terres rares sous forme des intermétalliques stables. Les phases intermétalliques sont des sites cathodiques lorsqu'elles sont couplées au zinc qui s'oxyde préférentiellement.

La présence de cérium et de lanthane dans les alliages Zn-TR modifiée les structures des produits de corrosion. La cristallisation des produits de corrosion et la précipitation à partir des cations métalliques en présence d'hydrogénocarbonates (pH=8.4) et en présence d'hydrogénocarbonates ajustés à pH=11 ont été effectuées pour provoquer l'apparition d'un solide à partir d'une solution.

La précipitation par les ions HCO_3^- des ions Zn^{2+} confirme la formation de l'hydrozincite, le produit de corrosion principal du zinc en milieu atmosphérique et dans l'eau ASTM. Les précipitations de Ce^{3+} seul et La^{3+} seul par les ions HCO_3^- à pH=8,4 montrent que quelle soit la terre rare impliquée, le produit de précipitation majoritaire est le lanthanite

correspondant ($Ce_2(CO_3)_3.8H_2O$ et $La_2(CO_3)_3.8H_2O$, respectivement). L'influence de la présence de Ce^{3+} et La^{3+} sur la précipitation de Zn^{2+} a été étudiée à l'aide de la précipitation de Zn^{2+}, Ce^{3+} et La^{3+} en présence du tampon (HCO_3^-, pH=8.4) afin de vérifier la possible participation des éléments de terre rare sur la structure des couches protectrices des alliages Zn-TR. Les résultats obtenus montrent que les produits précipités sont les lanthanites de cérium (respectivement lanthanite de lanthane) ainsi qu'un composé inconnu, cristallise dans une structure lamellaire.

Ce résultat confirme que la présence de Ce^{3+} et La^{3+} retarde la précipitation du produit de corrosion principal du zinc en milieu atmosphérique. Par contre les produits précipités en présence de (HCO_3^- + OH^-) à des pH ajustés à 11 sont les hydrozincites. La formation des lanthanites sont confirmées que pour les ions La^{3+} + Zn^{2+}. Le pH de l'électrolyte peut être modifié au cours de manipulation et influencer sur la structure de la couche passive formée sur les alliages Zn-TR et aussi bien le pH peut contrôler la vitesse de dissolution des intermétalliques et de la matrice de zinc pur. *On conclure que la participation des terres rares dans les produits de corrosion* est assurée par la dissolution de cérium et de lanthane incorporé dans les alliages Zn-TR (TR=Ce, La et Misch).

L'ensemble des résultats de cette thèse montre le potentiel de cette classe d'alliage prometteur pour des applications anti corrosion (Anodes sacrificielle). Pour approfondir cette étude, différents axes de recherche peuvent être envisagés :

1. L'étude du comportement à la corrosion dans d'autres milieux corrosifs et les tests industriels de tenue en corrosion (test de brouillard salin, test en enceinte climatique).

2. Des tests d'application industrielle pour longues durée en tant que anode sacrificielle seront étudiés expérimentalement selon une norme ASTM.

3. Accès à des informations comme le pH local permettrait de faire avancer de manière significative la compréhension des mécanismes de corrosion détaillés de différents alliages Zn-TR.

4. Modifier la composition ou la structure métallurgique de l'alliage pour le rendre intrinsèquement plus résistant à son environnement et modifier la composition chimique de la surface afin d'inhiber les processus de corrosion.

5. En effet, la création d'un plasma à l'interface métal/électrolyte lors du phénomène de décharge permet d'imaginer une nouvelle chimie à la surface de ces alliages dont l'objectif est de créer des barrières anti-corrosion **« à la carte »** en incorporant les éléments nécessaires dans le plasma via le milieu aqueux, dans un procédé industriel mono-étape.

6. L'étude des composés de type Hydroxyde Doubles Lamellaires **(HDL)** à base de zinc et terres rares susceptibles de composer les couches protectrices sur ces alliages.

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

[1] X.G. Zhang, Galvanic corrosion of zinc and its alloys, J. Electrochem. Soc. 143 (4) (1996) 1472–1484.

[2] R. Perkins, A. Bornholdt, Corrosion Science, 17, 5 (1977) 377-384.

[3] M. Pourbaix, Corrosion Science, 14, 1 (1974) 25-82.

[4] E. López, A. Osella, L. Martino, Corrosion Science, 48,2 (2006) 389-403.

[5] F.Rosalbino, E.Angelini, D.Maccio, A.Saccone, S.Delfino, Electrochim. Acta 52 (2007) 7107-7114.

[6] F.Rosalbino, E.Angelini, D.Maccio, A.Saccone, S.Delfino, Electrochim. Acta 54 (2009) 1204-1209.

[7] Agnes Patzko, Robert Kun, Viktoria Hornok, Imre Dekany, Thomas Engelhardt, Norbert Schall, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 265 (2005) 64-72.

[8] Zhao Dan, Sun Jie, Zhang Lili, TAN Yong, Li Ji, Journal of rare earths, 28, Spec. Issue, (2010) 371.

[9] M.F. Montemor, A.M. Simoes, M.G.S. Ferreira, M.J. Carmezim, Applied Surface Science 254 (2008) 1806–1814.

[10] M. Bethencourt, F.J. Botana, M.J. Cano, M. Marcos, J.M. Sanchez-Amaya, L. Gonzalez-Rovira, Corrosion Science 50 (2008) 1376-1384.

[11] Frédéric Blin, Stuart G. Leary, Glen B. Deacon, Peter C. Junk, Maria Forsyth, Corrosion Science 48 (2006) 404-419.

[12] A. Pardo, S. Feliu Jr, M.C. Merino, R. Arrabal, E. Matykina, Applied Surface Science 254 (2007) 586-595.

[13] J. J. Lamoureux, « Précis de Corrosion », Edition Masson, Québec, (1994).

[14] K. Al-Muhanna, K. Habib, Desalination 250 (2010) 404-407.

[15] Kai Feng, Guosong Wu, Zhuguo Li, Xun Cai, K. Paul, Chunternational Journal of Hydrogen Energy, 36, Issue 20, (2011) 13032-13042.

[16] J.H. Potgieter, P.A. Olubambi, L. Cornish, C.N. Machio, El-Sayed M. Sherif, Corrosion Science 50 (2008) 2572–2579.

[17] Baoping Cai, Yonghong Liu, Xiaojie Tian, Fei Wang, Hang Li, Renjie Ji, Corrosion Science 52 (2010) 3235–3242.

[18] Qian Hu, Guoan Zhang, Yubin Qiu, Xingpeng Guo, Corrosion Science 53 (2011) 4065-4072.

[19] L. Freire, M.J. Carmezim, M.G.S. Ferreira, M.F. Montemor, Electrochimica Acta 56, Issue 14 (2011) 5280-5289.

[20] Xiaoge Gregory Zhang, « Corrosion and Electrchemistry of Zinc », Plenum (Ed.), New York, (1996).

[21] C. Rousseau, F. Baraud, L. Leleyter, O. Gil, Journal of Hazardous Materials 167 (2009) 953-958

[22] M. Pourbaix. Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C. Paris : Gauthier Villars, (1963).

[23] J. Perkins, R. A. Bornholdt, Corrosion Science 17(1977) 377-384.

[24] Z.I. Ortiz, P. D'az-Arista, Y. Meas, R. Ortega-Borges, G. Trejo, Corrosion Science 51 (2009) 2703-2715.

[25] M. Mouanga, P. Berçot, J.Y. Rauch, Corros. Sci., Issue 12, 52(2010)3984-3992.

[26] S.C. Chunga, A.S. Linb, J.R. Changc, H.C. Shiha, Corros. Sci., 42 (2000) 1599-1610.

[27] Xian Zhang, Thanh-Nam Vu, P. Volovitch, C. Leygraf, K. Ogle, I. Odnevall Wallinder, Applied Surface Science 258 (2012) 4351–4359

[28] Yu.M. Panchenko, P.V. Strekalov, Protect. Metals, 41 (2005) 557-567.

[29] C.J. Slunder, W.K. Boyd, "Zinc: Its Corrosion Resistance", Second ed., Int. Lead Zinc Research Org. Int., New York, (1983).

[30] U. Evans, Nature, 206 (1965) 980-982.

[31] A. M. Beccaria, Corrosion, 46 (1990) 906-912.

[32] T. Biestek : « Atmospheric corrosion testing of electrodeposited zinc and cadmium coating, in Atmospheric corrosion », W. H. Ailor (ed.), John Wiley&Sons, New York, (1982) 631-650.

[33] Odnevall: "Atmospheric corrosion of field exposed zinc", Ph.D. Thesis, Royal Institute of Technology, Stockholm, (1994).

[34] D. R. Flinn, S. D. Cramer, J. P. Carter, D. M. Hurwitz, P. J. Linstrom:"Materials degradation caused by acid rain", R. Baboian (ed.), ACS Symposium Series 318, American Chemical Society, Washington, D.C., (1986) 119-151.

[35] I. Odnevall, and C. Leygraf, J. Electrochem. Soc., 138 (1991) 1923-1928.

[36] E. Johansson, and J. Gullman "Corrosion study of carbon steel an zinc, in Atmospheric Corrosion", W.W. Kirk and H.H. Lawson (eds.) ASTM STP 1239, American Society for testing and Materials, Philadelphia, (1995) 240-256.

[37] I. Odnevall, and C. Leygraf, Corros. Sci., 34 (1993) 1213-1229.

[38] J. J. Friel, Corrosion, 42 (1986) 422-426.

[39] D. Landolt : « Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux », Traité des Matériaux, Lausanne, (1993).

[40] T. E. Graedel, J. Electrochem. Soc., 136 (1989) 193C-203C.

[41] T. Falk, J.E. Svensson, L.G. Johansson, J. Electrochem. Soc., 145 (1998) 39-44.

[42] F. Zhu, X. Zhang, D. Persson, D. Thierry, Electrochem. Solid-State Lett., 4 (2001) B19-B22.

[43] I. Odnevall, and C. Leygraf, Corros. Sci., 36 (1994) 1551-1567.

[44] I. Odnevall, and C. Leygraf, "Reaction sequence in atmosphere corrosion of zinc ASTM STP 1239, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, (1994).

[45] R. Ramanauskas, Corros. Sci., 40 (1998) 401-410.

[46] P. Quintana, Appl. Surf. Sci, 99 (1996) 325-334.

[47] M. C. Bernard, Corros. Sci., 35 (1993)1339-1349.

[48] J. Kasperek, Mater. Chem. Phys., 56 (1998) 205-213.

[49] M. Keddem, Corros. Sci., 33 (1992) 1243-1252.

[50] D. Persson, Electrochem. Solid-State Lett., 4 (2) (2001) B7-B11.

[51] T. Tsuru, In Proceedings. 16thICC, September (2005), Beijing-China.

[52] P. Vanysek, "Hand Book of Chemistry and Physics Weat", 66th Edition, CRC-Press, (1986).

[53] D. Quantin, « galvanisation à chaud », Techniques de l'ingénieur, M1534, (2003) 1-28.

[54] Jacques. Sophie, Thèse de Doctorat, «Nouveau traitement de surface du zinc par des acides organiques d'origine végétale : la carboxylation » Université Henri Poincaré UHP-Nancy, France (2005).

[55] J. Bennett, « galvanic cathodic protection of reinforced concrete using surface applied zinc anodes » , In proceeding of ICCRRCS, Orlando, Florida, (1998), Publication N° FHWA-SA-99-014.

[56] Protection cathodique : Guide pratique- Editions TECHNIP, Paris (1986).

[57] M.Abe, Y. Shiohara, A. Okado "Coating Systems: Metallurgy and Performance", G. Krauss and D.K. Matlock (eds.), The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, Pennsylvania, (1990) 171-181.

[58] A. Yasuda, S. Umino, K. Kyono, K. Yamamoto, ASM Corrosion-Resistant Automotive Sheet Steels Conference, Chicago, 24-30(1988) 21-30.

[59] Massalski TB et al., editors. “Binary alloy phase diagrams”, Materials Park, OH: ASM International; (1993) 239.

[60] M.L. Huang, H.X. Li, H. Ding, Y.P. Ren and S.M. Hao, Acta Metall. Sin.(Engl. Lett.), 5, 21 (2008) 329-335.

[61] P. Solokha, S. De Negrib, A. Saccone, V. Pavlyuka, and J.-C. Tedena, Z. Anorg. Allg. Chem., 633 (2007) 482-489.

[62] B. Chevalier, C. P. Sebastian, R. Pottgen, Solid State Sciences, 8 (2006) 1000-1008.

[63] R. Pottgen, Th. Gulden, A. Simon, GIT Labor-Fachzeitschrift, 43 (1999) 133.

[64] H. Okamoto (ed), “Binary Alloy Phase Diagrams”, Second Edition Plus Up Dates, ASM, (1996).

[65] P. Chiotti, J. T. Mason, K. J. Gill, Trans, TMS-AIME, 233 (1965) 786.

[66] C.P. Wang, X. Chen, X.J. Liu, F.S. Pan, K. Ishida, Journal of Alloys and Compounds, 458 (2008) 166-173

[67] L. Rolla, A. Iandelli, Ric. Sci., 20 (1941) 1216-1226.

[68] A. Iandelli, A. Palenzona, J. Less-Common Met., 12 (1967) 333-343.

[69] K.A. Gschneidner Jr., in: T.B. Massalski (Ed.), “Binary Alloy Phase Diagrams”, Vol. 3, ASM, OH, (1990) 2442.

[70] A. Berche, Ph.D. Thesis, Paul Cézanne University, Marseille, (2007).

[71] H.Y. Qi, G.X. Huang, R.D. Liu, K. Zhang, L.B. Liu, Z.P. Jin, Journal of Alloys and Compounds, 497 (2010) 336-343.

[72] M.L. Fornasini, A. Iandelli, F. Merlo, M. Pani Intermetallics, 8 (2000) 239-246.

[73] Annual book of ASTM standards, Copyright ASTM, PA, (1986) 19103.

[74] B.A. Boukamp, Solid State Ionics, 20 (1986) 31-44.

[75] Mark E.Orazem, Bernard Tribollet, “Electrochemical Impedance Spectroscopy”, John Wiley and Sons, New-York, 2008.

[76] Kh. Guessoum, D. Veys-Renaux, E. Rocca, K. Belhamel, Corrosion Science 53 (2011) 1639-1645.

Articles publiés