



HAL
open science

Corrosion des aciers revetus de zinc dans les zones confinées des carrosseries automobiles

Bruno Lefevre

► **To cite this version:**

Bruno Lefevre. Corrosion des aciers revetus de zinc dans les zones confinées des carrosseries automobiles. Chemical Sciences. Chimie ParisTech, 2004. English. NNT : . pastel-00002339

HAL Id: pastel-00002339

<https://pastel.hal.science/pastel-00002339>

Submitted on 20 Apr 2007

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.

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE – PARIS VI

Spécialité :
METALLURGIE ET MATERIAUX

École doctorale 388 :
**CHIMIE PHYSIQUE ET
CHIMIE ANALYTIQUE
DE PARIS CENTRE**

Présentée par :
Bruno Lefèvre

pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de Pierre et Marie Curie
Paris VI

**CORROSION DES ACIERS REVETUS DE ZINC DANS LES ZONES
CONFINEES DES CARROSSERIES AUTOMOBILES**

Soutenue le mercredi 30 juin devant le jury composé de :

M. Christian FIAUD	Professeur, Paris 6	Président
M. Kevin OGLE	Ingénieur de Recherche IRSID	Rapporteur
M. Dominique THIERRY	Ingénieur – Institut de la Corrosion	Rapporteur
M. Philippe MARCUS	Directeur de recherche CNRS, Paris	Directeur de thèse
Mme Claire-Marie PRADIER	Directeur de recherche CNRS, Paris	Examineur
M. Philippe ROLLAND	Ingénieur DIMAT - RENAULT	Examineur

"Ne me faites pas d'objections. Les difficultés en feront assez d'elles-mêmes."

Winston Churchill

REMERCIEMENTS

Tous les thésards seront d'accords, cette partie est certainement la plus agréable à écrire. Il est vrai qu'après près de 63 500 mots et quelque 7 500 lignes de texte, il est satisfaisant de rédiger ces ultimes phrases dans un doux moment de relâchement intellectuel. Je tiens à m'excuser par avance auprès de toutes les personnes que j'aurais pu oublier de citer dans ces remerciements, et qu'elles reçoivent ici toute ma gratitude et ma sympathie.

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au Laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris et au Service de la Corrosion (service 64130) de la Direction des Matériaux du Technocentre Renault à Guyancourt. Cette thèse a été financée par Renault et l'ANRT à travers une bourse Cifre.

Je tiens à remercier en premier lieu Monsieur Philippe Marcus, directeur de recherche CNRS et directeur du Laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces, pour m'avoir accueilli et pour avoir assuré la direction de ma thèse. Je remercie également Monsieur Gérard Maeder, directeur de la Direction des Matériaux (DIMAT) de RENAULT et Monsieur Gérard Gueret, chef du service du comportement des matériaux à la DIMAT.

Je remercie Monsieur Kevin Ogle, ingénieur à l'IRSID et Monsieur Dominique Thierry, ingénieur à l'Institut Suédois de la Corrosion d'avoir accepté d'examiner ce travail. Que Monsieur Christian Fiaud reçoive également tous mes remerciements pour avoir accepté la présidence du jury.

Je souhaite remercier tout particulièrement Madame Claire-Marie Pradier, directeur de recherche au Laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces, pour son aide, ses encouragements et son soutien sans faille. Les nombreuses heures passées à discuter les résultats ont contribué à l'achèvement de ce mémoire. Je lui souhaite également tous mes vœux de réussite dans la direction du Laboratoire de Réactivité des Surfaces.

J'exprime également toute ma reconnaissance à Monsieur Philippe Rolland, ingénieur de recherche et chef de l'UET de la corrosion à la DIMAT, pour avoir assuré le suivi de ce travail du point de vue industriel. Sa patience, ses conseils et ses encouragements m'ont permis de concrétiser ce travail.

Je tiens à remercier chaleureusement Monsieur Jean Lecoer, chargé de recherche et Monsieur Claude Koehler, ingénieur d'étude, pour l'aide apportée à la conception de la cellule de corrosion et pour le développement des microélectrodes de pH ; merci pour votre bonne humeur, pour tous les conseils et pour les dépannages matériels express après visite de leurs différentes cavernes d'Ali Baba.

Je n'oublierai pas de remercier Monsieur Christophe Méthivier, ingénieur de recherche au Laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces, véritable Géo Trouvetou de l'invention et du montage d'expérience : la conception et la mise au point de la cellule de mesure *in situ* par PM-IRRAS est son œuvre. Je tiens également à exprimer toute ma reconnaissance à Madame Sandrine Zanna pour tous ses conseils pour exploiter au mieux les résultats XPS.

Je tiens enfin à remercier tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à la DIMAT, en particulier Messieurs André Navaud, Alain Jussiaume, Roland Galvan, Xavier Duteurtre, Frédéric Pasquet, j'en oublie certainement. Un merci tout particulier à Monsieur Gilles

Durieux qui m'a encadré durant les premières semaines de cette thèse et qui m'a initié à la corrosion automobile.

Je me dois également de citer dans ces remerciements Monsieur Luis Fernandez, pour sa bonne humeur (sauf quand on parle des défaites de l'OM... Désolé Luis!!!) et pour tous les petits services qu'il m'a rendu durant ces quelques années et qui m'ont tant facilité la vie.

Je tiens à exprimer toute ma sympathie à l'ensemble des membres du Laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces. Je tiens à faire une dédicace toute particulière à M'dame Christine, et à Monsieur Yves Berthier pour leur contribution au bien être des thésards. Je tiens également à remercier Madame Marie-José Michel pour avoir passer la plupart de mes commandes en urgences.

Dés les premiers mois de la thèse, j'ai eu la chance de rencontrer de véritables amis qui m'ont supporté au quotidien : Isabelle Louis-Rose, Céline Rubio, Alexandre Machet, Loig Rivoaland, Nicolas Frémy. Je n'oublie pas non plus de saluer Élisabeth Briand, Anne-Gaelle Noumet, Antoine Seyeux, Guillaume Despert qui sont arrivés quelques temps après, mais qui ont contribué au maintien de la bonne humeur quotidienne.

Pour finir, je remercie mes parents et ma famille pour leurs encouragements, ainsi qu'Isabelle, Ludovic, Annabelle, Élise, Pierre, Sébastien, Alexandre et Loig pour leur présence et leur aide dans les bons comme dans les mauvais moments.

Table des matières

INTRODUCTION	11
CHAPITRE I : PRESENTATION DU SUJET ET SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	15
<u>I- PRESENTATION DU PROBLEME</u>	<u>17</u>
A- Bref historique de la corrosion automobile	17
B- Définition des conditions de corrosion	18
C- Matériaux et protections anticorrosion	21
D- Défauts de protection	23
<u>II- SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE</u>	<u>23</u>
A- Présentation détaillée des différents type de corrosion	23
1- La corrosion atmosphérique et la corrosion cosmétique	24
2- La corrosion perforante	26
3- Exploitation des essais et résultats	28
B- Les tests de corrosion	28
C- Études de la corrosion perforante	31
D- Limite des recherches	36
CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES	37
<u>I- MATERIAUX : CARACTERISTIQUES, PREPARATION DES ECHANTILLONS</u>	<u>39</u>
A- Matériaux utilisés	39
B- Préparation des échantillons	40
C- Préparation des solutions	40
<u>II- LA SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS X</u>	<u>40</u>
A- Principe de l'XPS	41
B- Exploitation des pics Auger	42
C- Appareillage	44
<u>III- SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION INFRAROUGE EN MODE REFLEXION SPECULAIRE : IRRAS, PM-IRRAS, μ-IR</u>	<u>45</u>
A- Principe de l'IRRAS	45
B- Principe de la modulation de polarisation	47
C- Instrumentation PM-IRRAS et traitement du signal	48
D- Micro-infrarouge à transformée de Fourier	50
<u>IV- ENCEINTE CLIMATIQUE : PRINCIPE ET CARACTERISTIQUES</u>	<u>50</u>
A- Rappel de quelques principes de génie climatique	51
B- Caractéristiques de l'enceinte climatique	53
CHAPITRE III : DEVELOPPEMENTS EXPERIMENTAUX	55
<u>I- DEVELOPPEMENT DE LA CELLULE D'ESSAI</u>	<u>57</u>
A- Généralités	57
B- Choix de l'échantillon	59
C- Support d'essai	59
1- Prototypes de support	59

2- Description de la cellule de corrosion définitive	60
<u>II- DEVELOPPEMENT DE LA CELLULE PM-IRRAS</u>	63
A- Instrumentation	63
B- Mode opératoire	65
C- Facteurs limitant	67
<u>III- DEVELOPPEMENT D'ELECTRODES DE PH</u>	67
A- Introduction	67
B- Développement d'une micro-électrode de palladium pour la mesure du pH	70
1- Principe de la mesure	70
2- Fabrication et montage des électrodes de palladium	71
3- Étude de faisabilité	72
a- Étude sur un prototype	72
b- Étalonnage	75
4- Mise en œuvre	77
a- Cellules de mesure multipoint	78
i- Système à contre-électrode unique	78
ii- Séparation des contre-électrodes	81
b- Instrumentation électronique	82
c- Premiers résultats en enceinte et perspectives d'évolution	86
5- Conclusion et perspectives	87
<u>CHAPITRE IV : ÉTUDE DE LA CORROSION PERFORANTE EN ENCEINTE CLIMATIQUE</u>	89
<u>I- SUIVI VIDEO DES ESSAIS EN ENCEINTE CLIMATIQUE</u>	91
A- Protocole expérimental	91
B- Étude à partir d'un test de corrosion cosmétique	92
C- Mesure des temps de séchage : influence des paramètres expérimentaux	94
1- Observations	94
2- Synthèse des observations	101
<u>II- CARACTERISATION DES SURFACES</u>	102
A- Étude morphologique des surfaces	102
B- Caractérisation des surfaces par microspectrométrie infrarouge	107
C- Caractérisation par XPS	112
<u>III- RESUME - CONCLUSIONS</u>	118
<u>CHAPITRE V : ÉTUDE DES STADES INITIAUX DE LA CORROSION PERFORANTE</u>	121
<u>I- XPS : ETUDE DES COMPOSES DE REFERENCE</u>	123
A- Zinc ultra-pur (surface propre)	124
B- Oxyde de zinc	127
C- Hydroxyde de zinc	130
D- Chlorure de zinc	132
E- Hydrozincite	133
F- Surface de tôles d'acier électrozinguées	135
G- Synthèse – représentation de Wagner	137
<u>II- EXPLOITATION DES DONNEES XPS</u>	137
A- Expression des intensités des signaux XPS	137
B- Calcul des épaisseurs équivalentes	139

C- Calcul des libres parcours moyens	141
D- Procédure de traitement des données XPS	141
<u>III- CARACTERISATION DES ETATS INITIAUX APRES LA PHASE D'AMORCAGE</u>	146
A- État de surface des échantillons avant immersion	146
B- Caractérisation de la surface, juste après immersion (XPS) et pendant le séchage sous air ambiant (PM-IRRAS)	148
1- Essais avec barbotage de N ₂ ou de CO ₂ durant l'immersion	149
a- Eau millipore	149
b- Solution saline à 1% de NaCl	150
2- Essais avec barbotage de N ₂ ou de CO ₂ seulement avant l'immersion	151
a- Eau millipore	151
i- XPS : Analyse qualitative	151
ii- XPS : Analyse quantitative	154
iii- Suivi du séchage par PM-IRRAS	155
b- Solution à 1% de NaCl dégazée par N ₂	156
i- Analyse XPS des surfaces après la phase d'immersion	157
ii- Suivi du séchage par PM-IRRAS	159
c- Solution à 1% de NaCl saturée en CO ₂ – pH 4,5	160
i- Analyse XPS des surfaces après la phase d'immersion	160
ii- Suivi du séchage par PM-IRRAS	164
3- Influence du mode de séchage	164
C- Identification des produits	166
<u>IV- ÉTUDE PAR PM-IRRAS IN SITU DE LA CINÉTIQUE DE FORMATION DES PRODUITS DE CORROSION AU COURS DE LA PHASE DE SECHAGE</u>	170
A- Mode opératoire	170
B- Résultats	170
1- Eau millipore : influence de la quantité de CO ₂	170
2- Solution saline à 1% en masse de NaCl : influence de la quantité de CO ₂	172
3- Effet de l'immersion sur la cinétique de formation de l'hydrozincite	174
4- Effet d'un séchage rapide avant remouillage de la surface	175
5- Effet d'un rinçage des surfaces après apparition des produits de corrosion	177
<u>V- RESUME DES RESULTATS ET DISCUSSION</u>	179
A- Résumé des résultats	179
B- Mécanismes réactionnels	183
<u>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES</u>	189
<u>ANNEXES</u>	195
Annexe 1 : Stabilité des surfaces sous ultra-vide et sous Rayons X	197
Annexe 2 : Estimation de l'épaisseur du film d'oxyde en exploitant les signaux Auger Zn LMM	201
Annexe 3 : Considérations thermodynamiques : dissolution du CO ₂ et stabilité des carbonates en solution	207
<u>INDEX DES FIGURES :</u>	209
<u>INDEX DES TABLEAUX :</u>	215
<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :</u>	217

Introduction

Introduction

La corrosion automobile peut être classée en deux catégories : la corrosion cosmétique et la corrosion perforante. *La corrosion cosmétique* est celle qui se produit lorsque la peau d'une carrosserie est blessée par une rayure ou par un impact de gravillon : la corrosion s'initie sur la blessure, se propage sous le film de laque et provoque le cloquage de la peinture. Ce type de corrosion touche à l'aspect extérieur du véhicule, il est facilement perceptible par le client et par conséquent nuit gravement à l'image de marque du constructeur. Durant les dernières décennies, la plus grande partie des efforts concernant la corrosion automobiles a porté sur l'étude de la corrosion cosmétique, et la mise au point de tests accélérés pour évaluer les performances des matériaux utilisés pour la fabrication des panneaux de carrosserie contre la corrosion cosmétique. *La corrosion perforante* se produit lorsque de l'eau pénètre dans les corps creux comme les caissons de porte, les longerons ou les bavolets, et stagne à la jonction des tôles. Ce type de corrosion est particulièrement pernicieux puisque, comme son nom l'indique, il aboutit à la perforation des tôles, et on ne le détecte généralement que trop tard pour traiter le problème.

La durée de garantie d'un véhicule est un argument de vente de plus en plus fort. Cependant, une mauvaise maîtrise des risques peut entraîner des pertes financières considérables pour un constructeur automobile, aussi, la durée des garanties contre la perforation des carrosseries en Europe, portée successivement à 6, 8 et 12 ans à la fin des années 90, a conduit les constructeurs à accélérer la recherche sur les problèmes liés à l'apparition et au développement de la corrosion perforante. Les méthodes de protection des carrosseries sont connues : tôles zinguées, application généreuse de colles et mastics, injection de cire dans les corps creux. Cependant, la somme de toutes ces protections présente deux inconvénients majeurs :

- l'augmentation des coûts de fabrication,
- l'alourdissement des véhicules : le poids des véhicules doit en effet être maîtrisé pour respecter les normes antipollution européennes.

Pour éviter ces inconvénients et atteindre 12 ans de protection contre la corrosion perforante, il est nécessaire de rationaliser les choix techniques, et donc de travailler sur un essai représentatif de la corrosion perforante en laboratoire.

Le chapitre I présente la corrosion automobile dans sa globalité ainsi qu'une synthèse des études réalisées à ce jour sur la corrosion perforante. Les conditions d'apparition de la corrosion perforante sont bien plus complexes que celles de la corrosion cosmétique, et peuvent être difficiles à reproduire en laboratoire. Ainsi, la mise au point de tests accélérés est délicate : il n'existe pas actuellement de test accéléré unanimement reconnu pour évaluer la résistance des matériaux à la corrosion perforante. Souvent, ces tests sont des adaptations des tests accélérés utilisés pour l'étude de la corrosion cosmétique.

Le chapitre II présente les matériaux et les techniques expérimentales que nous avons utilisés pour mener à bien ce travail.

Le chapitre III traite des développements expérimentaux, cellule de corrosion pour les essais en enceinte climatique, cellule de corrosion en milieu humide avec suivi *in situ* en PM-IRRAS, micro-électrodes de pH, réalisés pour mieux comprendre les mécanismes de la corrosion perforante.

Les résultats des observations et des analyses de surface effectuées sur des échantillons exposés en condition d'accostage dans l'enceinte climatique sont regroupés dans **le chapitre IV**. **Le chapitre V** présente l'étude des tout premiers stades d'oxydation, réalisée par XPS et par PM-IRRAS *in situ*.

Chapitre I : Présentation du sujet et synthèse bibliographique

Chapitre I

Présentation du sujet et synthèse bibliographique

I-Présentation du problème

La première partie de ce chapitre présente une vision d'ensemble des différents problèmes de corrosion rencontrés sur les carrosseries des véhicules automobiles. Nous verrons quelles sont les origines de la corrosion et les conséquences liées à la dégradation des matériaux composant un véhicule. L'acquisition d'un véhicule automobile reste un investissement important ; le véhicule doit garder un bel aspect pour une éventuelle revente, mais il doit garder aussi ses caractéristiques mécaniques pour la sécurité des occupants : à ce titre, la notion d'anticorrosion participe d'une façon importante à l'image de marque du constructeur en terme de qualité perçue par le client. La deuxième partie de ce chapitre présentera un état de l'art des recherches sur la corrosion effectuées à ce jour, recherche souvent en amont qui visent à comprendre pour mieux prévenir les différentes étapes d'un processus de corrosion.

A-Bref historique de la corrosion automobile

Avant 1950, les problèmes de corrosion sévères étaient rencontrés seulement dans des lieux aux climats agressifs : les bords de mer essentiellement ou encore les pays tropicaux. Ensuite, la corrosion des véhicules automobiles, et plus précisément les problèmes liés à la **corrosion perforante des carrosseries**, se sont accrus avec l'utilisation intensive dans les années 1950 des sels de dés-enneigement, NaCl et CaCl₂ notamment, en remplacement des solutions mécaniques. Dans les années 1970, le contexte économique a imposé aux constructeurs d'automobiles de réduire le poids des véhicules pour diminuer leur consommation de carburant. L'utilisation judicieuse de tôles d'acier à haute limite élastique, plus fines que celles employées jusqu'alors, a permis aux concepteurs de parvenir à un bon degré de réduction du poids, mais aussi de satisfaire aux critères de performance des nouveaux véhicules. Cependant, avec les mêmes vitesses de corrosion que par le passé, les tôles constituant les organes structuraux des véhicules atteignent rapidement l'épaisseur critique en dessous de laquelle de graves dysfonctionnements tels que l'affaiblissement de la rigidité ou des ruptures, peuvent survenir. En effet, une tôle d'acier nue, en présence de polluants (Cl⁻, SO₄²⁻...), d'oxygène et d'humidité, se corrode, les ingénieurs font donc en sorte d'éliminer les zones de rétentions de boues et d'eau. Le problème de la corrosion des véhicules est devenu un élément de qualité important puisque sa maîtrise permet de garantir des performances structurales durables et donc une longévité accrue des véhicules. Des progrès constants du point de vue de la conception ("design" -qui participe de façon non négligeable à la prévention de la corrosion-), des matériaux utilisés et des méthodes de fabrication, ont permis d'améliorer continûment la tenue à la corrosion. La résistance à la corrosion est la combinaison du choix des matériaux utilisés, de la forme des pièces, du procédé de fabrication ("process") retenu, et enfin des couches protectrices appliquées avant et après fabrication.

La stratégie actuelle des constructeurs d'automobiles, pour démontrer la qualité de leurs produits et convaincre la clientèle, est d'allonger les durées de garantie **antiperforation** des véhicules, ce qui rend plus que jamais nécessaire l'étude et le contrôle des phénomènes de corrosion.

B-Définition des conditions de corrosion

La majorité des métaux n'est pas stable d'un point de vue thermodynamique : au contact de l'atmosphère, ils forment une couche superficielle d'oxyde qui peut ne pas être protectrice. Dans ce cas, la dégradation du métal va se poursuivre plus ou moins rapidement selon différents paramètres comme les polluants présents dans l'atmosphère, la température, ou encore le taux d'humidité relative. En milieu liquide, les phénomènes sont plus complexes, nous parlerons de corrosion électrochimique ou de corrosion humide.

Les phénomènes de corrosion affectant un véhicule peuvent être classés en cinq types de corrosion : la corrosion uniforme, la corrosion galvanique, la corrosion cosmétique, la corrosion perforante et la corrosion par piqûres [1]. Nous allons expliquer brièvement leurs caractéristiques, les conditions dans lesquelles elles apparaissent, et les dégâts qu'elles peuvent occasionner.

La corrosion uniforme ou généralisée est généralement spectaculaire puisque toute la surface de métal est attaquée, elle se rencontre sur des pièces non revêtues (moteur, pipes d'échappements...). Ce type de corrosion est bien connu et peu gênant hormis une question d'aspect, il occasionne peu de dégâts durant le temps moyen de vie du véhicule.

La corrosion galvanique survient lorsque deux métaux, dont les potentiels de corrosion sont différents, restent en contact en présence d'un électrolyte : il se forme alors une pile de corrosion (Figure I-1). Le métal dont le potentiel de corrosion est le plus faible va se consommer préférentiellement, protégeant ainsi le métal "noble". Par exemple, une pièce d'aluminium non passivée en contact avec une pièce en acier se corrodera tandis que la pièce en acier sera épargnée. Sur un véhicule actuel, les pièces de carrosserie telles que les capots moteurs en aluminium doivent être isolées électriquement des parties en acier par des séparateurs isolants pour éviter ce phénomène.

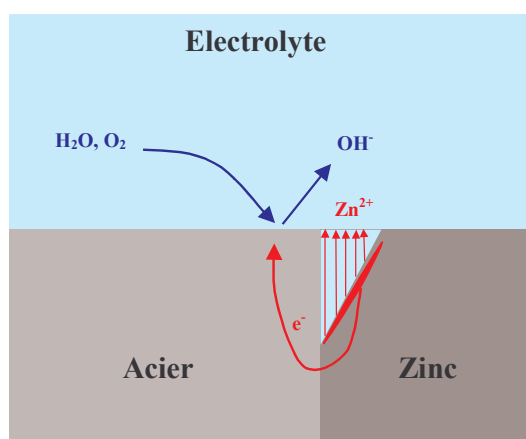


Figure I-1 : Cas de corrosion galvanique d'un revêtement de zinc sur acier. Le métal le plus actif (ou anodique) va se corroder rapidement tandis que le métal en contact le moins actif (ou cathodique, qui est l'acier dans notre exemple) sera préservé. Nous parlons généralement de protection galvanique lorsque ce mécanisme est utilisé sciemment pour préserver un métal de la corrosion.

La corrosion cosmétique ou d'aspect (Figure I-2) touche les pièces les plus visibles sur un véhicule, essentiellement la carrosserie. Par définition, elle est visible donc gênante car elle déprécie le véhicule. Ce type de corrosion a été étudié par de nombreux auteurs [2-13], et les mécanismes sont maintenant assez bien connus. La corrosion cosmétique s'initie généralement sur des zones où le revêtement protecteur a été mal appliqué (bavure, porosité) ou a été endommagé mécaniquement (rayure, impact de gravillons). Ces défaillances du film protecteur induisent la formation d'une pile de corrosion entre les zones protégées et les zones où le métal est à nu. En effet, le défaut permet un contact direct entre le métal et le milieu, conduisant à une corrosion du métal, les produits de corrosion vont peu à peu limiter l'accès de l'oxygène, la zone va donc devenir anodique par rapport au reste de la surface. Ensuite, la réaction cathodique va réduire l'oxygène présent dans l'électrolyte en ions hydroxydes, induisant une augmentation du pH à l'interface métal-film protecteur (siège de la réaction cathodique) et le décollement du film de peinture. La cinétique du décollement est généralement limitée par l'application d'une phosphatation avant la mise en peinture. Dans le cas d'une tôle revêtue d'une couche de zinc, le zinc joue le rôle d'anode sacrificielle préservant ainsi la dégradation de l'acier ; autre avantage et non des moindres, les produits de corrosion du zinc sont blancs, et donc moins gênants pour le propriétaire du véhicule d'un point de vue esthétique.

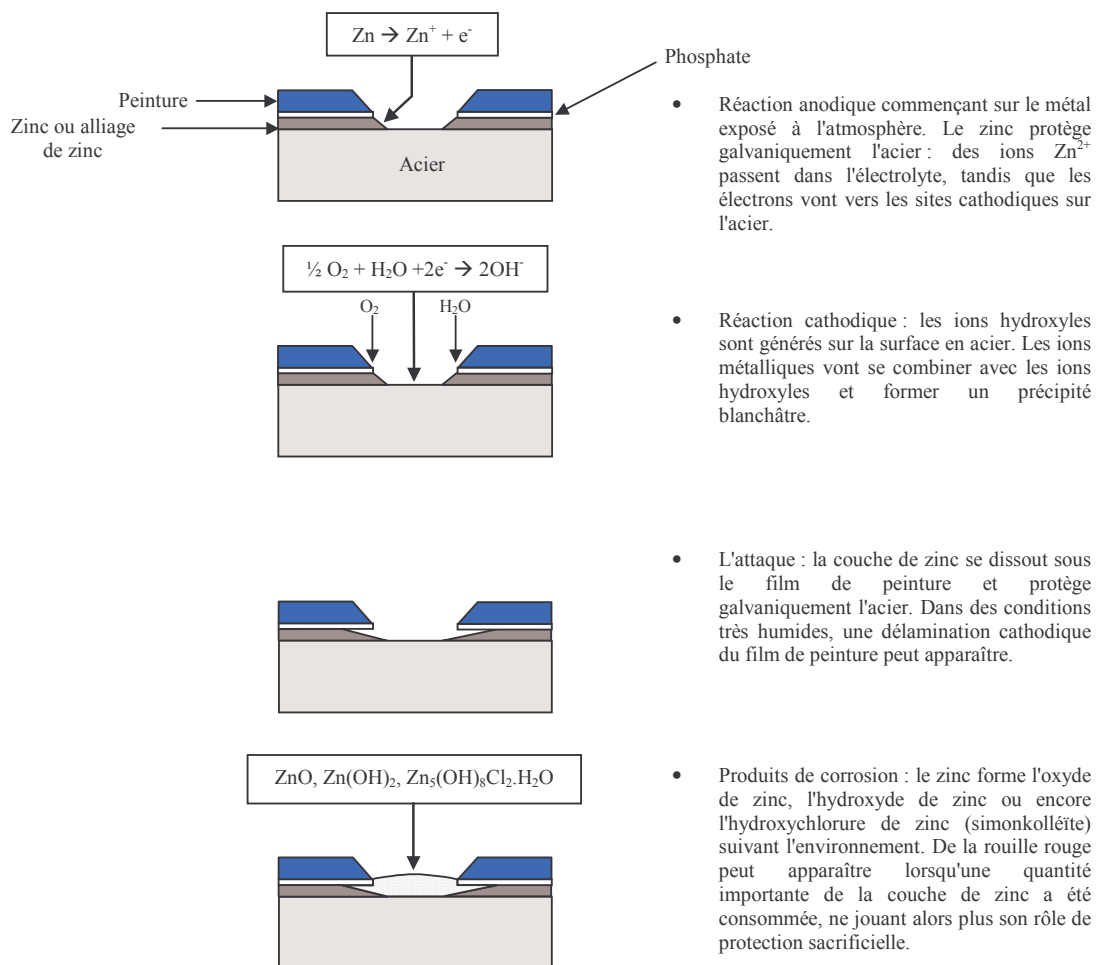


Figure I-2 : Mécanisme de la corrosion cosmétique d'une tôle revêtue de zinc, initiée sur une rayure. Les mécanismes peuvent varier suivant le type de revêtement et l'environnement : dans le cas d'une tôle non revêtue de zinc, le site anodique est situé sur la surface de l'acier à nu tandis que le site cathodique est localisé sur la couche de phosphatation.

La corrosion perforante ou corrosion caverneuse est certainement le type de corrosion le plus dommageable pour un véhicule ; c'est en effet une corrosion localisée qui passe habituellement inaperçue durant les premiers stades car elle s'initie à l'intérieur des corps creux : l'attaque est souvent rapide et peut aller jusqu'à la perforation des pièces. La corrosion caverneuse peut provenir de petits volumes d'électrolyte piégés dans des trous, des interstices ou des joints d'étanchéité (les accostages de tôle sont particulièrement exposés), ou encore de dépôts de boues sur les surfaces mal protégées. P. Combrade [14] décrit la corrosion caverneuse par la création d'une cellule d'aération différentielle (abondance d'oxygène à la surface de l'électrolyte et déficience d'oxygène à la surface du métal (Figure I-3)).

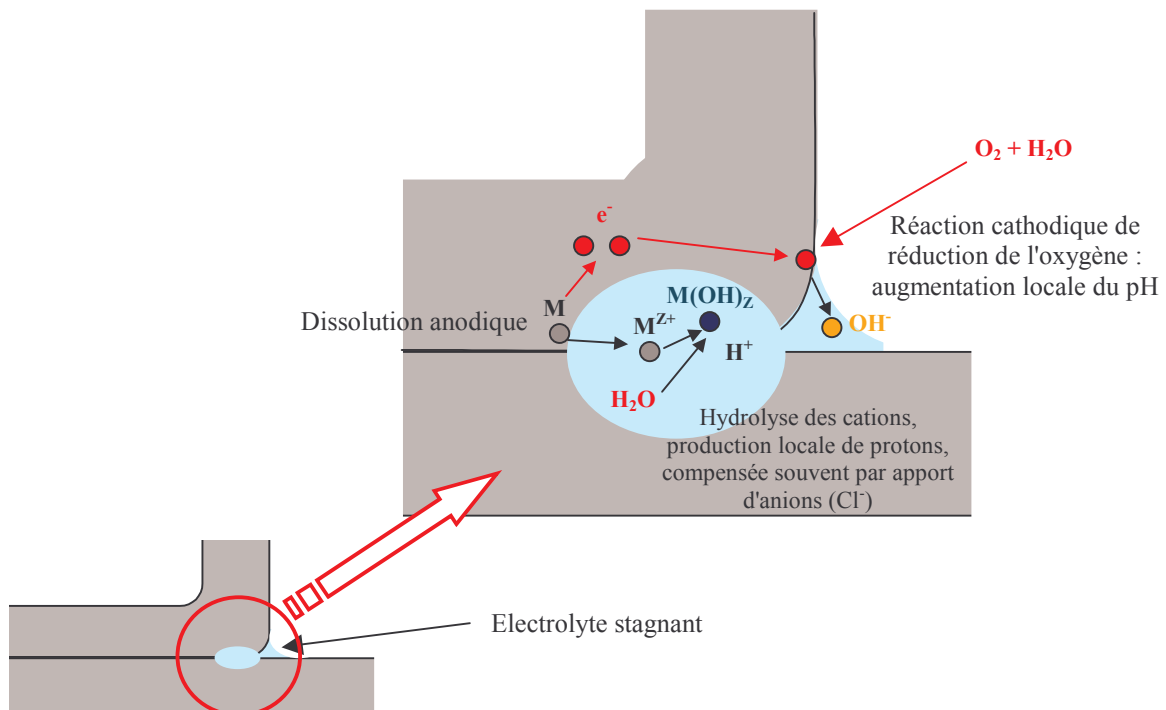


Figure I-3 : Mécanisme de la corrosion caverneuse par création d'une cellule d'aération différentielle. Il existe de nombreuses zones sensibles à ce type de corrosion sur un véhicule, mais généralement les configurations sont semblables : la géométrie de la pièce ou de l'assemblage est telle que la rétention de petits volumes d'eau et/ou de boues est possible, initiant ainsi ce type de corrosion.

Le mécanisme de cette corrosion peut être décomposé en plusieurs étapes :

1. l'oxygène initialement présent dans la cavité est consommé par la réaction cathodique de réduction de l'oxygène. Le confinement empêche le renouvellement de l'oxygène, la pile d'aération différentielle rend alors le métal encore plus anodique, accélère la dissolution du métal et provoque l'accumulation de cations dans la cavité,
2. l'accumulation de cations conduit à la diffusion d'anions (souvent des chlorures qui sont très mobiles) afin de conserver la neutralité électrique. Il en résulte une concentration élevée de chlorures métalliques facilement hydrolysables :

$$M^+ + Cl^- + H_2O \rightarrow MOH + Cl^- + H^+$$
3. la diminution locale du pH conduit à l'accélération de la dissolution du métal. La réaction est alors autocatalytique.

Les paramètres contrôlant la corrosion caverneuse sont encore peu connus, et les recherches conduites jusqu'ici, et décrites plus en détail dans la seconde partie de ce chapitre, montrent essentiellement la complexité des phénomènes. La corrosion caverneuse reste un problème majeur car les véhicules actuels ont une multitude de corps creux et de joints. Pour des raisons économiques et de procédé de fabrication, il est actuellement impossible d'éliminer totalement les interstices qui se créent lorsque deux surfaces sont jointes, formant des lieux privilégiés de ce type d'attaque. Dans ce travail, nous nous intéresserons à ce type de corrosion.

La corrosion par piqûre est une attaque locale en présence de chlorures, elle peut être également très sévère et conduire à une défaillance prématurée des pièces touchées. La corrosion par piqûres possède de nombreux points communs avec la corrosion caverneuse. Elle s'initie par elle-même et crée sa propre cavité, la vitesse de corrosion croît alors rapidement et peut aller jusqu'à la perforation du métal. Cette attaque débute généralement sur des hétérogénéités du métal, des dégradations du film protecteur, des inclusions ou autres défauts. Certains métaux ou alliages comme les alliages d'aluminium sont particulièrement sensibles à ce type d'attaque.

D'une façon générale, la corrosion met en jeu trois paramètres :

- le métal,
- l'environnement (gazeux, liquide...),
- l'interface entre le métal et l'environnement qui peut jouer le rôle de barrière à la corrosion.

Maîtriser la corrosion consiste à étudier et comprendre les interactions de ces trois paramètres afin de pouvoir ensuite les modifier.

C-Matériaux et protections anticorrosion

Le changement de méthode de fabrication, la prise en compte de facteurs comme la réduction de la consommation d'énergie des véhicules ou encore l'augmentation des durées de garantie anticorrosion ont nécessité l'utilisation de matériaux nouveaux. De nos jours, les matériaux utilisés pour la fabrication d'un véhicule automobile sont essentiellement métalliques (acier et aluminium), certaines parties comme les ailes sont souvent en matériaux plastiques ou composites. L'aluminium est surtout utilisé pour réduire le poids de la carrosserie, mais sa résistance à la corrosion en milieu chloruré est mauvaise, et les alliages de magnésium commencent seulement à être utilisés par certains constructeurs. La fabrication en tôle d'acier doux a aussi laissé la place à des matériaux de plus haute technologie : les tôles à haute limite élastique pré-revêtues. Les revêtements anticorrosion de tôles sont de deux types :

- les pré-revêtements à base de zinc,
- les revêtements par peinture.

Le zinc est utilisé pour son rôle d'anode sacrificielle : en milieu aqueux, son potentiel électrochimique est plus bas que celui de l'acier, il se corrode donc préférentiellement. Des

considérations économiques ont d'abord conduit les constructeurs à utiliser ce revêtement avec parcimonie : initialement, seules les pièces fortement exposées bénéficiaient de cette protection et les tôles étaient généralement revêtues sur une seule face. Aujourd'hui, son emploi est généralisé, et les carrosseries sont entièrement galvanisées. Pour ce faire, différents procédés sont employés :

- les dépôts électrolytiques permettent d'obtenir une très grande pureté chimique du revêtement, ainsi qu'un excellent contrôle de l'épaisseur de zinc (variation d'épaisseur de quelques dixièmes de microns) sur une ou deux faces. Ce revêtement répond aux exigences d'aspect de surface des constructeurs, garantissant ainsi une peinture lisse et uniforme. L'épaisseur maximale déposée est de l'ordre de 10 μm , au delà, les dépôts au trempé à chaud sont plus économiques,
- les dépôts au trempé à chaud permettent de protéger les deux faces, la tôle défilant dans un bain de métal liquide à 600°C environ. L'épaisseur du revêtement est moins homogène que dans le cas du dépôt électrolytique, mais peut atteindre 30 μm . La température du bain est suffisante pour que des phénomènes d'interdiffusion fer/zinc à l'interface apparaissent ; les couches ainsi obtenues peuvent être fragiles et les propriétés d'emboutissage sont donc réduites. Le contrôle de l'aspect de surface du revêtement est maintenant bien maîtrisé et correspond aux conditions requises pour la peinture, c'est donc l'un des procédés le plus utilisés actuellement. Les revêtements peuvent être de différentes natures : zinc pur, zinc-fer, zinc-nickel, zinc-aluminium, zinc-cobalt. Nous n'entrerons pas dans le détail des caractéristiques de ces revêtements. La principale limitation concernant ces protections à base de zinc est liée aux procédés d'assemblage des tôles utilisées : lors des soudures électriques par points, le revêtement offre une résistance électrique plus grande que l'acier, et l'efficacité de la soudure diminue avec l'épaisseur du dépôt,
- les protections par peinture sont déposées après l'assemblage de la caisse, nous parlerons également de "gamme de peinture" pour désigner les différents bains de traitement successifs qui lui sont appliqués. Le premier traitement est un dégraissage alcalin pour éliminer les salissures, il est suivi d'une phosphatation dont le rôle est de former une couche d'accrochage pour la peinture, ce qui permet d'augmenter l'adhérence de la peinture et contribue à améliorer la résistance à la corrosion, la caisse passe ensuite en cataphorèse (peinture électrodéposée sur les parois intérieures et extérieures des éléments de carrosserie). Ces trois premiers traitements sont généralement réalisés au trempé afin d'atteindre l'intérieur des corps creux, ils assurent à eux seuls l'essentiel de la protection anticorrosion de la carrosserie. Enfin, la finition est assurée par les couches d'apprêt, de laque et de vernis déposées au pistolet.

D'autres protections sont couramment utilisées pour les zones fortement agressées (zones soumises au gravillonnage, aux projections de boues et liquides...) :

- protections en plastique,
- utilisation de mastics antigravillonnage pour le bas de la carrosserie,
- application de mastics en soubassement,
- injection de cires pour protéger les corps creux.

L'ensemble des protections anticorrosion a pour rôle d'éviter de mettre en contact le milieu environnant et les surfaces métalliques sensibles. Les coûts des protections anticorrosion appliquées sont estimés à 5% du coût de fabrication du véhicule.

D-Défauts de protection

La corrosion va s'initier et se développer sur les défauts des revêtements. Nous avons vu que ces défauts peuvent être de nature très variée : rayures, chocs sur la peinture dans le cas de la corrosion cosmétique ou encore mauvaise application des protections dans le cas de la corrosion perforante.

La caisse, après assemblage, comporte un grand nombre de corps creux et de zones d'accostage de tôles, ces différentes parties sont souvent difficiles à traiter. En effet, lors du passage de la caisse dans les bains de la gamme de peinture, les différents produits de traitement ne pénètrent pas toujours très bien dans ces zones : les corps creux et les accostages forment des cages de Faraday qui écrantent le champ électrique utilisé pour déposer la cathodèse, il en résulte des épaisseurs de protection anticorrosion plus faibles, ou une mauvaise adhésion voire une absence de protection des accostages de tôles. L'humidité et les électrolytes peuvent pénétrer à l'intérieur de ces zones, créant ainsi des sites privilégiés pour l'initiation et le développement de la corrosion.

Les raisons énumérées dans ce chapitre ont conduit les industriels et les laboratoires de recherche à tenter de comprendre les phénomènes de corrosion sur un véhicule afin de mieux les contrôler. Les principaux pays engagés dans ces études sont les États-Unis, le Japon, et la plupart des pays européens dont l'industrie automobile ou métallurgique est fortement développée (Allemagne, France et Suède notamment).

II-Synthèse bibliographique

Dans cette partie nous présenterons un état de l'art sur les différents travaux de recherche portant sur la corrosion du zinc. Le sujet est vaste puisqu'il existe, nous l'avons vu, différentes formes de corrosion des tôles pré-revêtues de zinc utilisées sur véhicules. Pour parvenir à étudier la corrosion des véhicules, les laboratoires de recherche et développement des constructeurs ont été amenés à développer des essais de corrosion accélérée dans des conditions aussi proches que possible des conditions naturelles afin de reproduire les phénomènes rencontrés sur véhicule. Ces essais servent de "standards" et permettent d'évaluer la résistance et/ou d'analyser les étapes successives d'un processus de corrosion. Cette phase de mise au point de conditions de tests est primordiale puisqu'elle permet de faire le lien entre les études sur le terrain et les études en laboratoire. Nous verrons par la suite que la complexité des phénomènes et le nombre de paramètres entrant en jeu dans la corrosion automobile rendent difficiles la mise en œuvre de tests universels et par conséquent la comparaison des résultats de ces tests.

A-Présentation détaillée des différents type de corrosion

Nous allons nous intéresser à deux types de corrosion rencontrés sur véhicule : la corrosion cosmétique et la corrosion perforante. La corrosion cosmétique est la plus visible, elle est donc étudiée depuis de nombreuses années et, à ce titre, les connaissances accumulées sur ce sujet ont servi de base à l'étude de la corrosion perforante.

1-La corrosion atmosphérique et la corrosion cosmétique

De nombreux essais ont été menés sur ce type de corrosion, tant par les fabricants de tôles que par les constructeurs d'automobiles. Selon les conditions d'utilisation, les essais portent sur des surfaces brutes mais aussi sur des surfaces peintes ou traitées dans divers environnements : en enceinte climatique, en enceinte brouillard salin ou en milieu naturel avec ou sans apport de contaminant. D'autres études, réalisées en laboratoire par des techniques électrochimiques, visent à définir les conditions de délamination de la peinture, les propriétés des couches de conversion, ou encore le comportement des couches de corrosion en milieu aqueux.

Les études portant sur la corrosion du zinc exposé à différentes atmosphères ont permis d'identifier les paramètres influant la corrosion. L'ensemble de ces travaux montre la grande importance de l'environnement dans lequel les essais sont effectués [8]. De plus, des lois de corrosion du zinc en fonction de différents paramètres représentatifs des conditions environnementales liés à l'exposition (température, concentration de différents polluants, humidité relative, pour n'en citer que quelques uns) ont été proposées.

Environnement	Consommation de zinc mesurée	référence
Rural	0,2 à 3 µm/an	[8]
Urbain	2 à 16 µm/an	[8]
Industriel	2 à 16 µm/an	[8]
Marin	0,5 à 8 µm/an	[8]
Rural (Merida au Mexique)	2 à 2,3 µm/an	[6]
Marin (Mahauhal au Mexique)	15,5 à 17 µm/an	[6]
Progreso	4 µm/an	[12]
Merida	1,6 µm/an	[12]
Puerto Morelos	2,87 µm/an	[12]
Enceinte avec Cl ⁻	18,2 µm/an	[12]
Enceinte avec SO ₂	17,1 µm/an	[12]

Tableau I-1 : Consommation par corrosion atmosphérique de zinc non revêtu dans différentes conditions et régions.

Porter [13] a rassemblé de nombreuses données concernant la corrosion du zinc sous différentes atmosphères, et il en ressort que les atmosphères industrielles, où la concentration de SO₂ est très importante, apparaissent comme les plus corrosives. Porter note que la corrosion atmosphérique du zinc est contrôlée par la formation de films protecteurs contenant des sels basiques (notamment des carbonates dont la formule la plus courante est 3Zn(OH)₂.2ZnCO₃), des oxydes et des sulfates hydratés. Les conditions environnementales influencent la formation de ces films ou des produits solubles et peuvent conduire à une attaque rapide du zinc à l'atmosphère. Porter mentionne notamment l'importance de l'humidité relative moyenne de l'air, de la température, de la concentration de SO₂ et Cl⁻ dans l'air. En effet, la fréquence d'apparition d'un mince film d'eau en surface du zinc (donc l'alternance d'atmosphères sèches et humides), ainsi que la composition de ce film (concentration en SO₂, Cl⁻ et son pH) conditionnent la tenue à la corrosion du zinc.

L'analyse chimique des produits de corrosion de surfaces brutes ou peintes, formés dans un environnement contrôlé en laboratoire (enceinte climatique et brouillard salin), ou naturel (exposition en bord de mer, en milieu urbain...), peut permettre de proposer des mécanismes de corrosion [5, 6, 9, 15-19]. Cependant, ces caractérisations ne se font la plupart du temps qu'une fois l'essai terminé. Ils révèlent qu'une grande variété de produits de corrosion peuvent apparaître dans ces conditions [20, 21]. Nous classerons ces produits en cinq familles :

- les oxydes et les hydroxydes (ZnO et $Zn(OH)_2$),
- les carbonates ($Zn_5(CO_3)_2(OH)_2$),
- les chlorures ($Zn_2(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$),
- les sulfates ($ZnSO_4 \cdot nH_2O$ et $Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot nH_2O$),
- les chlorosulfates ($NaZn_4Cl(OH)_6SO_4 \cdot 6H_2O$ et $Zn_4Cl_2(OH)_4SO_4$).

Tous ces travaux ont tenté de clarifier les mécanismes de corrosion atmosphérique, mais les questions sont encore nombreuses quant aux étapes élémentaires du processus. La synthèse réalisée par Graedel [8] permet d'avoir la meilleure vue d'ensemble de la problématique. Selon lui, la première étape de la corrosion cosmétique est la formation d'oxyde et d'hydroxyde de zinc :

➤ réactions anodiques :



➤ réaction cathodique :



Lors de la corrosion d'une surface de zinc, le premier produit formé est l'hydroxyde de zinc $Zn(OH)_2$ (1) ; il recouvre la surface. La faible conductivité électrique de l'hydroxyde de zinc retarde la réaction de réduction de l'oxygène (3) et tend à réduire la cinétique des réactions. $Zn(OH)_2$ va cependant se déshydrater (2) pour former ZnO ; ce semi-conducteur de type n (gap de 3,3 eV) permet à la réaction (3) de se poursuivre. Si la réaction (2) est inhibée, la corrosion du zinc est fortement ralentie. Il a été observé qu'allier le zinc avec l'aluminium, le magnésium, le nickel le cobalt et le manganèse inhibe la réaction (2), et permet ainsi d'augmenter la résistance à la corrosion du revêtement [22].

Graedel note que le pH du film d'eau en surface est crucial pour les mécanismes de corrosion car il contrôle la dissolution de la couche d'oxyde et d'hydroxyde. Ce pH est fonction de la quantité de SO_2 et de NO présents dans l'atmosphère. Il note également la présence en quantité abondante de carbonates dans les produits de corrosion du zinc. Graedel conclue en précisant que la compréhension des mécanismes de corrosion atmosphérique du zinc requiert une meilleure connaissance des solubilités des espèces en solution à différents pH, de la nature des produits de corrosion composant la couche d'oxyde, de la solubilité de ces produits de corrosion dans le milieu à différents pH et des paramètres cinétiques associés. La Figure I-4 montre que la formation et le maintien d'une couche de produits de corrosion protectrice sont largement dépendants du pH du film d'eau.

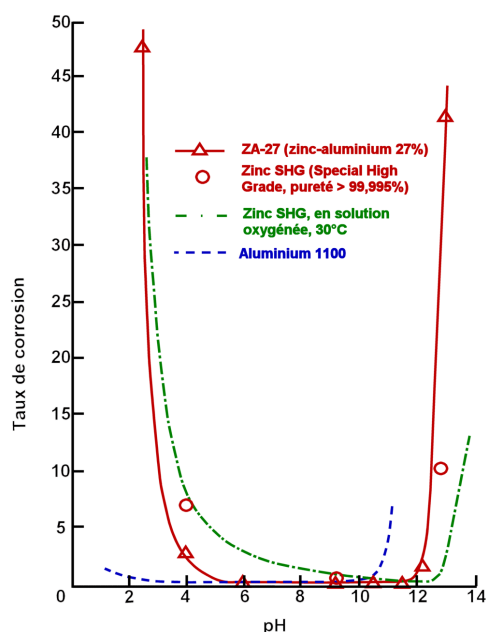


Figure I-4 : Influence du pH sur la vitesse de corrosion de différentes nuances de revêtements protecteurs, d'après F.C. Porter [13]. La formation et le maintien d'une couche protectrice est largement dépendante du pH de l'environnement, mais comme le zinc forme un oxyde amphotère, il est aussi sensible aux environnements acides qu'aux environnements basiques. Le taux de corrosion uniforme du zinc est peu dépendant de sa pureté, particulièrement en condition atmosphérique, cependant des éléments d'alliage (dont l'aluminium) peuvent augmenter significativement sa résistance à la corrosion.

La plupart des essais, réalisés aussi bien en conditions naturelles [6, 12] que dans les laboratoires [9, 19], enregistrent les conditions de traitement pour étudier ensuite les produits de corrosion en fin d'essais. Les techniques utilisées pour ces caractérisations sont variées : FTIR, Raman, XRD, SEM/EDS, SIMS, EPMA, EIS et XPS dans une moindre mesure [5, 9, 19, 23, 24]. La synthèse de Amirudin et Thierry [5] permet de rassembler les différents mécanismes proposés pour la corrosion cosmétique. Selon ces auteurs, plusieurs mécanismes peuvent être à l'origine de la corrosion cosmétique, en fonction du milieu, des matériaux, et des traitements anticorrosion appliqués. De nombreuses études citées dans cette synthèse établissent des mécanismes de corrosion qui expliquent la forte dispersion de leurs résultats, il semble cependant qu'un meilleur contrôle des paramètres expérimentaux permettrait de réduire fortement cette dispersion. Amirudin et Thierry notent également que la variété de tests employés rend difficile la compréhension des phénomènes.

Nous pouvons noter également une tendance ces dernières années au développement d'études de corrosion atmosphérique *in situ*, permettant le suivi de la croissance des produits de corrosion par la spectroscopie d'absorption infrarouge en réflexion (FT-IRRAS) et par sonde de Kelvin ; ces développements sont essentiellement le fait de D. Persson [25]. L'avantage de cette technique est de réduire considérablement les incertitudes puisque les essais sont réalisés dans une cellule étanche, dans laquelle l'environnement peut être contrôlé.

2-La corrosion perforante

Miyoshi [4] décrit quatre étapes pour la corrosion perforante d'un serti :

1. l'initiation : cette étape intervient sur des zones sensibles à la corrosion perforante et peu protégées,

2. la propagation : la vitesse de cette propagation est influencée par les produits de corrosion eux-mêmes ; ceux-ci se fissurent et peuvent augmenter l'écartement de l'interstice en déformant légèrement la tôle, facilitant ainsi l'accès au métal des électrolytes,
3. la perforation,
4. la déformation : la croissance des produits de corrosion achève la déformation de la pièce originale.

La corrosion sur un véhicule en service commence sur plusieurs zones particulières, souvent référencées (longerons, bas-volets, sertis de bas de porte, passages de roue pour ne citer que les principales zones sujettes à la corrosion perforante) [1, 2, 26-28], mais il apparaît très difficile de statuer définitivement sur un site et un mode d'initiation de la corrosion perforante. En effet, il existe de grandes différences entre les véhicules étudiés : environnement dans lequel il a été utilisé, techniques de fabrication, structure du véhicule. Nous pouvons cependant retenir deux mécanismes d'initiation principaux :

- création d'une cellule d'aération différentielle. Nous pouvons différencier deux types de cellule dans cette catégorie :
 - une cellule de concentration due à un gradient de concentrations de sels dans les salissures de surface (Figure I-5). Dans ce cas, les surfaces avec moins de salissures sont anodiques comparées aux zones fortement recouvertes.

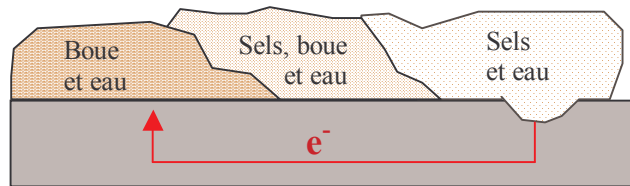


Figure I-5 : Cellule différentielle formée par différents dépôts de boues.

- une cellule de concentration d'oxygène : au cours de la corrosion, il se crée un gradient de concentration d'oxygène dissous dans l'électrolyte entre le bord de la crevasse, riche en oxygène, et l'intérieur de la crevasse, pauvre en oxygène. La situation décrite par la Figure I-6 entraîne une déficience d'oxygène dans la crevasse (anodique) tandis que l'extérieur devient cathodique. La différence de potentiel ainsi créée conduit la réaction de corrosion. De plus, la zone interne de la crevasse va devenir acide, accélérant encore l'attaque.

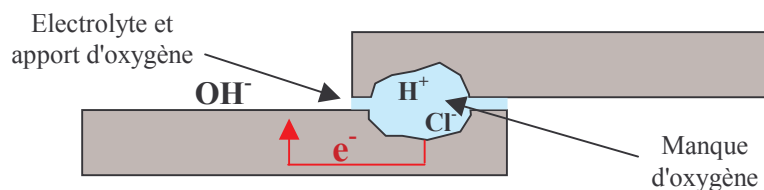


Figure I-6 : Schéma de cellule d'aération différentielle.

- corrosion de contact ou corrosion galvanique. Ce mécanisme intervient dans le cas où les deux métaux en contact sont de nature différente, ou alors dans le cas où la peinture n'est pas appliquée de façon uniforme. La zone la plus active (le métal le moins noble ou la zone présentant des défauts de peinture) va se détériorer épargnant l'autre zone (Figure I-7).

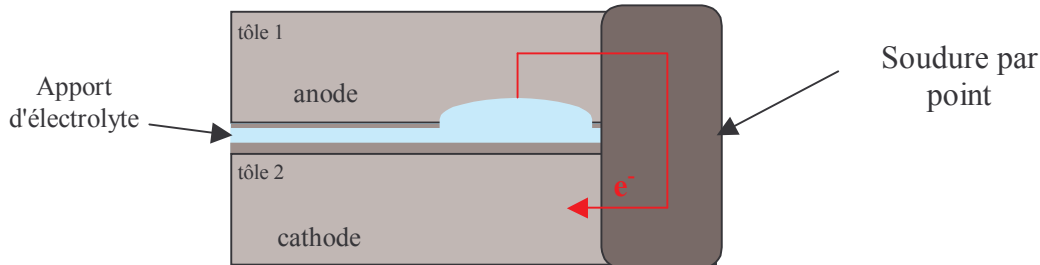


Figure I-7 : Schéma de corrosion galvanique dans l'accostage.

De nombreux articles caractérisent les produits aux temps longs et évaluent la durée de vie des matériaux, mais peu s'intéressent à la phase d'initiation : comment s'initie la corrosion perforante et quels sont les facteurs déterminants lors des premiers stades de corrosion?

3-Exploitation des essais et résultats

Les équipes travaillant sur le sujet de la corrosion perforante ont été confrontées à des questions importantes : comment quantifier la corrosion perforante ? Quels sont les paramètres pertinents à retenir pour comparer les performances des matériaux ? Les méthodes d'évaluation sont généralement très simples, ainsi Townsend [29] prend en compte la surface de l'aire de test corrodée, en prenant soin de séparer la rouille rouge (oxydation de l'acier) et les produits de corrosion blancs du zinc. Il retient également comme paramètre d'évaluation la profondeur de piqûres moyenne et maximale, ainsi que la perte de masse une fois les produits de corrosion retirés : l'aire de test est découpée, pesée, et comparée à la masse théorique de l'aire de test non corrodée. Une autre façon d'évaluer la performance des matériaux est de déterminer le nombre de semaines d'essai nécessaires pour perforer la tôle. Les différentes méthodes citées ici sont courantes, mais pas toujours précises : en effet, suivant le revêtement appliqué sur la tôle, la corrosion pourra s'étendre latéralement (couche de zinc ou d'alliage de zinc), ou en profondeur (couche organique, cataphorèse).

Les produits de corrosion sont analysés en utilisant les mêmes méthodes que pour la corrosion cosmétique, à savoir la diffraction X (XRD), la fluorescence X et la spectroscopie infrarouge essentiellement.

B-Les tests de corrosion

L'étude de la corrosion cosmétique [7, 10] a fait l'objet de nombreuses publications. Miyoshi [7] en a fait la synthèse et distingue deux types de test : les tests standards, et les tests de simulation. Le premier type de test donne des résultats précis et reproductibles, il ne tient aucun compte des conditions réelles d'utilisation d'un véhicule, il est généralement très agressif et permet de comparer rapidement la résistance à la corrosion de différents matériaux. Le second type de test prend en compte tous les facteurs affectant la corrosion en conditions d'utilisation, son but est de reproduire, en accéléré, les phénomènes de corrosion rencontrés sur les véhicules, il est donc plus complexe et plus cher. Un test de corrosion idéal doit avoir les caractéristiques suivantes :

- reproduire les phénomènes réels,
- les accélérer,
- être reproductible,
- permettre d'estimer la durée de vie d'un véhicule.

La notion de test accéléré est souvent considérée par les auteurs comme incompatible avec la reproduction fidèle des phénomènes rencontrés sur un véhicule, certains d'entre eux préconisent donc des concentrations de sels en solution aqueuse, principal facteur accélérant la corrosion, inférieures à 1% [5]. D'autres auteurs ont réalisé une étude statistique de l'influence de différents paramètres pour mettre au point un test accéléré (le test Renault 3C en est un exemple) permettant une grande accélération des mécanismes de corrosion tout en limitant la dispersion des résultats [30].

Il existe un grand nombre d'essais de corrosion actuellement utilisés, le Tableau I-2 les décrit brièvement. Chaque type d'essai a ses points forts et ses points faibles, le choix d'un test est généralement un compromis entre la durée et la représentativité de l'essai, la notion de coût est également prise en compte. Les tests sur véhicules sont les plus représentatifs mais sont coûteux et longs tandis que les tests accélérés en enceinte sont rapides et plus économiques, mais pas toujours représentatifs de la réalité. La solution intermédiaire du « scab test » où les échantillons sont placés en plein air et soumis régulièrement à une pulvérisation de solution saline, est un bon compromis temps/qualité des résultats. Le scab test est actuellement considéré par de nombreux auteurs [1, 5, 7, 29-33] comme le plus fiable tandis que les tests en brouillard salin sont maintenant réputés pour être les moins représentatifs de la réalité, ils sont souvent jugés trop rapides et trop éloignés des conditions d'utilisation des véhicules [5, 26].

Test sur le terrain « field test »	Étude de terrain « field survey »	Surveillance visuelle d'un parc de véhicules utilisés quotidiennement dans une région donnée
	Contrôle de véhicule « monitor car test »	Contrôle et suivi régulier d'un véhicule d'essai. Ce véhicule n'est utilisé que dans le cadre de cet essai.
Test en extérieur « outdoor test »	Test sur terrain d'essai	Test de véhicule sur piste d'essai soumise à des conditions extrêmes (brouillards salins...)
	Test d'exposition véhicule	Exposition en zone spécifique du véhicule (bord de mer...)
	Test sur/sous véhicule	Éprouvettes d'essai montées sur/sous un véhicule en service
Test en laboratoire Brouillard salin	Test de corrosion cosmétique	Test de corrosion accélérée en configuration de corrosion cosmétique
Enceinte climatique	Test de corrosion perforante	Test de corrosion accélérée en configuration de corrosion perforante

Tableau I-2 : Classification et caractéristiques des principaux essais de corrosion.

Pour simuler au mieux les conditions d'utilisation des véhicules, des tests cycliques de corrosion ont été mis au point, ils consistent à faire varier de façon cyclique en enceinte climatique la température et le taux d'humidité de l'air, permettant d'accélérer la corrosion et d'évaluer les performances des revêtements. Un exemple de cycle est donné Figure I-8. Les tests cycliques ont un certain nombre de points communs :

- ils incluent tous une exposition à une solution saline (la composition de cette solution peut varier),
- les périodes humides représentent plus de 50% du temps d'essai,
- la température du test est supérieure à la température ambiante.

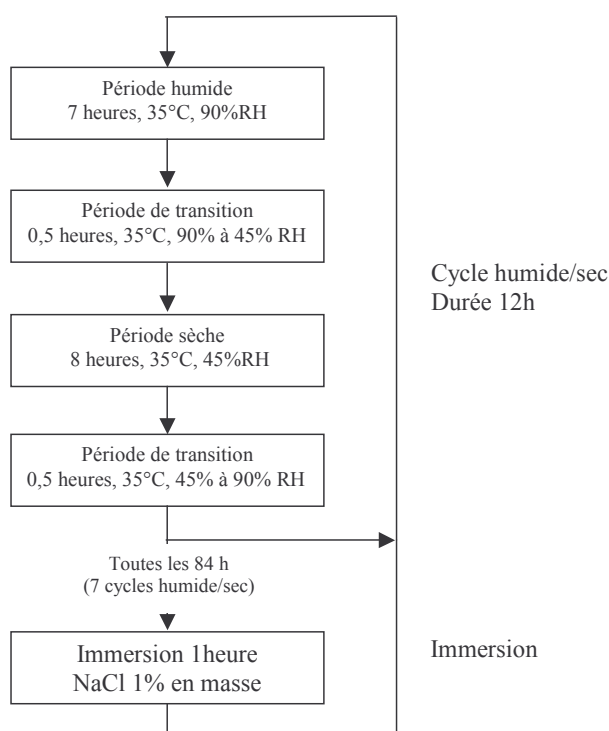


Figure I-8 : Représentation schématique d'un essai cyclique de corrosion cosmétique accéléré, Volvo (CCTA).

Un grand nombre de tests cycliques apparus dans l'industrie automobile sont destinés à l'étude de la corrosion cosmétique en simulant les différentes conditions d'utilisation des pièces testées. Cependant, ces tests ne peuvent généralement pas être appliqués à l'étude de la corrosion perforante car les conditions de dégradation des tôles en milieu confiné sont très différentes. Actuellement, il existe peu d'études pour la corrosion perforante comparant des données provenant de véhicules roulants à celles obtenues après des tests accélérés [24, 34] : on se contente souvent d'analyser les produits en fin d'essai et de comparer les performances anticorrosion perforante de nuances de tôles. Plusieurs auteurs [1, 26, 29, 34-37] préconisent cependant des conditions particulières pour simuler la corrosion perforante :

- simuler un interstice avec un écartement contrôlé [38],
- utiliser des zones épargnées pour simuler le mauvais revêtement de cataphorèse,
- effectuer une immersion dans une solution saline permettant d'accélérer la perforation,

- exposer les éprouvettes à des taux d'humidité supérieurs à 50%HR et une haute fréquence de cycles de corrosion,
- un temps de séchage suffisamment long doit être inclus dans le cycle pour sécher l'interstice.

C-Études de la corrosion perforante

Les conditions d'apparition de la corrosion perforante ont été étudiées en premier lieu sur véhicules. Plusieurs publications [2, 3, 10, 27, 39, 40] ont recensé les zones d'apparition de cette corrosion, en précisant les matériaux concernés, les conditions d'utilisation des véhicules et les régions géographiques d'utilisation. Ainsi, R. Schulze [40] compare la corrosion cosmétique et perforante des véhicules de tourisme de même modèle en Europe et aux États-Unis ; il constate que le type, la sévérité et les origines de la corrosion diffèrent entre ces deux zones. Ces travaux ont permis de tracer des cartes de corrosivité comme l'exemple montré dans la Figure I-9.

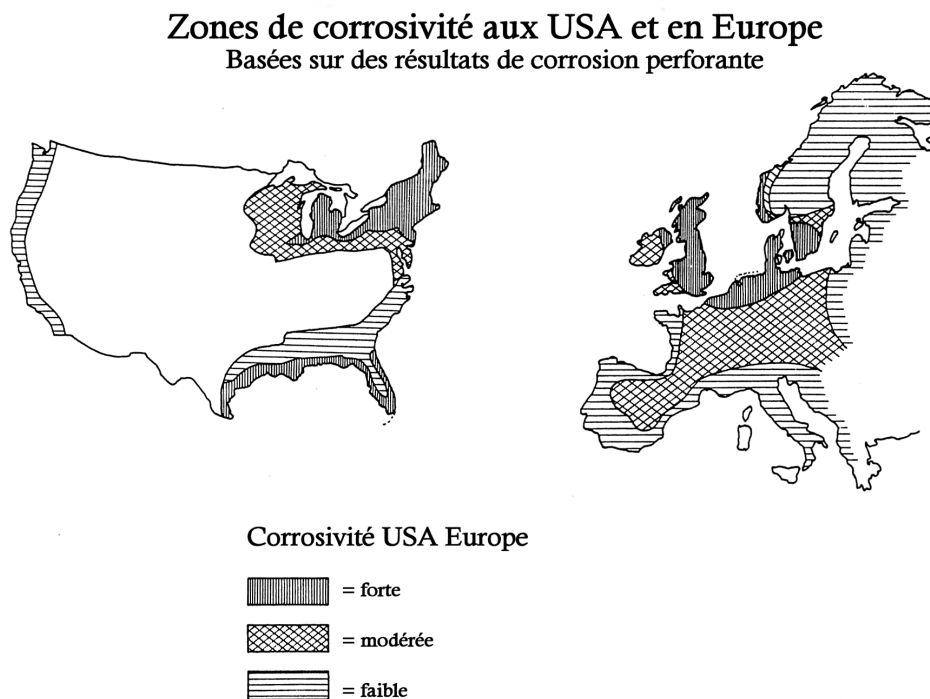


Figure I-9 : Carte de corrosivité aux USA et en Europe à partir de résultats de suivis de véhicules âgés de 5 ans effectués en 1982 et 1983 d'après R. Schulze [40].

L'étude de la corrosion sur véhicules d'essai n'étant pas satisfaisante [35, 38, 41, 42] (coûts élevés et difficultés de contrôler l'environnement), il a été décidé au début des années 1990 de faire un point et de proposer de nouvelles voies de recherche. L'ensemble des données recueillies jusqu'alors sur véhicules a permis d'accroître les connaissances sur le sujet et de mettre au point des assemblages et des tests simulant la corrosion perforante sur véhicule. Une des premières solutions a été proposée par W. Oldenburg et T Dorsett [41] : elle consiste à construire des mini-portes représentatives des pièces rencontrées sur véhicule.

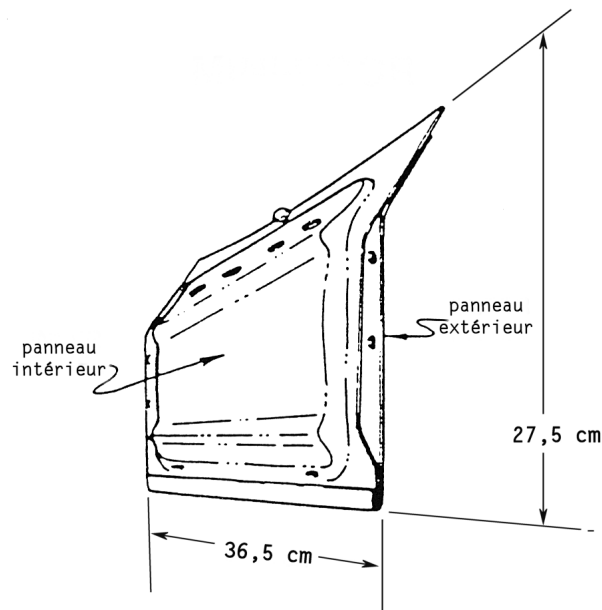


Figure I-10 : Schéma de la mini-porte. Le panneau extérieur est plat tandis que le panneau intérieur est embouti.

La corrélation entre ces tests et la réalité est très bonne, mais le coût de la réalisation des pièces et d'étude des résultats reste élevé. L'élaboration et la mise au point d'un montage simple à réaliser, peu coûteux et d'une taille raisonnable pour étudier la corrosion perforante implique le contrôle d'un nombre de paramètres bien plus grand que dans le cas de la corrosion cosmétique, si bien que de nombreux assemblages ont vu le jour, ils comportent deux panneaux métalliques ou plus, et peuvent inclure lors du montage :

- des phases d'emboutissages,
- des différences au niveau des méthodes d'assemblage : sertissage, soudure par points, adhésifs, boulonnage....,
- des aires non peintes ou des zones présentant des défauts de protection pour favoriser la corrosion,
- un contact entre métaux,
- des trous de drainage,
- des tailles d'interstice différentes,
- l'utilisation de différents polluants (boues, solutions salines...).

Dans la plupart des cas, pour favoriser la corrosion perforante, les panneaux extérieurs des assemblages sont protégés par une gamme de peinture complète. Roudabush et Dorsett [26] ont répertorié les différents assemblages fréquemment utilisés, quelques-uns sont représentés Figure I-11.

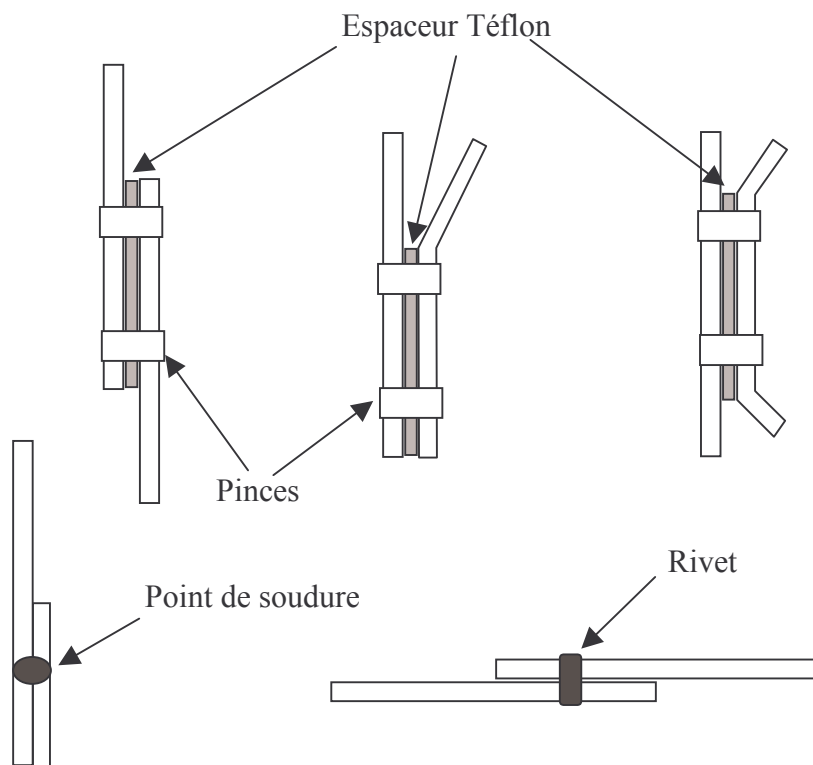


Figure I-11 : Exemple d'assemblage de tôles en configuration d'accostage d'après Roudabush et Dorsett [26].

La première éprouvette standard de corrosion perforante reconnue unanimement a été proposée en 1993 par T. E. Dorsett et L.A. Roudabush [26], elle résulte d'une demande du sous-comité de la corrosion perforante de la SAE, décidé à mettre au point une éprouvette d'essai simple à fabriquer, représentative et autorisant différents essais. Elle a été conçue en tenant compte des travaux de différents auteurs [26, 34-36, 38, 43] qui considèrent que le paramètre critique pour l'étude de la corrosion perforante est l'épaisseur de l'interstice. Cette éprouvette comporte deux panneaux de tôle assemblés avec un séparateur en téflon® permettant le contrôle de l'interstice. Les caractéristiques de ce montage sont les suivantes :

- la distance entre les deux tôles est contrôlée,
- les tôles sont peintes à l'exception de l'aire de test : cette aire est en quelque sorte le handicap imposé pour favoriser la corrosion perforante, au même titre qu'une rayure lors d'un essai de corrosion cosmétique,
- un trou de drainage sur l'un des panneaux permet d'évacuer les liquides de l'interstice,
- le montage est facilement démontable pour analyse,
- la taille de l'éprouvette est petite, permettant d'augmenter le nombre d'essai en enceinte.

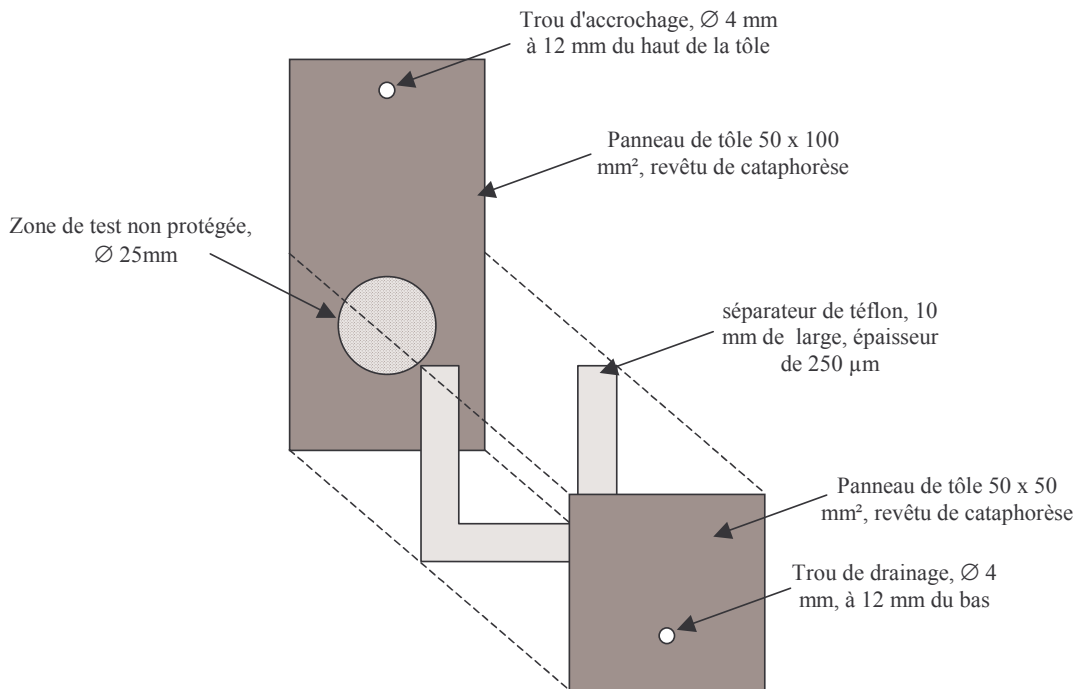


Figure I-12 : Eprouvette de perforation standard (SAE).

Le nombre de combinaisons possibles avec ce montage est très grand : possibilité d'utiliser deux matériaux différents, de changer la taille de l'interstice, d'autoriser ou non le drainage, de choisir la position et la taille de l'aire de test, de permettre ou non un contact électrique entre les panneaux. De plus, les éprouvettes peuvent être accrochées sur les véhicules roulants ou être testées en enceinte climatique. Les résultats obtenus par Dorsett et Davidson [35] mettent en évidence l'importance du drainage et de l'aire de test : le drainage de l'interstice et la présence d'une seule aire de test sur la tôle accentuent la corrosion.

L'éprouvette SAE a été reprise et modifiée par certains laboratoires. Ainsi, D. Thierry et son équipe [24, 44] font des dépôts d'or sur la surface de cataphorèse pour faire des mesures d'impédance *in situ*, ou des mesures de courant galvanique (Figure I-13).

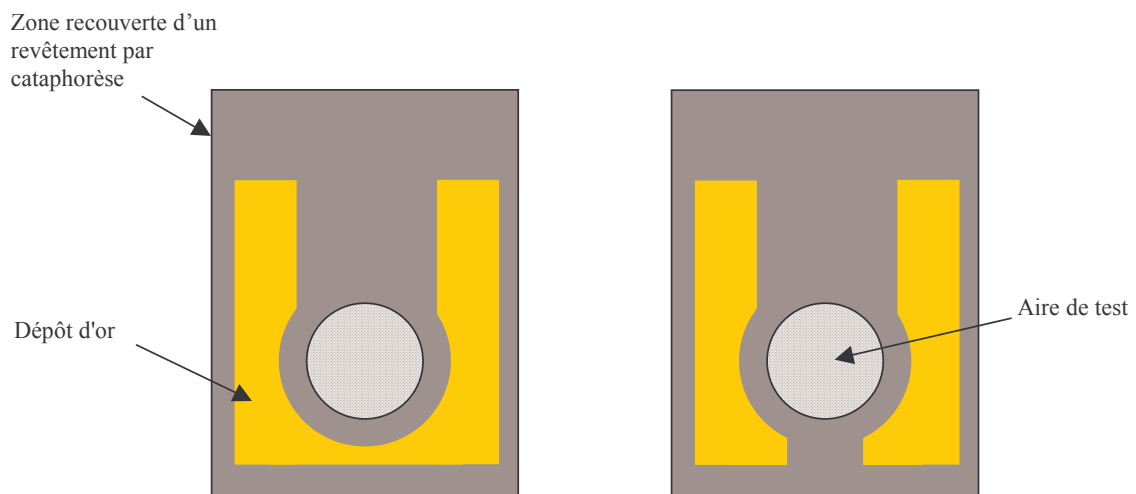


Figure I-13 : Eprouvettes modifiées pour mesure du courant galvanique et mesure d'impédance *in situ*.

La mesure du courant galvanique permet essentiellement de contrôler le remplissage de l'interstice : un courant est mesuré entre le dépôt d'or et la zone d'essai si un film d'eau est présent sur la surface de la tôle. La limitation de ce capteur est due au fait que l'aire d'essai peut rester humide alors que la cataphorèse, hydrophobe, est sèche : dans ce cas, aucun courant n'est mesuré alors que les conditions sont favorables à la corrosion. Les mesures d'impédance *in situ* permettent quant à elles d'obtenir des informations sur la couche de produits de corrosion qui se forme en cours d'essai. Ces essais ont permis de mettre en évidence le rôle de la concentration de sel et de la taille de l'interstice sur la vitesse de corrosion ; ainsi, une concentration de sel élevée dans la solution ainsi qu'une taille d'interstice comprise entre 0,25 et 0,5 mm favorisent la corrosion.

Almeida et Morcillo [16-18] ont étudié différents revêtements à base de zinc (électrozingué, galvanisé à chaud) en simulant un accostage par deux plaques de tôle non peintes se chevauchant, et assemblées par soudure par point ; les éprouvettes ont été exposées au brouillard salin verticalement et horizontalement. La diffraction X, la microscopie électronique à balayage ainsi que la spectroscopie de photoélectrons ont été utilisées pour analyser les surfaces après essai. Les auteurs proposent un mécanisme général de corrosion perforante. La corrosion s'initie sur les bords de l'accostage avec la formation de produits de corrosion comme l'oxyde de zinc et l'hydroxycarbonate de zinc grâce à la présence illimitée d'oxygène ; ces produits de corrosion sont protecteurs et vont ralentir l'attaque des bords de l'accostage. Les zones internes de l'accostage où la solution saline a pénétré vont s'appauvrir en oxygène, donc s'acidifier ; la concentration d'ions chlorures va augmenter pour maintenir la neutralité de la solution, et le produit de corrosion majoritaire détecté est l'hydroxychlorure de zinc, avec pour conséquence une forte consommation du zinc. Cependant les résultats sont difficilement interprétables : en effet, les surfaces externes de l'assemblage ne sont pas protégées et se corrodent très rapidement sous l'effet du brouillard salin -la corrosion rouge est visible en deux jours dans ces zones-, les produits de corrosion des parties hautes sont entraînés dans l'interstice et viennent peu à peu l'obstruer, épargnant ainsi le milieu de l'accostage. Il semble raisonnable de se demander à ce stade si les produits analysés après démontage de l'éprouvette ont été formés à l'intérieur ou à l'extérieur de l'accostage.

F. Zhu et D. Thierry [44] ont utilisé différentes méthodes d'analyse : spectroscopie d'impédance électrochimique, mesure du courant galvanique (à l'aide des éprouvettes représentées Figure I-13) et microscopie optique, démontrant que la vitesse de corrosion maximale est atteinte en enceinte climatique pour une épaisseur d'interstice comprise entre 0,25 et 0,5 mm ; ils supposent que cela est dû au fait que l'interstice sèche peu pour un tel gap, il en résulterait une attaque plus sévère. Une autre étude [45] utilisant les mêmes techniques montre que la température de l'essai, au même titre que la durée de séchage utilisée lors des cycles en enceinte climatique, sont importantes pour les vitesses de corrosion. Une augmentation de la température de 35°C à 50°C accroît considérablement la vitesse de corrosion perforante alors que ce paramètre n'avait aucun effet sur la vitesse de corrosion atmosphérique ; ainsi, ils préconisent de ne pas transposer les tests de corrosion cosmétique à l'étude de la corrosion perforante puisque les paramètres ne sont pas adaptés. Une étude pour comparer la formation des produits de corrosion en condition atmosphérique et en condition confinée en utilisant la spectroscopie infrarouge (FT-IRRAS) et la diffraction X (XRD) [46] a permis d'identifier trois produits de corrosion majoritaires dans les deux cas, à savoir l'oxyde de zinc, l'hydroxycarbonate de zinc et l'hydroxychlorure de zinc. Les auteurs notent que la nature des produits de corrosion dépend de la concentration en NaCl de la solution saline, de la durée des phases de séchage ainsi que du confinement. La simonkolleïte est le produit majoritaire en corrosion atmosphérique [47], il est également détecté en condition confinée mais dans ce cas la quantité détectée dépend fortement des conditions d'essai, le produit

majoritaire aux temps courts est l'hydroxycarbonate et aux temps longs l'oxyde de zinc ; les auteurs expliquent ces phénomènes par une augmentation du pH en milieu confiné.

La plupart des articles se limitent à constater deux états : la situation avant essai, et la situation après essai. Il n'existe à ce jour aucune loi permettant de simuler la cinétique de corrosion en milieu confiné. Ceci est dû en grande partie aux difficultés rencontrées : le milieu inhomogène et les surfaces industrielles provoquent une dispersion significative des résultats qui rend difficile la compréhension des mécanismes réactionnels.

D-Limite des recherches

Les principaux efforts de recherche ont porté sur la mise au point de tests simples, rapides et peu coûteux à mettre en œuvre, l'objectif étant d'avoir un outil pour tester la tenue à la corrosion de différents matériaux. Les études les plus récentes tentent cependant d'élucider et de comprendre les mécanismes de la corrosion perforante. Ces recherches ont permis de mettre en évidence des paramètres importants comme la taille de l'interstice, le contrôle du ratio (durée en atmosphère sèche)/(durée en atmosphère humide), la concentration de sels durant les phases d'immersion. La mise au point d'une éprouvette standard pour la corrosion perforante, a été une étape déterminante, mais le problème reste complexe et jusqu'à présent les mécanismes restent mal compris et de ce fait la modélisation de la corrosion ne progresse pas. Il existe différentes raisons à cela:

- la plupart des études caractérisent les produits de corrosion en fin d'essai, il n'est alors pas toujours évident de remonter aux mécanismes de corrosion,
- il reste très difficile de caractériser l'électrolyte présent dans l'interstice : le confinement rend les mesures de concentration d'ions ou du pH très difficile,
- même si les systèmes étudiés sont plus simples que les systèmes réels, le nombre de paramètres pouvant avoir un rôle sur la corrosion perforante reste très important,
- il n'existe pas actuellement de tests cycliques en enceinte climatique spécifiques pour la corrosion perforante.

Nos connaissances sur la corrosion perforante sont encore assez limitées : par exemple, nous ne savons pas encore comment et à quelle vitesse un accostage sèche, quelle est l'évolution du pH à l'intérieur même de l'accostage, quelles sont les premières étapes de l'oxydation. De nombreuses questions demeurent à l'heure actuelle sans réponse, d'où l'intérêt de cette thèse.

Chapitre II : Techniques expérimentales

Chapitre II

Techniques expérimentales

I-Matériaux : caractéristiques, préparation des échantillons

A-Matériaux utilisés

Nous avons effectué au cours de ce travail différents essais aussi bien avec une cellule en milieu confiné qui sera décrite au chapitre III, qu'en immersion ou en phase gazeuse. Ces essais ont été réalisés sur deux types de matériaux modélisant des tôles de véhicules :

- des pastilles de tôle d'acier électrozingué,
- des pastilles de zinc pur.

Le procédé d'électrozingage permet d'obtenir une grande pureté chimique du revêtement, ainsi qu'un excellent contrôle de l'épaisseur (dispersion de quelques dixièmes de microns); Les épaisseurs de revêtements disponibles sont généralement 5, 7,5 et 10 μm sur une ou deux faces. La qualité de surface des tôles ainsi pré-revêtues fait que ces nuances ont été intensivement utilisées pour les pièces d'aspect dans l'industrie automobile. Les échantillons de tôle utilisés pour cette étude proviennent de bobines utilisées pour la fabrication des carrosseries automobiles, élaborées à partir d'une feuille d'acier à bas carbone laminée à froid de 0,7 mm d'épaisseur. Les caractéristiques chimiques et mécaniques de cette nuance d'acier sont données dans le Tableau II-1. Le revêtement de zinc sur les deux faces est de 7,5 μm , et l'aspect de la tôle avant essai est présenté Figure II-1.

	C	Mn	Si	P	S	Al	(Nb+Ti)
% en masse	<0,08	<0,40	<0,04	<0,025	<0,025	0,015-0,017	<0,15

Tableau II-1 : Composition de l'acier de constitution de la tôle électrozinguée.

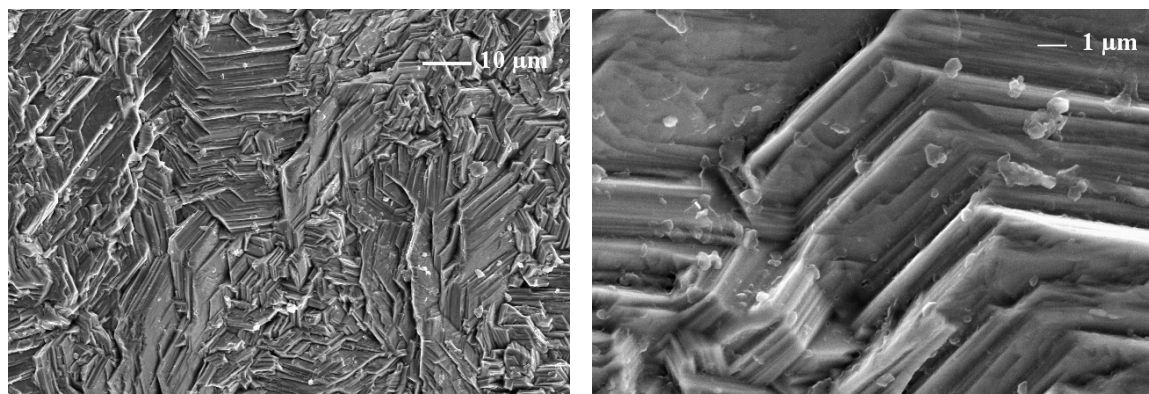


Figure II-1 : Images MEB de la surface d'une tôle électrozinguée après nettoyage aux ultra-sons (bains éther de pétrole, acétone et alcool, rinçage léger à l'eau et séchage à l'air comprimé).

L'étude des premiers stades de corrosion ainsi que certains spectres de référence XPS ont été faits avec des pastilles usinées à partir d'un barreau de zinc de haute pureté (99,99%) de chez Goodfellow, dont les spécifications chimiques sont regroupées dans le Tableau II-2. L'utilisation de ces pastilles a été rendue nécessaire par la difficulté de travailler sur des surfaces industrielles présentant une rugosité importante (dispersion du signal) et/ou nécessitant une propreté et une pureté supérieures à celle du revêtement industriel.

	Ag	Cd	Cu	Fe	Mn	Pb	Si
ppm en masse	5	7	5	25	<1	15	<1

Tableau II-2 : Composition chimique du zinc de référence (spécifications Goodfellow).

B-Préparation des échantillons

A partir des plaques de tôle électrozinguée, nous avons fait usiner des pastilles de 15 mm de diamètre (voir chapitre III, § I-B). Les échantillons sans défaut apparents sont nettoyés en passant successivement dans des bains sous ultra-sons d'éther de pétrole (recommandé pour enlever l'huile de protection contre la corrosion dont sont garnies les tôles après fabrication), d'acétone et d'alcool. Ils sont ensuite rincés rapidement à l'eau osmosée, séchés à l'air comprimé puis conservés sous dessiccateur.

Le zinc pur a été usiné en pastilles de 15 mm de diamètre et 5 mm d'épaisseur. Suivant les essais réalisés sur ces échantillons, ils ont été polis mécaniquement jusqu'au grade 1200 (taille de grains 9 μm) ou polis jusqu'au diamant (taille de grains 1 μm). Le nettoyage se fait ensuite de la même façon que pour les tôles électrozinguées, mais sans le bain d'éther de pétrole.

C-Préparation des solutions

Deux types de solution sont utilisés pour les essais en enceinte climatique et pour l'étude des premiers stades de corrosion :

- de l'eau millipore fraîchement préparée
- une solution saline à 1% de NaCl en masse préparée à partir d'eau millipore. Le chlorure de sodium, de qualité Normapur, provient de Prolabo. Cette solution est préparée par litre, elle est bouillie, mise en bouteille fermée hermétiquement, refroidie, et le niveau est complété si besoin est. La solution est ainsi parfaitement dégazée, elle n'est donc jamais utilisée longtemps après sa préparation.

II-La spectroscopie de photoélectrons X

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS ou ESCA) est une technique d'analyse de surface basée sur l'effet photoélectrique découvert par Hertz dès 1887. Les premiers appareils ont été développés à partir des années 50 par l'équipe du professeur Kai Siegbahn, prix Nobel de physique 1981.

A-Principe de l'XPS

La spectroscopie de photoélectrons X est basée sur l'irradiation d'une surface par un faisceau de rayons X ou ultraviolet d'énergie $h\nu$ connue, dans une enceinte sous ultra-vide. Si l'énergie des photons incidents est suffisante, des électrons de cœur des atomes irradiés sont éjectés avec une énergie cinétique E_c (Figure II-2). La détermination à haute résolution de cette énergie cinétique permet de déterminer l'énergie de liaison de ces électrons par la relation :

$$h\nu = E_l + E_c + \Phi_{\text{spectro.}} \quad (\text{éq. 1})$$

où

- $h\nu$ est l'énergie du photon incident,
- E_l est l'énergie de liaison de l'électron,
- E_c est l'énergie cinétique de l'électron,
- $\Phi_{\text{spectro.}}$ est le travail de sortie des électrons du spectromètre (4,2 eV pour notre spectromètre).

Les sources couramment utilisées fournissent des photons dont l'énergie est comprise entre 1 et 2 KeV, la gamme des énergies cinétiques mesurées est donc généralement comprise entre 0 et 1500 eV, permettant ainsi de caractériser tous les éléments du tableau périodique sauf l'hydrogène et l'hélium. Les photoélectrons émis en profondeur dans la matière vont perdre leur énergie cinétique par collisions inélastiques et ne pourront pas sortir du matériau : le libre parcours moyen des photoélectrons dans le solide, qui dépend de l'énergie cinétique de l'électron et de la nature du matériau, est faible (de l'ordre de 5 à 50 Å), ce qui fait de l'XPS une technique sensible à la surface, permettant d'étudier les premières couches atomiques.

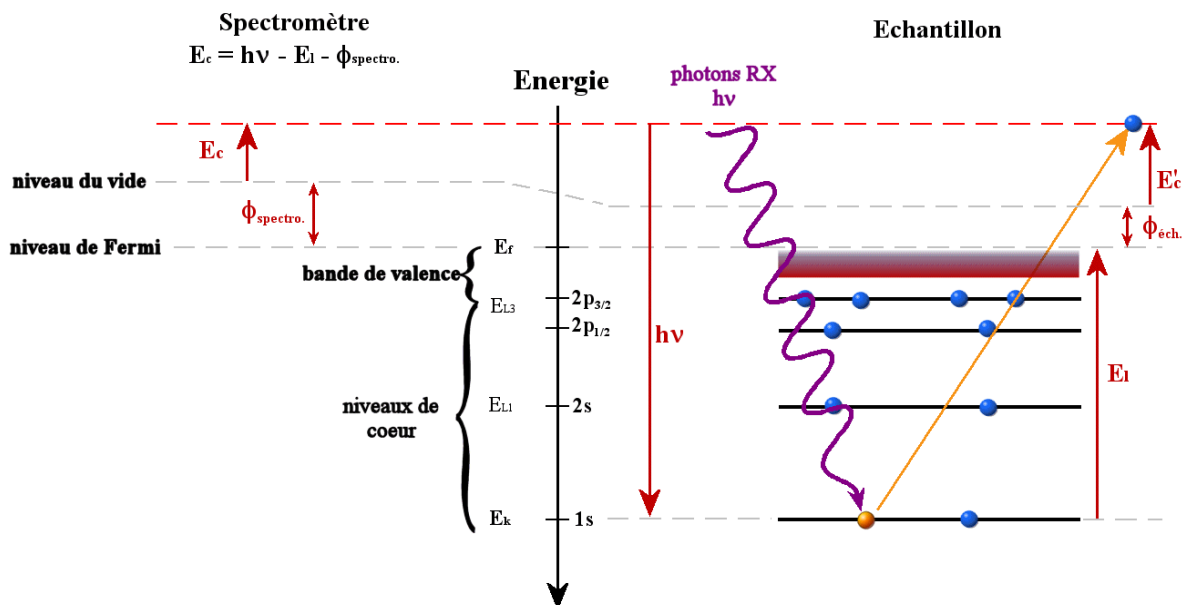


Figure II-2 : Principe de la photoémission à l'origine de l'XPS : schéma des niveaux d'énergie dans l'échantillon et dans le spectromètre. L'échantillon, placé dans le spectromètre, voit son niveau de Fermi s'aligner avec le niveau de Fermi du spectromètre.

L'XPS permet de mesurer l'énergie de liaison des électrons. Celle-ci est caractéristique de l'élément dont les photoélectrons sont issus. De plus, même si les électrons de cœur arrachés à la matière ne participent pas aux mécanismes de liaison chimique des atomes, leur niveau d'énergie est perturbé par les transferts interatomiques des électrons de valence. Cette perturbation est à l'origine des différences d'énergie de liaison mesurées suivant l'environnement chimique de l'atome : un élément oxydé présente un défaut d'électrons, il en résulte que les électrons restants sont plus fortement liés au noyau et leur énergie de liaison se trouve en général augmentée par rapport au même élément non oxydé. Dans certains cas, l'analyse qualitative et quantitative en XPS peut être difficile lorsque les déplacements chimiques des composés étudiés sont faibles ou lorsque le caractère isolant de ces composés fait apparaître une charge électrostatique durant l'analyse. Dans ce dernier cas, l'ensemble du spectre est déplacé vers les hautes énergies de liaison, et l'interprétation des spectres peut encore être faite en prenant pour référence le pic du carbone de contamination.

B-Exploitation des pics Auger

Après émission d'un photoélectron, l'atome excité peut retrouver son état fondamental suivant deux processus (Figure II-3) :

- le processus dit radiatif : un électron passe par exemple de la couche L à la couche K, l'énergie ainsi gagnée est compensée par l'émission d'un rayonnement électromagnétique (RX en général). Ce mode est prépondérant pour les éléments lourds,
- le processus dit non radiatif : un électron peut par exemple passer également de la couche L à la couche K, mais cette fois le gain d'énergie est compensé par l'émission d'un autre électron de la couche L (émission d'un électron Auger, du nom de P. Auger qui a découvert ce phénomène en 1923). La transition Auger met en jeu trois niveaux d'énergie, et est prépondérante pour les éléments légers.

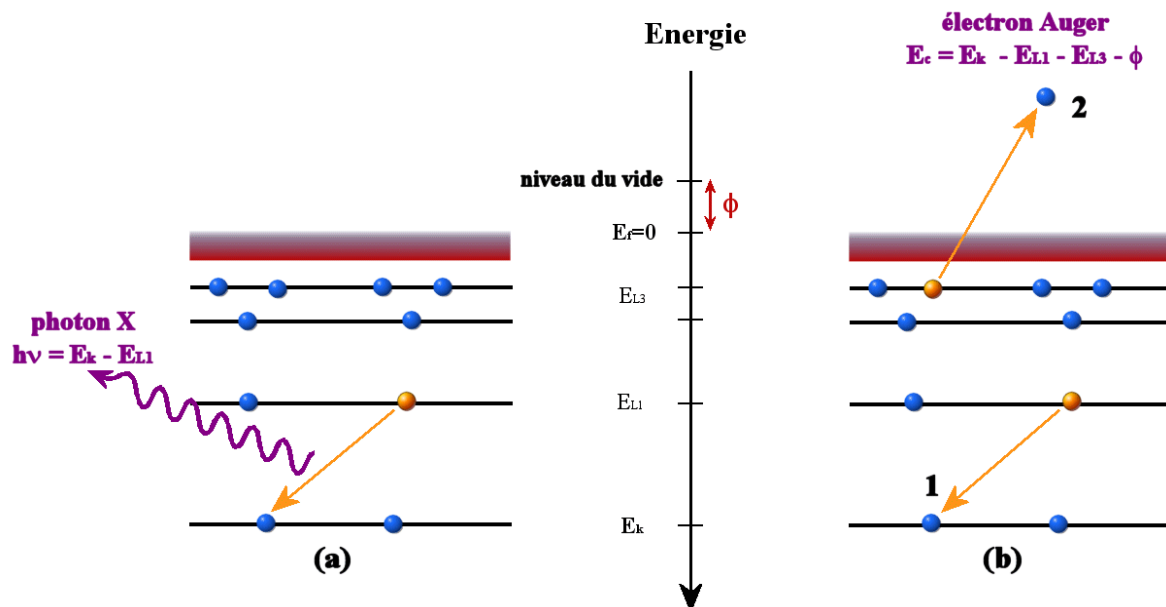


Figure II-3 : Principe de la relaxation. Le retour à l'état fondamental se fait par le passage d'un électron de la couche L à la couche K compensé par (a) émission d'un photon X (mode radiatif) ou (b) émission d'un autre électron de la couche L appelé "électron Auger KLL" dans le cas présenté ici (mode non radiatif).

Le mode non radiatif nous intéresse directement car les électrons Auger sont détectés de la même façon que les photoélectrons : le spectre enregistré fera donc apparaître à la fois des pics de photoélectrons et des pics Auger. Il faut retenir que l'énergie permettant l'éjection d'un électron Auger noté (2) sur la Figure II-3, est fournie par la transition de l'électron (1) vers une couche plus profonde de l'atome : ce processus étant intrinsèque, l'énergie cinétique de l'électron Auger est indépendante du rayonnement incident.

L'utilité des pics Auger en XPS a été démontrée par Charles D. Wagner en 1971 [48-55] : le déplacement chimique des raies Auger est souvent plus important que celui des pics de photoélectrons et la forme des pics Auger est parfois très dépendante du composé étudié. Il est également possible de calculer un paramètre indépendant de l'énergie des photons incidents ainsi que des effets de charge, et très sensible à l'état chimique des éléments : le paramètre Auger modifié [48]. Le concept de paramètre Auger repose sur deux principes [56] :

- la différence d'énergie entre un pic de photoélectrons et un pic Auger pour un élément donné dans un état chimique donné est fixe,
- les corrections de charge deviennent inutiles puisque le paramètre Auger consiste à mesurer une différence d'énergie entre deux pics.

Le paramètre Auger α est défini comme la différence entre l'énergie cinétique d'un pic d'électrons Auger et celle d'un pic de photoélectrons (équation 2).

$$\alpha = E_k(\text{KLL}) - E_k(\text{K}) \quad (\text{éq. 2})$$

où

- $E_k(\text{KLL})$ est l'énergie cinétique du pic Auger faisant intervenir les niveaux K, L et L,
- $E_k(\text{K})$ est l'énergie cinétique du photoélectron émis à partir de la couche K.

Le paramètre Auger modifié noté α' , défini comme le paramètre Auger auquel on ajoute l'énergie des photons incidents (ou la somme de l'énergie de liaison du pic de photoélectrons et de l'énergie cinétique du pic Auger sur un spectre XPS), lui est souvent préféré car il est toujours positif (équation 3).

$$\alpha' = \alpha + h\nu \quad (\text{éq. 3})$$

Certains auteurs [48, 50, 57] ont démontré que, en première approximation, la variation du paramètre Auger entre deux états chimiques d'un élément peut être écrit comme une variation de l'énergie de relaxation liée au départ du photoélectron (équation 4). Cependant, il faut savoir que cette définition n'est pas tout à fait exacte puisqu'elle repose sur des approximations, notamment que la variation d'énergie des niveaux de cœur liée au départ d'un électron de cette même couche est constante pour un élément donné.

$$\Delta\alpha' = 2\Delta R^{\text{ea}} \quad (\text{éq. 4})$$

où ΔR^{ea} est la variation de l'énergie de relaxation liée au départ du photoélectron.

Du point de vue analytique, le paramètre Auger permet de déterminer l'état chimique des éléments avec moins d'ambiguïté que ne le permettent les seuls déplacements XPS ou Auger tout en s'affranchissant des problèmes liés aux effets de charge.

C-Appareillage

L'appareillage utilisé est un spectromètre VG Escalab Mark II, comportant trois parties :

- un sas d'introduction rapide permettant l'introduction des échantillons. Une pompe primaire permet d'atteindre un vide de l'ordre de 10^{-3} mbar,
- une chambre de préparation qui peut être mise en communication avec le sas d'introduction. Une pompe à diffusion munie de panneaux cryogéniques permet d'atteindre une pression résiduelle de 10^{-9} mbar,
- une chambre d'analyse où les analyses XPS sont effectuées. Le vide résiduel dans la chambre d'analyse, de l'ordre de 10^{-10} mbar, est assuré par une pompe ionique et une pompe à diffusion.
- une boîte à gants peut être adaptée sur le sas d'introduction (Figure II-4), permettant la préparation et la manipulation d'échantillons sous atmosphère inerte.

La source de rayons X est équipée d'une anode double aluminium/magnésium K_{α} (respectivement 1486,6 eV et 1253,6 eV). L'énergie des photoélectrons est mesurée par un analyseur de type hémisphérique. L'amplification du signal est assurée par trois channeltrons.

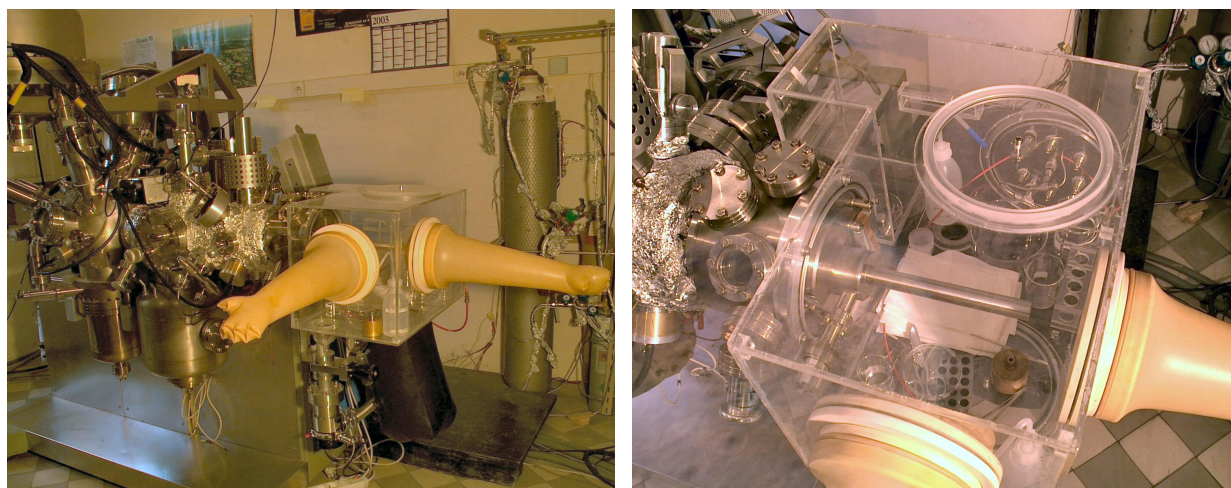


Figure II-4 : Spectromètre XPS Escalab Mark II avec la boîte à gants montée sur le sas d'introduction rapide.

Le spectre expérimental en XPS représente le nombre de photoélectrons émis en fonction de l'énergie de liaison de ces électrons. Le logiciel utilisé pour l'acquisition et le traitement des données pour cette étude est Eclipse. Il permet le traitement et l'exploitation des données avec notamment :

- le calcul et la soustraction du fond continu,
- les corrections des effets parasites affectant le spectre tel que la soustraction des satellites dus à la non monochromaticité du rayonnement incident,
- la décomposition de pics permettant de différencier les contributions des différents états chimiques d'un élément à l'aide de fonctions mathématiques (fonctions de Gauss-Lorentz). Les fonctions utilisées possèdent des paramètres ajustables déterminés généralement lors de l'étape d'étalonnage.

III-Spectroscopie d'absorption infrarouge en mode réflexion spéculaire : IRRAS, PM-IRRAS, μ -IR

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse physico-chimique non destructive qui permet d'accéder à l'information moléculaire, à la nature chimique et même parfois à l'organisation conformationnelle et structurale des matériaux analysés. Cette technique est basée sur le changement d'état vibrationnel des molécules soumises à un rayonnement infrarouge. Un état vibrationnel d'une molécule est caractérisé par les directions, les fréquences et les amplitudes des mouvements des atomes de la molécule, il dépend donc de la symétrie moléculaire. Les liaisons chimiques se comportent comme des oscillateurs qui vibrent en permanence à des fréquences dépendant de la nature de ces liaisons. Une molécule particulière peut absorber une radiation IR si l'énergie de la radiation $h\nu$ est égale à la différence entre deux états d'énergie de vibration de la molécule. Il faut retenir cependant que seules les vibrations qui entraînent une variation du moment dipolaire de la molécule sont observées en infrarouge. La spectroscopie infrarouge consiste à mesurer l'absorption du rayonnement infrarouge sur une certaine gamme spectrale pour déterminer la nature des liaisons.

A-Principe de l'IRRAS

Lorsqu'une onde électromagnétique est réfléchi sur une surface métallique, le vecteur champ électrique du faisceau incident subit un changement de phase dépendant à la fois de l'angle d'incidence et de la polarisation de la lumière. Nous pouvons décomposer le vecteur champ électrique incident E^i en deux composantes (Figure II-5) :

- une composante parallèle au plan d'incidence E_p^i ,
- une composante perpendiculaire au plan d'incidence E_s^i .

La Figure II-6 montre les déphasages subis par les composantes parallèle et perpendiculaire lors de la réflexion, en fonction de l'angle d'incidence. Quelque soit cet angle, la composante s subit un déphasage proche de 180° , l'onde stationnaire créée à la surface du métal (vecteur somme du champ électrique incident et réfléchi) est alors quasi nulle. La composante p subit, elle, un déphasage qui varie fortement avec l'angle d'incidence ϕ : à incidence rasante (ϕ proche de 90°), le déphasage est proche de 90° . Le champ électrique résultant au voisinage de la surface est alors maximal et normal à la surface.

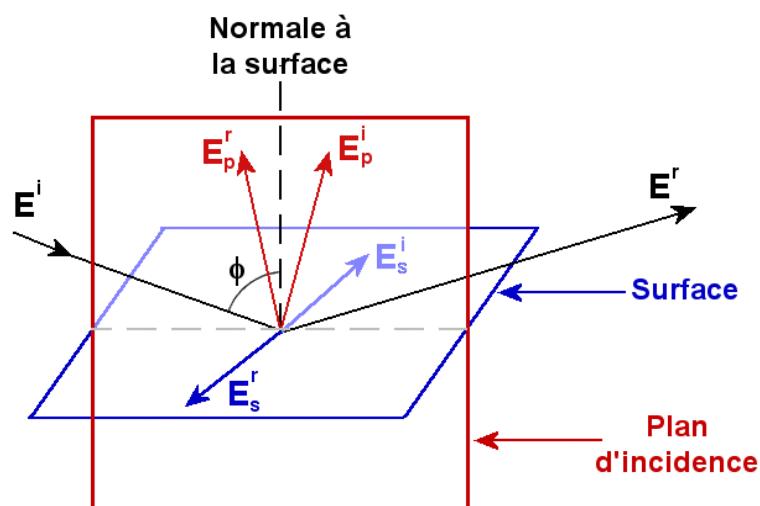


Figure II-5 : Géométrie des vecteurs du champ électrique incident et réfléchi à la surface d'un métal pour une incidence quasi rasante.

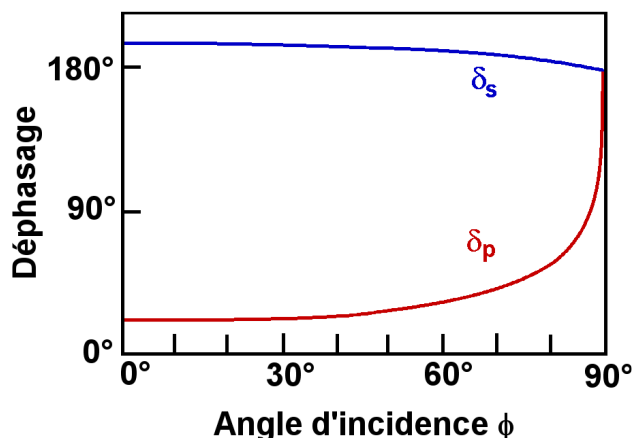


Figure II-6 : Variation du déphasage δ en fonction de l'angle d'incidence entre les ondes incidente et réfléchie sur une surface métallique pour les polarisations parallèle p et perpendiculaire s du champ électrique.

La spectroscopie IRRAS peut être résumée par trois points essentiels :

- les angles optimaux d'analyse dépendent des constantes optiques de la couche analysée et du substrat. Pour les substrats métalliques, l'angle optimum est proche de 85°,
- pour une incidence rasante, sur substrat métallique, la réflexion du champ électromagnétique du rayonnement conduit, au voisinage de la surface, à une amplification de la composante E_p suivant la normale à la surface. Cette caractéristique permet l'étude de couches minces (inférieures au micromètre) avec un bon rapport signal/bruit et en un temps raisonnable,
- pour une molécule, au voisinage d'une surface, l'interaction rayonnement matière a lieu uniquement entre la composante p du champ électrique et les moments de transition dipolaire de la molécule, ce qui induit des règles de sélection spécifiques à la méthode : seules les bandes associées à des moments de transition non parallèles à la surface apparaîtront.

La spectroscopie IRRAS consiste à enregistrer le spectre de réflectivité d'un échantillon R_p puis à le normaliser par le spectre du substrat seul R_s (référence), ce dernier spectre étant en quelque sorte l'enregistrement des perturbations environnementales et la référence de la réflectivité du substrat nu ; le spectre résultant est alors indépendant de l'environnement de travail. Cependant, cet environnement n'est pas stable dans le temps, et pour éviter les dérives ou la dégradation des spectres (apparition de bandes d'eau, de CO_2), il peut être nécessaire de "refaire la référence" régulièrement.

B-Principe de la modulation de polarisation

La Spectroscopie Infrarouge en Réflexion Absorption par Modulation de Polarisation permet de s'affranchir des limites de la spectroscopie IRRAS. Cette méthode permet d'améliorer la détection des absorptions de surface en distinguant les absorptions polarisées de surface de celles isotropes provenant de l'environnement de l'échantillon. Le rapport signal sur bruit s'en trouve amélioré, les dérives environnementales sont fortement diminuées, et il n'y a pas besoin de spectre de référence. La technique PM-IRRAS est basée sur trois principes :

- la réflectivité en lumière polarisée et sous incidence quasi-rasante (IRRAS) ; ainsi, les règles de sélection inhérentes à la spectroscopie IRRAS sont encore vraies en PM-IRRAS,
- la modulation rapide de la polarisation du faisceau incident entre les polarisations p (dans le plan d'incidence) et s (normale au plan d'incidence) au moyen d'un modulateur photoélastique,
- le filtrage, la démodulation et le traitement mathématique de l'intensité détectée, afin d'obtenir les signaux $(R_p - R_s)$ et $(R_p + R_s)$, puis le signal de réflectivité différentielle normalisé (équation 5), ce signal étant uniquement caractéristique du voisinage de la surface :

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_p - R_s}{R_p + R_s} \quad (\text{éq. 5})$$

La méthode de modulation de polarisation est ancienne dans son principe, mais elle n'a pu être adaptée à la spectroscopie infrarouge qu'à partir du moment où les modulateurs photoélastiques (PEM) pour l'infrarouge ont été développés. Ces modulateurs sont constitués par un cristal isotrope (ZnSe dans notre cas) auquel on applique une contrainte mécanique dans une direction donnée au moyen de deux cales piézo-électriques, alimentées par une tension sinusoïdale $V_0 \cdot \cos(\omega_m t)$. Cette contrainte induit dans le cristal une biréfringence périodique, et donc un déphasage périodique $\phi(t) = \phi_0 \cdot \cos(\omega_m t)$ entre les composantes du champ électrique dirigées suivant les axes neutres i et j du cristal. L'amplitude maximale ϕ_0 de ce déphasage dépend de la tension maximale V_0 , de la longueur d'onde du rayonnement incident et de la nature du cristal.

Les avantages de cette méthode comparée à l'IRRAS sont nombreux :

- la normalisation en temps réel réduit considérablement les effets de dérive et d'instabilités,
- la réalisation d'études *in situ* où la cellule de mesure est intercalée sur le trajet du faisceau et où le montage optique reste dans un milieu isotrope devient possible,
- les règles de sélection strictes de surface introduites par la réflectivité du faisceau polarisé sur substrat métallique en incidence quasi rasante. Ces règles favorisent

l'absorption des vibrateurs de la molécule ayant un moment de transition dipolaire dans la direction normale à la surface, et donnent ainsi accès à des études de l'orientation et de la conformation de molécules de surface.

C-Instrumentation PM-IRRAS et traitement du signal

La méthode PM-IRRAS utilise la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) qui repose sur l'obtention dans le domaine temporel d'un interférogramme à l'aide d'un interféromètre de Michelson ; le spectre est obtenu ensuite par le calcul de la transformée de Fourier de cet interférogramme. Le dispositif expérimental est composé du spectromètre IRTF et d'un montage optique permettant la modulation de polarisation à l'extérieur du spectromètre (Figure II-7).

A la sortie du spectromètre, le faisceau est rendu convergent sur l'échantillon par un miroir elliptique. Entre ce miroir et l'échantillon, le faisceau est polarisé par un polariseur à grille en ZnSe puis il passe à travers le modulateur photoélastique également en ZnSe. L'application d'une tension sinusoïdale sur le PEM va permettre de moduler la polarisation du faisceau à une fréquence fixe $2\omega_m$ entre des états linéaires p et s. Le faisceau est alors doublement modulé :

- en intensité par l'interféromètre de Michelson, à des fréquences ω_i qui sont fonctions de la longueur d'onde du faisceau et de la vitesse de balayage du miroir mobile de l'interféromètre. Les fréquences sont généralement comprises entre 100 et 1500 Hz,
- en polarisation, à une fréquence $2\omega_m$ fixe imposée par le PEM qui est généralement un ordre de grandeur plus élevé que ω_i .

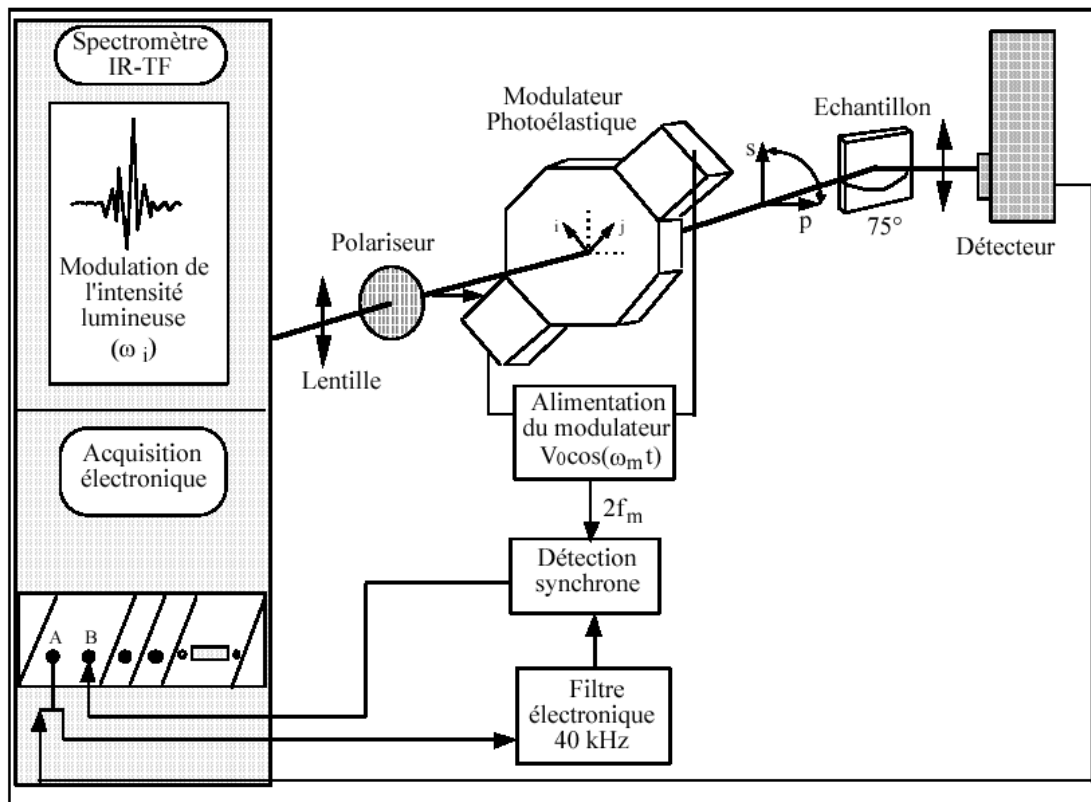


Figure II-7 : Schéma de principe de la spectroscopie infrarouge par modulation de polarisation.

Après réflexion sur l'échantillon en incidence quasi-rasante, le faisceau est focalisé par une lentille en ZnSe sur la surface active d'un détecteur infrarouge cryogénique MCT-A refroidi à l'azote liquide.

Le signal détecté est de la forme [58] :

$$I_d = \frac{1}{2} C I_0(\omega) [(R_p - R_s) + (R_p + R_s) \cos(\Phi(t))] \quad (\text{éq. 6})$$

avec

$$\cos(\Phi(t)) = \cos(\Phi_0 \cos(\omega_m t)) = J_0(\Phi_0) + 2 \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k J_{2k}(\Phi_0) \cos(2k \omega_m t)$$

où

- Φ_0 est le déphasage maximum entre les composantes i et j,
- $J_n(\Phi_0)$ est la fonction de Bessel d'ordre n,
- $I_0(\omega_i)$ est l'intensité lumineuse du faisceau à la sortie du polariseur,
- C est la fonction de transmission du montage optique et le rendement du détecteur.

Si la détection électronique du signal est limitée à une bande passante comprise entre 0 et $2\omega_m$, alors

$$I_d = \underbrace{\frac{C I_0(\omega)}{2} [(R_p + R_s) + (R_p - R_s) J_0(\Phi_0)]}_{\text{A}} + \underbrace{C I_0(\omega) [(R_p - R_s) J_2(\Phi_0) \cos(2\omega_m t)]}_{\text{B}} \quad (\text{éq. 7})$$

Le signal se compose alors de deux termes A et B. A est modulé aux fréquences ω_i de l'interféromètre (100 à 1500 Hz), tandis que B est modulé à la fois aux fréquences ω_i et $2\omega_m$: un filtre électronique passe-haut/passe-bas dont la fréquence sera centrée à une valeur comprise entre ω_i et $2\omega_m$ (de l'ordre de 40 kHz) situé après l'ensemble détecteur préamplificateur va permettre de séparer ces deux termes et de les traiter indépendamment dans deux canaux. Le signal B est démodulé grâce à une détection synchrone centrée sur la fréquence $2\omega_m$ et dont la fréquence de référence est fournie par l'alimentation du modulateur. Cette opération va permettre d'extraire parmi l'ensemble des fréquences uniquement l'interférogramme modulé à $2\omega_m$. Deux interférogrammes, A et B, sont ainsi obtenus :

- l'interférogramme A est caractéristique de $(R_p + R_s) + (R_p - R_s) J_0(\Phi_0)$. Dans le cas d'une réflectivité métallique à incidence rasante, R_p et R_s sont voisins de 1, il ne reste alors que le terme $(R_p + R_s)$,
- l'interférogramme B est caractéristique de $(R_p - R_s) J_2(\Phi_0)$.

La transformée de Fourier de ces deux interférogrammes est calculée, ainsi que leur rapport, on obtient alors le spectre de réflectivité différentielle à la fonction de Bessel $J_2(\Phi_0)$ près :

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_p - R_s}{R_p + R_s} J_2(\Phi_0)$$

D-Micro-infrarouge à transformée de Fourier

L'analyse locale et fonctionnelle de nos surfaces d'échantillon après essais en enceinte climatique a été réalisée à partir de spectres micro-FTIR. Ces spectres ont été obtenus à partir d'un microscope infrarouge Nic-Plan en mode réflexion (Figure II-8) relié à un spectromètre Nicolet Magna 860, équipé d'un détecteur MCT-A refroidi à l'azote liquide et une séparatrice KBr. La gamme spectrale accessible avec cet équipement va de 650 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} . Le spectre de référence a été enregistré sur une surface de zinc polie diamant grain $1\text{ }\mu\text{m}$ avant chaque série de mesures sur un échantillon. Les spectres ont été acquis avec une accumulation de 512 interférogrammes sous une résolution de 4 cm^{-1} , la zone d'analyse a été ajustée à $110 \times 110\text{ }\mu\text{m}^2$ à l'aide d'un cache diaphragme ajustable positionné sur le microscope. Chaque zone analysée a été repérée précisément sur une photographie de la surface de l'échantillon. Nous avons fait le choix d'accumuler un grand nombre d'interférogrammes avec une bonne résolution sur une zone relativement large afin de mieux séparer les bandes d'absorption car les produits de corrosion formés lors des essais en enceinte climatique sont assez épais et absorbants.

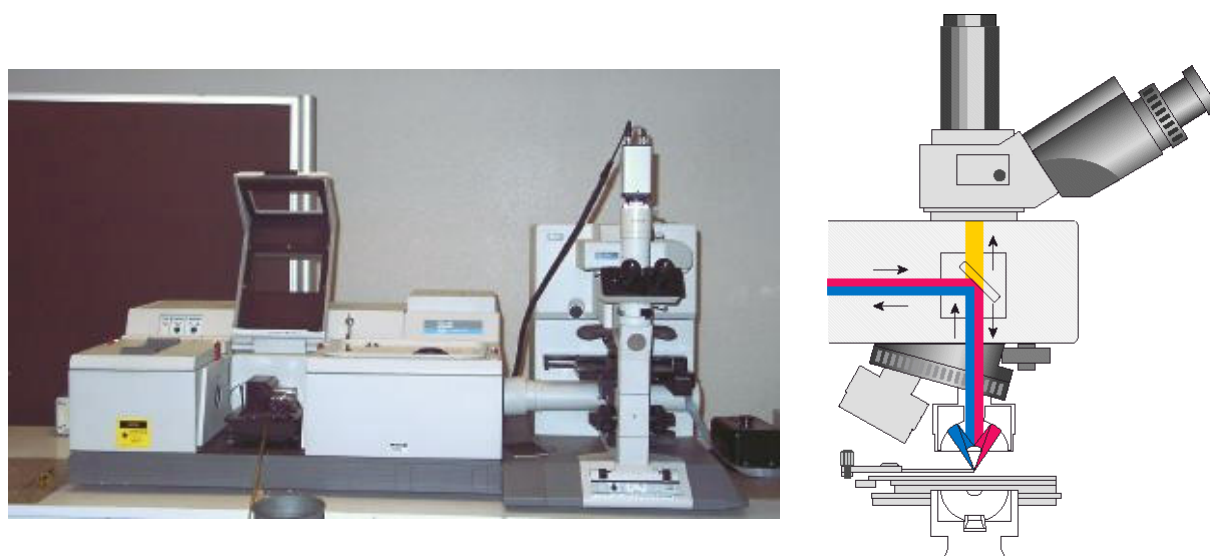


Figure II-8 : Microscope Nic-Plan monté sur un spectromètre Nicolet, et schéma de fonctionnement du microscope en mode réflexion.

IV-Enceinte climatique : principe et caractéristiques

La maîtrise des conditions d'essai a nécessité l'utilisation d'une chambre climatique : celle-ci permet de contrôler à la fois la température et le taux d'humidité relative dans un espace clos. La simulation de conditions climatiques nécessite de connaître quelques notions de base de génie climatique, le paragraphe suivant va permettre de comprendre les bases de la maîtrise climatique en enceinte fermée et permettrait également de faire évoluer la cellule d'essai PM-IRRAS conçue pour nos essais *in situ* sous atmosphère contrôlée (chapitre III).

A-Rappel de quelques principes de génie climatique

L'enceinte climatique doit permettre de contrôler à la fois la température et le taux d'humidité relative avec une bonne précision. Modifier le taux d'humidité relative^{1,2,3} de l'air consiste à charger ou décharger cet air en vapeur d'eau, donc tout simplement à évaporer ou à condenser de l'eau suivant l'équilibre:



où $\Delta H_{\text{vap.}}$ est l'enthalpie molaire d'évaporation.

La pression de vapeur saturante découlant de cet équilibre peut être calculée en utilisant la formule de Clausius-Clapeyron:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{vap.}} \times P}{RT^2} \quad (\text{éq. 9})$$

Cette formule suppose que la vapeur d'eau se comporte comme un gaz idéal et que le volume molaire de la phase liquide soit très faible comparé à celui de la phase gazeuse. En intégrant l'équation 9 en supposant que $\Delta H_{\text{vap.}}$ est constant, on obtient :

$$\ln(P) = \frac{-\Delta H_{\text{vap.}}}{RT} + C \quad (\text{éq. 10})$$

soit

$$P = P_0 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H_{\text{vap.}}}{RT}\right) \quad (\text{éq. 11})$$

où, à pression atmosphérique :

- P est la pression de vapeur saturante,
- P_0 est un facteur pré-exponentiel correspondant à la pression de vapeur de l'eau à température infinie, égale ici à $7,5152 \cdot 10^8$ mm Hg,
- $\Delta H_{\text{vap.}}$ est l'enthalpie de vaporisation de l'eau (42,809 kJ/mol),
- R est la constante des gaz parfaits (8,314 J/(K.mol),
- T est la température en Kelvin.

P_0 et $\Delta H_{\text{vap.}}$ sont déterminées expérimentalement. La Figure II-9 montre la pression de vapeur saturante de l'eau en fonction de la température exprimée en °C à pression atmosphérique. Il existe d'autres équations permettant de calculer la pression de vapeur

¹ Humidité relative : quantité d'eau contenue dans l'air rapportée à la quantité d'eau que l'air pourrait contenir, exprimée en pourcentage. Elle peut être calculée par le rapport de la pression de vapeur et de la pression de vapeur saturante.

² Pression de vapeur saturante : pression partielle à partir de laquelle la condensation apparaît. La pression de vapeur saturante est directement dépendante de la température.

³ Humidité absolue : masse d'eau contenue dans un volume donné d'air, généralement exprimée en g/m³.

saturante, comme l'équation de Goff-Gratch ou encore l'équation de Bolton pour ne citer que les principales.

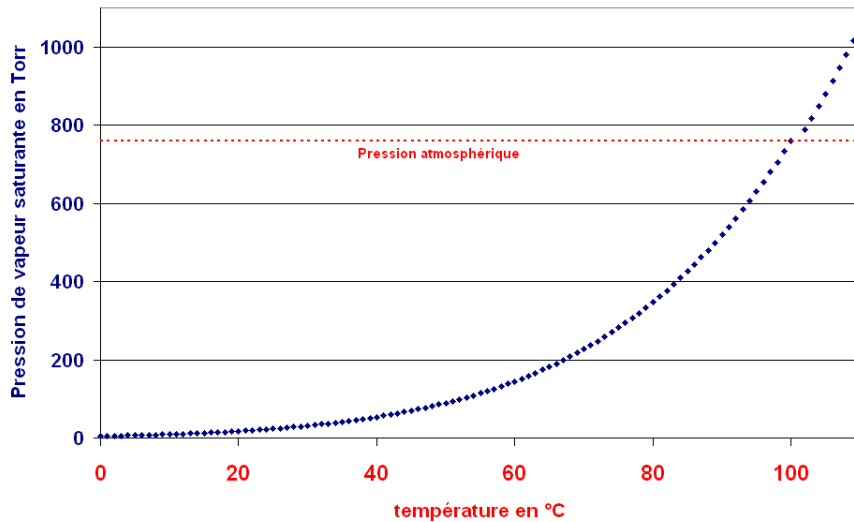


Figure II-9 : Pression de vapeur saturante en fonction de la température de l'eau.

Prenons une enceinte fermée à pression atmosphérique, connaissant le point de rosée⁴ et la température de l'air dans cette enceinte, nous pouvons calculer le taux d'humidité relative, à partir de l'équation de Clausius-Clapeyron (éq. 9) :

$$\%HR = \frac{P(T_{pt.R})}{P(T_{enc.})} \times 100 = 100 \times \exp\left(\frac{\Delta H_{vap.} (T_{pt.R} - T_{enc.})}{R \cdot T_{pt.R} \cdot T_{enc.}}\right) \quad (\text{éq. 12})$$

où

- $P(T_{pt.R})$ est la pression de vapeur saturante au point de rosée,
- $P(T_{enc.})$ est la pression de vapeur saturante à la température de l'enceinte,
- %HR est le taux d'humidité relative exprimé en pour cent.

Avec cette équation, nous pouvons remarquer qu'une nappe d'eau présente dans une enceinte fermée va imposer un taux d'humidité relative de 100%. Autre exemple : si l'air de l'enceinte est maintenu à 35°C, et si le point de rosée a été mesuré à 20°C, le taux d'humidité relative est:

$$\%HR = P(20^\circ\text{C})/P(35^\circ\text{C}) \times 100 = 41,26/17,53 = 42,5\%$$

De même, il est possible, connaissant la température de l'air et son taux d'humidité relative, de calculer le point de rosée à partir des équations 11 et 12 :

⁴ Point de rosée : température à laquelle l'air doit être refroidi pour atteindre la pression de vapeur saturante. Lorsque le point de rosée est atteint, la condensation débute.

$$T_{pt.R} = \frac{-\Delta H_{vap.}}{R.Ln\left(\frac{\%HR}{100} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H_{vap.}}{R.T_{enc.}}\right)\right)} \quad (\text{éq. 13})$$

Une enceinte climatique peut fonctionner suivant différents principes :

- évaporation d'une quantité d'eau donnée sur une plaque chaude. Cette technique présente l'inconvénient de devoir mesurer de façon fiable et précise le taux d'humidité relative présent dans l'enceinte (généralement par une sonde capacitive ou psychrométrique) pour réguler le taux d'humidité relative. La condensation est généralement réalisée sur une plaque froide,
- utiliser le principe du point de rosée : l'air est humidifié ou déshumidifié lors de son passage sur une nappe d'eau régulée en température. L'air va se saturer à la température de l'eau : il va se charger d'une quantité de vapeur d'eau égale à celle qu'il doit contenir pour présenter l'humidité relative spécifiée. La nappe d'eau joue le rôle d'évaporateur/condensateur d'eau.

B-Caractéristiques de l'enceinte climatique

L'enceinte climatique utilisée pour cette étude est une EX 2211-HE fournie par SAPRATIN, équipée d'un refroidissement par condensation à eau. Ses caractéristiques principales sont les suivantes :

- Volume utile : 210 litres,
- Gamme de température : de 180 à -30°C,
- Plage d'hygrométrie de 10 à 98%HR pour des températures de 10 à 90°C, l'humidité relative est limitée par un point de rosée ne pouvant être inférieur à 8°C,
- Régulation de la température de la nappe d'eau par une sonde PT100 (précision de l'ordre de 0,3°C et dérive très faible dans le temps),
- Vitesse de montée/descente en température : 6/3 °/min.,
- Homogénéité de la chambre : < ± 1 °C,
- Tolérances sur les écarts de consigne en température : ± 0,3 °C,
- Tolérances sur les écarts de consigne en humidité : ± 2 % HR.

La chambre climatique est constituée d'une enceinte fermée (Figure II-10) mais pas totalement étanche, isolée thermiquement et incorporant un système de chauffage/refroidissement de l'air ainsi qu'un système d'humidification/déshumidification de l'air. L'air est constamment brassé pour minimiser les différences de température dans l'espace et atteindre rapidement les consignes d'humidité et de température requises. De plus, les échangeurs de température et d'humidité sont dimensionnés de façon à assurer les vitesses d'adaptation des consignes les plus élevées possibles.

Notre enceinte fonctionne en utilisant le point de rosée : un ordinateur intégré dans l'enceinte climatique calcule le point de rosée requis pour atteindre les consignes, et contrôle

constamment la température de l'air et de la nappe d'eau. Ce système permet d'obtenir une grande stabilité en ne contrôlant que deux températures.

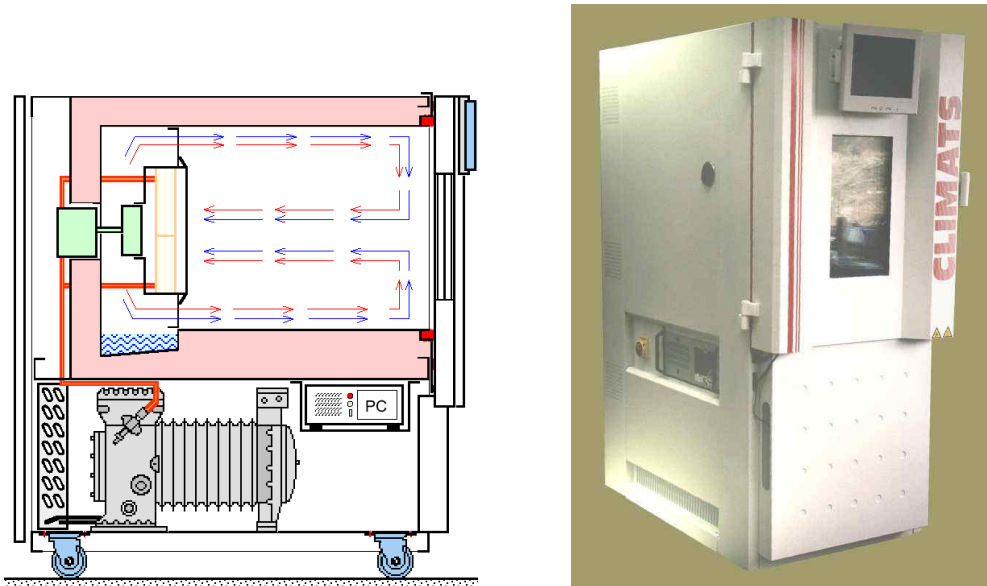


Figure II-10 : Schéma de l'enceinte. Le brassage de l'air à double flux permet d'homogénéiser la température et l'humidité de l'air, mais aussi d'obtenir des vitesses de stabilisation élevées.

Chapitre III : Développements expérimentaux

Chapitre III

Développements expérimentaux

Nous avons vu dans le chapitre bibliographique que les mécanismes de la corrosion perforante sont encore mal connus. De nombreux travaux se sont limités à tester la résistance à la corrosion perforante de matériaux ou de revêtements protecteurs, en utilisant à cet effet des pièces de carrosserie ou des éprouvettes de corrosion permettant de reproduire les conditions favorables à l'apparition et au développement de ce type de corrosion. Ces éléments sont exposés en milieu naturel ou en enceinte climatique, cette dernière solution, quoique moins représentative de la réalité, permet d'assurer une très bonne reproductibilité des conditions de test. Dans ce type d'essai, seuls les états initiaux et finaux des surfaces sont connus, cependant, les analyses des produits de corrosion sont réalisées *ex situ* à l'issue des essais et nécessitent souvent un démontage des pièces, entraînant un risque de modification mécanique des surfaces à étudier (détachement des produits de corrosion, risques de rayure...). Nous avons également vu que l'étude *in situ* des mécanismes de la corrosion perforante se développe en utilisant essentiellement les techniques électrochimiques (mesure de courant galvanique et spectroscopie d'impédance électrochimique), et, dans une moindre mesure, la spectroscopie infrarouge (FT-IRRAS).

L'originalité de ce travail est d'explorer de nouvelles voies pour tenter de comprendre les mécanismes de la corrosion perforante : étudier la façon dont l'interstice sèche, mesurer localement l'évolution du pH et analyser *in situ* l'apparition et le développement des produits de corrosion. L'objet de ce chapitre est de présenter les développements expérimentaux réalisés durant ce travail pour parvenir à ces objectifs :

- développement d'une cellule d'essai afin de reproduire les conditions propices à l'apparition et au développement de la corrosion perforante en milieu confiné, et permettant le suivi vidéo des essais,
- développement d'une cellule d'essai pour équiper un spectromètre infrarouge en réflexion absorption spéculaire par modulation de polarisation (PM-IRRAS) permettant de suivre *in situ* l'apparition et l'évolution des produits de corrosion en atmosphère contrôlée et humide,
- développement et mise au point d'un système de mesure locale du pH dans des interstices de très faible épaisseur (comprise entre 100 et 900 μm) utilisant des microélectrodes de palladium.

I-Développement de la cellule d'essai

A-Généralités

La bibliographie nous a montré que différentes éprouvettes de corrosion perforante ont déjà été développées (chapitre I, paragraphe I-B), elles peuvent être très simples (assemblage de deux tôles, Figure I-11) ou complexes (fabrication de "mini portes", Figure I-10) ; actuellement, l'éprouvette de perforation standard type SAE (Figure I-12) est l'une des plus reconnues et utilisées. Le type d'échantillon que nous avons testé et utilisé dans un premier temps dérivait de ce type d'éprouvette : des coupons de tôle dont la partie centrale est épargnée sont passés en cataphorèse afin de protéger les bords de découpe et former une zone de test

bien délimitée au centre de l'échantillon (Figure III-1 (a)). Ces plaquettes sont ensuite montées sur des lames de verre avec un séparateur en téflon® pour simuler un accostage avec une épaisseur d'interstice définie, le montage est maintenu fermement par des pinces en nylon. Ce type de montage, comparé à l'éprouvette standard SAE, permet un contrôle visuel de l'évolution de la corrosion en cours d'essai à travers la lame de verre.

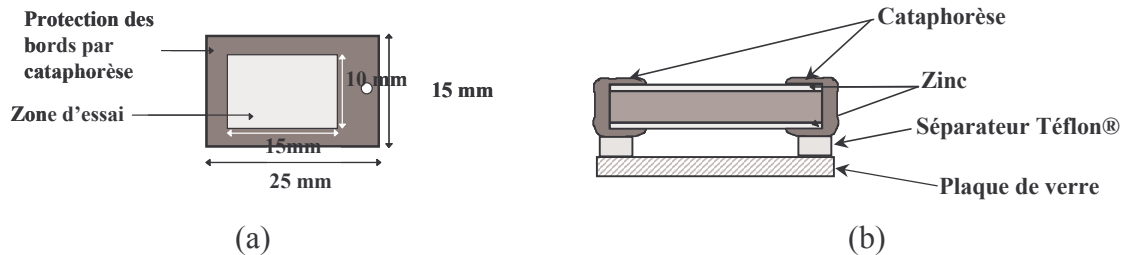


Figure III-1 : Epreuve de perforation dérivée de l'éprouvette standard type SAE, la taille de l'échantillon est suffisamment petite pour réaliser des mesures XPS.

A l'usage, ce type d'éprouvette simule bien les conditions de développement de la corrosion perforante, mais présente également des faiblesses :

- les séparateurs en téflon® utilisés ne garantissent ni l'étanchéité de l'interstice, ni un écartement précis entre la zone épargnée de la tôle et la plaque de verre,
- la cataphorèse permet d'éviter la corrosion galvanique sur les bords de la tôle mais est peu compatible avec l'utilisation de techniques d'analyse sous ultra-vide :
 - fort dégazage de la cataphorèse sous ultra-vide,
 - le passage des échantillons en gamme de cataphorèse laisse des traces de pollution sur la zone épargnée (due à l'utilisation de la cataphorèse et d'adhésifs), visibles lors des analyses XPS à l'issue des essais,
 - risque de décomposition de la cataphorèse exposée aux rayons X lors d'analyses, d'où un risque de pollution de la chambre d'analyse sous ultra-vide de l'XPS.

Ce premier type d'échantillon a permis d'acquérir de l'expérience et nous a servi de base pour développer un nouveau support d'essai simulant toujours un accostage de tôle, tout en satisfaisant aux conditions suivantes :

- limiter l'hétérogénéité des faciès de corrosion généralement observée sur les essais en enceinte climatique,
- être compatible avec des mesures de pH *in situ* ou des mesures électrochimiques durant les essais en enceinte climatique,
- permettre l'utilisation d'échantillons avec les techniques d'analyse utilisées, et notamment l'XPS ; la taille des échantillons est donc limitée, et le recours à la cataphorèse pour protéger l'échantillon doit être évité,
- permettre le suivi vidéo du séchage de l'interstice et du développement des produits de corrosion durant les essais en enceinte climatique.

B-Choix de l'échantillon

Comme nous l'avons vu au chapitre II, § A-1 et B, nous avons choisi d'utiliser des pastilles de tôles pour cette étude ; ce choix a été guidé par la prise en compte de deux contraintes majeures :

1. la corrosion galvanique des bords de coupe doit être évitée,
2. la taille et la forme des échantillons ont été définies pour être compatibles avec les techniques d'analyse susceptibles d'être utilisées : XPS, MEB, IRRAS, et SDL notamment.

La corrosion galvanique des bords de coupe de la tôle est évitée en enchâssant les pastilles dans un support d'essai, nous évitons ainsi le recours à la cataphorèse. Cette géométrie permet un usinage mécanique en respectant une tolérance géométrique faible. Le diamètre des pastilles a été fixé à 15 mm avec une tolérance de l'ordre du 1/100 de mm pour assurer la bonne étanchéité lorsque l'échantillon est monté sur son support. Nous avons porté une attention toute particulière à l'usinage afin d'obtenir les surfaces les plus propres possibles, sans rayure ou altération du revêtement de zinc, et présentant des bords francs. Cet usinage s'est fait en deux temps :

- découpage de pastilles d'un diamètre supérieur à 15 mm à l'emporte-pièce,
- reprise des bords des pastilles sur un tour. Cette dernière étape se fait en formant un empilement de pastilles entre les mors du tour, les deux pastilles des extrémités de l'empilement sont alors automatiquement écartées de l'étude.

C-Support d'essai

1-Prototypes de support

Nous avons réalisé de nombreux essais avant de choisir un montage définitif, l'objectif étant de concevoir un support simple à fabriquer tout en garantissant une parfaite étanchéité entre le support et l'échantillon, et répondant aux exigences établies au paragraphe A de cette partie.

Le premier prototype a été réalisé en téflon® (appelé Poly Tetra Fluor Éthylène ou PTFE), ce polymère a été retenu pour ses propriétés chimiques (matériau inerte dans nos conditions d'utilisation) et pour ses propriétés élastiques, susceptibles d'assurer à elles seules l'étanchéité sur le bord des pastilles de tôle. Ce prototype est composé d'une plaque de 100x50x10 mm³ dans laquelle un trou de 14,85 mm est percé dans sa partie basse (Figure III-2) ; le diamètre de cet alésage permet l'enchâssement en force des pastilles de tôle de 15 mm de diamètre. Les essais de l'assemblage du support et des pastilles ont montré que :

- l'étanchéité n'est pas parfaitement assurée sur les bords des pastilles puisqu'il subsiste un très léger jour entre les éléments, entraînant à l'usage l'apparition rapide de traces de rouille rouge sur le bord de la tôle,
- un outil d'enchâssement est nécessaire pour assurer un bon positionnement de la pastille lors du montage, c'est à dire faire affleurer la surface de la tôle sur la surface du support,
- les montages et démontages répétés usent rapidement le support, dégradant encore un peu l'étanchéité et le maintien de la pastille.

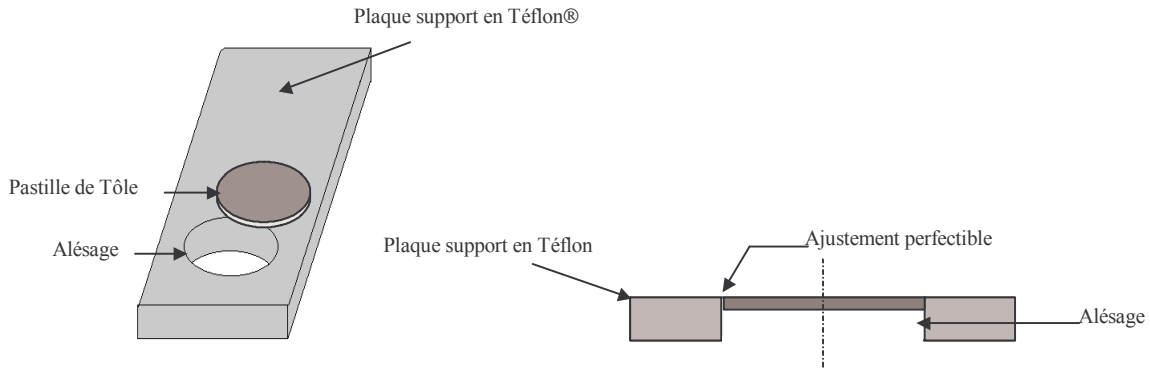


Figure III-2 : Le premier prototype était constitué d'une plaque de téflon® de 100x50x10 mm³ percée permettant à la fois le maintien de la pastille et la protection des flancs.

Nous avons essayé d'améliorer ce support en utilisant cette fois une plaque de PVC percée (le PVC est plus rigide que le téflon®), le maintien de la pastille étant assuré par une bague d'étanchéité en téflon® sertie dans une plaque en PVC (Figure III-3). Ce montage améliore nettement l'ajustement de la pastille de tôle, plus aucun jour n'est perçu entre le bord de la pastille et la bague de téflon. Les tests en enceinte climatique montrent cependant que la bague de téflon® se dégrade assez rapidement en cours d'essai en enceinte climatique à 35°C, et cette fois encore la corrosion rouge apparaît rapidement sur les flancs des pastilles.

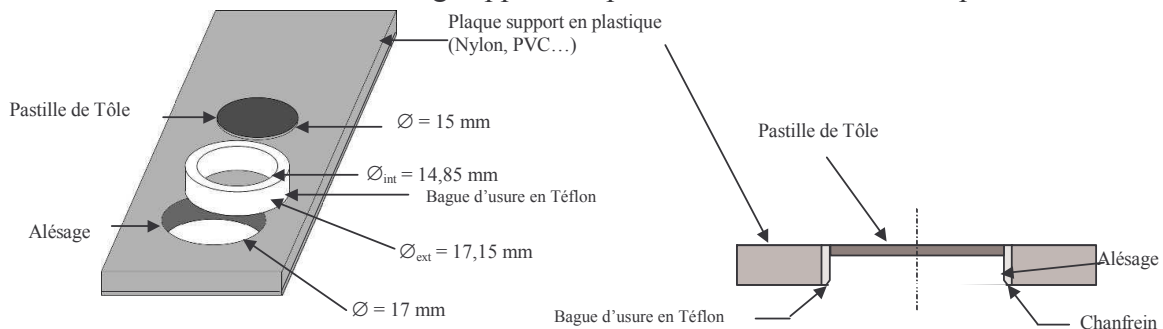


Figure III-3 : Le second prototype est constitué d'une plaque de PVC de 100x50x10 mm³ percée, le maintien de la pastille et la protection des bords sont assurés par une bague d'étanchéité en téflon® remplaçable.

2-Description de la cellule de corrosion définitive

Pour la conception de la cellule de corrosion définitive, tous les matériaux retenus entrant en contact avec l'échantillon ou la solution de remplissage de l'interstice sont chimiquement inertes dans nos conditions d'utilisation : essais sous air humide à 35°C, remplissage de l'interstice par de l'eau ou une solution à 1% en masse de NaCl. En outre, ils permettent la mise en œuvre des techniques électrochimiques pour la mesure du pH *in situ* : la plaque de verre est alors remplacée par une cellule instrumentée fabriquée également en Kel'F® et viton®, et sera décrite au paragraphe III de ce chapitre.

Les deux prototypes décrits au paragraphe précédent nous ont montré que le téflon® seul ne peut pas protéger efficacement les bords des pastilles contre la corrosion, cependant ils nous ont permis de définir le support d'essai final (Figure III-4 & Figure III-5). Ce support est composé de cinq parties :

1. le corps du support est en PCTFE (Polymono Chloro Trifluor Éthylène, plus connu sous les appellations commerciales de Kel'F® ou Volalef®) ; c'est un polymère chimiquement proche du téflon® mais dont le comportement et la tenue mécanique sont meilleurs,
2. la bague en téflon® est remplacée par un joint plat en viton® collé dans un lamage usiné sur le corps du support (les surfaces du lamage sont traitées au sodium afin de permettre le collage du joint). Ce joint garantit à la fois le positionnement de l'échantillon dans l'interstice et l'étanchéité sur les bords de la pastille : après les essais en enceinte, aucune trace de corrosion (rouille rouge ou blanche) n'est visible sur le flanc des échantillons. La durée de vie de ce joint autorise de nombreux montages et démontages d'échantillons, mais en cas d'usure il peut être remplacé facilement,
3. des cales de clinquant en laiton de 100, 300, 600 ou 900 µm permettent de fixer l'épaisseur de l'interstice,
4. un joint en corde de viton®. Nous utilisons quatre diamètres différents de corde, choisis selon l'épaisseur de la cale de clinquant utilisée : 1,9, 2,1, 2,4 et 2,7 mm respectivement pour les cales de 100, 300, 600 et 900 µm. Ce joint est placé dans la gorge de 1,7 mm de profondeur sur les bords du support, il assure l'étanchéité de l'interstice et permet d'éviter que la solution présente dans l'interstice ne soit en contact avec les pièces métalliques du porte échantillon (vis en inox et cales en laiton),
5. une plaque de verre percée, maintenue par des vis en inox ou en nylon en vis-à-vis de l'échantillon. Elle forme l'interstice et donne la possibilité de filmer l'évolution de la surface de l'échantillon durant les essais dans enceinte climatique.

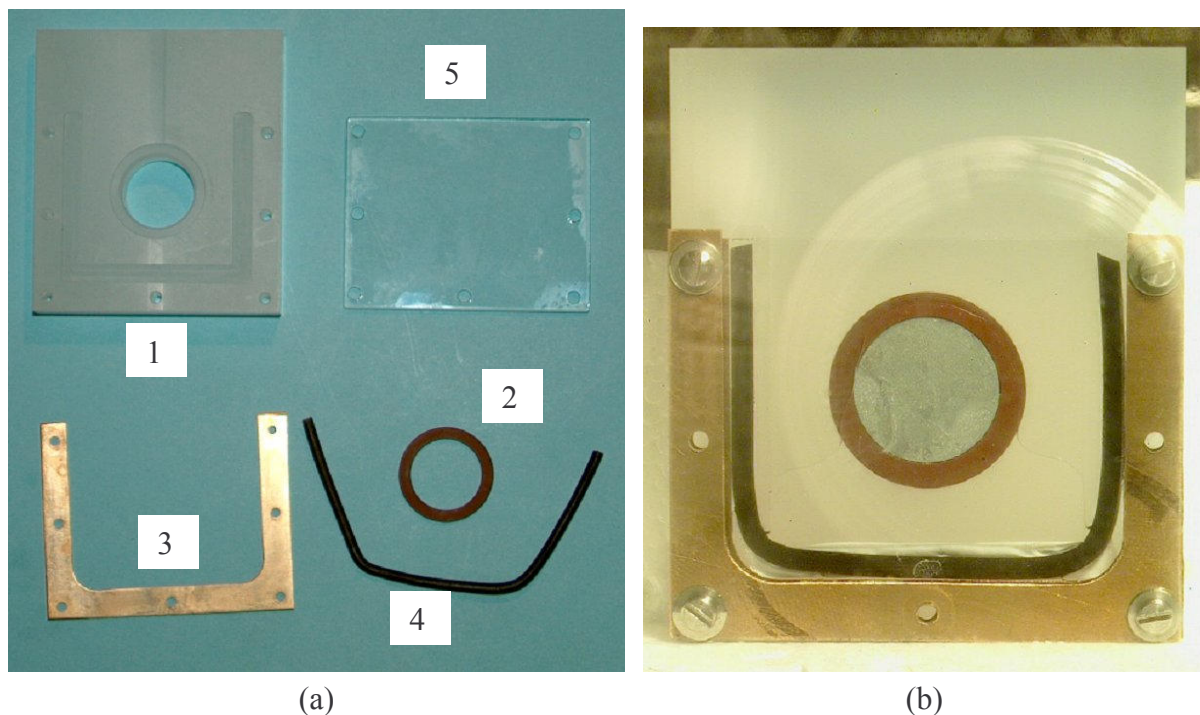


Figure III-4 : Photographies des différentes pièces du support d'essai non monté (a) et monté avec un échantillon (b). 1 corps du support, 2 joint plat en viton®, 3 cales d'épaisseur, 4 joint en corde de viton, 5 plaque de verre percée.

II- Développement de la cellule PM-IRRAS

A-Instrumentation

Cette cellule a été développée pour étudier l'apparition des produits de corrosion *in situ* par Spectroscopie InfraRouge en Réflexion Absorption par Modulation de Polarisation (PM-IRRAS) dans des conditions proches de celles rencontrées dans les accostages de tôles et les corps creux des véhicules, à savoir un taux d'humidité relative très élevé favorisant le maintien d'un film d'eau sur les surfaces métalliques. A l'intérieur de cette cellule, la composition du mélange de gaz air + CO₂ est contrôlée et le taux d'humidité relative est maintenu entre 90 et 95%. Le schéma et les photos du montage sont présentés sur les figures III-6 & 7.

Description de la cellule :

La cellule est constituée d'un corps en inox qui peut supporter le vide primaire, elle comporte deux fenêtres en cadmium-tellure (CdTe) montées sur des brides permettant le passage du faisceau infrarouge. Le cadmium-tellure a été choisi pour ses propriétés optiques (transparent aux infrarouges dans la gamme spectrale comprise entre 20000 et 400 cm⁻¹) et pour sa résistance à l'humidité. Les brides supportant les fenêtres en CdTe doivent être chauffées en permanence afin d'éviter la condensation qui aurait pour effet d'absorber fortement le faisceau infrarouge.

Pour réaliser le mélange gazeux, nous disposons d'un circuit de gaz fermé, relié à deux bouteilles de gaz fournies par Air Liquide : une bouteille d'air standard (mélange S) et une bouteille de dioxyde de carbone (type N45). La composition du mélange est contrôlée par une jauge active de pression (précision = ± 100 Pa), et la pompe à circulation permet à la fois d'assurer l'homogénéisation du mélange gazeux et l'établissement rapide d'un taux d'humidité relative élevé. Un piège à eau refroidi à la glace, installé sur le circuit, permet d'ajuster la quantité d'eau présente dans la cellule. Des vannes permettent ensuite d'isoler le corps de la cellule afin de réduire les risques de condensation d'eau dans les parties froides du circuit de gaz. Une pompe à palette permet de faire le vide dans la cellule et dans le circuit de gaz.

L'évolution des conditions d'essais et en particulier le maintien d'un taux d'humidité élevé est contrôlée par une sonde de température et d'humidité placée en vis à vis de l'échantillon. De plus, un système permet d'introduire de l'eau dans la cellule, et éventuellement de remouiller l'échantillon sans le sortir.

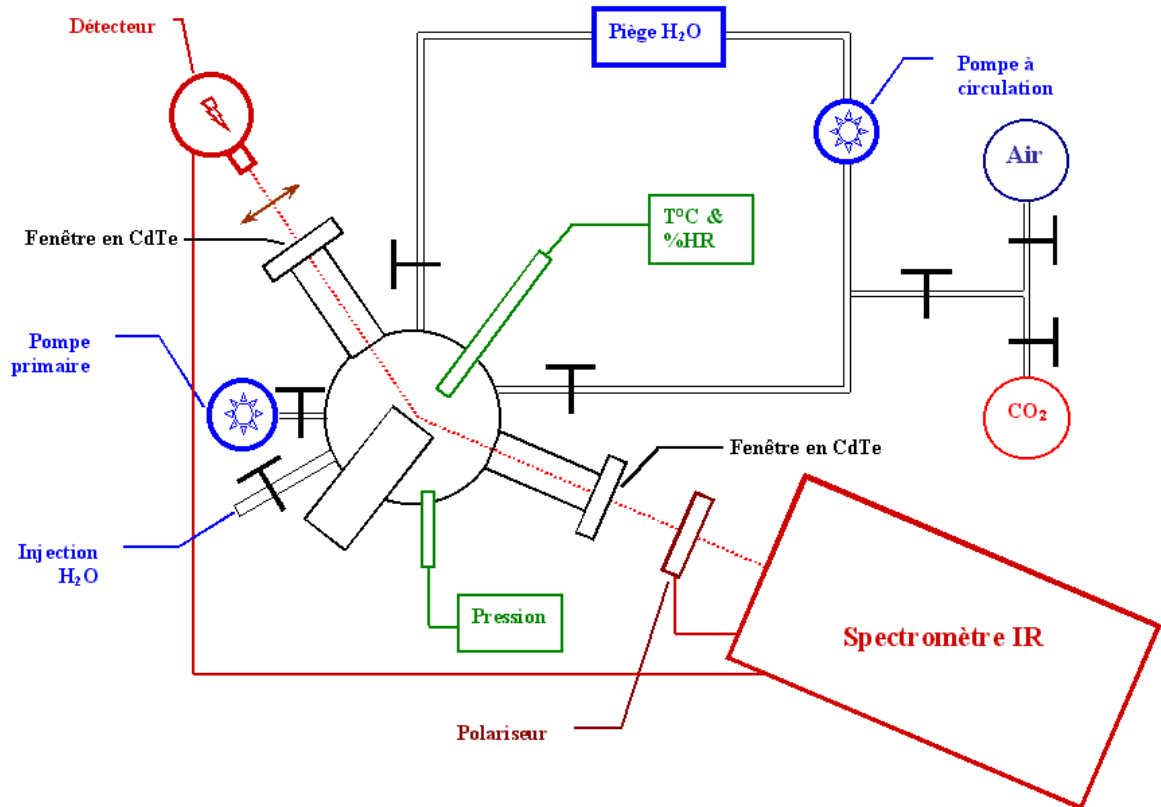


Figure III-6 : Schéma simplifié de la cellule de corrosion et du circuit de gaz montés sur le spectromètre.

Pour l'acquisition des spectres, nous avons utilisé un spectromètre à transformé de Fourier Nicolet Nexus 870. Le faisceau infrarouge parallèle émis à partir de la source sort du spectromètre, il est réfléchi par un premier miroir puis il est rendu convergent par un second miroir parabolique. La lumière infrarouge est ensuite polarisée linéairement P par le passage dans un polariseur, cette polarisation est ensuite modulée par un modulateur photoélastique consistant en un cristal de ZnSe auquel des piézoélectriques appliquent des contraintes (fréquence : 36 kHz). Le faisceau pénètre ensuite dans la cellule d'essai par la première fenêtre en CdTe, il ressort par la deuxième fenêtre après réflexion sur l'échantillon, et enfin, il est focalisé par une lentille en ZnSe sur le détecteur à large bande type MCT-A (Mercure Cadmium Tellure) refroidi à l'azote liquide). Les traitements électroniques et informatiques permettent ensuite de récupérer et traiter les signaux (voir chapitre II, § II-B).

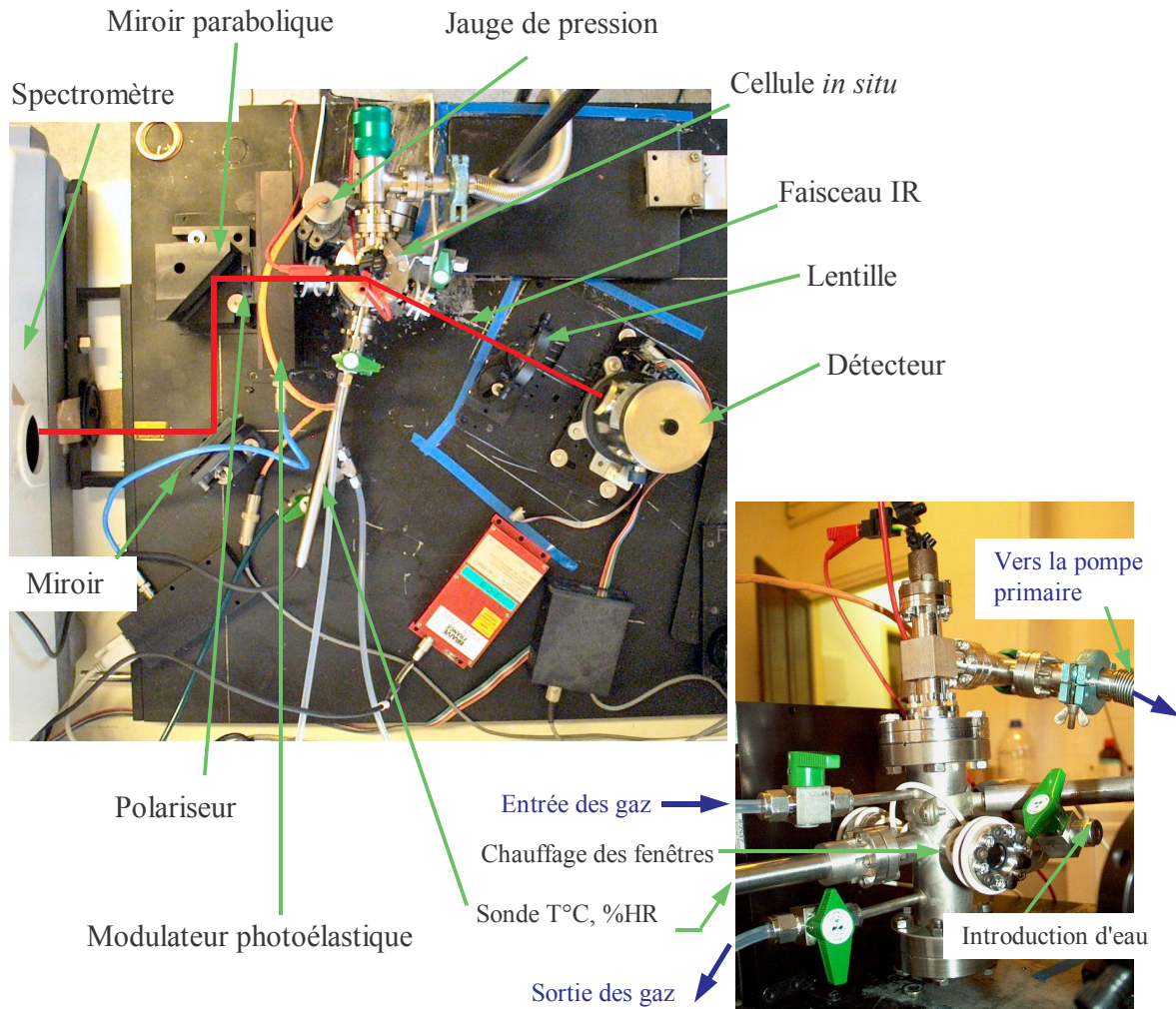


Figure III-7 : Photographie de la cellule de corrosion *in situ* montée sur le spectromètre FTIR. Le trajet du faisceau et les différents composants de la cellule sont représentés.

B-Mode opératoire

Le but visé lors du développement de la cellule PM-IRRAS était de mesurer *in situ* l'apparition des produits de corrosion dans des conditions proches des celles rencontrées dans les corps creux et dans les accostages de tôle, zones particulièrement humides et mal protégées par les différents traitements anticorrosion. Pour reproduire ces conditions, l'échantillon est préparé suivant la procédure décrite au chapitre II, § I-B, puis est immergé en solution saline ou en eau millipore durant une heure : cette phase est appelée phase de maturation ou phase d'amorçage. A la sortie de l'immersion, l'échantillon est placé encore mouillé sur un porte-échantillon en Kel'F®, il est maintenu en place par un joint plat en viton® du même type que celui présent sur la cellule de corrosion décrite précédemment. Le porte échantillon est mis en place dans la cellule qui est fermée hermétiquement. L'échantillon se trouve alors dans une position verticale, et le faisceau infrarouge est réfléchi sur sa surface en incidence rasante. L'air de la cellule peut être renouvelée de deux façons différentes :

1. l'atmosphère de l'enceinte est vidée rapidement avec la pompe à palette, puis l'air pur est introduit, suivi du dioxyde de carbone. La pression partielle des gaz introduits est

contrôlée par la jauge active de pression et l'homogénéisation du mélange est assurée par la pompe à circulation,

- le circuit de gaz est ouvert afin de permettre un balayage de la cellule par l'air pur ; après 5 minutes, le balayage est arrêté et le circuit est fermé, le dioxyde de carbone est alors introduit, puis le mélange est homogénéisé par la pompe à circulation.

Nous avons constaté, grâce aux mesures par spectroscopie infrarouge, que dans le premier cas la surface sèche partiellement, il est donc nécessaire de remouiller cette surface à l'intérieur de l'enceinte à l'aide du système d'injection d'eau avant introduction des gaz. Dans le second cas, ces mêmes mesures par infrarouge montrent que l'échantillon reste constamment mouillé durant le balayage. Cependant, quel que soit le protocole utilisé, le maintien d'un taux d'humidité relative très élevé est obtenu par la présence d'eau dans le fond de la cellule PM-IRRAS et par la mise en marche de la pompe à circulation.

La Figure III-8 montre l'enregistrement de la température et du taux d'humidité relative mesurés lors d'un essai dans l'enceinte PM-IRRAS face à l'échantillon, grâce à un capteur combiné température/humidité ELPRO permettant une mesure de la température à $\pm 0,2$ °C et de l'humidité à $\pm 1,5$ %HR, relié à un enregistreur externe. Nous constatons que l'humidité relative dans l'enceinte atteint les 85% en moins de 15 minutes, puis les 90 heures suivantes, la température à l'intérieur de la cellule est de $24,8 \pm 1,8$ °C, et le taux d'humidité relative est de $92,8 \pm 4$ %HR en moyenne. Ce taux d'humidité élevé nécessite que les fenêtres en CdTe de la cellule soient maintenues à une température de 40°C afin d'empêcher toute condensation d'eau sur leur surface, qui entraînerait rapidement une forte atténuation du signal infrarouge.

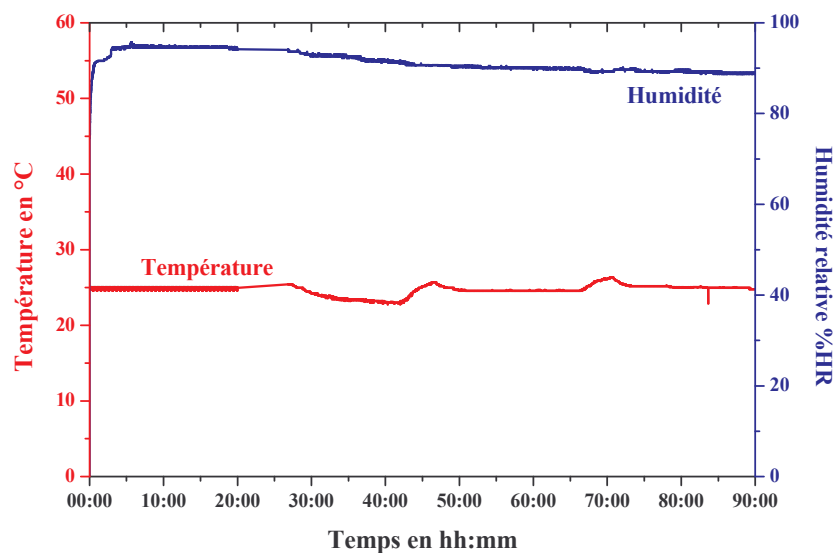


Figure III-8 : Enregistrement durant 90 heures de la température et du taux d'humidité relative à 2 cm de la surface de l'échantillon à l'intérieur de la cellule PM-IRRAS fermée hermétiquement.

L'utilisation de surfaces de tôle électrozinguée pour réaliser les mesures a été testée, cependant, le revêtement de ces tôles, constitué de grains de zinc agissant comme autant de miroirs (Figure II-1), tend à disperser fortement le faisceau infrarouge, et par conséquent, la qualité des spectres est diminuée. A l'inverse, une surface de zinc polie miroir retient peu

d'électrolyte en surface. Un compromis a été trouvé en utilisant pour nos essais des échantillons de zinc pur polis mécaniquement sur papier ultra-fin (grade 1200) : ce niveau de polissage permet d'avoir une surface suffisamment lisse pour limiter les phénomènes de dispersion du faisceau, tout en permettant le maintien d'un film mince d'électrolyte en surface. Nous nous sommes cependant assurés que les produits formés sur les surfaces de zinc pur sont les mêmes que ceux formés sur les tôles électrozinguées.

C-Facteurs limitant

La spectroscopie infrarouge permet de détecter la plupart des produits de corrosion du zinc. Ainsi, F. Zhu [46, 47] montre que les bandes principales de l'oxyde de zinc ZnO sont situées dans la région $350-600\text{ cm}^{-1}$, les bandes de l'hydrozincite $3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{ZnCO}_3$ sont situées à 1380 et 1510 cm^{-1} tandis qu'une bande fine à 3400 cm^{-1} , associée à des bandes à 895 et 700 cm^{-1} révèle la présence de simonkolléite $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$, ces deux dernières bandes étant caractéristiques des déformations de l'hydroxyde. La principale limitation de notre montage concerne le système optique de notre PM-IRRAS, fabriqué en ZnSe : la gamme spectrale de ce matériau infrarouge est de 720 à 17000 cm^{-1} , ce qui signifie qu'il ne transmet pas le rayonnement infrarouge en dessous de 720 cm^{-1} . Par cette technique, nous ne serons donc pas en mesure de détecter l'oxyde de zinc ZnO.

III-Développement d'électrodes de pH

A-Introduction

Les propriétés protectrices des matériaux anti-corrosion sont fortement dépendantes de l'environnement chimique, et en particulier du pH. Dans le cas du zinc, différents travaux ont montré que lorsqu'il est recouvert par un film d'eau dont le pH est compris entre 5 et 12,5, il se forme une couche protectrice qui limite fortement sa vitesse de corrosion (Figure I-4). Par contre, lorsque le pH devient soit inférieur à 5 soit supérieur à 12,5, la vitesse de corrosion du zinc augmente fortement [8, 13, 21, 59]. En configuration d'accostage, favorable à l'initiation et au développement de la corrosion perforante, l'électrolyte est peu accessible, et la mesure du pH à l'intérieur de la crevasse se révèle difficile. Il est possible de pomper l'électrolyte afin de mesurer son pH *ex situ*, mais cette méthode ne fournirait que le pH moyen à l'intérieur de la crevasse, ce qui ne permettrait pas de déterminer avec précision les mécanismes réactionnels conduisant à la formation des produits de corrosion.

L'accostage conduit au confinement de l'électrolyte, l'accès de l'air est de ce fait restreint, ce qui entraîne la formation d'une pile d'aération différentielle. Dans ces conditions, connaître la cartographie du pH à l'intérieur de l'accostage donnerait un avantage certain pour proposer un mécanisme réactionnel vraisemblable. L'accès à cette information reste cependant difficile pour plusieurs raisons :

- le pH doit être mesuré simultanément ou quasi-simultanément en plusieurs points, dans un interstice compris entre 100 et $900\text{ }\mu\text{m}$. Dans notre étude le volume d'électrolyte présent en début d'essai est compris entre $0,1$ et $0,9\text{ mL}$ suivant l'épaisseur de l'interstice,
- la mesure ne doit pas perturber l'essai, par conséquent elle ne doit pas modifier la composition chimique de la solution et ne pas interférer avec le développement de la corrosion. Pour cette raison, le recours à des indicateurs colorés est exclu.

Il existe différentes techniques pour mesurer le pH d'une solution. Il est possible d'utiliser soit des indicateurs colorés, soit des électrodes ; de verre, d'antimoine, à quinhydrone et à hydrogène. Le Tableau III-1 regroupe les caractéristiques des principales électrodes utilisées pour la mesure du pH.

Électrode	pH	Substances interférant avec l'électrode	Causes d'erreurs	Reproductibilités (mV)	Observations
Hydrogène	0-14	Agents oxydants et réducteurs, agents complexants; métaux lourds.	Saturation incomplète, O ₂ dans H ₂ , poisons, solutions visqueuses	0,2	Suit les relations théoriques ; équilibre lent ; forte action réductrice.
Quinhydrone	1-8	Alcalis, agents réducteurs et oxydants, agents complexants, protéines.	Poisons, sels.	0,2	Suit les relations théoriques ; équilibre rapide.
Antimoine	3-10	Alcalis et acides forts, H ₂ S, Cu ²⁺ .	Agents oxydants, composés organiques, sels, Cl ₂ , H ₂ S.	5	Ne suit pas les relations théoriques exactes ; doit être calibrée.
Verre	2-12 ^(*)	Solutions déshydratantes, colloïdes, agents tensioactifs.	Concentration élevées des ions alcalins, hystérésis.	1	Suit les relations théoriques au-delà d'une certaine gamme de pH dépendant du type de verre utilisé ; doit être calibrée.

Tableau III-1 : Caractéristiques des principales électrodes utilisées pour la mesure du pH, d'après Milazzo [60]. (*) Avec certains verres spéciaux, il est possible de mesurer des pH inférieurs à 2 et supérieurs à 12.

L'électrode à hydrogène est la plus précise pour déterminer le pH de solutions, elle est également l'électrode de référence par définition utilisée pour étalonner les autres électrodes réversibles. Le principe de fonctionnement de ce type d'électrode consiste à faire barboter de l'hydrogène gazeux à la pression atmosphérique autour d'un fil métallique chimiquement inerte dont la surface permet de catalyser la réaction $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$.

Le fil métallique utilisé est généralement du platine recouvert de noir de platine déposé par électrolyse. Le potentiel de cette électrode est fonction de l'activité de l'ion hydrogène et de la pression partielle d'hydrogène exprimée en atmosphère :

$$E(V) = E_0 + \frac{RT}{F} \times \ln\left(\frac{[H^+]}{[H]}\right) = E_0 + 2,3 \times \frac{RT}{F} \times \text{Log}\left(\frac{[H^+]}{P_{H_2}^{1/2}}\right)$$

A 25°C et pour une pression d'hydrogène d'une atmosphère, nous obtenons la relation :

$$E(V) = 0,05916 \text{ Log}([H^+]) = -0,05916 \text{ pH}$$

Le platine peut être substitué par le palladium qui présente une très bonne affinité avec l'hydrogène et permet de catalyser également la réaction $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$ de façon réversible. De plus la grande solubilité de l'hydrogène dans le palladium permet d'utiliser des électrodes de ce métal, préalablement saturées en hydrogène, pour la mesure du pH sans avoir recours à un courant d'hydrogène gazeux [61]. Alavi et Cottis ont utilisé cette caractéristique du palladium pour mesurer le pH dans des interstices de tôles d'alliage d'aluminium et d'inox

[62]. Le dispositif d'Alavi et Cottis, présenté Figure III-9, permet de créer artificiellement une cavité de $90 \pm 20 \mu\text{m}$ d'épaisseur par l'assemblage d'une plaque de métal montée sur un support en époxy et d'un support instrumenté en Perspex permettant de mesurer en plusieurs points :

- le pH,
- la concentration en chlorures de l'électrolyte,
- le potentiel de la plaque métallique.

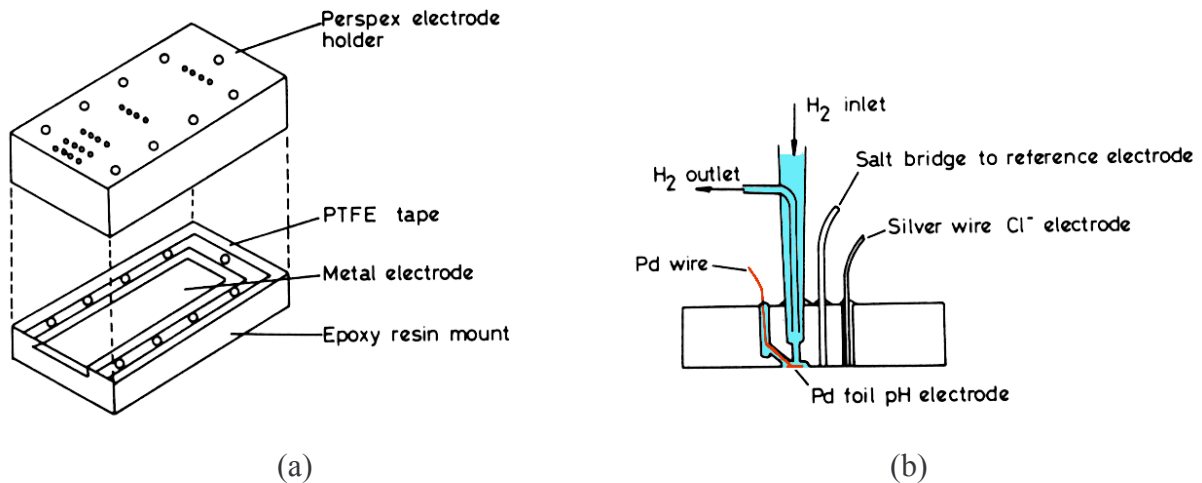


Figure III-9 : Montage utilisé par A. Alavi et Cottis [62] pour former un interstice artificiel par assemblage métal-Perspex. Le support en Perspex est instrumenté pour la mesure du pH et de la concentration en ions chlorures. La mesure du pH se fait grâce à la mesure du potentiel de la feuille de palladium saturée en hydrogène par voie gazeuse.

L'électrode de palladium utilisée pour mesurer le pH est constituée d'un disque de palladium de 3 mm de diamètre et de 0,025 mm d'épaisseur, soudé sur un fil de connexion électrique également en palladium. Cette électrode est montée de façon à affleurer la surface du support en polyméthylméthacrylate (PMMA, Perspex® ou Plexiglas®). La mesure du pH est basée ici sur la forte solubilité et la diffusion rapide de l'hydrogène atomique dans le réseau du palladium. Le volume du métal étant très réduit, il ne permet pas de stocker suffisamment d'hydrogène pour assurer les mesures pendant toute la durée de l'essai, un apport permanent d'hydrogène gazeux dans le support en PMMA est donc primordial pour assurer une mesure précise du pH. Il existe donc quelques conditions limites à l'utilisation de ce montage :

- la feuille de palladium n'étant pas fixée sur le support en PMMA, il peut arriver qu'au cours de l'essai l'électrode de palladium entre en contact avec l'échantillon étudié, et que ce court-circuit rende impossible la mesure du pH,
- l'étanchéité entre la feuille de palladium et le support en PMMA n'étant pas assurée, l'hydrogène gazeux peut passer librement dans l'interstice et la présence de bulles d'hydrogène peut gêner les mesures.

B-Développement d'une micro-électrode de palladium pour la mesure du pH

1-Principe de la mesure

Comme nous l'avons vu précédemment, l'utilisation d'une électrode de palladium pour mesurer le pH dans une cavité est possible. De plus, pour des besoins spécifiques à notre étude, nous réaliserons à terme des mesures de pH dans une enceinte climatique. Nous avons donc écarté l'utilisation d'hydrogène gazeux pour des raisons évidentes de sécurité. Le principe retenu consiste à utiliser une électrode de palladium saturée par de l'hydrogène produit par électrolyse de l'eau. Ce procédé présente deux avantages :

- l'hydrogène atomique est produit directement sur la surface de palladium et il est absorbé dans le réseau du palladium avec un meilleur rendement qu'avec une circulation de gaz,
- la quantité de gaz formée étant faible, les risques liés à l'utilisation de l'hydrogène gazeux restent limités.

La Figure III-10 présente le schéma de principe de cette technique de mesure du pH. Nous avons deux compartiments séparés par une paroi étanche : le compartiment 1 contient une solution saline dont nous voulons déterminer le pH, le compartiment 2, dédié à la production d'hydrogène destiné à saturer l'électrode de palladium, contient une solution 0,01M de fluorure de sodium (NaF) destinée à rendre la solution conductrice. Ce montage comprend trois électrodes :

- une électrode de référence au sulfate mercureux (MSE) permet de mesurer le potentiel électrochimique de l'électrode de palladium dans le compartiment 1,
- l'électrode de palladium, constituée d'un fil de palladium de 125 μm de diamètre soudé sur un fil d'or ou de cuivre. Ce conducteur électrique est recouvert d'une peinture cataphorèse isolante afin de ne pas former d'hydrogène à sa surface. La plus grande partie de cette électrode est immergée dans le compartiment 2. Elle traverse ensuite la paroi et seule la surface de la section du fil de palladium de 125 μm est en contact avec la solution saline du compartiment 1,
- la contre-électrode, permettant l'électrolyse de l'eau dans le compartiment 2, est soit en palladium, soit en graphite.

Le principe de la méthode consiste à faire une électrolyse de l'eau dans le compartiment 2 de façon à produire de l'hydrogène sur la surface de l'électrode de palladium et de l'oxygène sur la surface de la contre électrode. L'absorption rapide de l'hydrogène par le réseau du palladium correspond à l'étape de "**charge**" de l'électrode de mesure. Durant la charge, nous mesurons dans le compartiment 1 la différence de potentiel entre l'électrode de référence (m.s.e.) et l'extrémité de l'électrode de palladium saturée en hydrogène. Cette mesure de potentiel nous permet alors à l'aide de la relation de Nernst d'accéder directement au pH de la solution saline.

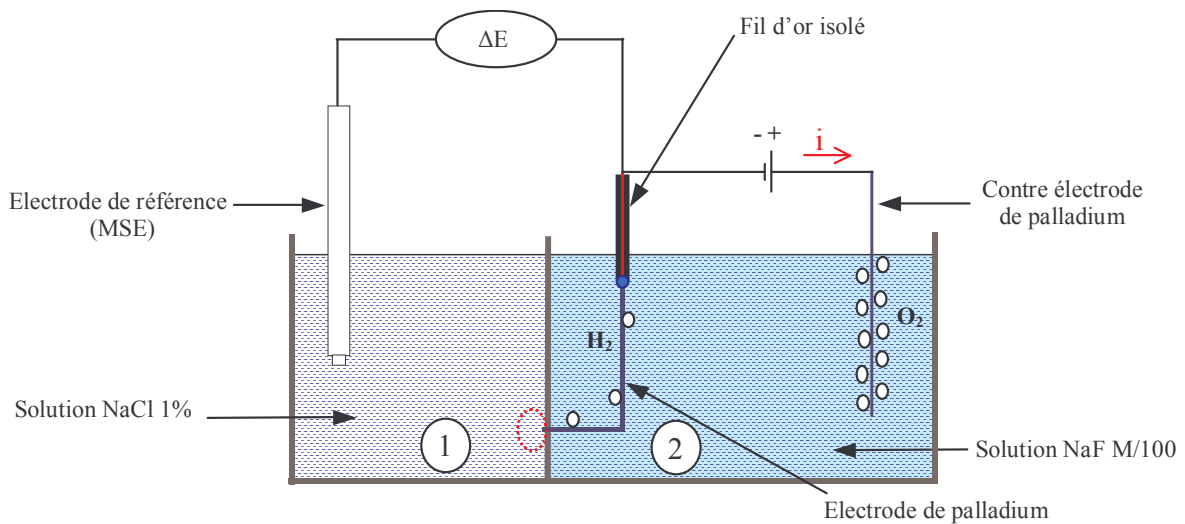


Figure III-10 : Schéma de principe de la mesure de pH par une électrode de palladium saturée en hydrogène par voie électrolytique. Le compartiment 1 présente le dispositif côté mesure, et le compartiment 2 sert à dissocier l'eau en hydrogène et oxygène pour faire pénétrer l'hydrogène atomique dans l'électrode de palladium.

2-Fabrication et montage des électrodes de palladium

Les électrodes de palladium sont fabriquées à partir de fils de palladium pur à 99,95% de 0,125 mm de diamètre. Ces fils sont soudés au chalumeau à hydrogène à l'extrémité d'un fil de cuivre de 0,3 mm de diamètre ; le fil de palladium est ensuite coupé à 1 cm environ de la soudure, puis le fil de cuivre ainsi que la soudure sont couverts par une peinture électrodéposée qui garantit une bonne isolation électrique. L'extrémité du fil de palladium est recouverte par un film d'or électrodéposé à partir d'une solution de cyanure d'or afin de ne laisser qu'une longueur de 7 mm de palladium nu (Figure III-11).

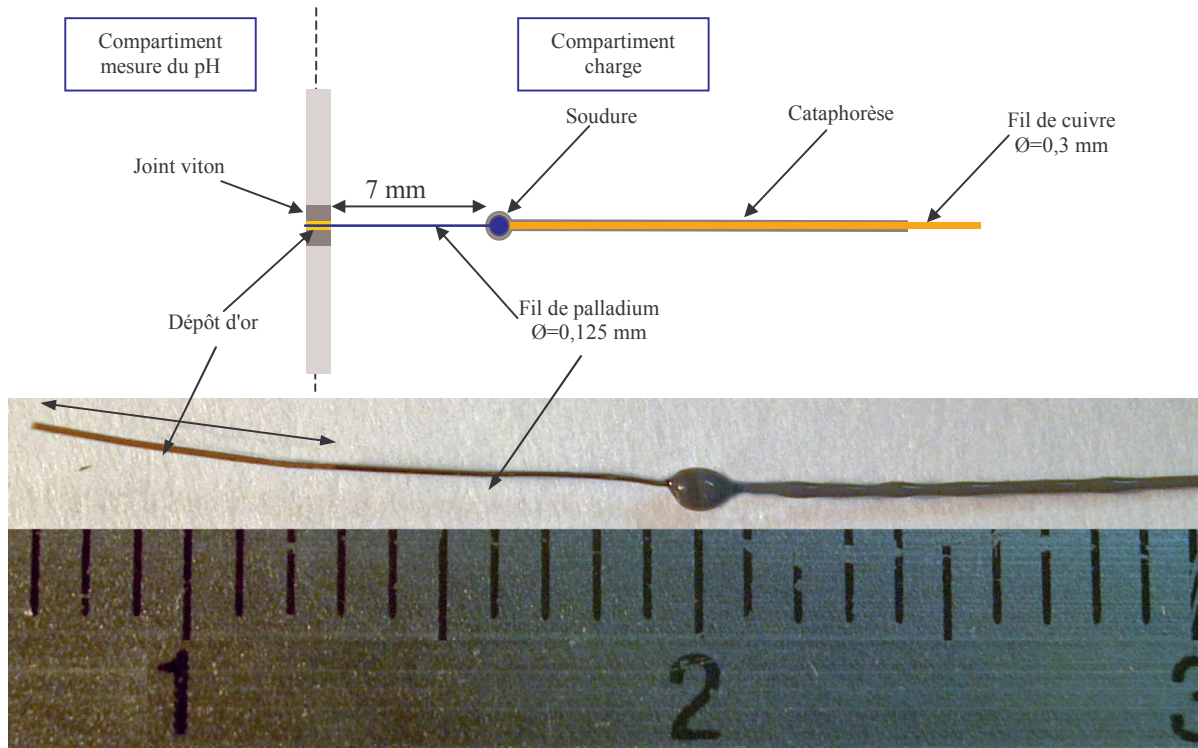


Figure III-11 : Schéma et photographie d'une électrode de palladium après fabrication et montage sur un support.

Le rôle du dépôt d'or est de confiner l'hydrogène dans le palladium et de limiter ainsi la déperdition d'hydrogène au niveau du joint torique qui assure le passage du fil de palladium entre le compartiment de mesure et le compartiment de charge. Ce joint est réalisé avec une corde de viton®, percée axialement. Ce perçage est réalisé avec soin afin d'éviter toute déchirure qui pourrait nuire à l'étanchéité du joint. Une aiguille hypodermique est ensuite introduite dans ce trou axial pour servir de guide lors de la mise en place du fil de palladium à travers le joint. Cette étape nécessite également un soin particulier pour éviter d'endommager le dépôt d'or et le joint viton®. Après la mise en place du fil de palladium, le joint viton® est positionné au niveau du dépôt d'or, puis introduit de force dans l'orifice de la paroi. Il est important à ce stade du montage de veiller à ce que le revêtement d'or du fil de palladium n'apparaisse pas dans le compartiment de la charge pour éviter tout dégagement parasite d'hydrogène sur l'or. Le fil de palladium en excès dans le compartiment de mesure est coupé au ras de la paroi. La section du fil de palladium est alors polie avec un papier abrasif ultra-fin. Un contrôle par microscope optique permet de vérifier la qualité finale de la section métallique. La difficulté lors de cette étape de préparation est de ne pas laisser de trace d'or sur la section du fil de palladium polie. Les traces de dépôts d'or entraîneraient l'établissement d'un potentiel mixte or/palladium/hydrogène lors de la mesure et nuiraient à la fiabilité des mesures électrochimiques, et par conséquent à la précision de la mesure du pH.

3-Étude de faisabilité

a-Étude sur un prototype

La mise au point de notre système de mesure a nécessité la fabrication d'un prototype constitué d'un réservoir en verre contenant une solution de fluorure de sodium centimolaire dans laquelle plonge l'électrode de palladium et la contre-électrode (également en palladium). L'extrémité de l'électrode de palladium traverse un joint en corde de viton® dont l'épaisseur est de l'ordre du millimètre et qui, coincé dans le rétrécissement du réservoir, permet d'assurer l'étanchéité entre le point de mesure du pH et le réservoir dédié à la charge de l'électrode (Figure III-12).

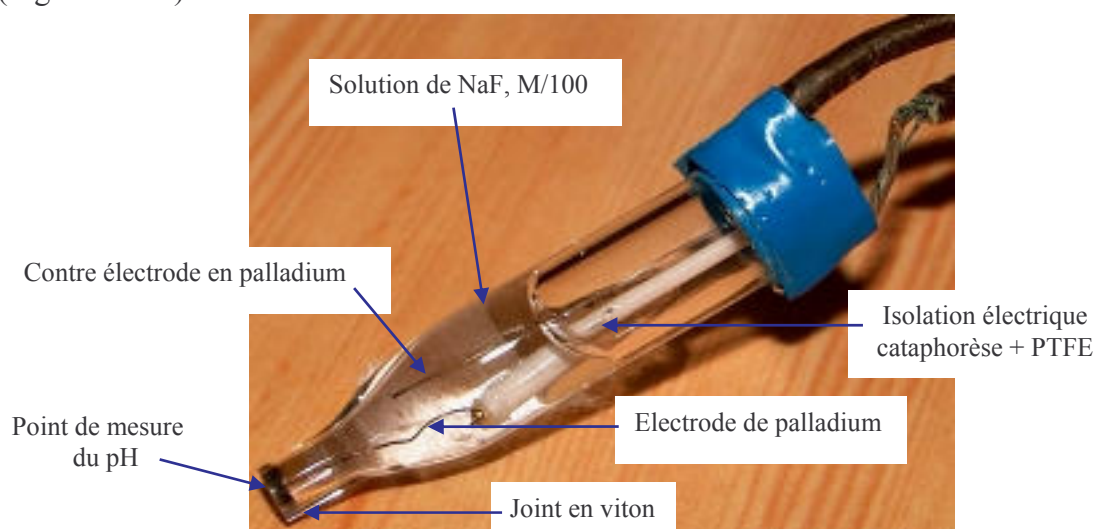


Figure III-12 : Prototype utilisé pour la détermination des paramètres expérimentaux et pour l'étude de la stabilité et de la reproductibilité des mesures réalisées avec l'électrode de palladium chargée électrolytiquement en hydrogène.

Cette cellule, relié à un potentiostat (P.A.R. 273) piloté par micro-ordinateur, permet :

- de contrôler l'intensité du courant d'électrolyse nécessaire pour saturer en hydrogène l'électrode de palladium,
- de mettre en évidence l'influence de l'intensité du courant de charge en hydrogène sur la mesure du pH,
- de s'assurer de la stabilité et de la reproductibilité des mesures,
- d'une façon plus générale, de définir un protocole de montage, de préparation et d'utilisation de l'électrode de palladium.

Les nombreux essais réalisés avec cette cellule ont montré la nécessité d'étapes préliminaires de préparation de l'électrode de palladium avant son utilisation définitive. Cette préparation consiste à lui faire subir une succession de période de charge électrolytique de 1 mA suivie d'une période de repos de 15 minutes chacune sur deux jours environ. Ce traitement permet de parfaire la saturation du réseau cristallin du palladium en hydrogène et de diviser la surface de l'électrode du côté de la charge et du côté de la mesure du pH (formation de noir de palladium). Du côté charge, la surface divisée absorbe mieux l'hydrogène et du côté mesure, le signal mesuré est plus stable et moins bruité.

L'intensité optimale du courant de charge est de l'ordre du milliampère :

- une intensité trop faible ne permet pas d'introduire suffisamment d'hydrogène dans le réseau du palladium pour mesurer le pH réel de la solution,
- du côté de la charge, une intensité trop forte conduit à un dégagement d'hydrogène gazeux trop important, et provoque l'apparition de bulles d'hydrogène sur la surface de palladium du côté de la mesure. En isolant la surface de palladium de la solution, ces bulles provoquent des sauts de potentiel importants qui nuisent à la mesure du potentiel.

La Figure III-13 résume les différents stades d'évolution de l'électrode de palladium au cours de sa préparation ou d'une mesure de pH :

- le domaine A représente le potentiel de l'électrode juste après sa fabrication : l'électrode de palladium n'a pas encore été chargée en hydrogène, et son potentiel d'abandon est alors de l'ordre de -200 mV/MSE,
- le domaine B représente le potentiel d'abandon de l'électrode de palladium après sa préparation, il est de l'ordre de -600 mV/MSE mais peut varier légèrement suivant le pH de la solution. L'évolution du potentiel entre le domaine A et le domaine B est expliquée par la modification de la structure et de la composition de l'électrode. L'absorption d'hydrogène par le palladium provoque un changement de structure cristalline du métal, dû probablement à la formation de solutions solides α et β mais peut être aussi à celle d'un hydrure Pd_2H [61, 63],
- le domaine C représente l'évolution du potentiel lorsque la charge de l'électrode par électrolyse est effectuée avec un courant de 1 mA. Le potentiel décroît d'abord rapidement puis lentement avant d'atteindre un palier dont la valeur varie fortement suivant le pH de la solution. Dans ce domaine, le temps τ entre le début de la charge et l'établissement du palier, varie beaucoup d'une électrode à l'autre. Nous avons constaté notamment que l'utilisation d'un joint d'étanchéité plus mince entre le

compartiment de charge et le compartiment de mesure ainsi que la présence d'un revêtement d'or sur la partie de l'électrode de palladium en contact avec ce joint viton® permet de diminuer les fuites d'hydrogène et de réduire ce temps de stabilisation,

- le domaine D correspond à l'arrêt du courant de charge, le potentiel croît d'abord rapidement puis plus lentement pour revenir ensuite progressivement au potentiel d'abandon du domaine B.

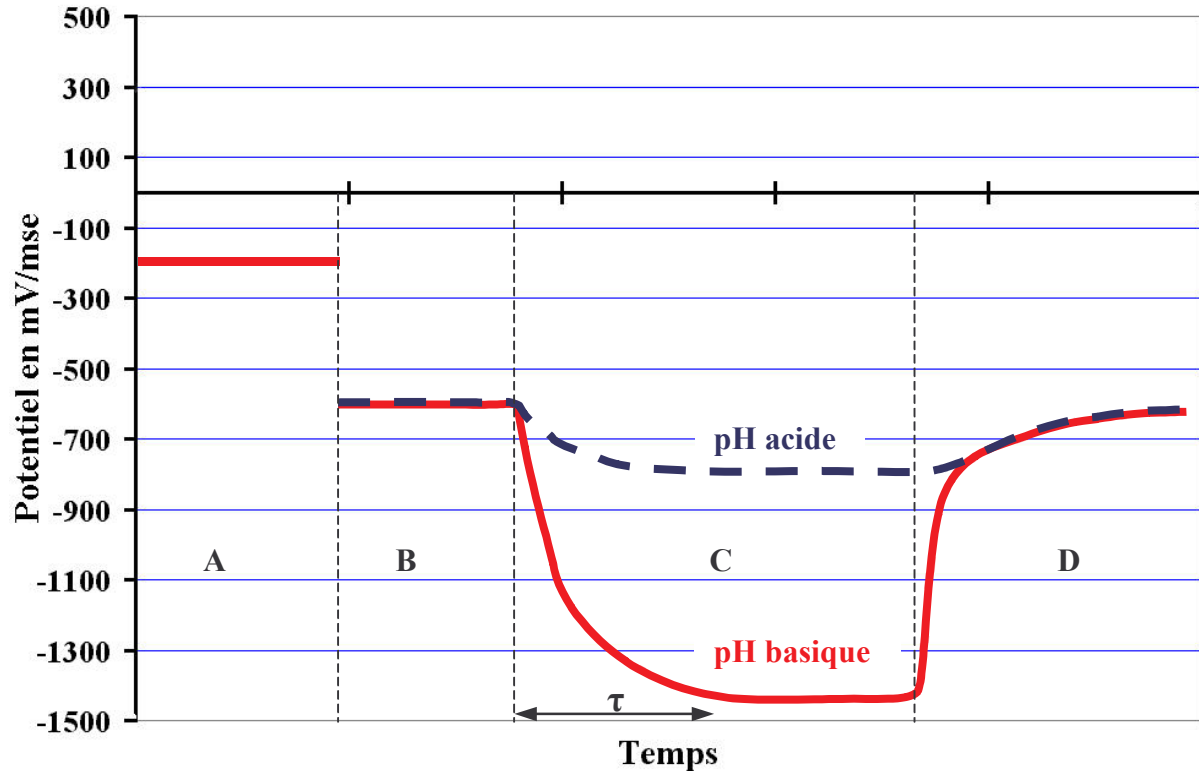


Figure III-13 : Evolution du potentiel de l'électrode de palladium suivant l'évolution de sa préparation et son état de charge. (A) potentiel de l'électrode de palladium juste après sa fabrication, (B) potentiel d'abandon de l'électrode de palladium préparée, (C) évolution du potentiel lors d'une mesure, le palier permet de calculer le pH de la solution, (D) évolution du potentiel après l'arrêt de la mesure.

Les principaux enseignements tirés des tests réalisés avec la cellule prototype sont que :

- l'électrode doit avoir subi un traitement préliminaire pour fournir des mesures de potentiel stables et reproductibles,
- un courant d'électrolyse de 1 mA suffit pour charger rapidement l'électrode de palladium et permettre ainsi la mesure du pH sans dégagement conséquent d'hydrogène sous forme gazeuse. L'intensité de la charge influence faiblement le potentiel du palier,
- la mesure du potentiel permettant de déterminer le pH doit se faire durant la charge de l'électrode, mais la mesure n'est pas instantanée, il faut attendre l'apparition du palier,
- l'étanchéité entre le compartiment charge et le compartiment mesure de la cellule est primordiale. Tout contact entre les solutions électrolytiques des deux compartiments

fausse les mesures de potentiel. Lorsque la longueur du canal reliant les deux compartiments est petite, le palier permettant la mesure du pH est atteint rapidement, et la stabilité et la reproductibilité des mesures sont améliorées.

b-Étalonnage

La cellule prototype décrite précédemment a permis de mesurer le pH de différentes solutions salines. Les pH compris entre 0,18 et 12,5 ont été ajustés par addition d'acide chlorhydrique ou d'hydroxyde de sodium. La Figure III-14 montre l'évolution du potentiel de l'électrode de palladium dans des solutions salines de pH différents.

Le potentiel de la micro-électrode de palladium a été mesuré par rapport à une électrode au sulfate mercurieux (+650 mV par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH)). Les potentiels mesurés dans une gamme de pH allant de 0,18 à 12,5 ont été obtenus en calculant la valeur moyenne du potentiel de l'électrode sur les 5 dernières minutes du palier, ces potentiels sont reportés en fonctions du pH dans le graphique Figure III-15. Dans les conditions standard, le potentiel d'une électrode à hydrogène mesuré par rapport à une électrode au sulfate mercurieux saturé suit l'équation suivante :

$$E_H(\text{mV/MSE}) = -59,16 \cdot \text{pH} - 650$$

Pour notre électrode de palladium, notre courbe d'étalonnage obéit à la relation :

$$E_{Pd}(\text{mV/MSE}) = -77,84 \cdot \text{pH} - 711$$

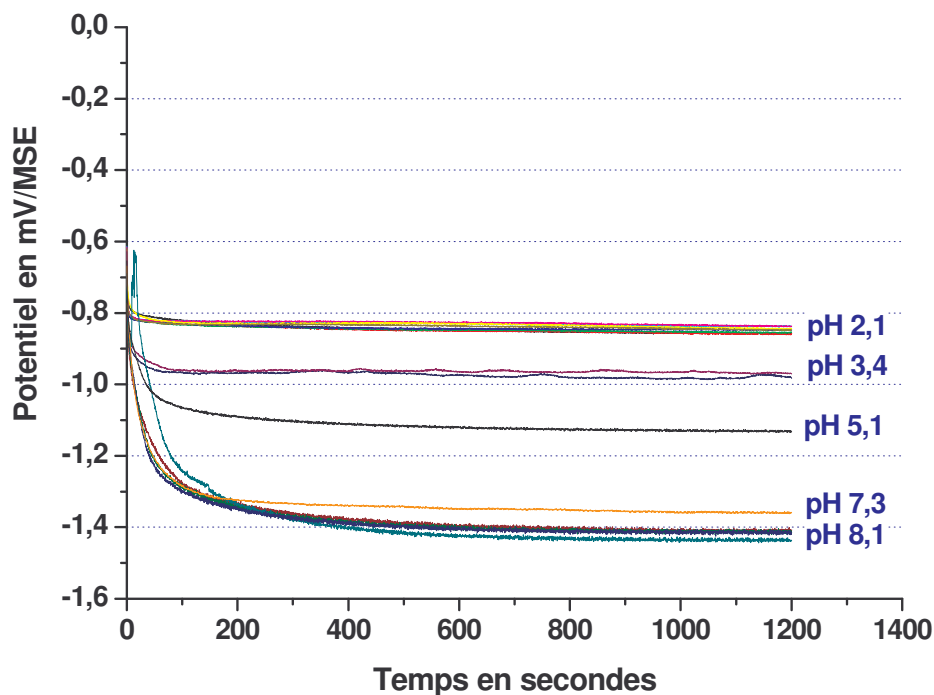


Figure III-14 : Evolution du potentiel de l'électrode de palladium dans des solutions salines à différents pH à partir du début de la charge. Les mesures sont reproductibles et stables.

Il existe donc un écart significatif entre le comportement de notre électrode de palladium et une électrode normale à hydrogène. Pour tenter de comprendre cet écart, les mêmes mesures ont été réalisées avec la cellule prototype dans un réacteur permettant de faire un barbotage d'hydrogène gazeux dans la solution où la mesure de pH se fait. Le barbotage se fait à l'écart de la surface de palladium, il a pour but de saturer la solution en hydrogène et non

de reproduire le schéma de l'électrode à hydrogène (Figure III-16). Dans ces conditions, les mesures de potentiel en fonction du pH de la solution conduisent à l'équation suivante :

$$E_{Pd}(mV/MSE) = -56,55 \cdot pH - 660$$

Cette relation est en bon accord avec les valeurs théoriques, il est donc probable que la pression partielle d'hydrogène et celles des gaz de l'air dissous dans la solution influent sur notre micro-électrode de palladium.

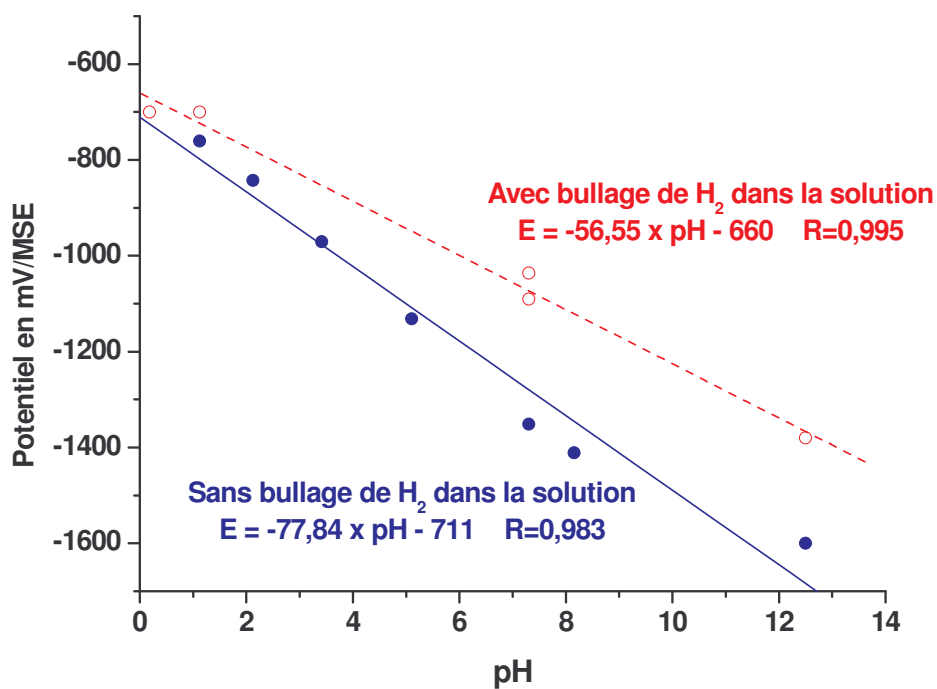


Figure III-15 : Courbes d'étalonnage de la micro-électrode de palladium montée sur la cellule prototype, dans une solution saline à 1% de NaCl sans barbotage d'hydrogène et dans la même solution avec barbotage d'hydrogène. Cette électrode n'est donc pas idéale, mais reste très sensible.

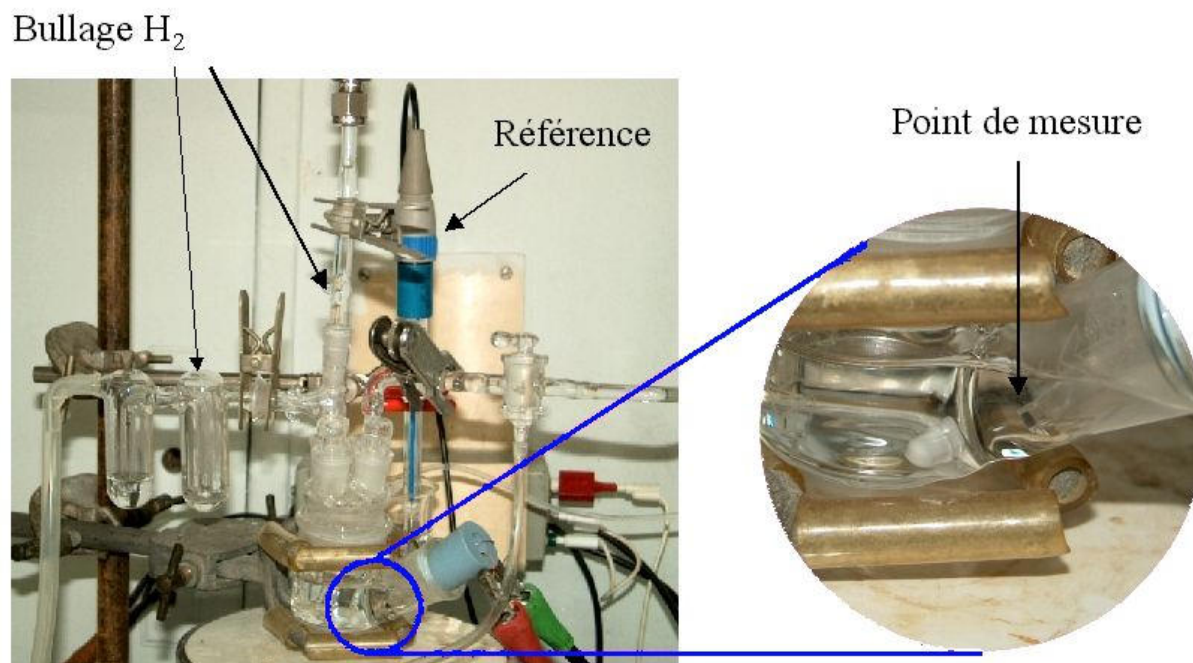


Figure III-16 : Montage permettant la mesure du potentiel de la micro-électrode de palladium dans une solution déaérée où de l'hydrogène barbote.

4-Mise en œuvre

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que la mesure du pH avec une électrode de palladium chargée en hydrogène par électrolyse de l'eau est réalisable. L'utilisation d'un fil de palladium très fin permet d'obtenir une micro-sonde de mesure du pH. Dans notre cas, la mesure du pH se fait sur la surface d'un disque de 125 μm de diamètre seulement. Quelques impératifs doivent être pris en compte pour une utilisation optimale de cette électrode de palladium :

- pour favoriser un confinement maximum de l'hydrogène dans le palladium, l'étanchéité entre la zone où l'électrode est chargée par électrolyse et la zone où le pH est mesuré doit être parfaite. Cette étanchéité repose nécessairement sur l'utilisation d'un matériau élastique car le volume du fil de palladium augmente en absorbant l'hydrogène : les contraintes alors engendrées conduisent rapidement à la fissuration d'un matériau rigide (résine, verre...),
- pour avoir le moins de perte possible en hydrogène dans le canal séparant les deux compartiments de la cellule, le joint d'étanchéité doit être le plus court possible : cette condition permet de diminuer le temps de réponse de l'électrode et d'augmenter la stabilité du potentiel mesuré,
- pour mesurer le potentiel de l'électrode de palladium, et déterminer le pH de la solution, il est nécessaire d'établir une liaison électrolytique entre l'électrolyte présent dans la zone confinée où la mesure est faite, et celui de l'électrode de référence.

La surface active de l'électrode est extrêmement réduite, cela en fait une électrode idéale pour mesurer le pH dans des zones confinées et dans des très faibles volumes de liquide. Notre objectif est de suivre l'évolution du pH en plusieurs points d'un accostage en

cours d'essai de corrosion dans l'enceinte climatique sur des durées de plusieurs dizaines d'heures. La mise en œuvre dans ces conditions nécessite l'élaboration et la fabrication d'une cellule permettant la mesure du pH en plusieurs points et d'un système électronique pilotant chaque électrode. Le support d'essai présenté au paragraphe I de ce chapitre a été conçu dans ce but. Les matériaux utilisés sont tous compatibles avec des mesures électrochimiques, et la fenêtre de verre peut être facilement remplacée par la cellule instrumentée. Le support d'essai utilisé pour les mesure de pH présente cependant une modification : un trou, pratiqué en dessous de l'emplacement de l'échantillon, permet d'insérer une "tétine" sur laquelle un tube de silicone est fixé (Figure III-17) ; ce tube, relié à un pont électrolytique à clé, assure le contact entre la solution de l'électrode de référence située à l'extérieur de l'enceinte climatique et la solution saline à l'intérieur de l'accostage.

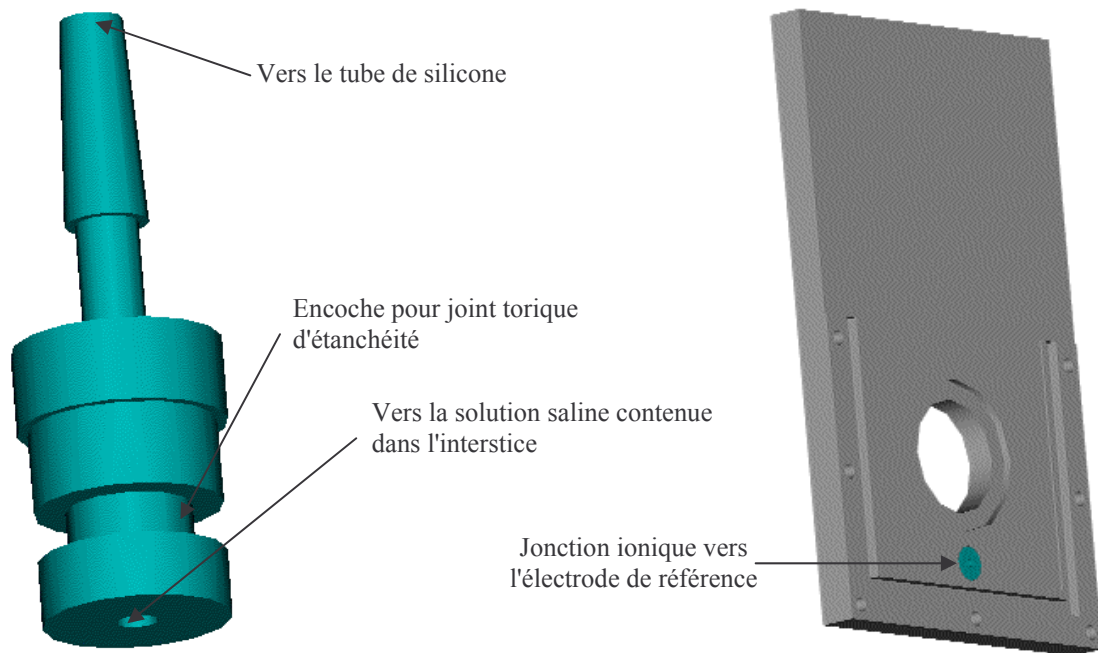


Figure III-17 : Tétine permettant d'établir la liaison ionique entre l'électrode de référence et la solution saline à l'intérieur de l'accostage. Ce contact est situé dans la partie basse de l'interstice pour faciliter le remplissage de l'interstice en début d'essai de corrosion.

Dans cette partie, nous allons décrire les différents types de cellules instrumentées qui ont été élaborées et testées, ainsi que le système électronique piloté par un micro-ordinateur dédié, qui permet à la fois de contrôler la charge des électrodes et de mesurer leur potentiels.

a-Cellules de mesure multipoint

i-Système à contre-électrode unique

L'objectif visé pour ce premier montage est de préserver la simplicité de la cellule prototype. Il est composé d'un réservoir unique rempli d'une solution de fluorure de sodium centimolaire dans laquelle baignent 13 électrodes de palladium et une seule contre-électrode en graphite. Ce montage, permettant de charger et de mesurer le potentiel sur les 13 électrodes simultanément, est présenté Figure III-18.

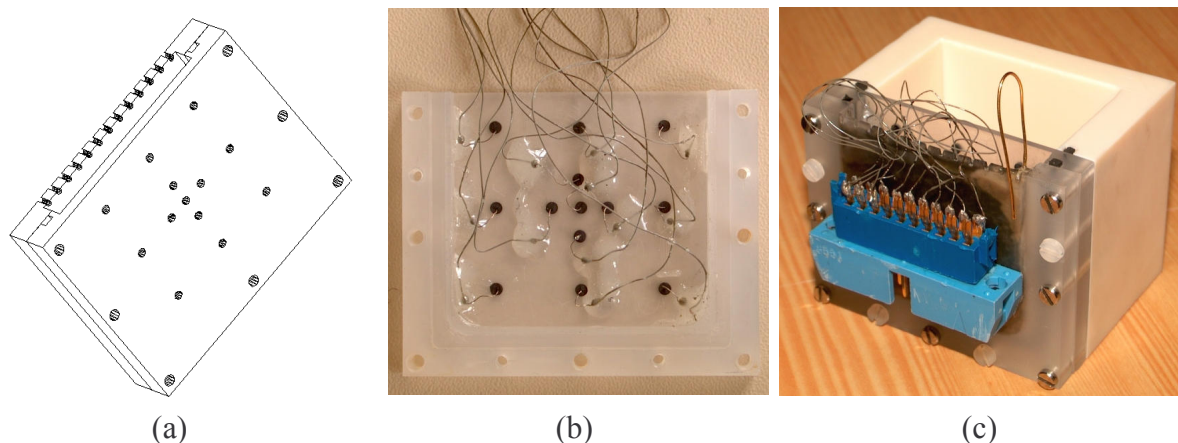


Figure III-18 : Cellule de mesure en 13 points. (a) Schéma d'ensemble, (b) cellule ouverte avec les électrodes de palladium montées, (c) cellule montée sur le réservoir de préparation des électrodes de palladium.

Dans cette configuration, la charge en hydrogène des électrodes de palladium est obtenue en imposant un courant entre chaque électrode de palladium et une unique contre électrode en graphite vitreux. La mesure de la différence de potentiel entre chacune de ces électrodes et l'électrode de référence est réalisée grâce à une série d'amplificateurs montés en circuit différentiel (Figure III-19).

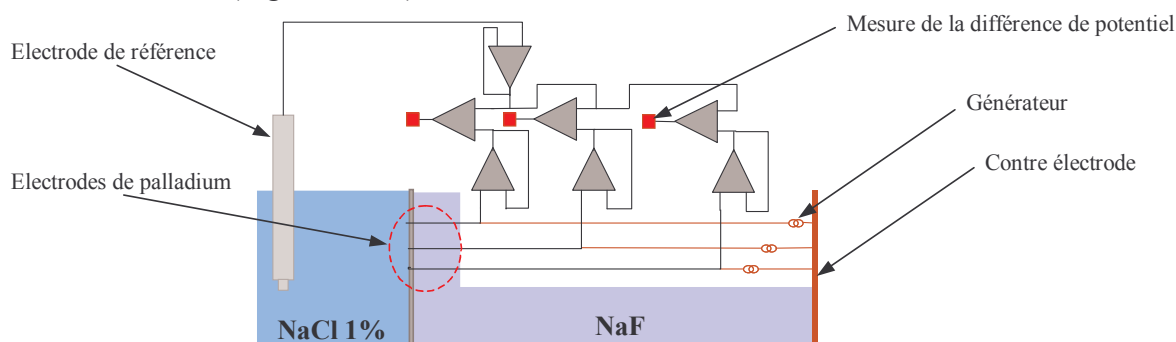


Figure III-19 : Schéma du montage avec une contre électrode unique et circuit électronique simplifié.

Dans cette configuration, le potentiel d'une électrode qui se retrouverait hors de la solution saline du côté mesure ne devrait plus être mesurable (tout du moins, la mesure serait aberrante) ; la Figure III-20 montre cependant que dans ce cas précis :

- le système mesure un potentiel dont la valeur est proche du potentiel que cette électrode avait lorsqu'elle était dans la solution,
- le potentiel de chacune des électrodes subit un faible déplacement vers les potentiels positifs.

Ainsi, il apparaît que dans ce montage les électrodes ne sont pas indépendantes : il est possible que l'impédance des circuits de charge et des circuits de mesure du potentiel soit trop faible et que nous mesurions en quelque sorte un potentiel moyen de toutes les électrodes de palladium dans la solution saline.

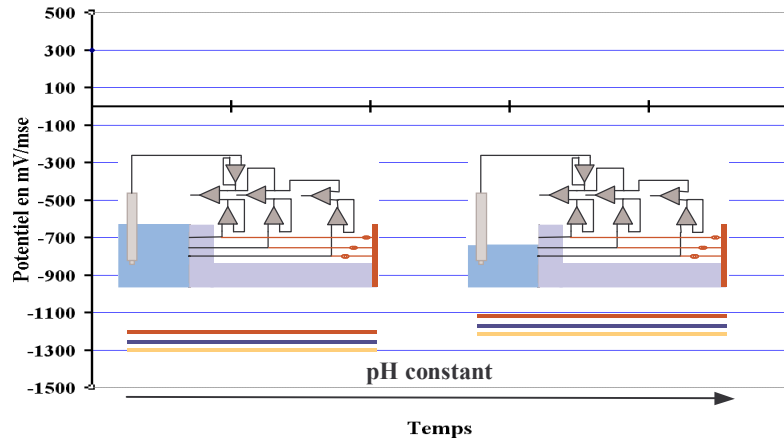


Figure III-20 : Comportement de la cellule de mesure en condition réelle d'utilisation. Lorsqu'une électrode se retrouve à l'air côté mesure, son potentiel est encore mesurable : il existe donc une interconnexion des électrodes.

Il est possible d'isoler électriquement chaque électrode, pour cela, une série de micro relais permettant de disjoindre chaque électrode a été mis en place. Ces relais sont pilotés par micro-ordinateur, un schéma simplifié de ce montage est présenté sur la Figure III-21. Ce montage permet d'activer une seule électrode à la fois, la mesure du pH dans l'interstice devient donc séquentielle. Dans cette configuration, nous avons effectivement constaté que la mesure du potentiel d'une électrode de palladium hors de la solution n'est plus possible (saturation du potentiostat), cependant la Figure III-22 montre qu'un changement du pH de la solution n'entraîne pas de modification du potentiel des électrodes.

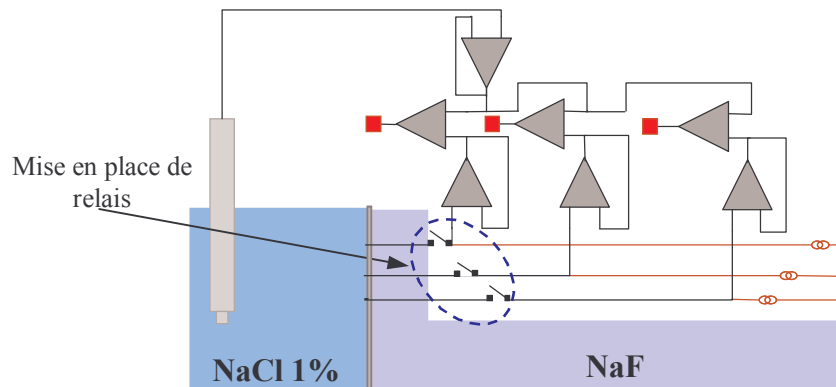


Figure III-21 : Schéma du montage avec une contre électrode unique et circuit électronique simplifié. Les relais mis en place au niveau de chaque électrode de palladium permettent de mesurer un point à la fois.

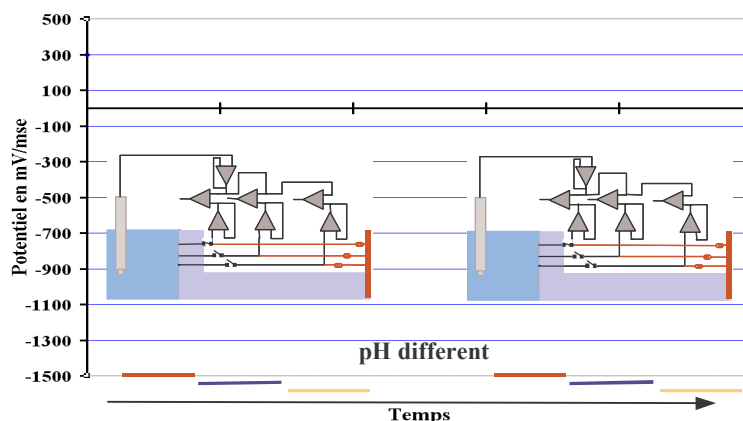


Figure III-22 : Comportement de la cellule de mesure en condition réelle d'utilisation. Lorsqu'une électrode se retrouve à l'air côté mesure, son potentiel n'est plus mesurable, cependant le changement du pH de la solution n'est pas visible. Nous supposons que cet effet est lié à un couplage entre les électrodes.

Nous avons vérifié que cet effet est dû à la présence d'un fil métallique entre les deux solutions liquides : l'expérience dont le schéma est présenté Figure III-23 a montré que la présence d'un simple fil d'or dont les extrémités baignent dans le réservoir de fluorure de sodium (côté charge) et dans le réservoir de chlorure de sodium (côté mesure) perturbe fortement le potentiel de l'électrode de palladium. Il est probable qu'il se crée dans ces conditions un couplage électrochimique, c'est à dire une polarisation entre le fil d'or et le fil de palladium.

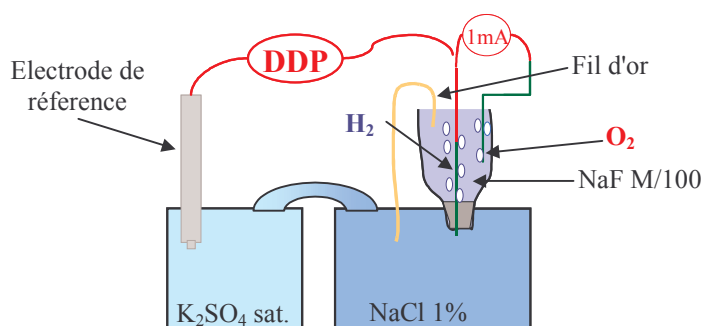


Figure III-23 : Vérification de l'influence d'un conducteur métallique inerte en contact avec les deux solutions. La présence de ce conducteur perturbe la mesure du potentiel de l'électrode de palladium.

ii-Séparation des contre-électrodes

Nous avons vu au paragraphe précédent qu'un système de mesure multipoint avec une contre-électrode en commun ne permet pas de mesurer le pH : il est donc nécessaire de reproduire un ensemble de cellules élémentaires, composées d'un couple électrode de palladium et contre-électrode, immergées dans un réservoir contenant une solution de fluorure de sodium, pour chaque point de mesure. Chacune de ces cellules est alors électrochimiquement autonome. Ce montage est schématisé Figure III-24, il conduit à :

- la multiplication des connexions,
- la limitation du nombre de points de mesure car la cellule doit maintenant contenir autant de réservoir pour charger les électrodes de palladium en hydrogène qu'il y a de points de mesure.

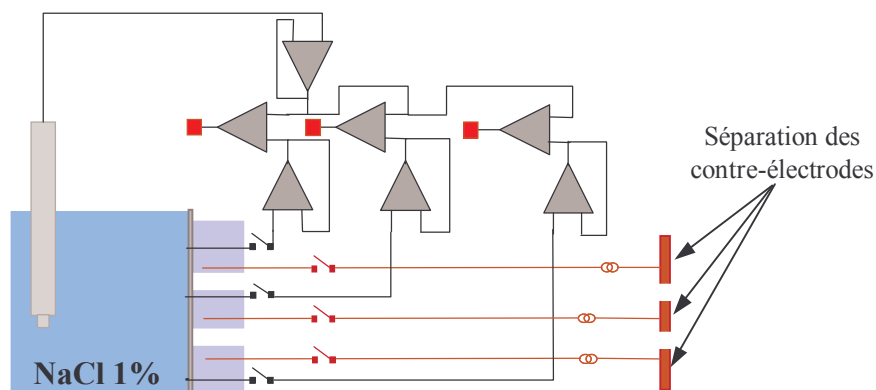


Figure III-24 : Schéma du montage avec cellules élémentaires de mesure indépendante les unes des autres. Une double série de relais commandés permet d'isoler chaque électrode du circuit électronique, la mesure est donc réalisée point par point.

Nous avons mis en place une double série de relais permettant d'isoler des circuits électroniques les électrodes de palladium et les contre-électrodes. La mesure est réalisée en mode séquentiel (un point de mesure à la fois), ainsi nous sommes absolument certains que l'électrode active est déconnectée de ses voisines, et nous évitons ainsi les problèmes de mesure du potentiel déjà rencontrés précédemment.

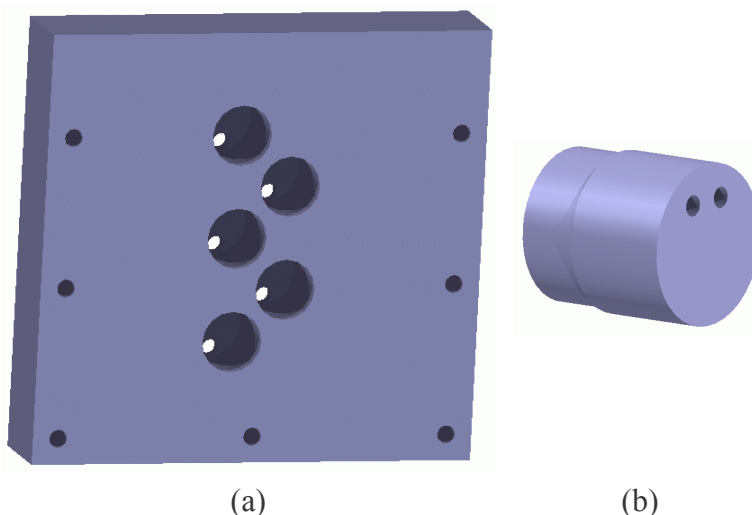


Figure III-25 : Cellule instrumentée avec 5 points de mesure. (a) Le corps de la cellule est fabriqué en Kel'F® et comporte cinq réservoirs cylindriques, les passages d'électrode sont situés dans la partie basse de ces réservoirs. (b) bouchons fabriqués en Téflon® avec deux passages de fil pour l'électrode et la contre-électrode, ces passages servent également à remplir le réservoir d'une solution centimolaire de NaF à l'aide d'une seringue, et permettent l'évacuation des gaz dégagés par l'électrolyse de l'eau.

b-Instrumentation électronique

Le système électronique permettant à la fois le pilotage des électrodes et contre-électrodes, ainsi que la mesure de la différence de potentiel entre chaque électrode de palladium et l'électrode de référence a été développée et mis au point au Laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces. Ce système est basé sur des cartes enfichables sur un bus, et comporte :

- une carte d'alimentation générale (Figure III-26),

- autant de cartes de mesure de potentiel que de points de mesure sur la cellule instrumentée (Figure III-27). Chaque carte de mesure permet, grâce au montage en différentiel d'amplificateurs opérationnels, de mesurer directement la différence de potentiel entre l'électrode de palladium à laquelle elle est dédiée et l'électrode de référence. Elle contrôle également l'intensité imposée entre la contre-électrode et l'électrode de palladium pour réaliser l'électrolyse de l'eau. Ces cartes sont reliées à un convertisseur analogique/numérique (A/N) à 8 canaux VIPS10 fourni par Thurlby Thandar Instruments® (TTi) pour l'acquisition des données sur micro-ordinateur ; ce convertisseur 12 bits permet des mesures dans la gamme +2 V/-2 V ou 0/+4 V avec une résolution de 1 mV,
- une carte d'adaptation de l'impédance pour l'électrode de référence (Figure III-28),
- une carte de pilotage et de contrôle des relais (Figure III-29) ; cette carte est interfacée grâce à un convertisseur numérique/analogique VIPS20 fourni également par TTi et relié au micro-ordinateur. Le rôle de cette carte est de décoder le signal provenant de l'ordinateur pour commuter les couples d'électrodes correspondant à la mesure à effectuer.

Un programme informatique écrit en LabView® permet :

- de commander les relais en imposant le temps de mesure, le nombre de mesures et la durée entre deux séquences de mesure,
- d'enregistrer à chaque séquence de mesure les données (potentiel en fonction du temps) dans un fichier,
- de calculer et d'enregistrer dans un fichier le potentiel moyen sur le dernier tiers du temps de mesure.

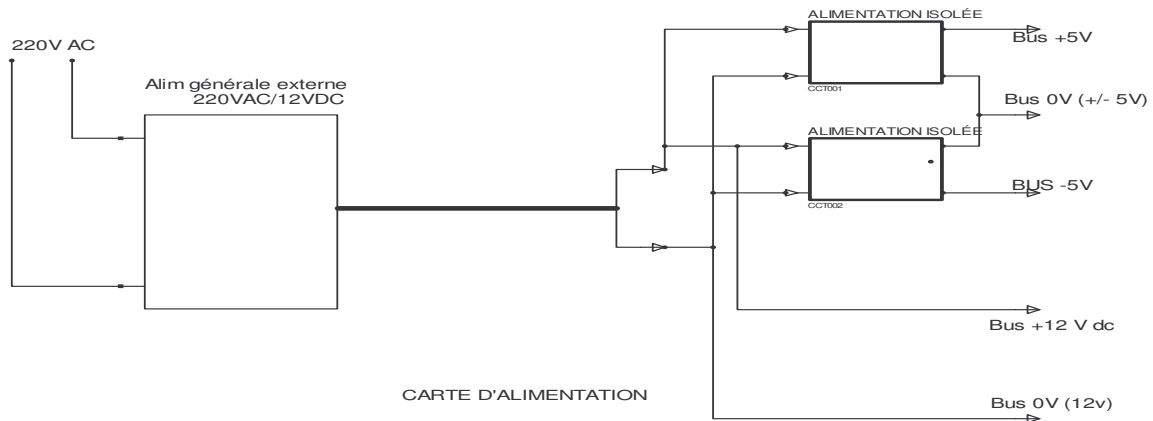


Figure III-26 : Carte d'alimentation générale du boîtier électronique de mesure.

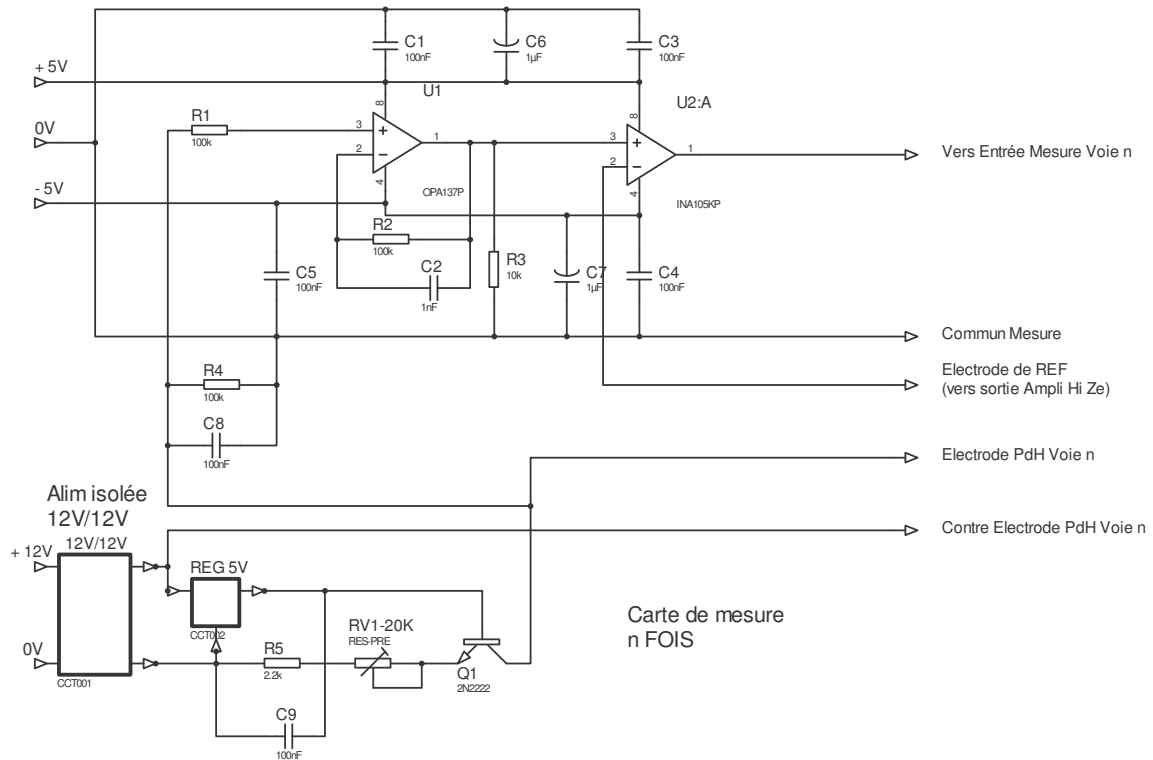


Figure III-27 : Carte de mesure du potentiel et de génération du courant d'électrolyse. Cette carte permet de régler l'intensité du courant utilisé pour l'électrolyse de l'eau et de mesurer la différence de potentiel entre l'électrode de référence et l'électrode de palladium.

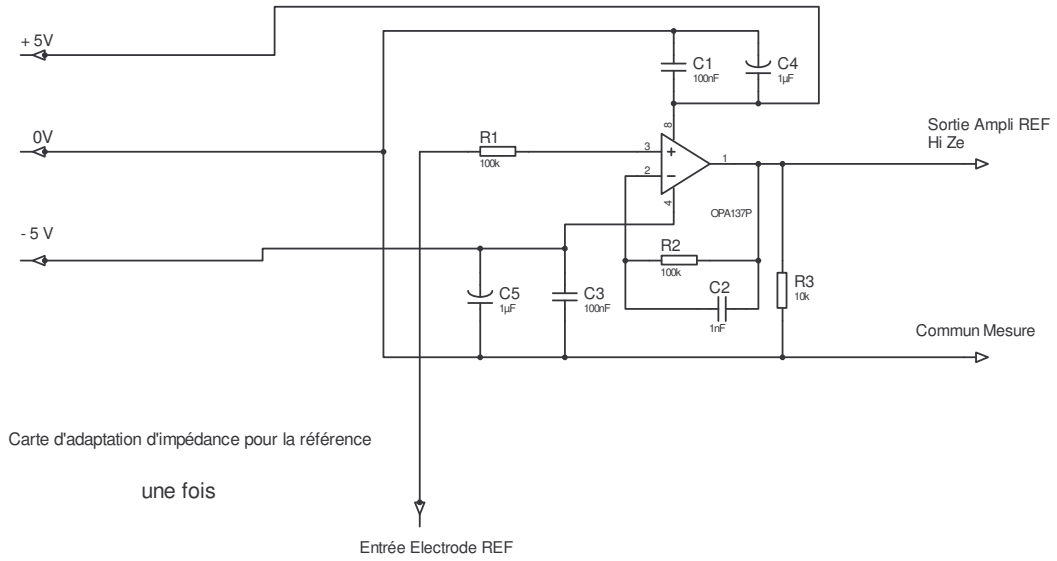


Figure III-28 : Carte d'adaptation d'impédance pour l'électrode de référence.

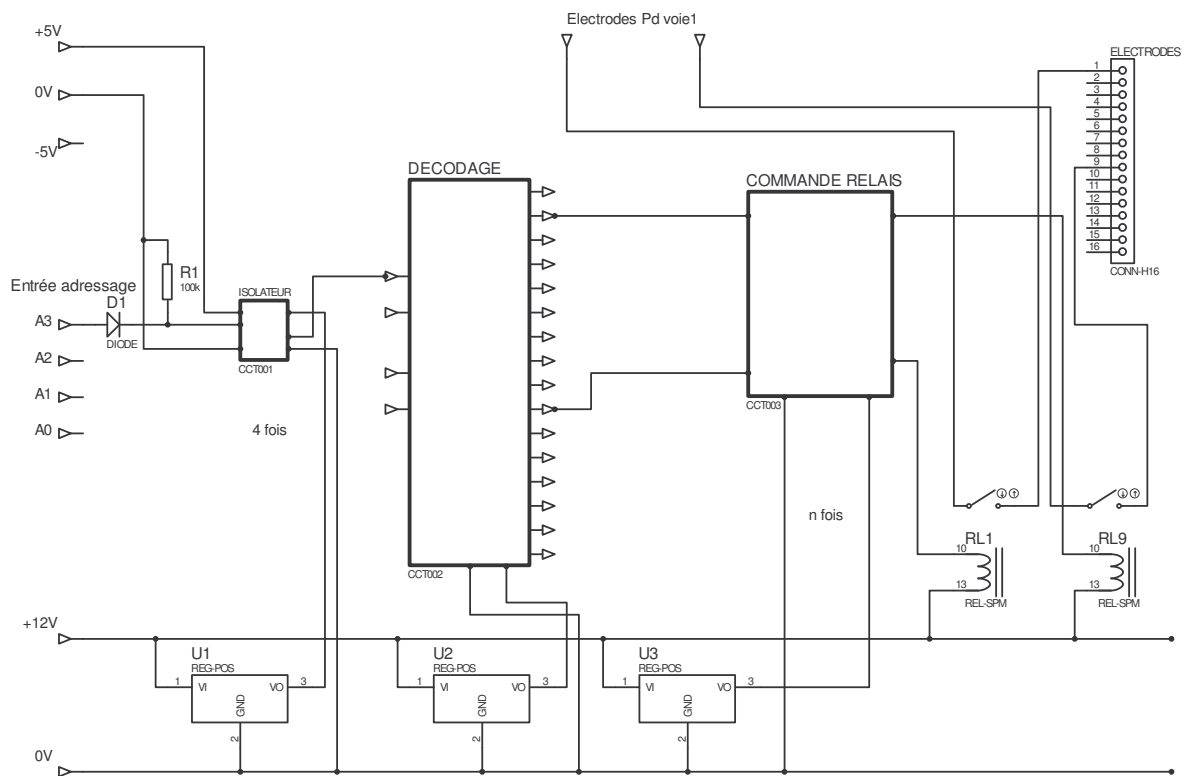


Figure III-29 : Carte de décodage et de commutation des relais placés au niveau des électrodes de palladium et des contre-électrodes.

c-Premiers résultats en enceinte et perspectives d'évolution

La cellule instrumentée à 5 points de mesure décrite précédemment (Figure III-25) a été testée en enceinte climatique en conditions réelles d'essai de corrosion, à savoir :

- échantillon de tôle monté sur le support d'essai en Kel'F®,
- interstice de 900 μm rempli avec une solution de chlorure de sodium à 1%,
- conditions climatiques : 35°C et 90%HR,
- durée de l'essai : 48 heures.

Nous avons choisi un interstice de 900 μm pour ces premiers essais pour des raisons pratiques : l'interstice est plus facile à remplir et sèche moins vite. La mise en œuvre de la cellule est délicate, nous avons cependant réussi à suivre le potentiel des cinq électrodes durant près de 11 heures comme le montrent les courbes de potentiel de chaque électrode de palladium en fonction du temps (Figure III-30). Pour cet essai, l'électrode 5 est située en haut et l'électrode 1 en bas de l'interstice.

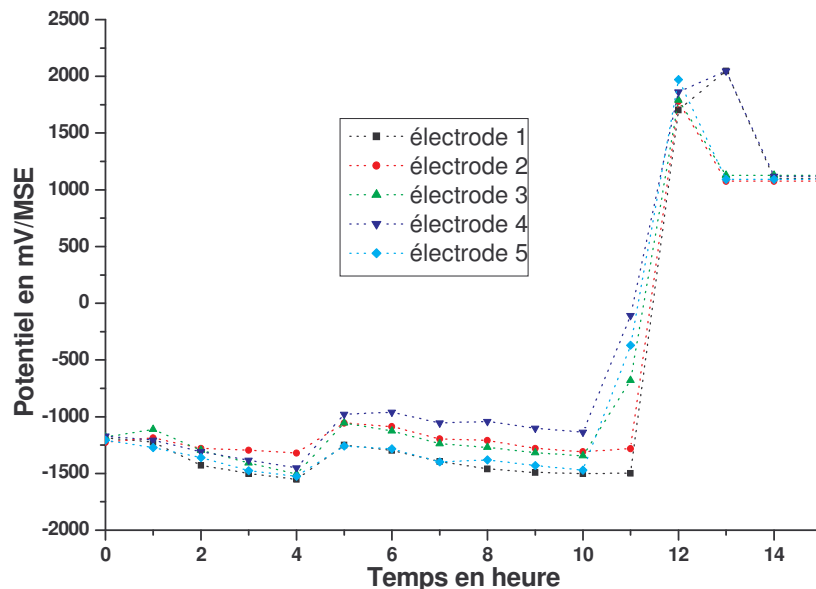


Figure III-30 : Résultats d'un suivi du pH dans un interstice de 900 μm durant un essai de corrosion en enceinte climatique à 35°C et 90%HR, pour une durée totale de 48 heures.

Les courbes obtenues ci-dessus montrent une légère baisse du potentiel des électrodes au cours des quatre premières heures, nous observons ensuite une augmentation du potentiel suivi à nouveau d'une baisse. A la onzième heure, le potentiel remonte rapidement à +2000 mV, nous observons alors une saturation du système de mesure qui n'est pas prévu pour mesurer les potentiels au-delà de 2 volts. Les courbes se stabilisent ensuite autour de +1100 mV, les électrodes sont alors déconnectées de l'électrode de référence.

L'augmentation des potentiels vers la cinquième heure de mesure s'explique par le début de l'apparition de bulles dans le tube de silicone du capillaire de Luggin reliant l'électrode de référence et la solution de l'interstice. A la onzième heure, l'une des bulles a suffisamment grossi pour couper totalement la jonction, le potentiel de chaque électrode n'est

alors plus mesurable : la valeur +1100 mV correspond à une valeur interne au système électronique de mesure lorsque les électrodes sont déconnectées.

Sur les onze heures où la mesure a été possible, nous constatons cependant que le potentiel des électrodes de palladium baisse, cela démontre que la solution à l'intérieur de l'interstice voit globalement son pH augmenter. Nous constatons également que les électrodes 1 et 5 ont les potentiels les plus bas. Les zones haute et basse de l'interstice seraient donc plus basiques que la zone centrale de l'échantillon de tôle. Nous pouvons enfin noter que la différence de potentiel maximale entre deux électrodes est de l'ordre de 390 mV, ce qui correspond à une différence de pH de l'ordre de 6,5 et démontre la très forte hétérogénéité chimique existant dans l'interstice.

Pour finir, nous n'avons fait qu'un nombre limité d'essais de mesure de pH durant les essais de corrosion en enceinte climatique car il est encore nécessaire de résoudre quelques problèmes techniques. Nous n'avons pas obtenu suffisamment de résultats pour dresser un bilan complet de l'évolution du pH durant les essais. Cependant, d'une manière générale, nous noterons que le pH global de la solution a tendance à augmenter régulièrement durant les premières heures d'essai, et que les gradients de pH mesurés à la surface de l'échantillon peuvent être importants.

5-Conclusion et perspectives

Nous avons démontré que la mesure du pH par une électrode de palladium chargée en hydrogène par voie électrolytique est possible, à condition de bien étalonner au préalable les électrodes. Nous avons en effet constaté que la pente de la courbe d'étalonnage de l'électrode dans une solution saline présentait un écart significatif par rapport à la courbe théorique. Cet écart peut être expliqué par :

- la présence d'oxygène dissous dans la solution de l'interstice. Cet oxygène peut s'adsorber sur la surface du palladium et perturber la mesure du pH,
- une saturation incomplète en hydrogène du fil de palladium, pouvant provoquer un recouvrement inhomogène de l'hydrogène adsorbé. Les conditions normales opératoires d'une électrode à hydrogène ne sont alors plus remplies,
- la présence de traces d'or sur la surface de palladium, pouvant entraîner la mesure d'un potentiel mixte.

Cette micro-électrode reste difficile à fabriquer et à préparer. Par exemple, le dépôt d'un film d'or sur la surface de palladium en contact avec le joint d'étanchéité qui est destiné à confiner l'hydrogène dans le palladium est primordial pour atteindre rapidement le palier de potentiel lors de la mesure. Par contre, il peut entraîner la présence de traces d'or sur la surface de palladium après le polissage mécanique, et par conséquent nuire à la précision de cette mesure. La fabrication de la cellule de mesure du pH en plusieurs points est encore plus délicate, car les électrodes utilisées doivent obligatoirement avoir des courbes d'étalonnage similaires. Pour ce faire, il est nécessaire de surveiller tout particulièrement les points suivants :

- la longueur du joint d'étanchéité séparant les compartiments où l'électrode est chargée et où le pH est mesuré doit être le plus court possible, afin d'obtenir des mesures rapides et reproductibles,

- le film d'or sur la surface de l'électrode en contact avec le joint d'étanchéité doit être uniforme et sans défaut pour éviter les pertes d'hydrogène,
- la longueur des fils de palladium dans les compartiments de charge et l'intensité du courant d'électrolyse de l'eau doivent être identiques pour toutes les électrodes de la cellule instrumentée afin d'obtenir des charges en hydrogène homogènes.

Des améliorations importantes de ce système de mesure sont donc envisageables. La première consisterait à déposer un film de noir de palladium sur la surface de chaque électrode après montage sur son support. Ce dépôt électrolytique de palladium pourrait être fait à partir d'une solution de chlorure de palladium permettant de former une surface de palladium finement divisée sur le fil de palladium massif. Ce dépôt faciliterait l'insertion et l'accumulation de l'hydrogène dans le réseau cristallin du palladium ainsi qu'à la surface de la sonde de mesure. De plus, en masquant les éventuelles traces d'or pouvant subsister sur la surface polie, il éviterait la mesure d'un potentiel mixte palladium-hydrogène/or.

L'utilité de notre micro-électrode pour mesurer le pH dans des zones difficilement accessibles est donc démontrée. Il reste néanmoins quelques difficultés techniques à résoudre comme par exemple la formation de bulles de gaz dans la jonction ionique durant les essais. Les techniques permettant de mesurer le pH sur une surface de 125 μm de diamètre étant rares, les champs d'application de cette électrode sont assez vastes : mesure du pH *in situ* durant des essais de corrosion en configuration d'accostage ou des mesures AFM en phase liquide en sont quelques exemples.

Chapitre IV : Étude de la corrosion perforante en enceinte climatique

Chapitre IV

Étude de la corrosion perforante en enceinte climatique

Ce chapitre présente les résultats issus des expériences de corrosion réalisées dans l'enceinte climatique en condition d'accostage, sur des échantillons de tôle électrozinguée. Pour cette étude, nous avons fait varier :

- la nature de la solution de remplissage de l'interstice (eau ou solution de NaCl à 1%),
- l'épaisseur de l'interstice, compris entre 100 et 900 μm ,
- les conditions climatiques des essais.

Nous présenterons dans un premier temps les observations réalisées au cours des essais, notamment la mesure des temps de séchage de l'interstice et l'observation de l'apparition des produits de corrosion en fonction des paramètres cités ci-dessus. Nous caractériserons ensuite les produits de corrosion par différentes techniques d'analyse : MEB, microscopie infrarouge et XPS.

I-Suivi vidéo des essais en enceinte climatique

Le chapitre I a montré que la corrosion perforante a été étudiée par de nombreux auteurs. L'objectif de ces recherches était généralement d'évaluer les performances des matériaux, et, plus rarement, d'élucider les mécanismes de la corrosion perforante. La plupart des tests actuellement utilisés dans les laboratoires pour l'étude de la corrosion perforante sont issus de cycles mis au point pour l'étude de la corrosion cosmétique. Il est admis que ces tests, souvent très sévères (températures comprises entre 20 et 70°C et durées de la phase de brouillard salin comprises entre 30 minutes et 22 heures), augmentent considérablement les vitesses de corrosion et entraînent par conséquent une modification des mécanismes de corrosion. De nombreux auteurs pensent qu'ils ne sont pas applicables directement à l'étude des mécanismes de la corrosion perforante, ils restent cependant des outils permettant d'évaluer et de comparer la résistance à la corrosion des matériaux. La plupart des éprouvettes de corrosion utilisées sont constituées par l'assemblage de deux tôles (voir chapitre I, § II-C), elles sont généralement démontées après essais pour évaluer la corrosion à l'intérieur de la cavité. Le séchage et l'évolution des surfaces pendant les essais sont généralement inconnus car inaccessibles. Le travail présenté ici s'attache à combler cette déficience grâce à l'enregistrement à intervalles réguliers de photographies de la surface des échantillons durant les essais en enceinte climatique.

A-Protocole expérimental

Pour ce travail, nous avons utilisé la cellule de corrosion décrite au chapitre III, Figure III-4. Cette cellule permet de contrôler précisément l'épaisseur de l'interstice, et la fenêtre de verre placée en vis-à-vis de l'échantillon permet de surveiller, durant l'essai, le séchage de l'interstice ainsi que la formation des produits de corrosion dans l'interstice. Les essais ont été réalisés dans l'enceinte climatique permettant ainsi un contrôle précis de la température et du

degré d'humidité relative de l'atmosphère ; la reproductibilité des essais s'en trouve nettement améliorée.

Les échantillons de tôle sont montés sur la cellule de corrosion, puis placés dans l'enceinte climatique face à la porte vitrée, ils sont éclairés en permanence durant l'essai. La prise de vue est réalisée par un photoscope numérique placé contre la porte vitrée de l'enceinte climatique, et un filtre polarisant monté sur l'objectif permet de gommer les reflets des éclairages sur les surfaces vitrées. Le photoscope est équipé d'un intervallo-mètre permettant de programmer le nombre de prise de vue à effectuer et de fixer la durée entre chacune.

La préparation et le montage de la cellule sont très importants, toutes les pièces sont nettoyées très proprement avant chaque nouvel essai :

- la partie en polymère du porte échantillon est polie finement sur papier grade 1000 si nécessaire, puis elle est nettoyée avec les joints en viton® en passant successivement dans des bains ultra-sons d'alcool et d'eau millipore durant 15 minutes. L'utilisation de l'acétone est proscrite pour éviter la dégradation du joint en viton® collé sur le support,
- la cale en clinquant (laiton) permettant de fixer l'épaisseur de l'interstice ainsi que la visserie en inox sont nettoyées en passant successivement dans des bains ultra-sons d'acétone, d'alcool et d'eau millipore durant 15 minutes,
- la fenêtre de verre est nettoyée dans un mélange bouillant composé de 2/3 d'acide sulfurique et d'1/3 d'eau oxygénée, puis rincée trois fois dans un bain d'eau millipore bouillante. Ce traitement élimine toutes les traces de composés organiques, la surface de verre est alors très propre et mouillante.

L'ensemble cellule et échantillon est ensuite monté mains gantées pour éviter toute pollution des pièces du porte échantillon et de la pastille de tôle.

B-Étude à partir d'un test de corrosion cosmétique

Le cycle ECC1 présenté sur la Figure IV-1 est un test standard mis au point initialement pour les essais de corrosion cosmétique en brouillard salin, il nous a servi de base pour les premières observations en enceinte climatique. La phase d'aspersion par brouillard salin est remplacée par le remplissage de l'interstice par une solution saline à l'aide d'une seringue, la formation de bulles d'air dans l'interstice est ainsi évitée. La cellule est ensuite immergée une heure dans un béccher contenant la solution de remplissage : cette première étape est appelée "phase de maturation". A la sortie du béccher, la cellule est placée verticalement (ouverture de l'interstice vers le haut) dans l'enceinte climatique préalablement stabilisée en température et humidité, et programmée sur le cycle ECC1 pendant 48 heures. Il est important de noter que la température de cet essai, fixée à 35°C, est relativement modérée, ceci afin de pouvoir étudier les mécanismes de la corrosion perforante.

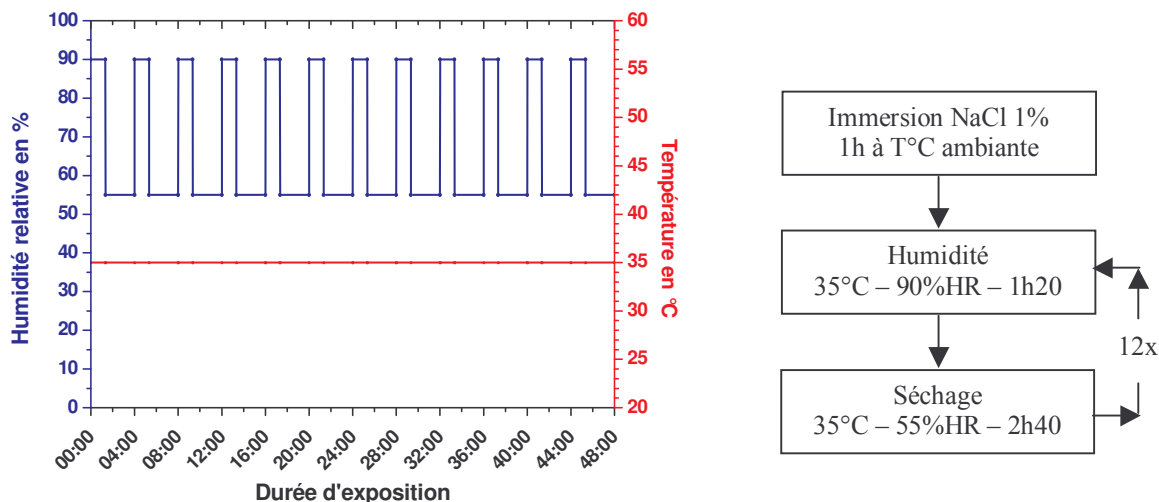


Figure IV-1 : Cycle dérivé du test ECC1 prévu initialement pour les essais en enceinte automatique. La phase de brouillard salin du test ECC1 est remplacée par une phase d'immersion permettant l'apport de chlorure de sodium, les autres conditions d'essais (caractéristique des paliers et fréquence des alternances humide/sec) restent identiques.

L'observation *a posteriori* des photos réalisées au cours des différents essais réalisés avec le test ECC1 ont montré que :

- l'observation du séchage ne pose pas de problème. Même lors de l'utilisation de cales très fines (100 μm), le ménisque qui se forme entre le support en Kel'F® ou l'échantillon et la fenêtre de verre reste visible. Le système de prise de vue donne donc satisfaction,
- les périodes humides en enceinte climatique ralentissent le séchage sans le stopper toutefois,
- la pastille de tôle reste mouillée plus longtemps que la surface du polymère. Le Kel'F® utilisé pour la fabrication de la cellule est fortement hydrophobe, il peut cependant être traité au fluor afin d'augmenter sa mouillabilité. Les essais réalisés sur un tel support montrent que le séchage de l'interstice est alors fortement ralenti (Figure IV-2).

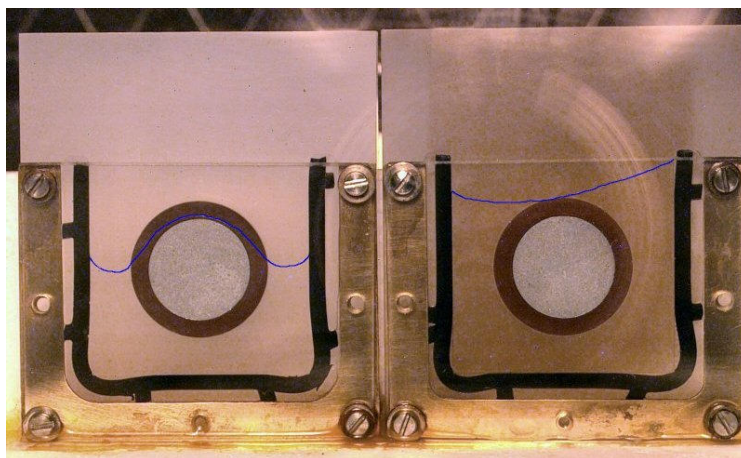


Figure IV-2 : Le support en Kel'F® de droite a été traité spécifiquement pour rendre sa surface plus mouillable, le ménisque est surligné en bleu. Dans ces conditions le séchage de l'interstice est fortement ralenti. Conditions opératoires : test cyclique ECC1, câble de 300 μm , solution saline à 1% de NaCl, photographies prises 2 heures après le début de l'essai.

A l'issue de ces essais, il apparaît clairement que le test type ECC1 n'est pas adapté à l'étude de la corrosion perforante car l'alternance de phases sèches et humides est trop rapide, l'interstice n'a pas le temps de sécher sur une durée si courte. Il est probable que l'humidité relative à l'intérieur de l'interstice reste très élevée tant que la solution ne s'est pas complètement évaporée, il semblerait donc plus judicieux de laisser l'interstice sécher complètement avant de modifier l'humidité relative de l'air, ou même remplir à nouveau l'interstice. Pour la suite de l'étude, nous allons donc nous intéresser au temps nécessaire pour sécher l'interstice en fonction du degré d'humidité relative, de la nature de la solution de remplissage et de l'épaisseur de l'interstice.

C-Mesure des temps de séchage : influence des paramètres expérimentaux

1-Observations

Le temps de séchage de l'interstice a été mesuré en fixant la température à 35°C et le degré d'humidité relative à 55 ou à 90% à l'intérieur de l'enceinte climatique. L'interstice a été rempli initialement à la seringue par de l'eau millipore ou par une solution saline à 1% en masse de chlorure de sodium, préalablement dégazée. La cellule est ensuite entièrement immergée dans la solution de remplissage durant une heure avant sa mise en place dans l'enceinte climatique. Les essais ont été doublés afin de s'assurer de la reproductibilité des mesures, et quatre épaisseurs de cales ont été utilisées pour simuler des interstices de 100, 300, 600 et 900 μm .

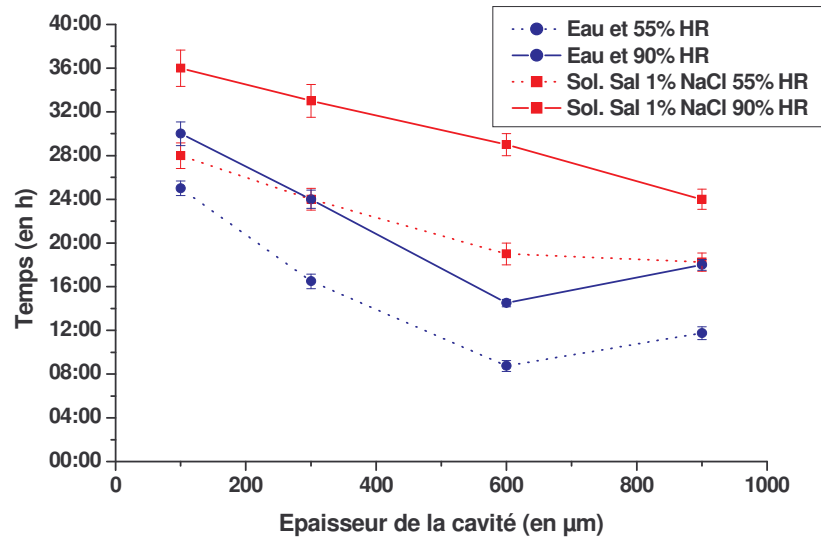
Ce système ne permet de différencier que les zones où la solution remplit l'espace compris entre la fenêtre en verre et le support en polymère ou l'échantillon de tôle. Les durées que nous mesurons correspondent au moment où il n'y a plus de solution dans cet espace. Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, nous pouvons distinguer les vitesses de séchage du polymère et de la surface métallique, qui sont très différentes. Deux durées caractéristiques ont donc été mesurées :

- durée à partir de laquelle il ne reste plus de zone humide au niveau de la surface de l'échantillon. Les durées moyennes mesurées en fonction de la solution de remplissage et de l'épaisseur de l'interstice sont regroupées dans la Figure IV-3 (a),
- durée à partir de laquelle la partie du support en polymère est sèche. Les durées moyennes mesurées en fonction de la solution de remplissage et de l'épaisseur de l'interstice sont regroupées dans la Figure IV-3 (b).

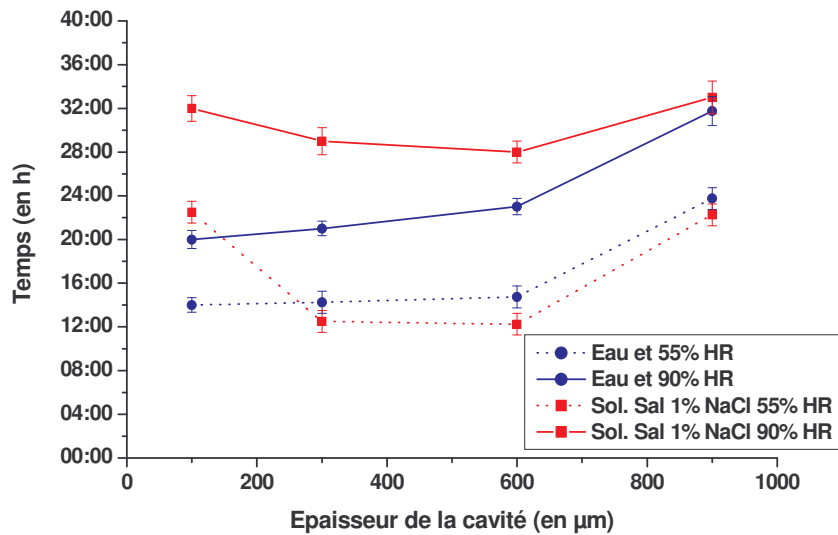
Les Figures IV-4 à 7 montrent l'évolution du séchage d'interstices remplis d'eau ultra-pure ou d'une solution saline à 35°C et 55%HR, avec des épaisseurs d'interstice de 100, 300, 600 et 900 μm . Les photographies révèlent que le mode de séchage est fortement dépendant de l'épaisseur de l'interstice :

- lorsque l'épaisseur de l'interstice est suffisamment grande, la cavité se vide quasiment graduellement (Figure IV-5 et 7),
- lorsque l'épaisseur de l'interstice diminue (inférieure à 300 μm), des bulles peuvent apparaître dans la solution remplissant l'interstice, préférentiellement au niveau de la pastille de tôle. Pour de telles épaisseurs, les forces de capillarité deviennent importantes et perturbent le séchage notamment au niveau de la surface de l'échantillon qui peut rester mouillée très longtemps (Figure IV-4 et 6).

Les mêmes essais réalisés à 35°C et 90% d'humidité relative montrent simplement des durées de séchage plus longues, mais les comportements restent analogues.



(a) durée de séchage de la surface de l'échantillon de tôle.



(b) durée de séchage de la cavité de la cellule de corrosion.

Figure IV-3 : Durées moyennes du séchage de l'échantillon de tôle (a) et de la cavité (b) en fonction de la solution de remplissage et de l'épaisseur de l'interstice.

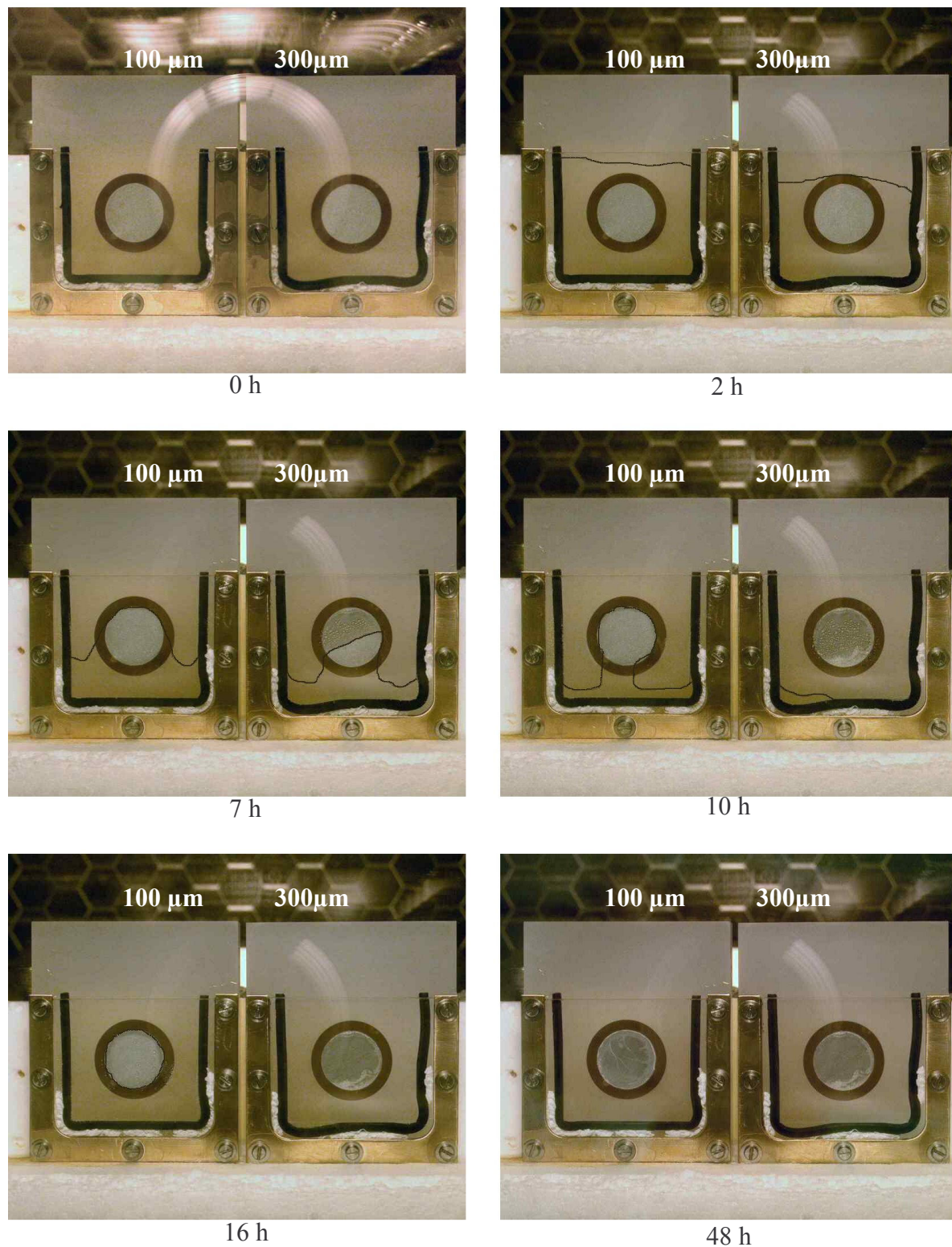


Figure IV-4 : Suivi vidéo sur 48 heures, 35°C, 55%HR, épaisseur de l'interstice : à gauche 100 μm, à droite 300 μm. Solution de remplissage : eau ultra-pure.

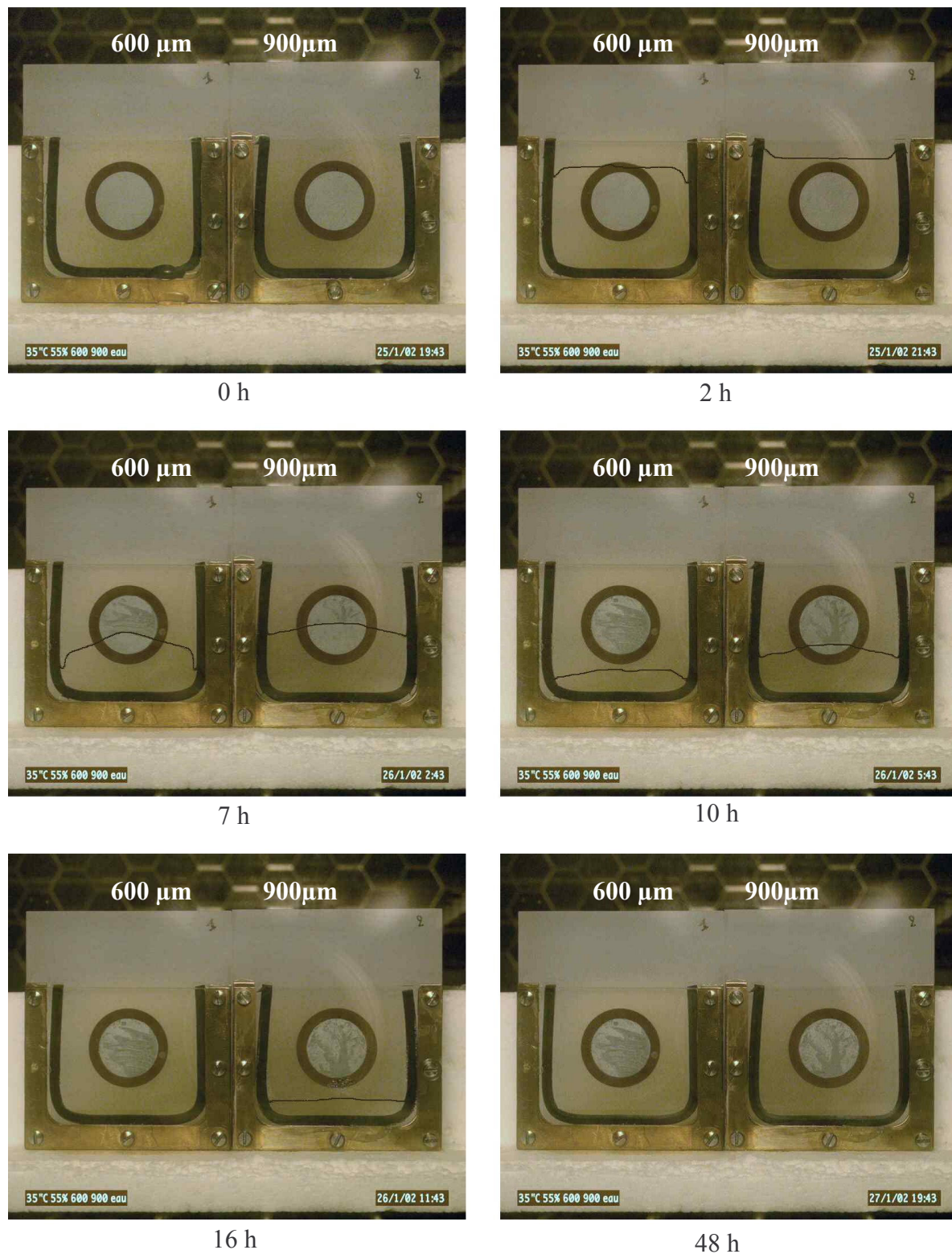


Figure IV-5 : Suivi vidéo sur 48 heures, 35°C, 55%HR, épaisseur de l'interstice : à gauche 600 μm , à droite 900 μm . Solution de remplissage : eau ultra-pure.

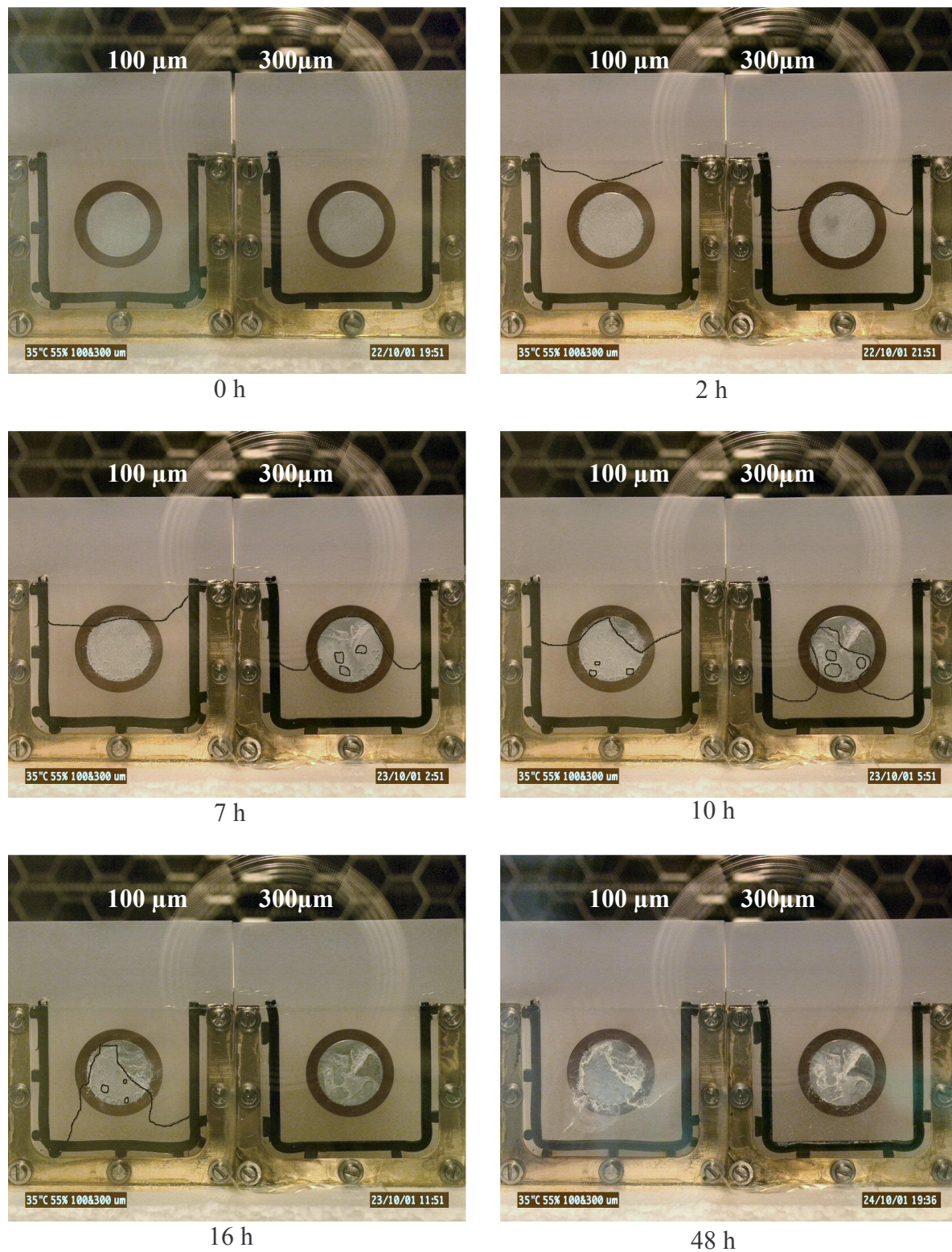


Figure IV-6 : Suivi vidéo sur 48 heures, 35°C, 55%HR, épaisseur de l'interstice : à gauche 100 μm , à droite 300 μm . Solution de remplissage : solution de chlorure de sodium à 1%.

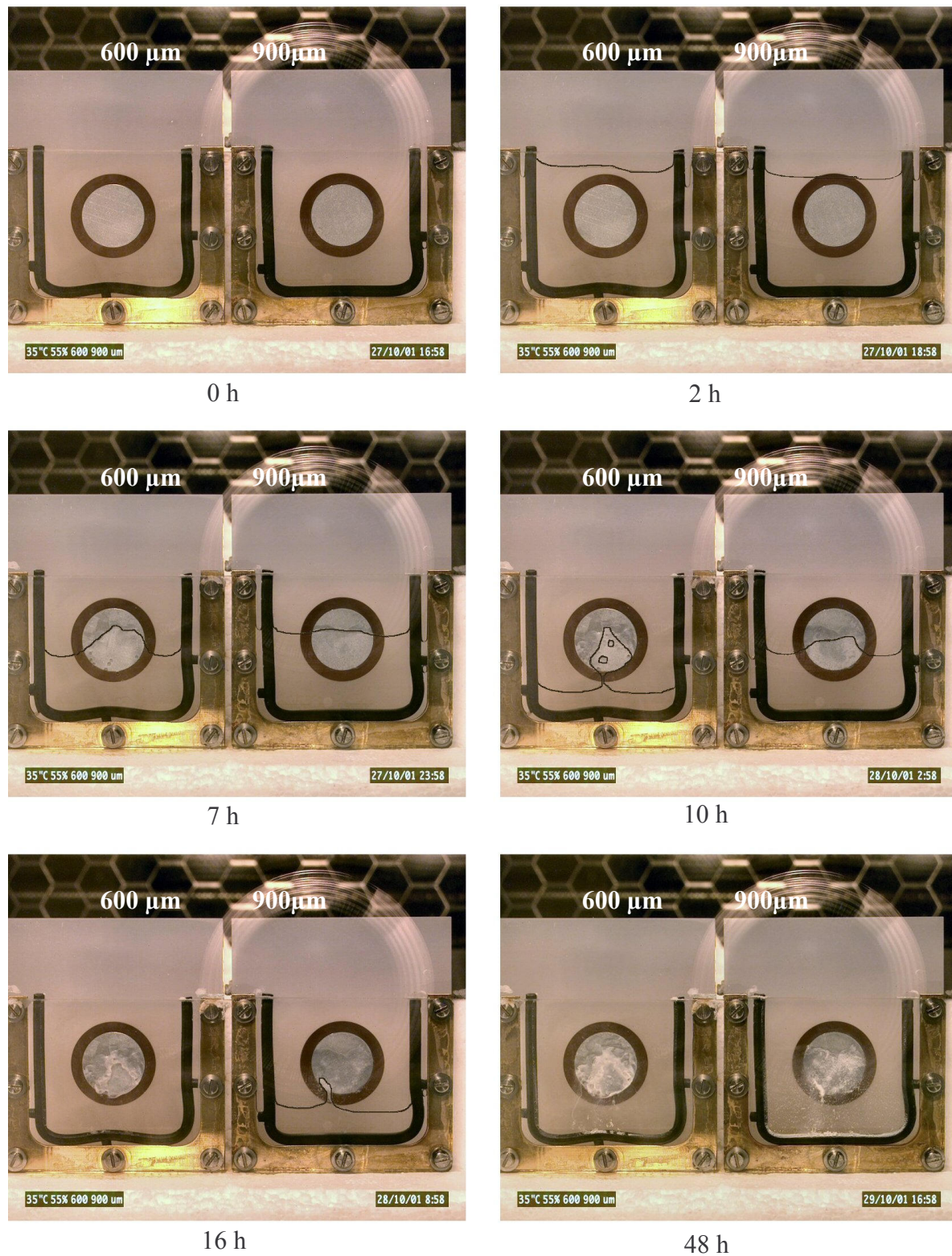


Figure IV-7 : Suivi vidéo sur 48 heures, 35°C, 55%HR, épaisseur de l'interstice : à gauche 600 μm , à droite 900 μm . Solution de remplissage : solution de chlorure de sodium à 1%.

La durée de séchage de l'interstice dépend notamment de la nature de la solution de remplissage : pour des conditions climatiques et une épaisseur d'interstice identiques, une cavité remplie d'une solution saline sèche généralement plus lentement qu'une cavité remplie d'eau pure (Figure IV-3 (a) et (b)). Nous constatons également que la solution saline favorise l'apparition de produits de corrosion blanchâtres après seulement quelques heures en enceinte, les Figures IV-6 et 7 montrent la présence de ces dépôts au fond de la cavité et sur la surface de verre après 48 heures de séchage. La formation massive de ces produits ralentit notablement le séchage au niveau de la surface de l'échantillon, et lors du démontage de la cellule de corrosion après 48 heures d'essai, la surface des échantillons est dans la plupart des cas encore humide (Figure IV-8).

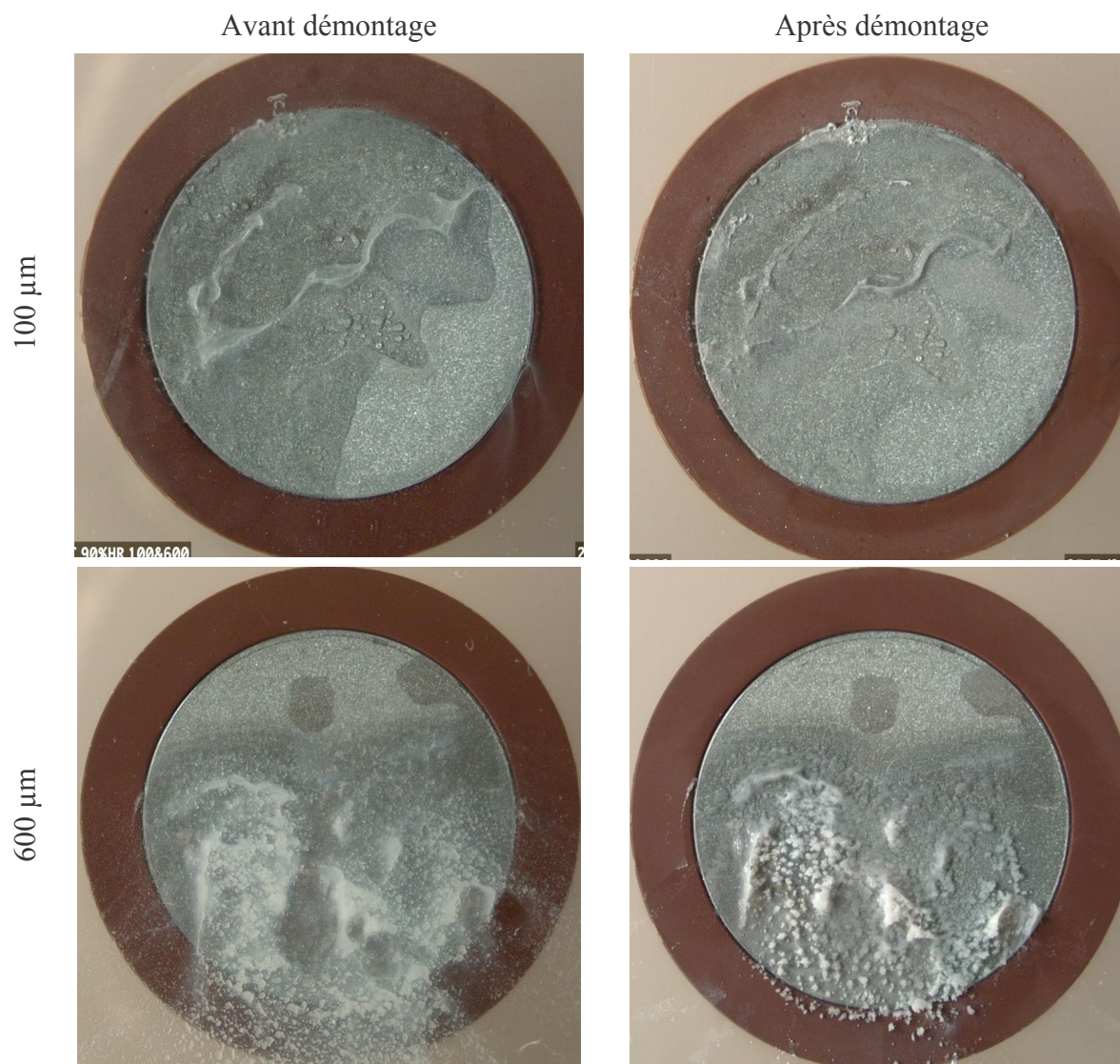


Figure IV-8 : Photographies d'échantillons avant et après démontage de la cellule de corrosion. Conditions d'essai : chlorure de sodium 1%, 35°C, 90%HR durant 48 heures. Au démontage, l'échantillon monté avec un interstice de 100 µm est encore fortement humide, seule la zone en bas à droite est sèche. Pour l'échantillon monté avec une cale de 600 µm, la zone sèche est située en haut.

Les mêmes essais ont été réalisés en remplissant l'interstice par de l'eau ultra-pure. Au démontage de la cellule, aucune trace de dépôt de produits de corrosion n'est visible au fond de l'interstice ou sur la surface de verre en vis à vis de la surface de l'échantillon.

Visuellement, nous constatons la présence d'une fine pellicule blanchâtre en surface, ainsi que quelques dépôts fins et adhérents.



(a) 100 µm



(b) 600 µm

Figure IV-9 : Photographie d'échantillons après démontage de la cellule de corrosion. Conditions d'essai : eau ultra-pure, 35°C, 55%HR durant 48 heures. Au démontage, les surfaces des échantillons sont sèches. Nous pouvons remarquer la présence d'une pellicule fine et blanchâtre en surface ainsi que des dépôts blancs fins et adhérents.

2-Synthèse des observations

L'objectif de cette partie est de résumer l'influence des paramètres expérimentaux sur le séchage et la formation des produits de corrosion.

Épaisseur de l'interstice :

Une épaisseur d'interstice grande ($> 600 \mu\text{m}$) favorise le séchage graduel de la cavité. Lorsque le confinement augmente (épaisseur d'interstice $< 300 \mu\text{m}$), les forces de capillarité deviennent prépondérantes et l'accostage ne sèche plus graduellement : la solution a tendance à stagner au niveau de la surface de tôle.

Nature de la solution de remplissage :

Lorsque l'accostage est rempli par de l'eau pure, les surfaces des tôles électrozinguées se couvrent d'une pellicule fine et adhérente de produits de corrosion. Des dépôts blanchâtres légèrement plus épais sont visibles uniquement sur la surface métallique. La présence de chlorure de sodium dans l'accostage a deux effets :

- ralentissement du séchage,
- apparition rapide et massive de produits de corrosion blanchâtres dont la présence ralentit encore le séchage.

Les dépôts blancs sont observés sur la surface de la tôle, sur la plaque de verre, mais également dans le fond de l'interstice. Il est ainsi très probable que ces produits soient présents

initialement sous forme dissoute, et aient précipité lors de l'évaporation de l'eau : nous les trouvons principalement sur les zones qui sont restées humide le plus longtemps. L'observation des photographies révèle également qu'ils apparaissent de façon massive au moment où l'interstice est vide et qu'il reste juste un film mince d'électrolyte sur la surface métallique (Figure IV-8). Cependant, si l'épaisseur de l'interstice est faible, la précipitation a lieu préférentiellement au niveau des lignes d'eau et les produits formés peuvent même remplir tout l'espace entre la surface métallique et la fenêtre de verre (Figure IV-10).



Figure IV-10 : Photographie d'un échantillon en cours d'essai et après démontage de la cellule de corrosion. Conditions d'essai: eau ultra-pure, 35°C, 55%HR durant 48 heures, épaisseurs de cale :100 µm. La précipitation est importante au niveau des lignes d'eau.

Effet du degré d'humidité relative :

Le degré d'humidité relative dans l'enceinte climatique influence directement la vitesse de séchage de l'accostage, cependant les surfaces obtenues après les essais de séchage à 55%HR et 90%HR sont similaires : présence importante de dépôts blancs en présence de chlorure de sodium et surface très hétérogène.

II- Caractérisation des surfaces

A- Étude morphologique des surfaces

Les surfaces des échantillons de tôle corrodés en configuration d'accostage ont été analysées par microscopie électronique à balayage (MEB). Les clichés de la Figure IV-11 montrent en électrons secondaires et en électrons rétrodiffusés, la surface d'une pastille de tôle après un essai en enceinte climatique. Le contraste du cliché réalisé en électrons rétrodiffusés est lié au numéro atomique des éléments rencontrés : ainsi, les tâches claires sont liées à la présence d'éléments lourds, ces zones sont donc certainement des zones riches en zinc, chlore ou sodium, tandis que les zones plus foncées révèlent la présence d'éléments plus légers, elles sont donc plus riches en oxygène ou en carbone. Ces clichés confirment l'hétérogénéité déjà constatée visuellement à l'issue des essais de séchage en enceinte climatique.

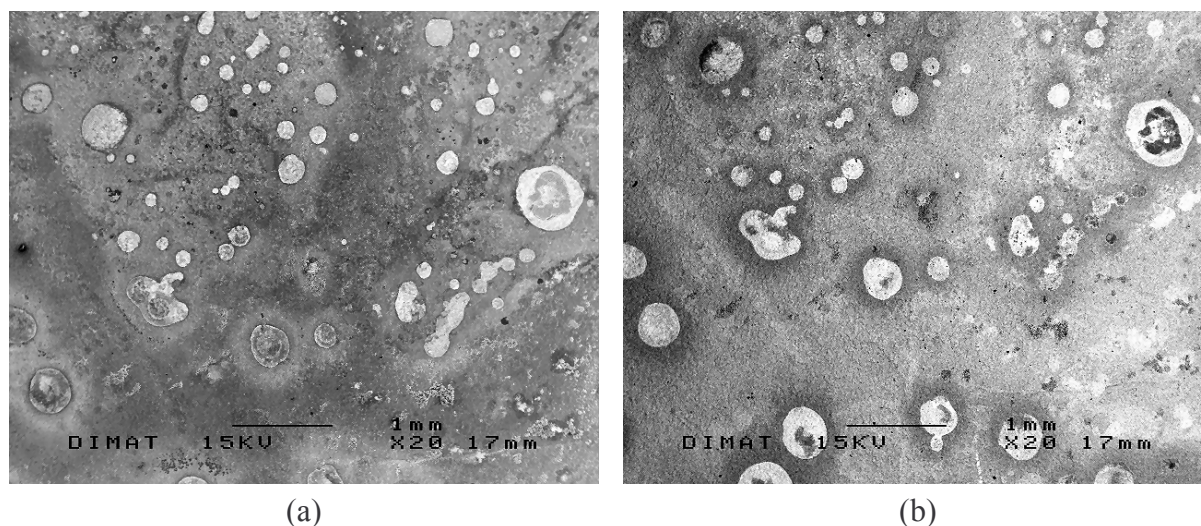


Figure IV-11 : Clichés MEB obtenus (a) en électrons secondaires et (b) en électrons rétrodiffusés. Conditions d'essais : interstice de 300 μm , solution NaCl 1%, 48 heures à 35°C, 55%HR.

Quelles que soient les conditions d'essais (épaisseurs d'interstice, degré d'humidité relative de l'enceinte), les clichés des surfaces corrodées en configuration d'accostage montrent une grande variété de morphologie. Certaines zones présentent une couche poreuse dont la structure est proche de celle d'une éponge, ces zones sont pauvres en chlore (Figure IV-12), et nous pouvons supposer que ces surfaces contiennent essentiellement des oxydes, hydroxydes et hydroxycarbonates de zinc. Nous observons aussi des surfaces couvertes de cristaux en forme d'aiguilles, ou de disques (Figure IV-13 et 14), ces zones, généralement riches en chlore, peuvent contenir des cristaux de NaCl et de l'hydroxychlorure de zinc (simonkolleite).

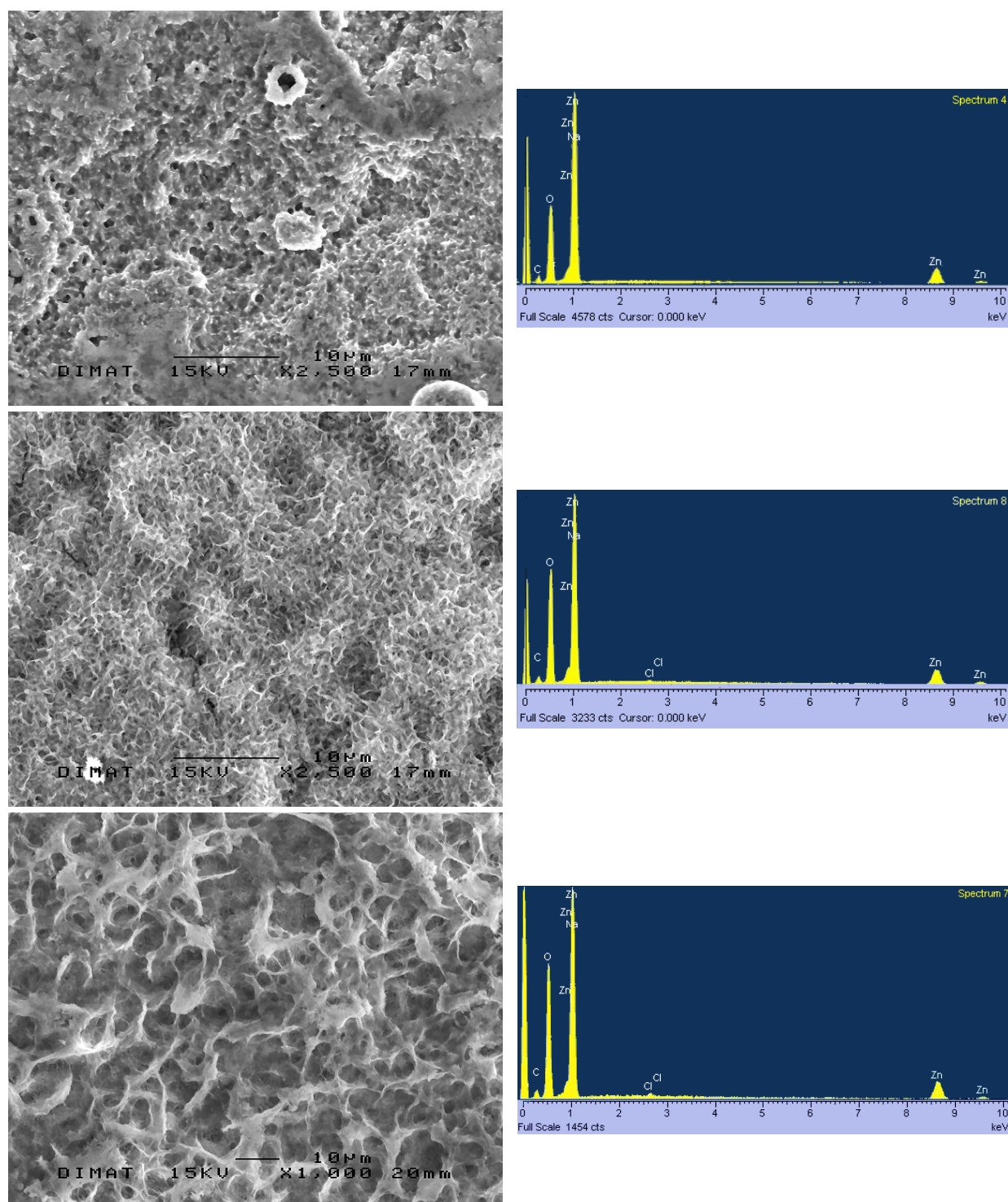


Figure IV-12 : Régions pauvres en chlore. Ces surfaces sont certainement constituées principalement d'oxyde, d'hydroxyde et d'hydrocarbonate de zinc.

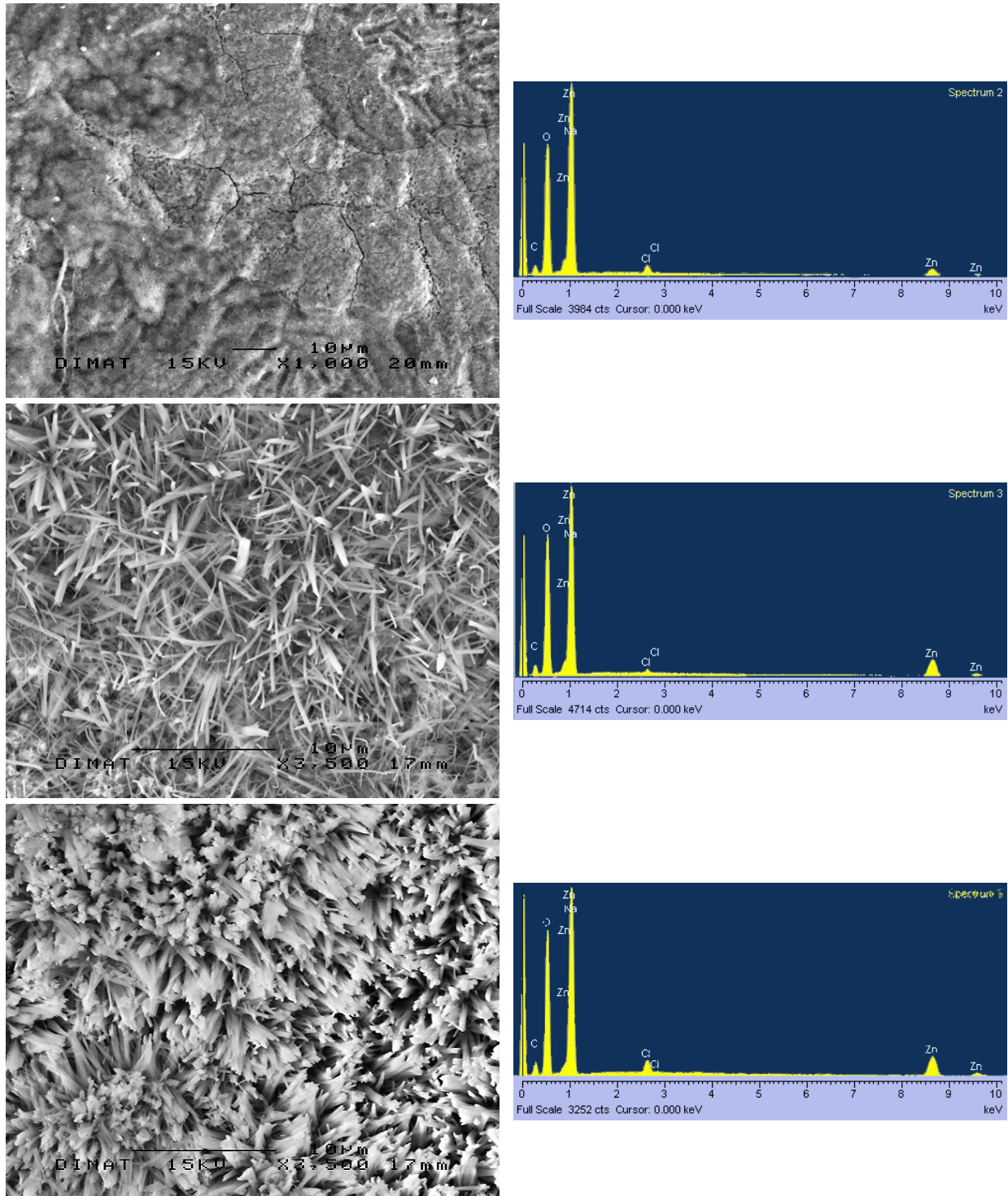


Figure IV-13 : Régions présentant des traces de chlore non négligeables.

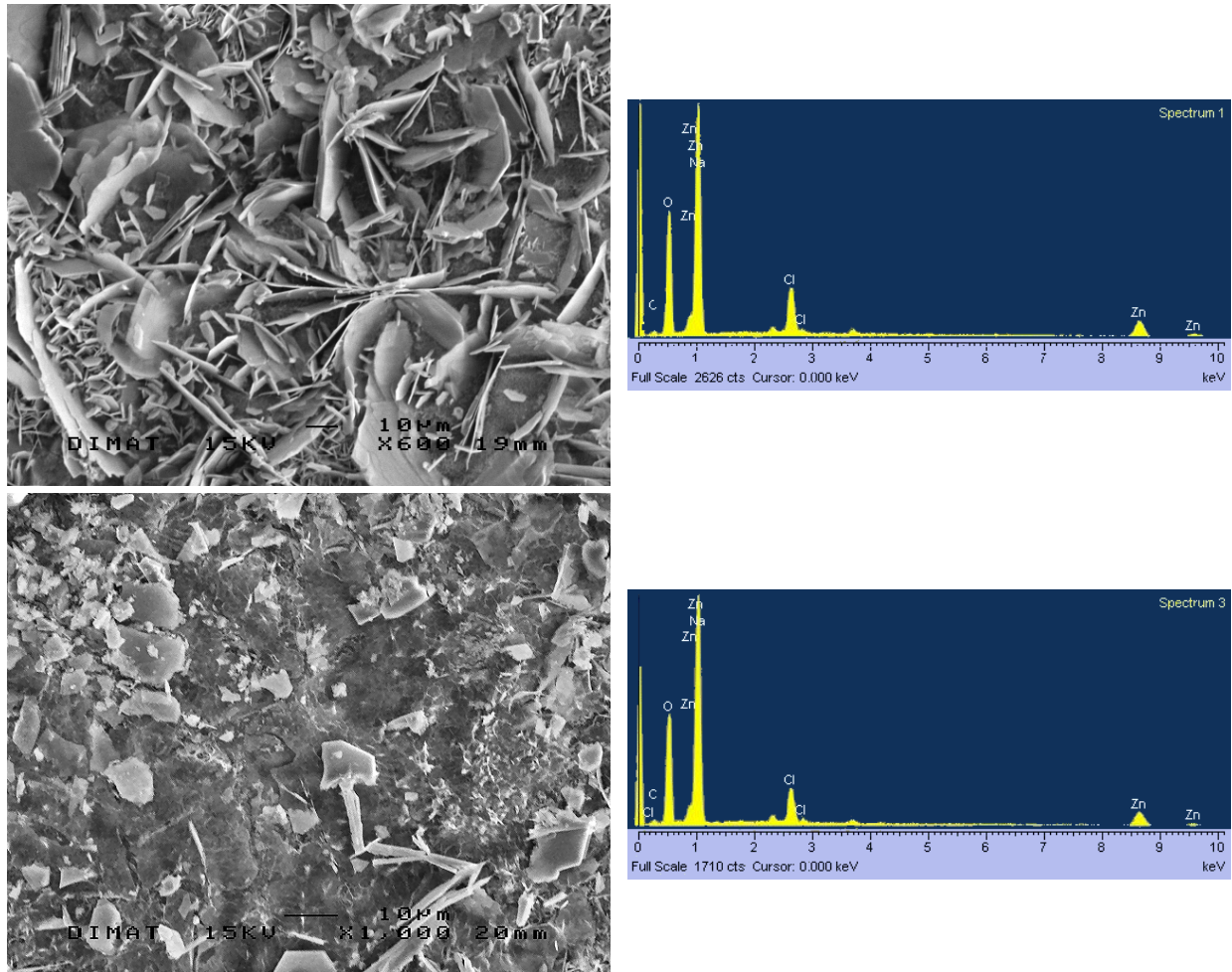


Figure IV-14 : Régions les plus riches en chlore. Nous pouvons supposer la présence de cristaux de chlorure de sodium dans la couche et/ou d'hydroxychlorure de zinc. La photographie du haut est caractéristique de la simonkolleite.

La cartographie d'éléments sur ce type de surface (Figure IV-15) révèle également que les zones riches en chlore ne sont pas nécessairement riches en sodium, ce qui laisse supposer que des hydroxychlorures de zinc et éventuellement des carbonates de sodium se sont déjà formés au cours de l'essai.

Le MEB confirme que la forte hétérogénéité, déjà visible macroscopiquement à l'issue du séchage, se retrouve à l'échelle microscopique par une grande variété de morphologies et par des concentrations en éléments très variables d'une zone à l'autre.

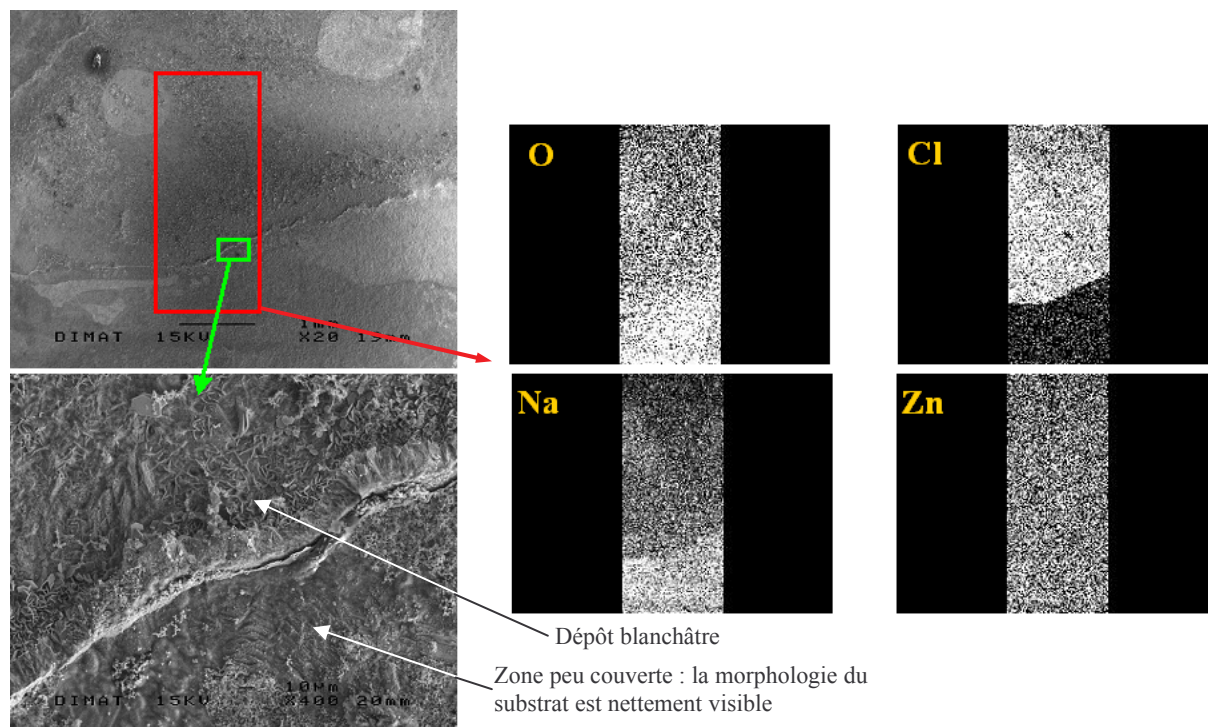


Figure IV-15 : Cartographie d'éléments en MEB, réalisée à la limite d'un dépôt blanc épais. Conditions d'essais : interstice de 300 μm , solution NaCl 1%, 48 heures à 35°C, 55%HR.

B-Caractérisation des surfaces par microspectrométrie infrarouge

Les différents échantillons corrodés en condition d'accostage ont été caractérisés par microspectroscopie infrarouge. Cette technique permet de déterminer la nature des produits de corrosion présents localement en surface. La bibliographie a montré que, sur ce type de surface, nous sommes susceptibles de trouver les composés suivants :

- oxyde et hydroxyde de zinc (ZnO et $\text{Zn}(\text{OH})_2$),
- hydroxycarbonate de zinc ($\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)$),
- hydroxychlorure de zinc (simonkolleïte, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2$),
- carbonates de sodium (Na_2CO_3).

Les valeurs des bandes caractéristiques des spectres de ces composés permettant leur identification sont regroupées au Chapitre V, § III-C. Le détecteur utilisé pour ces mesures est un MCT-A, efficace en détection dans la gamme 650-4000 cm^{-1} : pour cette raison, nous ne pourrions avoir aucune information sur l'oxyde de zinc dont la bande principale est située entre 500 et 600 cm^{-1} .

Les figures IV-16 et 17 présentent les photographies annotées et les spectres infrarouges correspondants, réalisés sur les surfaces issues des essais de séchage de 48 heures en enceinte climatique à 35°C et 55%HR. Les spectres observés sur les échantillons issus des séchages à 90%HR donnent des résultats similaires et ne sont donc pas présentés. Les spectres sont obtenus en moyennant les signaux accumulés sur 512 interférogrammes à une résolution de 2 cm^{-1} . La surface analysée correspond à une fenêtre de 100x100 μm^2 . Le spectre de référence permettant de s'affranchir de l'environnement est acquis régulièrement sur une surface propre de zinc ultra-pur polie miroir au diamant 1 μm .

Nous avons constaté pour les essais effectués avec de l'eau ultra-pure que les échantillons sont peu attaqués (Figure IV-16). Les bandes principales des spectres infrarouges sont centrées à 1524 et 1392 cm^{-1} , révélant la présence d'hydroxycarbonate de zinc. La surface de ces échantillons est donc recouverte d'une couche constituée d'hydroxycarbonate de zinc, mélangé très certainement à de l'oxyde et de l'hydroxyde de zinc. Les fortes variations d'intensité des bandes selon les points réalisés montrent que l'épaisseur de cette couche n'est pas uniforme. Enfin, sur certaines zones, l'absence de bandes indique que la couche est soit très fine, soit constituée uniquement d'un mélange d'oxyde et d'hydroxyde de zinc. Ces zones sont cependant rares. Les mêmes analyses réalisées après le rinçage de ces échantillons à l'eau ultra-pure montre que le rinçage n'entraîne pas de modification notable, et confirment la bonne adhérence de la couche formée dans ces conditions.

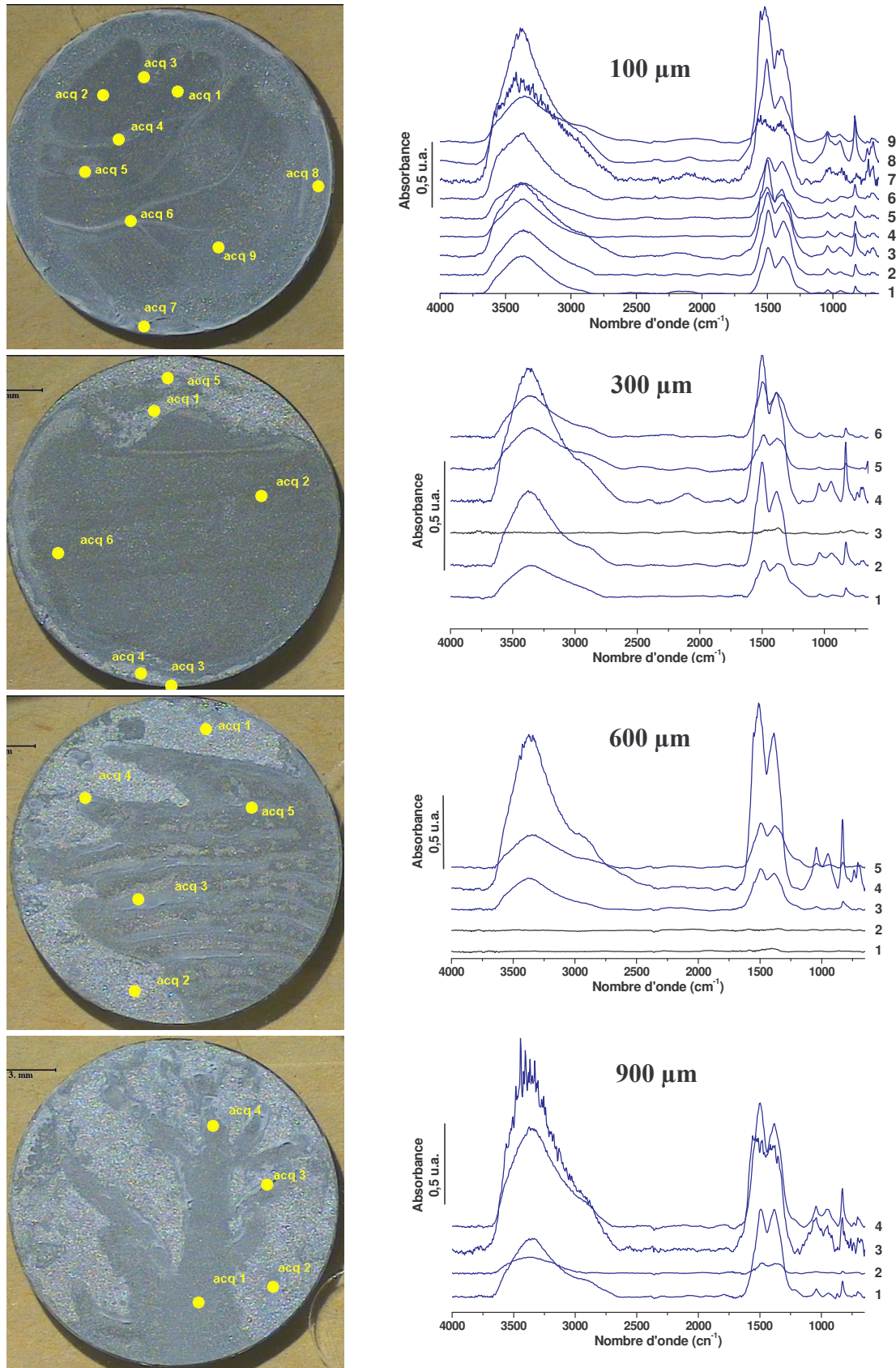


Figure IV-16 : Spectres infrarouges réalisés sur des surfaces de tôle après essais de séchage en enceinte climatique. Les positions des zones analysées sont reportées sur les photographies attenantes. Conditions expérimentales : 35°C, 55%HR, solution de remplissage de l'interstice: eau ultra-pure. Ces spectres montrent la présence d'hydroxycarbonate de zinc.

Nous avons vu précédemment que les surfaces des échantillons provenant des séries de séchage avec solution de chlorure de sodium à 1% sont couvertes de dépôts épais blanchâtres et peu adhérents. L'analyse par spectroscopie infrarouge de ces produits, également présents sur la fenêtre de verre en vis à vis de l'échantillon et dans le fond de l'interstice, montre qu'ils sont principalement constitués d'hydroxycarbonate de zinc. La présence de ces dépôts très épais diminue fortement la réflectivité de la surface des échantillons, et dans ces conditions les spectres infrarouges sont très déformés. Ces surfaces ont donc été rincées quelques secondes à l'eau ultra-pure sous ultra-sons afin d'éliminer les produits peu adhérents. La Figure IV-17 montre les photographies des surfaces et les analyses réalisées après ce rinçage, et nous observons :

- la présence de dépôts blancs épais et très adhérents,
- la présence de zones très attaquées. Par exemple, la zone 3 de la photographie de l'échantillon de l'essai avec un interstice de 600 μm présente déjà des traces rouge, caractéristiques de la corrosion du substrat d'acier présent sous le revêtement de zinc. Pour cette zone restée très longtemps humide, les 7 μm de zinc ont été consommés en moins de 48 heures.

Les analyses par spectroscopie infrarouge réalisées sur ces surfaces révèlent la présence en grande quantité d'hydroxycarbonate de zinc (bandes centrées à 1524 et 1392 cm^{-1}) réparti sur tout l'échantillon. La présence d'hydroxychlorure de zinc (simonkolleite) est également perceptible (bandes principales centrées à 3450, 712 et 910 cm^{-1}), ainsi que celle de carbonate de sodium Na_2CO_3 (bande principale centrée à 1478 cm^{-1}). De manière générale, l'hydroxychlorure de zinc est détecté en grande quantité dans les zones qui sont restées mouillées très longtemps, tandis que le carbonate de sodium est détecté principalement dans les zones qui ont séché rapidement.

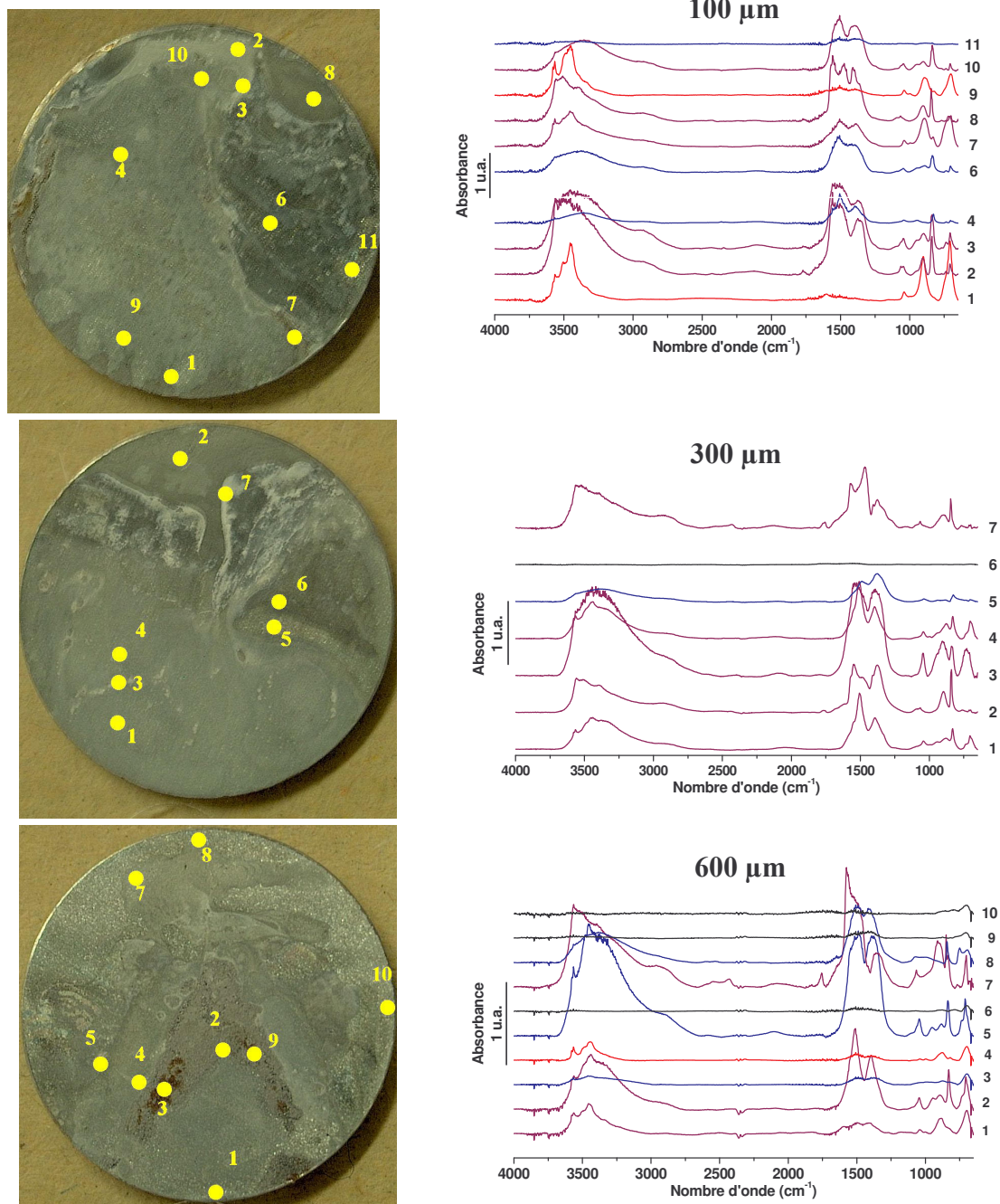


Figure IV-17 : Spectres infrarouges réalisés sur des surfaces de tôle après essais de séchage en enceinte climatique. Les positions des zones analysées sont reportées sur les photographies attenantes. Conditions expérimentales : 35°C, 55%HR, solution de remplissage de l'interstice : solution de chlorure de sodium à 1%. Le spectre 1 de l'essai à 100 μm est caractéristique de l'hydroxychlorure de zinc (simonkolleite), les bandes principales sont centrées à 3450, 712 et 910 cm^{-1} . La bande centrée à 1478 cm^{-1} , nettement visible sur le spectre 8 de cette même surface, est caractéristique du carbonate de sodium.

C-Caractérisation par XPS

La caractérisation des surfaces par microspectrométrie infrarouge a montré que la couche de surface des échantillons corrodés en configuration d'accostage dans l'enceinte climatique est constituée en grande partie d'hydroxycarbonate de zinc. En présence de chlorure de sodium, il se forme également de l'hydroxychlorure de zinc ainsi que des carbonates de sodium. Ces surfaces ont également été caractérisées par XPS. Pour un angle d'émergence de 90°, la taille de la fenêtre d'analyse est de 3 x 5 mm² sur la surface de l'échantillon, il est donc possible d'analyser différentes zones sur nos pastilles de tôle comme montré sur la Figure IV-18. Les analyses présentées ont été obtenues avec la source Al K α , une énergie de passage de 20 eV et un incrément de mesure de 100 meV.

Solution de remplissage : eau ultra-pure

La Figure IV-18 présente les spectres XPS d'un échantillon corrodé 48 heures en enceinte climatique à 35°C et 55%HR, l'interstice de 900 μ m étant rempli initialement d'eau ultra-pure. Le film du séchage de cet essai est présenté sur la Figure IV-5, nous pouvons constater que le séchage se fait graduellement, la ligne d'eau étant toujours proche de l'horizontal. Sur les spectres XPS, nous constatons la présence de deux contributions très espacées en énergie résultant de l'apparition, durant l'analyse, d'un effet de charges différentielles. En effet, lors de l'analyse de composés isolants ou très hydratés, les électrons arrachés en surface sont difficilement remplacés par des électrons provenant du substrat métallique, des charges positives apparaissent en surface et vont rendre plus difficile l'extraction de nouveaux électrons, d'où la mesure d'une énergie de liaison plus grande. Concernant le cas présenté ici, la surface est composée de zones où la couche de produits de corrosion est mince, et d'autres zones avec des dépôts épais : ces deux types de zones vont se comporter différemment comme le montre la Figure IV-19, le spectre résultant est similaire à la superposition de deux spectres XPS décalés en énergie.

Sur la Figure IV-18, la contribution faiblement décalée vers les hautes énergies de liaison correspond aux composés présents dans les zones où la couche est fine, tandis que la contribution fortement décalée (de l'ordre de 6 à 7 eV selon la zone analysée), correspond aux composés de surface des dépôts épais. Nous constatons que la contribution de l'espèce chargée et l'effet de charges différentielles augmentent vers le bas de l'échantillon. Ces deux derniers points traduisent respectivement l'augmentation du rapport des aires des couches épaisses sur celles des couches fines et l'augmentation de l'épaisseur des couches vers le bas de l'échantillon.

Sur ce type de spectre, la décomposition est délicate : les effets de charge entraînent une déformation des pics. Il reste cependant possible d'exploiter ces spectres car l'aire des pics est toujours liée à la concentration des éléments dans la matière analysée. En effet, le formalisme développé au chapitre V, § II-A est également valable ici, les valeurs des rapports des aires des pics sont donc liées aux rapports des concentrations des différents éléments dans les produits de corrosion.

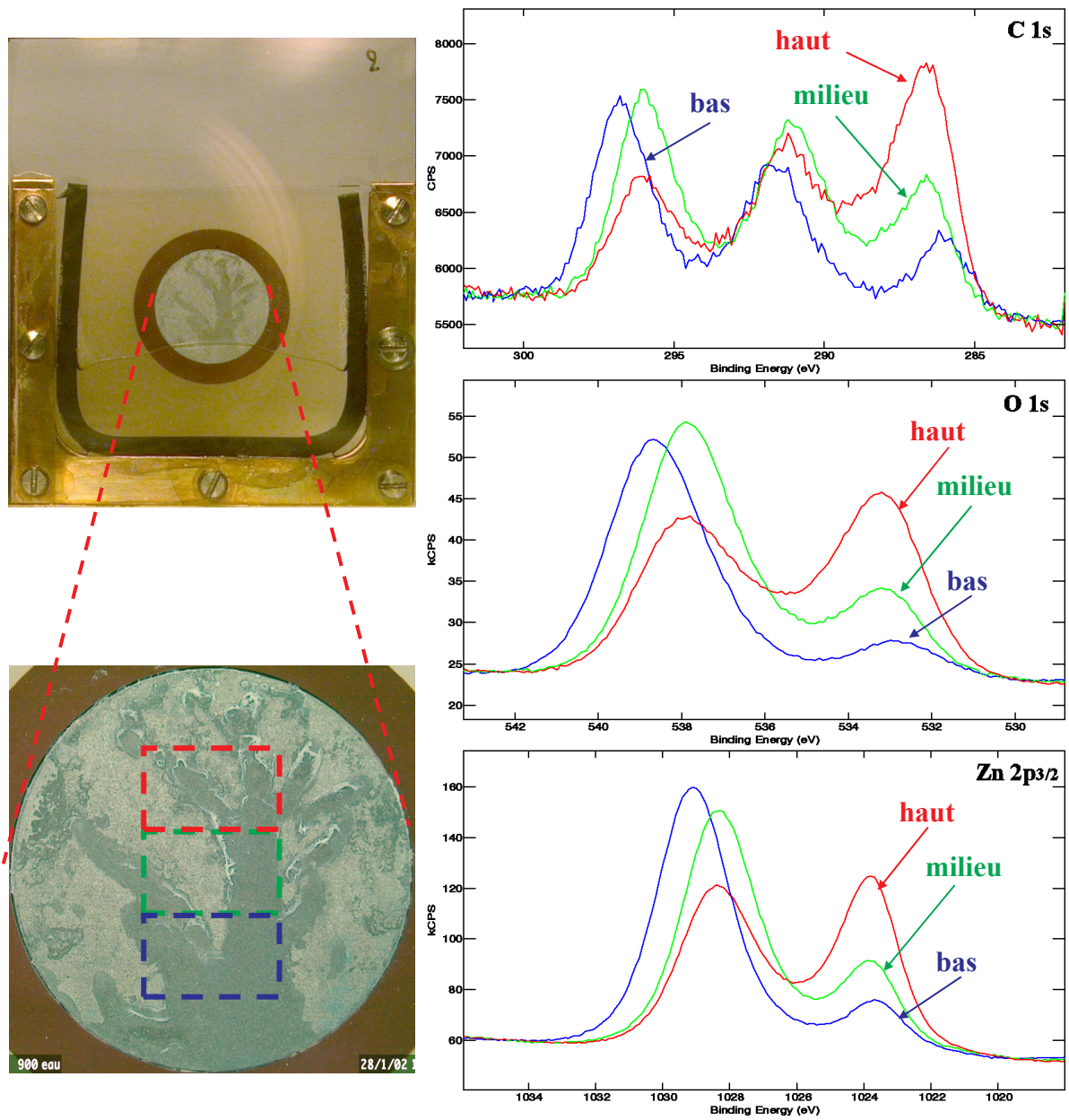


Figure IV-18 : Spectres XPS de trois régions d'un échantillon corrodé en enceinte climatique. Conditions d'essai : interstice de 900 µm, remplissage de l'interstice par de l'eau ultra-pure, 48 heures à 35°C et 55%HR.

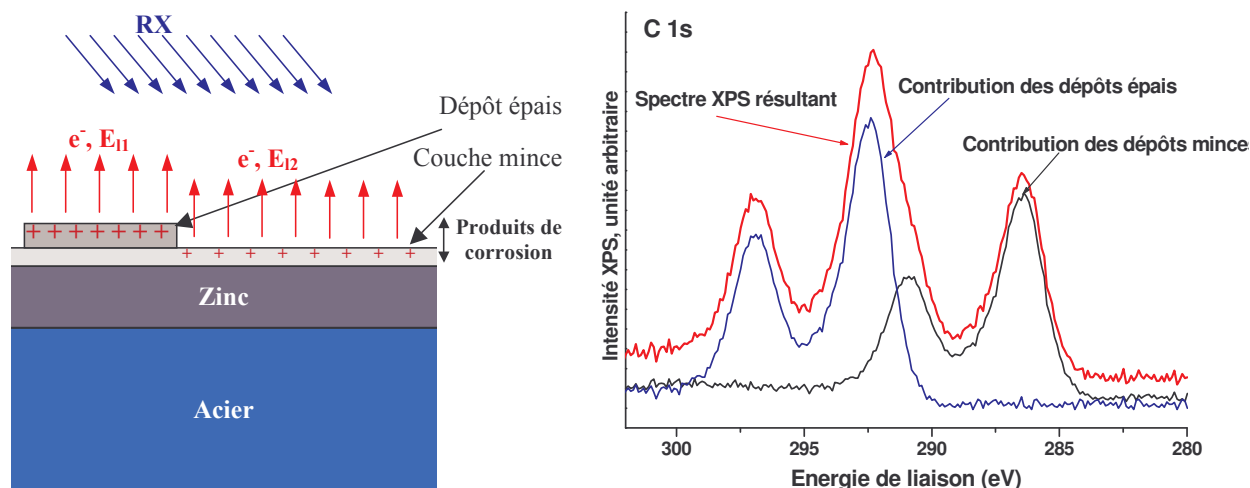


Figure IV-19 : Schéma explicatif des effets de charges différentielles. Les charges positives accumulées sur les dépôts épais, et donc plus isolants que les couches minces, conduisent à une extraction plus difficile des électrons. L'énergie de liaison apparente des électrons provenant des dépôts épais (E_{12}) est donc plus grande que l'énergie apparente des électrons issus de la couche mince (E_{11}).

Le Tableau IV-1 rassemble les résultats issus des analyses par XPS des surfaces d'échantillons corrodés en enceinte climatique, l'interstice étant initialement rempli d'eau ultra-pure. Nous constatons que pour toutes les analyses, le rapport de l'intensité totale des pics de la région de C 1s et de l'intensité totale des pics de la région de Zn 2p_{3/2}, corrigées de leurs facteurs de Scofield respectifs (C_{tot}/Zn_{tot}), est compris entre 0,28 et 0,37. De la même façon, nous constatons que le rapport de l'intensité totale des pics de la région de O 1s et de l'intensité totale des pics de la région de Zn 2p_{3/2}, corrigées de leurs sections efficaces respectives (O_{tot}/Zn_{tot}), est compris entre 1,62 et 2,17. Ces valeurs expérimentales sont toujours inférieures ou égales aux valeurs théoriques calculées pour les composés purs et regroupées dans le Tableau IV-2. La valeur du rapport C_{tot}/Zn_{tot} indique la présence d'espèces carbonées mélangées à d'autres espèces, cette hypothèse semble être confirmée par la valeur du rapport O_{tot}/Zn_{tot} inférieure à 2,4. L'hypothèse la plus vraisemblable est que la surface est composée d'un mélange d'hydroxycarbonate et d'hydroxyde de zinc, bien que dans ce cas la valeur du rapport O_{tot}/Zn_{tot} ne devrait pas être inférieure à 2. Deux explications sont possibles quant à cette dernière constatation :

- l'hydroxyde de surface peut subir une déshydratation partielle sous l'effet combiné de l'ultra-vide et des rayons X dans la chambre d'analyse de l'XPS (voir Annexe 1),
- des zones de la surface non recouvertes de d'hydroxycarbonate de zinc et exposant ainsi ZnO peuvent contribuer au signal mesuré,
- de l'oxyde de zinc pourrait être présent dans le film de surface, bien que cette hypothèse soit la moins probable.

Nous constatons globalement que la valeur du rapport O/Zn pour le composé qui charge peu (O_{be}/Zn_{be} où O_{be} représente l'intensité corrigée de la section efficace de la contribution à basse énergie de liaison dans la région O1s et Zn_{be} représente l'intensité corrigée de la section efficace de la contribution à basse énergie de liaison dans la région Zn 2p_{3/2}) est inférieure à celle du composé qui charge beaucoup (O_{he}/Zn_{he} où O_{he} représente l'intensité corrigée de la section efficace de la contribution à haute énergie de liaison dans la région O1s et Zn_{he} représente l'intensité corrigée de la section efficace de la contribution à

haute énergie de liaison dans la région Zn 2p_{3/2}) ; les couches fines sont donc plus riches en oxyde et hydroxyde de zinc que les dépôts épais.

Interstice (µm)	Position	C _{tot} /Zn _{tot}	O _{be} /Zn _{be}	O _{he} /Zn _{he}	O _{tot} /Zn _{tot}	O _{be} /O _{tot}	O _{he} /O _{tot}	Zn _{be} /Zn _{tot}	Zn _{he} /Zn _{tot}	Charge 1 (eV)	Charge 2 (eV)
100	Haut	0,31	-	1,78	1,78	0	1	0	1	-	6,9
	Milieu	0,31	-	1,87	1,87	0	1	0	1	-	7,0
	Bas	0,28	-	1,62	1,62	0	1	0	1	-	7,8
300	Haut	0,31	0,96	1,82	1,62	0,14	0,86	0,24	0,76	0,7	7,3
	Milieu	0,37	-	1,98	1,98	0	1	0	1	-	6,4
	Bas	0,28	-	1,64	1,64	0	1	0	1	-	7,5
600	Haut	0,36	1,68	1,84	1,83	0,07	0,93	0,08	0,92	1,3	6,0
	Milieu	0,33	2,07	1,9	1,94	0,22	,78	0,21	0,79	2,1	6,1
	Bas	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
900	Haut	0,31	2,41	1,85	2,15	0,60	0,40	0,54	0,46	1,8	6,4
	Milieu	0,34	1,86	2,17	2,09	0,24	0,76	0,27	0,73	1,9	6,3
	Bas	0,37	1,41	1,83	1,77	0,12	0,88	0,16	0,84	1,7	7,1

Tableau IV-1 : Rapport des intensités des pics, corrigées des sections efficaces, sur les surfaces d'échantillons corrodés en enceinte climatique. Conditions d'essai : 48 heures à 35°C et 55%HR, épaisseur de l'interstice compris entre 100 et 900 µm, rempli initialement d'eau ultra-pure. "be" représente les contributions à basse énergie de liaison et "he" représente les contributions à haute énergie de liaison pour une région donnée.

Composé	Nom	O/Zn	C/Zn	Cl/Zn
ZnO	Oxyde de zinc	1	0	0
Zn(OH) ₂	Hydroxyde de zinc	2	0	0
Zn ₅ (CO ₃) ₂ (OH) ₆	Hydroxycarbonate de zinc	12/5=2,4	2/5=0,4	0
Zn ₅ Cl ₂ (OH) ₈	Hydroxychlorure de zinc	8/5=1,6	0	2/5=0,4

Tableau IV-2 : Rapports atomiques O/Zn, C/Zn et Cl/Zn pour les principaux composés formés durant la corrosion du zinc en milieu salin.

Les rapports O_{be}/O_{tot} et O_{he}/O_{tot} (intensité de la contribution à basse ou haute énergie de liaison dans la région O 1s rapportée à l'intensité totale de la région O 1s) ainsi que les rapports Zn_{be}/Zn_{tot} ou Zn_{he}/Zn_{tot} (intensité de la contribution à basse ou haute énergie de liaison dans la régions Zn 2p_{3/2} rapportée à l'intensité totale de la région Zn 2p_{3/2}) traduisent la proportion de surface recouverte d'une couche mince de produits de corrosion et la proportion de surface recouverte d'une couche épaisse. Lorsque l'interstice est grand, nous constatons que

ces rapports évoluent dans le sens d'une proportion plus importante de surface couverte d'une couche épaisse vers le bas de l'échantillon. Parallèlement, la mesure des effets de charge permet de constater que la contribution à haute énergie est de plus en plus décalée vers le bas de l'interstice. Les couches épaisses sont donc localisées dans la partie des échantillons qui est restée mouillée le plus longtemps. Pour des interstices plus restreints, la tendance existe mais est beaucoup moins prononcée, les surfaces sont généralement recouvertes d'une couche plus épaisse de produits de corrosion car elles sont restées mouillées plus longtemps.

Solution de remplissage : solution saline à 1%

La Figure IV-20 présente les spectres XPS d'un échantillon corrodé 48 heures en enceinte climatique à 35°C et 55%HR, l'interstice de 600 µm étant rempli initialement d'une solution de chlorure de sodium à 1%. Le film vidéo du séchage de cet essai, dont des images sont présentées sur la Figure IV-7, nous permet de constater que le séchage de la surface de tôle est hétérogène mais que la partie basse reste mouillée longtemps. Sur ce type de surface, nous observons également l'apparition d'un effet de charges différentielles au cours des analyses par XPS, pour les mêmes raisons que celles citées précédemment.

Le Tableau IV-3 rassemble les résultats issus des analyses XPS des échantillons corrodés en enceinte climatique, en présence de chlorure de sodium.

Sur les échantillons non rincés, nous constatons que les rapports O_{he}/O_{tot} et Zn_{he}/Zn_{tot} et les effets de charges sont plus importants que pour les surfaces rincées, la proportion de surface couverte de dépôts épais et l'épaisseur des dépôts sont donc plus importantes sur les échantillons non rincés. Sur ces surfaces, les rapports de l'intensité totale des pics de la régions de C 1s et de l'intensité totale des pics de la région Zn 2p_{3/2}, après correction par leur facteur de Scofield respectif, (C_{tot}/Zn_{tot}) peuvent être supérieures à 0,4, rapport théorique pour l'hydroxycarbonate de zinc ; cette constatation, combinée à un excès de sodium par rapport au chlore, montre que les surfaces non rincées sont composées d'un mélange d'hydroxycarbonate de zinc et de carbonate de sodium. Les rapports Na/Cl évoluent dans le même sens que les rapport C_{tot}/Zn_{tot} , ce qui montre que le carbonate de sodium est présent essentiellement en haut de l'échantillon sur des surfaces se chargeant peu.

Sur les échantillons rincés à l'eau ultra-pure sous ultra-sons, le rapport C_{tot}/Zn_{tot} est compris entre 0,2 et 0,43, les valeurs les plus grandes concernant la partie haute des échantillons : la surface est donc riche en hydroxycarbonate de zinc et en carbonate de sodium, ce dernier composé est encore localisé dans le haut de l'échantillon sur les surfaces ayant séché rapidement. Nous constatons également que, lorsque l'interstice devient petit, toute la surface de l'échantillon sèche moins vite, et les différences de composition entre les régions analysées sur un même échantillon deviennent moins nettes ; de même, la différence d'effet de charge entre les contributions des composés chargés et des composés non chargés est moins prononcée.

Pour l'ensemble des surfaces analysées, qu'elles soient rincées ou non, le rapport O_{tot}/Zn_{tot} est souvent inférieur à 2, les raisons permettant d'expliquer ces valeurs sont en partie les mêmes que dans le cas des séchages à l'eau pure, à savoir :

- l'hydroxyde de surface peut subir une déshydratation partielle sous l'effet combiné de l'ultra-vide et des rayons X dans la chambre d'analyse de l'XPS (voir Annexe 1),
- présence possible de ZnO sur des surfaces métalliques non recouvertes de d'hydroxycarbonate de zinc,
- bien que moins probable, de l'oxyde de zinc peut être présent naturellement dans le film de surface,

- la présence d'hydroxychlorure de zinc dans la partie basse des échantillons, lorsque le rapport Na/Cl est inférieur à 1, peut contribuer à abaisser la valeur du rapport O/Zn.

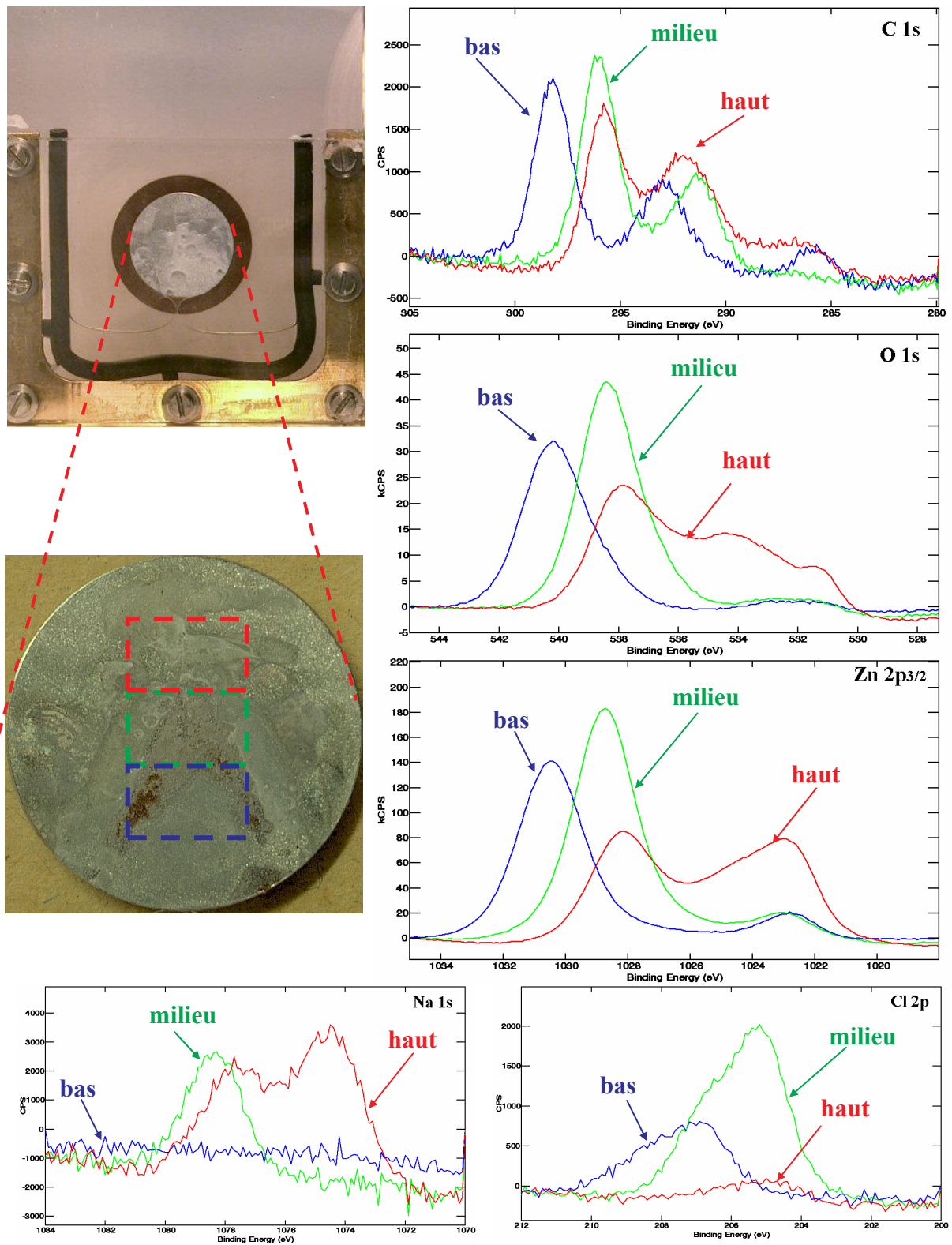


Figure IV-20 : Spectres XPS de trois régions d'un échantillon corrodé en enceinte climatique, puis rincé quelques secondes à l'eau ultra-pure sous ultra-sons. Conditions d'essai : interstice de 600 μm , remplissage de l'interstice par une solution NaCl à 1%, 48 heures à 35°C et 55%HR.

Interstice (μm)		Position	$C_{\text{tot}}/Zn_{\text{tot}}$	$O_{\text{he}}/Zn_{\text{he}}$	$O_{\text{he}}/Zn_{\text{he}}$	$O_{\text{tot}}/Zn_{\text{tot}}$	$O_{\text{he}}/O_{\text{tot}}$	$O_{\text{he}}/O_{\text{tot}}$	$Zn_{\text{he}}/Zn_{\text{tot}}$	$Zn_{\text{he}}/Zn_{\text{tot}}$	$Na_{\text{tot}}/Cl_{\text{tot}}$	Charge 1 (eV)	Charge 2 (eV)
Rincés eau ultra-pure et ultra-sons	100	Haut	0,25	1,63	1,49	1,59	0,75	0,25	0,73	0,27	0,23	2,2	4,9
		Milieu	0,28	1,51	1,82	1,68	0,42	0,58	0,46	0,54	0,26	2,2	5,2
		Bas	0,27	1,64	1,02	1,46	0,80	0,20	0,71	0,29	0	2,3	4,6
	300	Haut	0,43	1,46	1,79	1,95	0,11	0,89	0,03	0,97	31,93	0,2	1,9
		Milieu	0,18	1,38	2,03	1,58	0,62	0,38	0,70	0,30	2,65	0,8	6,9
		Bas	0,20	1,10	1,28	1,25	0,13	0,87	0,15	0,85	0	1,0	7,21
	600	Haut	0,40	1,09	3,88	1,92	0,60	0,40	0,70	0,30	4,95	1,7	5,0
		Milieu	0,35	1,51	2,22	1,74	0,58	0,42	0,67	0,33	0,2	1,4	5,8
		Bas	0,35	1,35	1,84	1,71	0,21	0,79	0,27	0,73	0	1,4	5,8
	900	Haut	0,32	1,31	2	1,60	0,48	0,52	0,58	0,42	7,73	1,0	6,1
		Milieu	0,22	0,82	1,60	1,47	0,09	0,91	0,17	0,83	0,41	1,1	6,7
		Bas	0,27	0,50	1,52	1,38	0,05	0,95	0,14	0,86	0	1,0	8,5
Non rincé	100	Haut	0,43	1,36	1,86	1,73	0,20	0,80	0,25	0,75	1,47	2,8	5,8
		Milieu	0,46	2,03	1,81	1,86	0,23	0,77	0,21	0,79	1,6	3,5	5,8
		Bas	0,32	3,02	1,07	1,22	0,19	0,81	0,08	0,92	0,16	3,6	6,5
	600	Haut	0,57	4,14	2,20	2,34	0,10	0,90	0,05	0,95	4,13	1,7	6,4
		Milieu	0,49	2,38	1,90	1,93	0,08	0,92	0,07	0,93	1,84	4,2	7
		Bas	0,32	0,10	7,92	1,34	0,07	0,93	0,84	0,16	0,17	2,4	8,3

Tableau IV-3 : Rapport des intensités des pics corrigées des sections efficaces sur les surfaces d'échantillons corrodés en enceinte climatique. Conditions d'essai : 48 heures à 35°C et 55%HR, épaisseur de l'interstice compris entre 100 et 900 μm , rempli initialement d'une solution de chlorure de sodium à 1%.

III-Résumé - conclusions

Le suivi vidéo des essais en enceinte climatique a montré qu'à température constante, la vitesse de séchage d'un accostage dépend de l'épaisseur de l'interstice, de la nature de l'électrolyte présent dans l'accostage, et du degré d'humidité relative dans l'enceinte climatique. Chacun de ces paramètres peut influencer sur la nature et la répartition des produits de corrosion formés sur la surface de l'échantillon :

- la présence de chlorure de sodium dans l'électrolyte ralentit la vitesse de séchage de l'accostage, et favorise la formation des produits de corrosion. Cette formation de produits de corrosion est particulièrement rapide et massive lorsque la surface métallique n'est plus recouverte que d'un film mince d'électrolyte, les phénomènes de dissolution et diffusion des gaz dans l'électrolyte sont alors favorisés et entraînent certainement une précipitation massive de produits de corrosion. Au démontage des cellules de corrosion, nous constatons généralement que les dépôts blanchâtres épais

et peu adhérents de produits de corrosion, formés durant cette phase de séchage, sont encore très humides, ils ont donc tendance à retenir l'électrolyte dans l'accostage, et ne protègent donc pas le métal. En absence de chlorure de sodium, la surface des échantillons est couverte d'un film mince, ou de dépôts blancs compacts et adhérents, composés principalement d'un mélange d'hydroxycarbonate et d'hydroxyde de zinc. Un rinçage n'élimine pas ces dépôts,

- l'épaisseur de l'interstice influence le mode et la vitesse de séchage. Un interstice suffisamment épais favorise le séchage graduel de l'accostage, tandis qu'un interstice de faible épaisseur va ralentir le séchage et le rendre très hétérogène : l'apparition de forces de capillarité a tendance à retenir l'électrolyte au niveau de l'échantillon, favorisant le développement des produits de corrosion,
- le degré d'humidité relative de l'enceinte climatique influe directement sur la vitesse de séchage de l'accostage, cependant il ne modifie pas la nature des produits de corrosion formés.

Quelle que soit la technique d'analyse utilisée pour caractériser la surface des échantillons, nous avons observé de grandes hétérogénéités. La microscopie électronique à balayage a révélé les différentes morphologies rencontrées en présence ou en absence de chlorure de sodium. La microspectroscopie infrarouge a montré que l'épaisseur et la composition de la couche de produits de corrosion varient fortement d'une zone à l'autre sur la surface. En présence de chlorure de sodium dans l'électrolyte utilisé pour les essais de corrosion, les produits de corrosion sont épais, peu adhérents et composés d'un mélange d'hydroxycarbonate, d'hydroxyde et d'hydroxychlorure de zinc ; la présence de carbonate de sodium localement est également prouvée. Les analyses par XPS ont confirmé ces résultats mais ont également montré que nous pouvons distinguer, sur la surface, des zones couvertes d'une couche mince de produits de corrosion et des zones couvertes de dépôts épais. Lorsque l'épaisseur de l'interstice est grande, les zones recouvertes de dépôts épais sont localisées principalement dans la partie basse de l'échantillon. La composition varie également : les zones séchant rapidement sont généralement moins épaisses et riches en carbonate de sodium ; au contraire, les zones restant humides très longtemps présentent des couches épaisses plus riches en hydroxychlorure de zinc. Ces différentes observations montrent l'importance de la géométrie de séchage, ainsi que le rôle de la gravité et de l'épaisseur de l'interstice sur la formation des dépôts de produits de corrosion.

Chapitre V : Étude des stades initiaux de la corrosion perforante

Chapitre V

Étude des stades initiaux de la corrosion perforante

L'apparition massive des produits de corrosion observée lors du séchage en enceinte climatique lorsqu'il ne reste qu'un film mince d'électrolyte sur la surface métallique nous a conduit naturellement à étudier plus en détail la formation des produits de corrosion sous un film mince d'eau par spectroscopie de photoélectrons et par des mesures infrarouge *in situ* à travers ce film mince d'eau. Ce chapitre est consacré à l'étude des premiers stades de corrosion sur des surfaces de zinc pur polies. Le zinc est un élément présentant des déplacements chimiques faibles en XPS, nous allons donc dans un premier temps présenter l'étude des composés du zinc par XPS. Cette étape préliminaire a permis :

- de déterminer les paramètres utilisés pour le traitement des mesures XPS sur des surfaces de zinc pur,
- de définir une méthode de calcul pour exploiter les résultats des analyses XPS.

Nous étudierons ensuite par analyse XPS la composition et l'épaisseur des couches d'oxydes formées au cours de différents traitements, leur évolution sera ensuite suivie par PM-IRRAS sous atmosphère ambiante ou sous atmosphère reconstituée très humide dans une enceinte conçue à cet effet. Cette enceinte a permis pour la première fois de suivre *in situ* la cinétique de formation des produits de corrosion au cours du séchage des surfaces de zinc.

I-XPS : étude des composés de référence

La spectroscopie de photoélectrons sur le zinc et ses alliages est rendue délicate essentiellement pour deux raisons :

- les déplacements chimiques entre les différents composés du zinc sont faibles (généralement inférieurs ou égaux à 0,2 eV par rapport à l'état métallique), il est cependant possible d'utiliser les pics d'électrons Auger et le paramètre Auger pour différencier les espèces,
- le caractère semi-conducteur voire isolant des produits de corrosion peut faire apparaître une charge électrostatique, ce qui a pour effet de décaler vers les hautes énergies de liaison l'ensemble des spectres de photoélectrons.

Cette partie de l'étude constitue une étape importante car elle permet de fixer les paramètres permettant d'exploiter les spectres de photoélectrons. En effet, les surfaces corrodées sont susceptibles de contenir des mélanges de produits, et il est nécessaire d'obtenir, autant que possible, les valeurs de référence précises des énergies de liaison correspondant à chacune des espèces. Ce travail a été réalisé avec des composés de référence purs, et les résultats obtenus ont été systématiquement confrontés avec les valeurs issues de la bibliographie.

Les régions des niveaux de cœur ont été enregistrées avec une énergie de passage de 20 eV, un incrément de mesure de 100 meV et une durée de comptage de 100 ms. Pour l'exploitation des pics de photoélectrons, le fond continu a été soustrait en utilisant le fond

Shirley pour l'ensemble des spectres. Lorsqu'un effet de charge existe, il est corrigé en considérant que l'énergie de liaison du pic C 1s du carbone de contamination, lorsque ce dernier est présent, est à 285 eV.

A-Zinc ultra-pur (surface propre)

Les résultats présentés dans cette partie ont été obtenus par l'analyse d'une pastille de zinc pur polycristallin, polie mécaniquement jusqu'au diamant (taille de grains 1 μm) puis décapée 30 minutes avec un canon à ions AG 21 de VG Instruments dans la chambre de préparation. La pression d'argon était de 10^{-6} mbar et les ions ont été accélérés sous une tension de 4 kV. Deux échantillons traités de cette façon ont été étudiés :

- Éch. 1, analysé juste après décapage dans la chambre de préparation ; la surface ne présente plus de traces d'oxygène ou de carbone,
- Éch. 2, décapé dans les mêmes conditions que le premier échantillon, mais resté une nuit en chambre de préparation après décapage afin d'observer un pic de carbone de contamination.

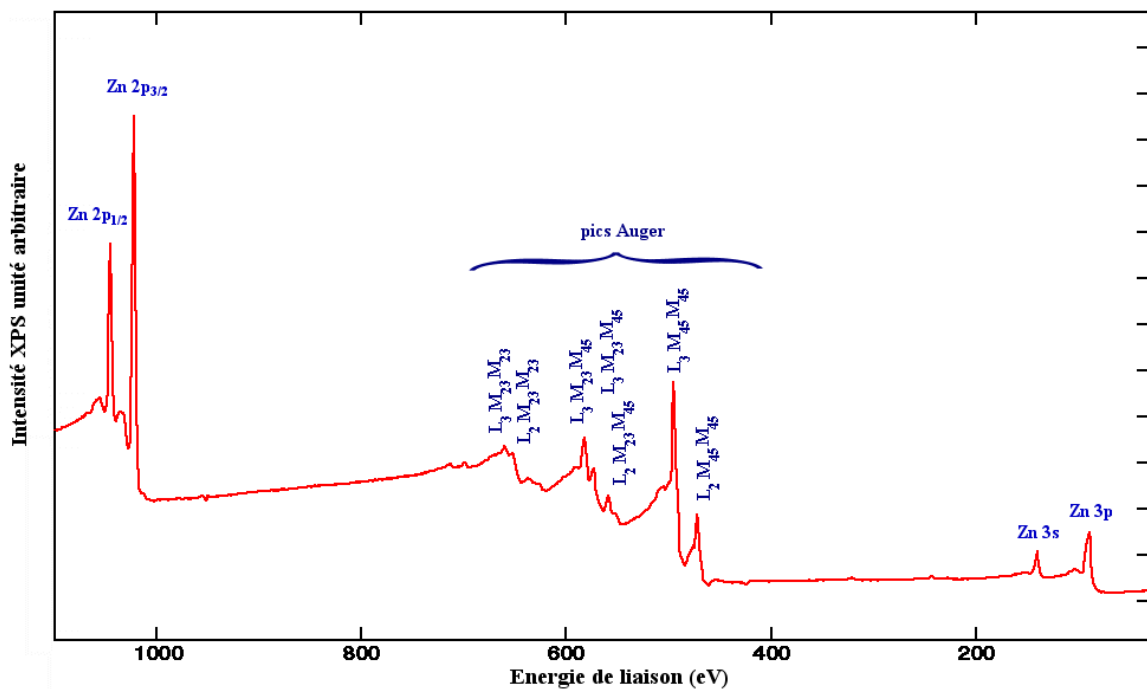


Figure V-1 : Spectre XPS général du zinc métallique pur, source Al K_{α}

Le spectre général pour l'échantillon n° 2 (Figure V-1) montre les pics du zinc dans les niveaux de cœur 3s, 3p, 2p_{3/2} et 2p_{1/2} ainsi que les raies Auger correspondant aux transitions LMM. La propreté de la surface de l'échantillon est vérifiée par l'absence des pics C 1s et O 1s sur le spectre général pour l'échantillon n°1, et par la présence d'un pic de carbone C 1s très faible dans le cas de l'échantillon n°2. Les pics du zinc les plus intenses, c'est-à-dire le pic de niveau de cœur 2p_{3/2} et le pic d'électrons Auger correspondant à la transition L3 M4,5 M4,5 ont été exploités (Figure V-2).

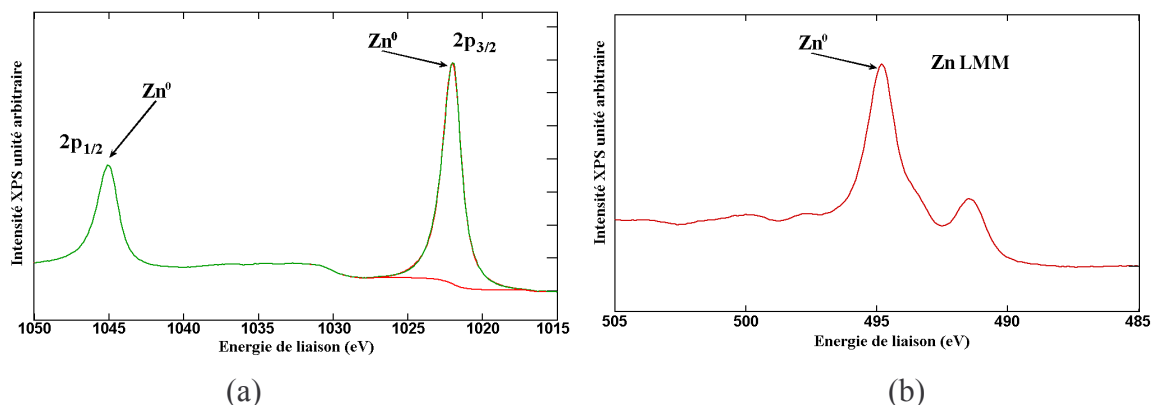


Figure V-2 : Région des niveaux de cœur $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ du zinc (a), et région du pic Auger Zn LMM principal (b).

		Éch. 1	Éch. 2
Zn $2p_{3/2}$	Énergie de liaison (eV)	$1021,9 \pm 0,1$	$1022,0 \pm 0,1$
	Largeur à mi-hauteur (eV)	1,25	1,26
	Rapport Gaussien-Lorentzien (G/L en %)	97	97
	Paramètres d'asymétrie	T/Hgt	0
T/mix		12,4	12,4
T/exp		14,5	14,5
Zn LMM	Énergie cinétique du pic principal (eV)	$991,9 \pm 0,1$	$991,8 \pm 0,1$
	Paramètre Auger modifié α' (eV)	$2013,9 \pm 0,2$	$2013,8 \pm 0,2$
C 1s	Position du pic C 1s (eV)	-	$284,9 \pm 0,1$

Tableau V-1 : Tableau récapitulatif des paramètres d'ajustement des pics métalliques du zinc. Ces valeurs ont été utilisées durant notre travail lorsque du zinc métallique était détecté.

La Figure V-2 (a) et (b) montre les régions des pics Zn 2p et Zn LMM enregistrées en haute résolution. Il faut noter tout particulièrement la forme très caractéristique du pic Auger du zinc métallique. Les pics de photoélectrons ont été décomposés en utilisant une fonction de Gauss-Lorentz possédant des paramètres ajustables tels que l'énergie de liaison, l'intensité, le taux de mélange Gauss-Lorentz (G/L), la largeur à mi-hauteur, ainsi que des paramètres permettant de rendre compte de la dissymétrie observée sur les pics de photoélectrons d'éléments métalliques. Les valeurs des paramètres permettant le meilleur ajustement avec le pic expérimental sont présentées dans le Tableau V-1 et ont été utilisées pour la suite de l'étude. Les énergies de liaison de Zn $2p_{3/2}$ et des énergies cinétiques de Zn LMM mesurées permettent de calculer le paramètre Auger modifié pour le zinc métallique. Ces données ont été comparées avec celles relevées dans la littérature (Tableau V-2).

Référence	C 1s	Zn 2p _{3/2}	Zn LMM	α' Zn
[49]	284,6	1021,8	992,1	2013,9
[64]	284,8	1021,6	992,2	2013,8
[65]	284,8	1021,8	992,1	2013,9
[65]	284,8	1021,7	993	2013,7
[66]	284,6	1021,1	992,1	2013,2
[48]	284,6	1021,7	992,2	2013,9
[50]		1021,7	992,1	2013,8
[67]	-	1021,96	991,8	2013,76
[67]	-	1021,87	992,3	2014,17
[68]	284,8	1020,2	993,1	2013,3
[69]	284,8	1021,9	992	2013,9
[70-72]		1021,6	992,2	2013,8
Ce travail	284,9	1022	991,8	2013,8

Tableau V-2 : Tableau récapitulatif des données issues de la littérature concernant les énergies de liaisons des niveaux de cœur C 1s, Zn 2p_{3/2}, Zn LMM ainsi que le paramètre Auger modifié α' sur des surfaces de zinc métallique.

B-Oxyde de zinc

L'étude préliminaire a été réalisée sur deux types d'échantillons différents :

- une pastille de zinc pur, polie jusqu'au diamant grain 1 μm , a été oxydée une heure sous flux d'oxygène pur dans un réacteur à 300°C, puis transférée à l'abri de l'air dans le spectromètre en utilisant la boîte à gants montée sur le bâti XPS. La couche de ZnO formée dans ces conditions est alors suffisamment épaisse pour ne plus détecter les photoélectrons issus du zinc métallique (Figure V-3),
- une poudre d'oxyde de zinc provenant de J.T. Baker (pureté >>99%), déposée sur un support adhésif.

Les pics des niveaux de cœur C 1s, O 1s, Zn 2p_{3/2} et Zn LMM sont présentés dans la Figure V-3. Pour les deux échantillons analysés, les effets de charge ont été mesurés par rapport au carbone de contamination, et les valeurs des énergies de liaison des pics de photoélectrons Zn 2p_{3/2} et O 1s, ainsi que la valeur de l'énergie cinétique du pic Auger principal Zn LMM sont reportées dans le Tableau V-3. L'enveloppe du pic Auger de l'oxyde de zinc a une forme très différente de celle du zinc métallique.

Le pic du niveau de cœur O 1s présente pour chaque échantillon deux contributions :

- une première à 530,1 eV est attribuée à O²⁻ dans l'oxyde de zinc,
- la seconde à 531,8 eV est attribuée à des groupements hydroxyles OH⁻.

Il est à noter que la contribution due aux hydroxydes est plus importante pour l'oxyde de zinc en poudre que pour l'oxyde de zinc obtenu par oxydation à 300°C. Cependant, même en prenant un soin particulier lors de la préparation de l'oxydation du zinc à 300°C sous flux d'oxygène, la formation de Zn(OH)₂ même en quantité minimale (autour de 15% atomique) ne peut être évitée. Ce composé se forme certainement lors du refroidissement de l'échantillon sous flux d'O₂ puisque la température de décomposition de Zn(OH)₂ en oxyde de zinc et en eau est de 125°C, donc nettement inférieure à la température utilisée pour préparer l'oxyde.

Les régions du niveau de cœur C 1s montrent que la contribution du carbone de contamination est décalée d'environ 1 eV vers les hautes énergies de liaison (Figure V-3) en raison d'effets de charge ; de plus, l'analyse de la poudre d'oxyde de zinc montre la présence d'une contribution vers 290 eV (après correction de l'effet de charge) due à la présence d'espèces oxygénées (carbonates et/ou formiates, bicarbonates), la quantité de ces produits restant minoritaire par rapport à l'oxyde et l'hydroxyde de zinc. Les valeurs obtenues pour cet étalonnage sont en parfait accord avec les données relevées dans la bibliographie (Tableau V-4).

		Zn oxydé	ZnO poudre
	Effet de charge mesuré sur C 1s (eV)	0,91	1,18
Zn 2p _{3/2}	Énergie de liaison (eV)	1021,6± 0,1	1021,5 ± 0,1
	Largeur à mi-hauteur (eV)	2	2
	Rapport Gaussien-Lorentzien (G/L)	72%	70%
Zn LMM	Énergie cinétique du pic principal (eV)	988,6 ± 0,1	988,6 ± 0,1
α'	Paramètre Auger modifié α'	2010,2 ± 0,2	2010,1 ± 0,2
O 1s	Énergie de liaison (eV)	530,1 ± 0,1	530,1 ± 0,1
	Énergie de liaison (eV)	531,8 ± 0,1	531,8 ± 0,1

Tableau V-3 : Énergies des pics Zn 2p_{3/2}, Zn LMM, O 1s corrigées des effets de charge, et valeur du paramètre Auger.

Référence	C 1s	Zn 2p _{3/2}	Zn LMM	α' ZnO	O 1s
[49]	284,6	1022,1	988,2	2010,3	530,6
[64]	284,8	1022,1	988,1	2010,2	
[65]	284,8	1021,8	988,2	2010	
[65]	284,8	1022,2	987,8	2010	
[66]					
[48]	284,6	1022	988	2010	
[50]		1022,1	987,7	2009,8	
[67]	-	1022,2	987,4	2009,6	
[67]	-	1022,5	987,6	2010,1	
[68]	284,8	1021,3	988,6	2009,9	530,4
[69]	284,8	1021,9	989,1	2011	531,1
[70-72]		1022,05	988,1	2010,15	
Ce travail	285	1021,6	988,6	2010,2	530,1

Tableau V-4 : Tableau récapitulatif des données issues de la littérature concernant les énergies de liaisons des niveaux de cœur C 1s, Zn 2p_{3/2}, l'énergie cinétique du pic Auger Zn LMM ainsi que le paramètre Auger modifié α' sur des échantillons d'oxyde de zinc. Pour notre mesure, l'énergie du pic de carbone de contamination C 1s a été ramenée à 285 eV.

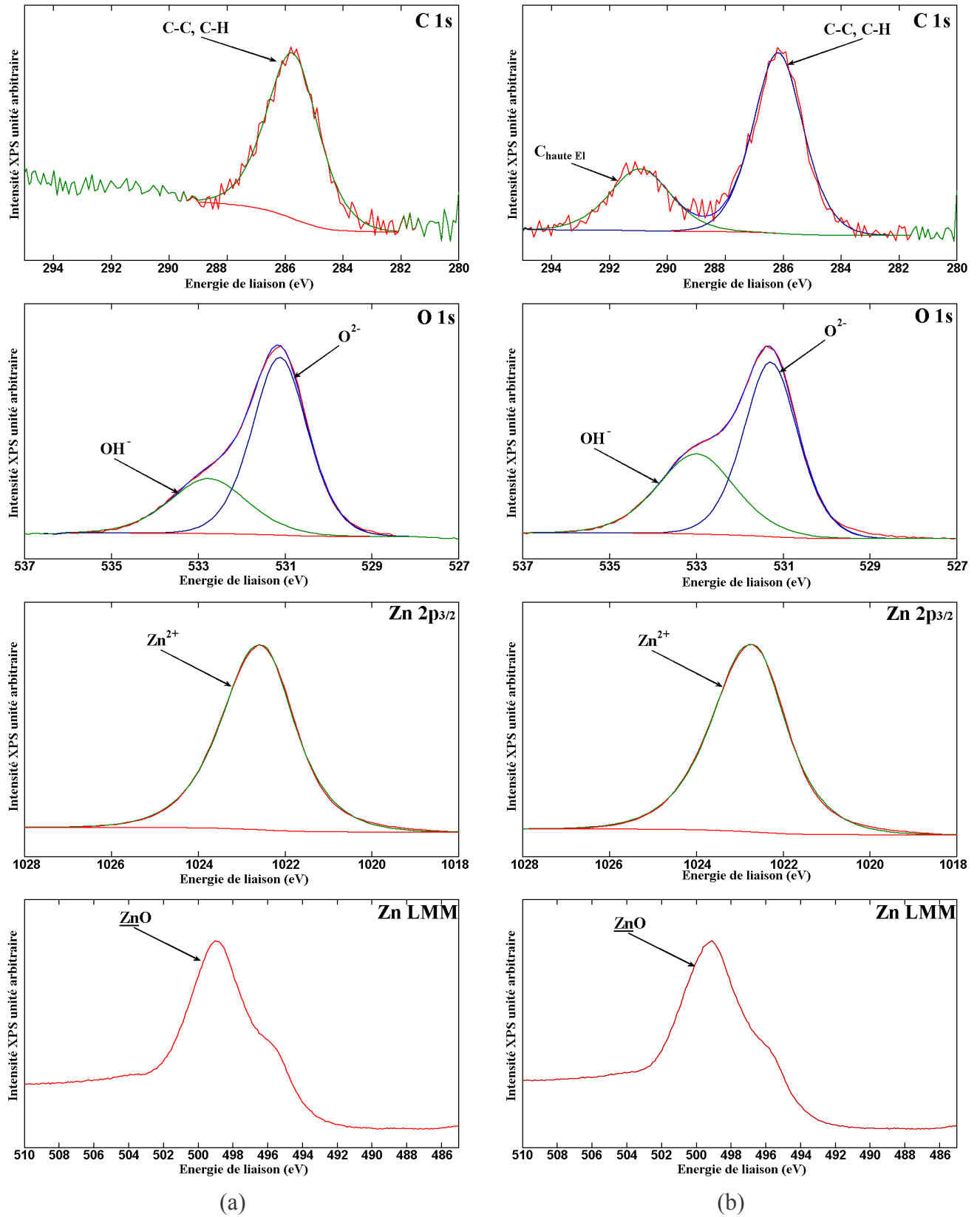


Figure V-3 : Niveaux de cœur C 1s, O 1s, Zn 2p_{3/2} et pic Auger Zn LMM de l'échantillon oxydé sous flux de O₂ à 300°C durant 1h (a) et de la poudre commerciale de ZnO collée sur un support adhésif (b).

C-Hydroxyde de zinc

Une pastille de zinc polie jusqu'au diamant 1 μm a été hydroxydée [73] puis analysée par XPS ; le produit majoritaire en surface est l'hydroxyde de zinc mais sur la région Zn LMM (Figure V-4), le signal du zinc métallique est nettement visible, ce qui signifie que la pastille de zinc a été hydroxydée sur une faible épaisseur. Dans la région du niveau de cœur C 1s, deux contributions situées à 1,8 et 4,2 eV du pic de carbone de contamination sont visibles, elles sont attribuées respectivement à des espèces CO adsorbées et HCOO⁻ ou HCO₃⁻, mais leurs contributions restent minoritaires dans le pic du carbone et celui de l'oxygène. Le pic du niveau de cœur O 1s montre deux contributions à 530 eV et 531,6 eV attribuées respectivement à l'oxyde de zinc et à l'hydroxyde de zinc. Cette surface présente donc majoritairement du Zn(OH)₂, mais aussi du ZnO, CO et des espèces HCOO⁻ ou HCO₃⁻. Les données mesurées ici sont regroupées dans le Tableau V-5, et le Tableau V-6 permet de les comparer aux valeurs issues de la bibliographie.

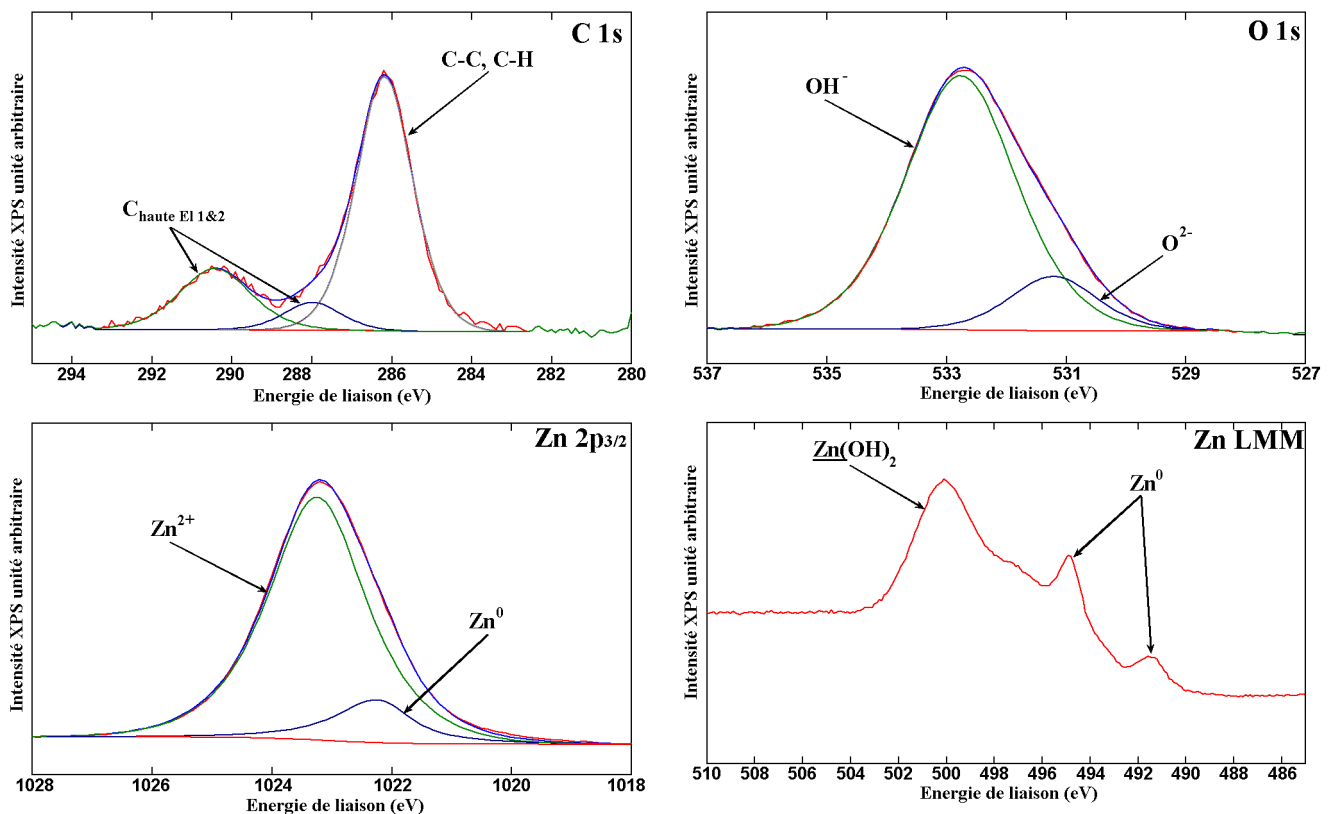


Figure V-4 : Niveaux de cœur C 1s, O 1s, Zn 2p_{3/2} et pic Auger Zn LMM d'une surface composée majoritairement d'hydroxyde de zinc.

			Hydroxyde de zinc
		Effet de charge mesuré sur C 1s (eV)	1,2
Zn 2p _{3/2}	Zn(OH) ₂	Énergie de liaison (eV)	1022,1 ± 0,1
		Largeur à mi-hauteur (eV)	1,99
		Rapport Gaussien-Lorentzien (G/L)	75%
	Zn°	Énergie de liaison (eV)	1022,2 ± 0,1
		Largeur à mi-hauteur (eV)	1,25
		Rapport Gaussien-Lorentzien (G/L)	97%
Zn LMM	Zn(OH) ₂	Énergie cinétique (eV)	987,7 ± 0,1
	Zn°	Énergie cinétique (eV)	991,8 ± 0,1
α'	Zn(OH) ₂	Paramètre Auger modifié α'	2009,7 ± 0,2
	Zn°	Paramètre Auger modifié α'	2014,0 ± 0,2
O 1s	O ²⁻	Énergie de liaison (eV)	530,0 ± 0,1
	OH ⁻	Énergie de liaison (eV)	531,6 ± 0,1

Tableau V-5 : Énergies de liaison des pics Zn 2p_{3/2}, O 1s et énergie cinétique du pic Auger Zn LMM, corrigées des effets de charge, et valeur des paramètres Auger.

Référence	C 1s	Zn 2p _{3/2}	Zn LMM	α' Zn(OH) ₂	O 1s
[49]	284,6	1022,7	987,2	2009,9	532
[68]	284,8	1022	987,2	2009,2	532
[64]	284,8	1022,8	986,4	2009,2	
[64]	284,8	1022,6	986,6	2009,2	
[70-72]		1022,8	986,5	2009,3	
Ce travail	285	1022,1	987,7	2009,7	531,6

Tableau V-6 : Tableau récapitulatif des données issues de la littérature concernant les énergies de liaisons des niveaux de cœur C 1s, Zn 2p_{3/2}, O 1s et de l'énergie cinétique du pic Auger Zn LMM et ainsi que le paramètre Auger modifié α' de l'hydroxyde de zinc.

D-Chlorure de zinc

Les essais de corrosion perforante réalisés en enceinte se font généralement en présence de chlorure de sodium NaCl, il est donc possible que les ions chlorures réagissent avec le zinc pour former un chlorure de zinc. La littérature sur la corrosion du zinc en milieu salin révèle souvent la présence d'un hydroxychlorure de zinc, qui est en réalité un produit défini composé d'hydroxyde de zinc et de chlorure de zinc mais dont la synthèse est difficile. Une poudre de chlorure de zinc provenant de Prolabo, qualité Normapur, déposée en couche fine sur un support adhésif a été analysée en spectroscopie de photoélectrons X. Les énergies de liaison des pics C 1s, Cl 2p_{3/2}, Zn 2p_{3/2} et l'énergie cinétique du pic Zn LMM ont été mesurées, ainsi que l'effet de charge sur cette surface, et le paramètre Auger a été calculé. Notons enfin que le rapport des intensités des pics Zn 2p_{3/2} et Cl 2p corrigées des sections efficaces correspond parfaitement à la stœchiométrie du composé. Les résultats sont regroupés dans le Tableau V-7.

		Chlorure de zinc
	Effet de charge mesuré sur C 1s (eV)	0,5
Zn 2p _{3/2}	Énergie de liaison (eV)	1023,6 ± 0,1
	Largeur à mi-hauteur (eV)	1,9
	Rapport Gaussien-Lorentzien (G/L)	80%
Zn LMM	Énergie cinétique du pic principal (eV)	986,1 ± 0,1
α'	Paramètre Auger modifié α'	2009,7 ± 0,2
Cl 2p _{3/2}	Énergie de liaison (eV)	199,9 ± 0,1
	Largeur à mi-hauteur (eV)	1,7

Tableau V-7 : Énergies de liaison des pics Zn 2p_{3/2}, Cl 2p_{3/2} et énergie cinétique du pic Zn LMM, corrigées des effets de charge, et valeur du paramètre Auger du chlorure de zinc.

La littérature n'est pas très riche en données sur le chlorure de zinc (Tableau V-8), il apparaît cependant d'une manière assez générale que les pics Zn 2p_{3/2} des halogénures de zinc et donc plus particulièrement du chlorure de zinc ont des déplacements chimiques significatifs (de l'ordre de 2 eV pour notre travail).

Référence	C 1s	Zn 2p _{3/2}	Zn LMM	α' ZnCl ₂	Cl 2p _{3/2}
[64]	284,8	1023,5	986,2	2009,7	
[74]	-	1021,9	989,4	2011,3	198,5
[75]	283,8	1022,5			199,1
[67]	-	1023,3	986,6	2009,9	
Ce travail	285	1023,6	986,1	2009,7	199,9

Tableau V-8 : Tableau récapitulatif des données issues de la littérature concernant les énergies de liaisons des niveaux de cœur C 1s, Zn 2p_{3/2}, Cl 2p_{3/2} et énergie cinétique du pic Zn LMM ainsi que le paramètre Auger modifié α' du chlorure de zinc.

E-Hydrozincite

L'hydrozincite $3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{ZnCO}_3$ est un des produits de corrosion les plus cités dans la bibliographie concernant la corrosion du zinc exposé à l'air (voir chapitre I) et il est susceptible de se former sur nos surfaces. La principale difficulté concernant ce composé est qu'il engendre des effets de charge très importants lors des analyses XPS (Figure V-5). L'analyse a été faite sur une poudre provenant de Acros Organics, compactée sous forme d'une pastille très fine de 5 mm de diamètre sous une pression de 3 tonnes durant 5 minutes. Cette pastille a été ensuite montée sur un support adhésif avant son introduction dans le bâti XPS. La Figure V-5 montre les régions des niveaux de cœur C 1s, O 1s, Zn 2p_{3/2}, et le pic Auger Zn LMM du spectre de photoélectrons de l'hydrozincite. Différentes remarques peuvent être faites :

- les effets de charge sont très importants sur ce composé : 10,6 eV,
- la région C 1s montre une grande contribution à 290 eV (après correction de l'effet de charge) attribuée au carbonate de zinc. Une contribution à 286,8 eV attribuée à du CO adsorbé est aussi observée,
- sur le niveau de cœur O 1s de l'oxygène une contribution à 532,1 eV (après correction de l'effet de charge) est présente et peut être associée aux espèces OH⁻ et CO₃²⁻. Ce pic peut être séparé en deux contributions identiques mais non résolues dans nos conditions d'analyse,
- sur le pic du zinc dans le niveau de cœur Zn 2p_{3/2}, seul un pic associé à du Zn²⁺ est observé.

L'élargissement des pics par rapport à l'oxyde de zinc (Tableau V-9) ne peut pas être expliqué uniquement par le fort effet de charge rencontré sur ce composé, il semble raisonnable de penser que la responsabilité en incombe à la nature même du composé, constitué en réalité d'hydroxyde de zinc et de carbonate de zinc selon la formule $2.\text{ZnCO}_3, 3.\text{Zn}(\text{OH})_2$.

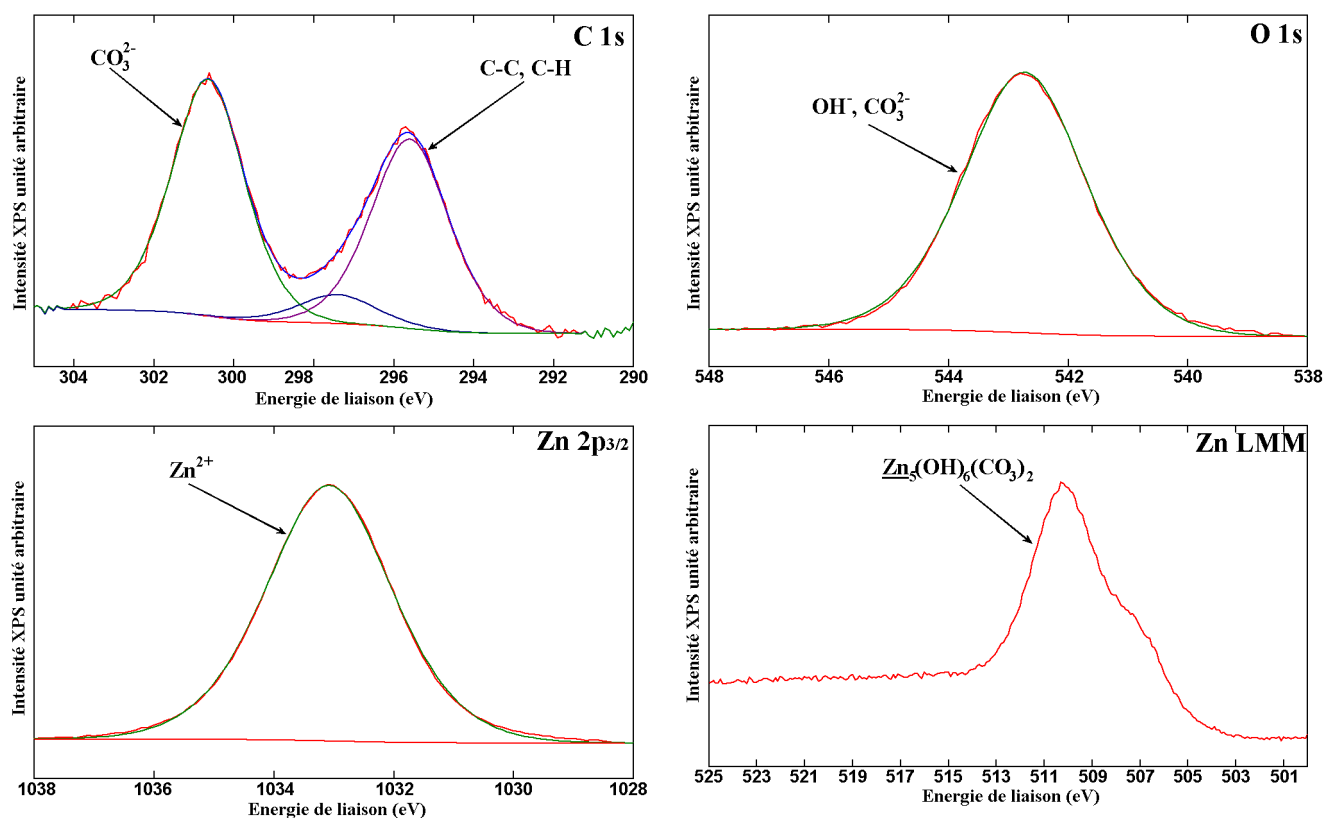


Figure V-5 : Régions des niveaux de cœur de C 1s, O 1s, Zn 2p_{3/2} et du pic Auger Zn LMM obtenues lors des analyses de la pastille d'hydrozincite.

		Hydrozincite
	Effet de charge mesuré sur C 1s (eV)	10,6
Zn 2p _{3/2}	Énergie de liaison (eV)	1022,4 ± 0,1
	Largeur à mi-hauteur (eV)	2,5
	Rapport Gaussien-Lorentzien (G/L)	60%
Zn LMM	Énergie cinétique du pic principal (eV)	987,1 ± 0,1
α'	Paramètre Auger modifié α'	2009,5 ± 0,2
	Énergie de liaison (eV)	532,1 ± 0,1
O 1s	Largeur à mi-hauteur (eV)	2,5

Tableau V-9 : Énergies de liaison des pics des régions de niveau de cœur Zn 2p_{3/2}, O 1s et énergie cinétique de Zn LMM corrigées des effets de charge, et valeur du paramètre Auger modifié α'.

F-Surface de tôles d'acier électrozinguées

L'analyse de la surface d'un échantillon de tôle d'acier électrozinguée, préparée suivant la méthode décrite dans le chapitre II-B, permet d'obtenir des informations sur les composés présents avant les essais de corrosion. La Figure V-6 présente l'enregistrement des régions des niveaux de cœur C 1s, O 1s, Zn 2p_{3/2}, et du pic Auger Zn LMM. L'allure du pic Auger Zn LMM permet de constater que la couche oxydée en surface est de faible épaisseur puisque le signal du zinc métallique est nettement visible. Bien que les déplacements chimiques des composés du zinc soient faibles comparés au zinc métallique, la décomposition du pic du niveau de cœur Zn 2p_{3/2} laisse apparaître deux contributions :

- la contribution du zinc métallique ; la position en énergie de cette contribution a été calculée à partir de la position de la contribution métallique du pic Auger Zn LMM et du paramètre Auger mesuré précédemment pour le zinc métallique. Les différents paramètres d'ajustement déterminés au paragraphe A ont également été utilisés,
- la région du niveau de cœur Zn 2p_{3/2} montre une contribution notée Zn²⁺ sur la Figure V-6 à 1022,1 eV après correction des effets de charge due aux produits de corrosion, attribuée à l'oxyde et l'hydroxyde de zinc. La seconde contribution à 1021,4 eV est attribuée au zinc métallique,
- la région du niveau de cœur C 1s permet de mesurer un effet de charge de 0,9 eV. De plus, deux contributions à 1,8 et 4 eV du pic de carbone de contamination peuvent être attribuées respectivement à des espèces CO et HCOO⁻ ou HCO₃⁻ adsorbées,
- la région du niveau de cœur O 1s montre deux contributions à 530,4 et 532 eV ; la première est attribuée à l'oxyde de zinc, et la seconde à l'hydroxyde de zinc et dans une moindre mesure aux espèces carbonées adsorbées,
- le paramètre Auger calculé à partir des contributions attribuées à Zn²⁺ est de 2010,1 eV, cette valeur est caractéristique d'un mélange d'oxyde et d'hydroxyde de zinc.

La mesure de l'énergie de liaison de la contribution métallique de la région du niveau de cœur de Zn 2p_{3/2} à travers une couche mince d'oxyde et d'hydroxyde a été réalisée avec cet essai. Cette mesure nous a servi de base pour tracer le diagramme de Wagner présenté au paragraphe suivant. Les différences d'énergie que nous pouvons calculer entre les différents composés ainsi que les paramètres Auger mesurés sont compatibles avec les données de Deroubaix [49].

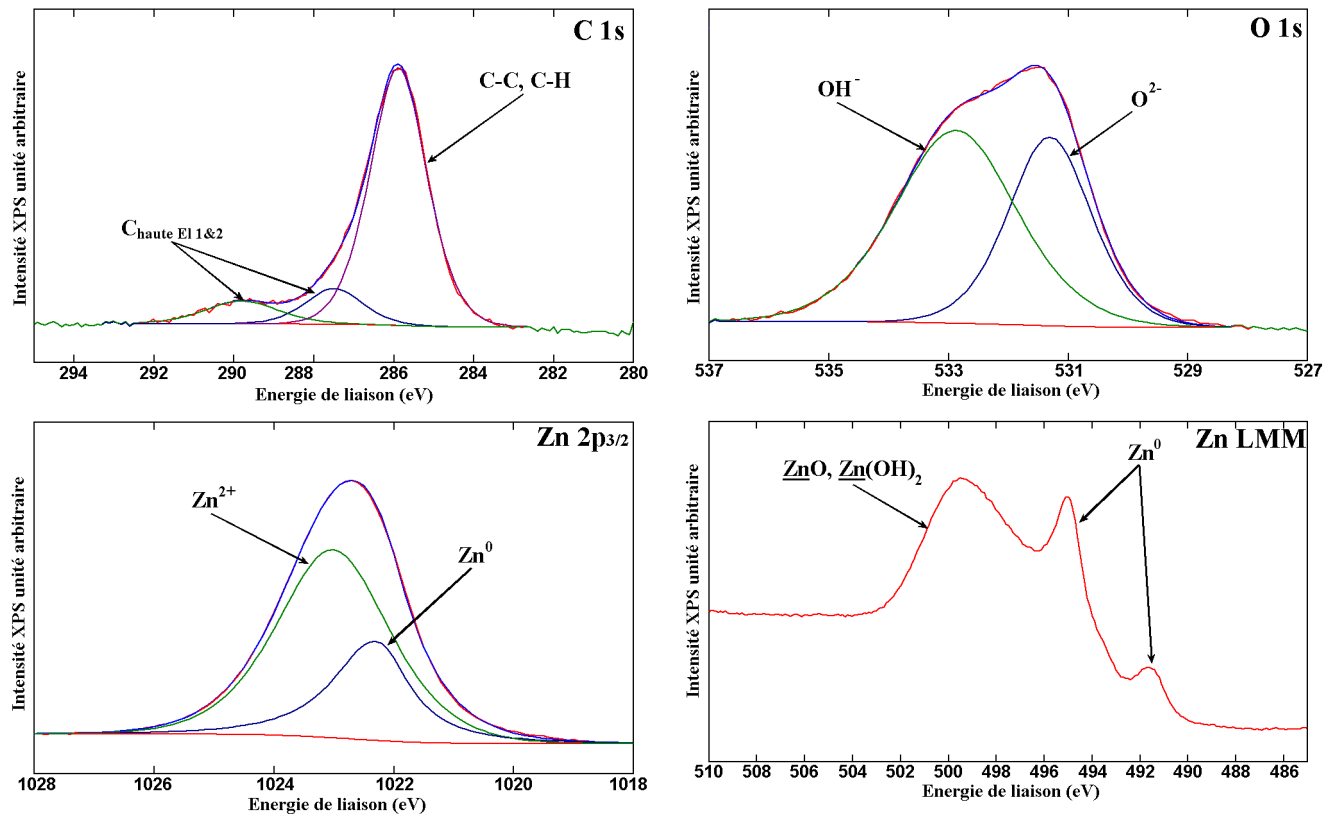


Figure V-6 : Niveaux de cœur C 1s, O 1s, Zn 2p_{3/2} et pic Auger Zn LMM obtenus sur la surface d'une tôle d'acier électrozinguée dégraissée successivement par des bains sous ultra-sons d'éther de pétrole, d'acétone et d'éthanol puis rincée rapidement à l'eau millipore.

G-Synthèse – représentation de Wagner

Toutes les valeurs des paramètres Auger modifiés α' calculées dans ce travail d'étalonnage ont été reportées dans une représentation de Wagner (Figure V-7). Dans cette représentation, l'axe des abscisses correspond à l'énergie de liaison du pic de photoélectrons, l'axe des ordonnées correspond à l'énergie cinétique du pic Auger, et chaque diagonale représente une valeur constante de α' . Ce diagramme permet de différencier le zinc et ses composés, cependant, il ne faut pas oublier que ce travail a été réalisé sur des composés quasiment purs : l'étude d'un mélange de composés se révèle bien plus délicate, il est alors nécessaire de considérer tous les autres niveaux de cœur pour arriver à trouver une composition plausible de la surface du composé.

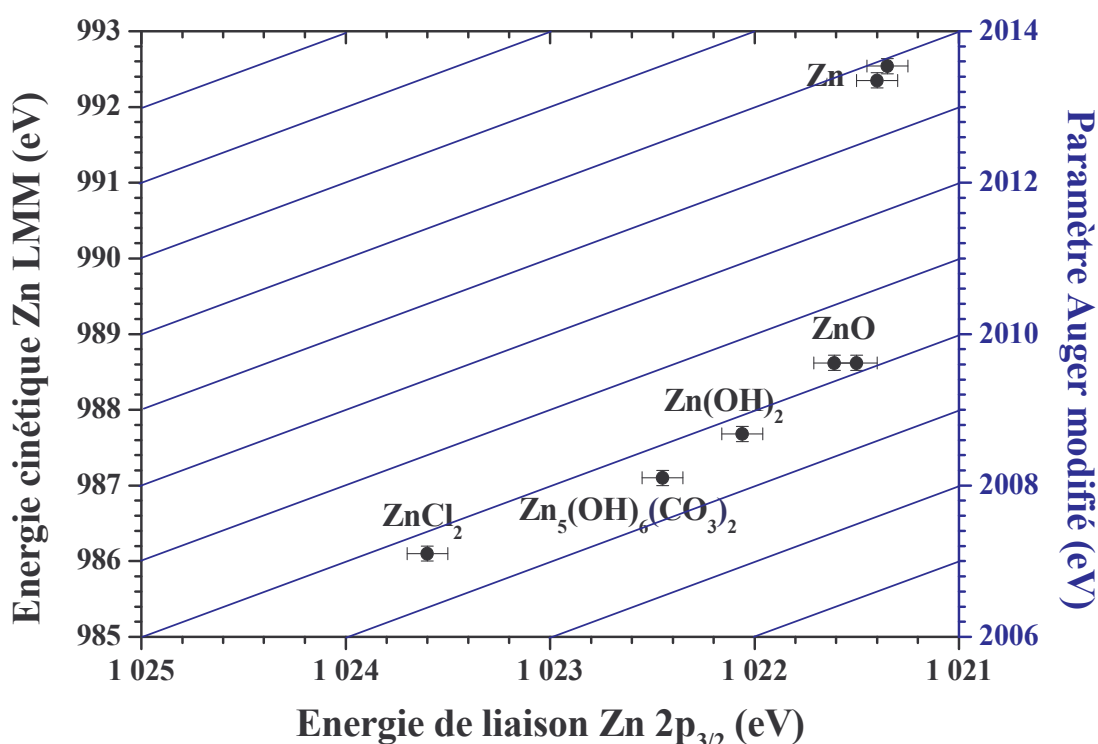


Figure V-7 : Représentation de Wagner du zinc et de ses composés : ZnO, Zn(OH)₂, Zn₅(OH)₆(CO₃)₂ et ZnCl₂.

II-Exploitation des données XPS

A-Expression des intensités des signaux XPS

Les informations obtenues dans la partie précédente sont qualitatives, l'analyse quantitative des spectres XPS requiert une compréhension plus profonde du phénomène de photoémission des électrons. L'intensité de chaque contribution visible sur un spectre XPS est reliée à la concentration de sites émetteurs; ainsi, l'intensité des photoélectrons émis par un élément N dans une matrice M peut s'écrire suivant l'équation 14.

$$I_N^M = A(\beta) \cdot F \cdot T(E_c) \cdot \sigma_N \cdot \int D_N^M(z) \cdot \exp\left(-\frac{z}{\lambda_N^M \cdot \sin(\beta)}\right) dz \quad (\text{éq. 14})$$

avec

- β angle entre la surface de l'échantillon et la direction dans laquelle les photoélectrons sont analysés,
- $A(\beta)$ aire de la surface analysée (cm^2). Si A' est l'aire analysée avec un angle d'émission de 90° , alors $A(\beta) = A' / \sin(\beta)$,
- F flux de photons ($\text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$),
- $T(E_c)$ facteur de transmission de l'analyseur, ce facteur dépend de l'énergie cinétique des électrons considérés,
- $D_N^M(z)$ densité de l'élément N dans la matrice M à la profondeur z ($\text{at} \cdot \text{cm}^{-3}$),
- σ_N section efficace de photoionisation pour un élément N au niveau de cœur considéré,
- z variable caractéristique de la profondeur analysée du matériau,
- λ_N^M libre parcours moyen des photoélectrons de l'élément N dans la matrice M pour le niveau de cœur considéré (nm).

Il existe un très grand nombre de configurations possibles qu'il n'est pas possible de détailler ici, mais les plus courantes sont :

- le cas du matériau homogène dont l'épaisseur est grande comparée au libre parcours moyen des photoélectrons, l'équation 14 s'intègre alors de 0 à l'infini, et l'intensité de N dans M devient :

$$I_N^{M,\infty} = A(\beta) \cdot F \cdot T(E_c) \cdot \sigma_N \cdot \int_0^\infty D_N^M(z) \cdot \exp\left(-\frac{z}{\lambda_N^M \cdot \sin(\beta)}\right) dz \quad (\text{éq. 15})$$

soit :

$$I_N^{M,\infty} = A(\beta) \cdot F \cdot T(E_c) \cdot D_N^M \cdot \sigma_N \cdot \lambda_N^M \cdot \sin(\beta) \quad (\text{éq. 16})$$

Ce cas est rencontré lorsque la couche de produits de corrosion est épaisse, l'intensité est alors proportionnelle à la densité de l'élément dans la matrice.

- le cas d'un système sous forme d'une couche d'épaisseur d homogène et continue, l'équation 14 est intégrée entre 0 et d . L'intensité de l'élément N dans la matrice M d'épaisseur d devient :

$$I_N^{M,d} = A(\beta) \cdot F \cdot T(E_c) \cdot \sigma_N \cdot \int_0^d D_N^M(z) \cdot \exp\left(-\frac{z}{\lambda_N^M \cdot \sin(\beta)}\right) dz \quad (\text{éq. 17})$$

Si la couche est homogène, alors $D_N^M(z)$ est constante et peut être sortie de l'intégrale ; on obtient alors :

$$I_N^{M,d} = A(\beta) \cdot F \cdot T(E_c) \cdot \sigma_N \cdot D_N^M \cdot \lambda_N^M \cdot \sin(\beta) \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda_N^M \cdot \sin(\beta)}\right)\right] \quad (\text{éq. 18})$$

- le dernier cas est un système constitué d'une couche d'épaisseur d située au dessus d'une matrice d'épaisseur infini M ; ceci est le cas rencontré lorsqu'une fine couche d'oxyde uniforme recouvre un matériau (Figure V-8). L'élément N se trouve soit dans la couche superficielle soit dans la matrice M , donc dans deux environnements chimiques qui peuvent être différents. Nous allons exprimer l'intensité de l'élément N dans les deux cas.

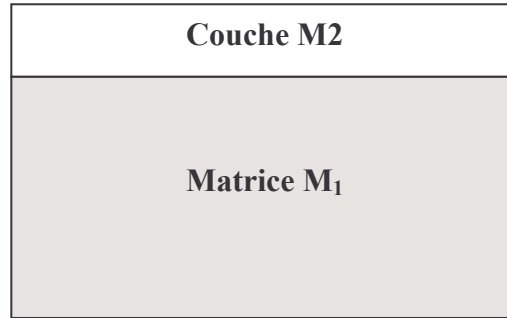


Figure V-8 : Représentation schématique du cas où une couche fine M_2 recouvre une matrice M_1 .

L'intensité de l'élément N présent dans la couche M_2 est donnée par l'équation 18, soit :

$$I_N^{M_2,d} = A(\beta) \cdot F \cdot T(E_c) \cdot \sigma_N \cdot D_N^{M_2} \cdot \lambda_N^{M_2} \cdot \sin(\beta) \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda_N^{M_2} \cdot \sin(\beta)}\right) \right] \quad (\text{éq. 19})$$

L'intensité de l'élément N présent dans la matrice M_1 sera quant à elle donnée par :

$$I_N^{M_1} = A(\beta) \cdot F \cdot T(E_c) \cdot \sigma_N \cdot D_N^{M_1} \cdot \exp\left(-\frac{d}{\lambda_N^{M_2} \cdot \sin(\beta)}\right) \cdot \int_d^\infty \exp\left(-\frac{z-d}{\lambda_N^{M_1} \cdot \sin(\beta)}\right) dz \quad (\text{éq. 20})$$

où $\exp\left(-\frac{d}{\lambda_N^{M_2} \cdot \sin(\beta)}\right)$ est un terme lié à l'atténuation que subissent les électrons émis

dans la matrice M_1 lors de leur passage dans la matrice M_2 : l'atténuation est supposée exponentielle et reliée à la distance parcourue (loi de Beer-Lambert).

En intégrant, nous obtenons :

$$I_N^{M_1} = A(\beta) \cdot F \cdot T(E_c) \cdot \sigma_N \cdot D_N^{M_1} \cdot \exp\left(-\frac{d}{\lambda_N^{M_2} \cdot \sin(\beta)}\right) \cdot \lambda_N^{M_1} \cdot \sin(\beta) \quad (\text{éq. 21})$$

B-Calcul des épaisseurs équivalentes

Le rapport des équations 19 et 21 permet de calculer l'épaisseur d de la couche M_2 . En effet, nous avons :

$$\frac{I_N^{M_2,d}}{I_N^{M_1}} = \frac{A(\beta) \cdot F \cdot T(E_c) \cdot \sigma_N \cdot D_N^{M_2} \cdot \lambda_N^{M_2} \cdot \sin(\beta) \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda_N^{M_2} \cdot \sin(\beta)}\right) \right]}{A(\beta) \cdot F \cdot T(E_c) \cdot \sigma_N \cdot D_N^{M_1} \cdot \lambda_N^{M_1} \cdot \sin(\beta) \cdot \exp\left(-\frac{d}{\lambda_N^{M_2} \cdot \sin(\beta)}\right)}$$

$$= \frac{D_N^{M_2} \cdot \lambda_N^{M_2}}{D_N^{M_1} \cdot \lambda_N^{M_1}} \cdot \left[\exp\left(\frac{d}{\lambda_N^{M_2} \cdot \sin(\beta)}\right) - 1 \right] \quad (\text{éq. 22})$$

d'où nous pouvons extraire :

$$d = \lambda_N^{M_2} \cdot \sin(\beta) \cdot \text{Ln} \left(\frac{I_N^{M_2,d} \cdot D_N^{M_1} \cdot \lambda_N^{M_1}}{I_N^{M_1} \cdot D_N^{M_2} \cdot \lambda_N^{M_2}} + 1 \right) \quad (\text{éq. 23})$$

$I_N^{M_2,d}$, $I_N^{M_1}$ et β sont issus de l'expérience, les densités atomiques $D_N^{M_2}$ et $D_N^{M_1}$ sont des caractéristiques physiques des matériaux généralement connues, il ne reste donc plus que les libres parcours moyens à calculer ; Seah et Dench [76] ont déterminé ces libres parcours pour différents matériaux et différentes énergies cinétiques, ils ont ainsi proposé une formule empirique permettant l'estimation de ce libre parcours exprimé en nombre de monocouches :

$$\lambda_N^M = \frac{538}{E_c^2} + 0,41 \times \sqrt{a \cdot E_c} \quad \text{pour les métaux et alliages} \quad (\text{éq. 24})$$

$$\lambda_N^M = \frac{2170}{E_c^2} + 0,55 \times \sqrt{a \cdot E_c} \quad \text{pour les oxydes et les composés inorganiques} \quad (\text{éq. 25})$$

$$\lambda_N^M = \frac{2170}{E_c^2} + 0,89 \times \sqrt{a \cdot E_c} \quad \text{pour les halogénures alcalins} \quad (\text{éq. 26})$$

où

- E_c est l'énergie cinétique en eV du niveau de cœur de l'élément considéré,
- a est l'épaisseur en nm d'une monocouche atomique du matériau considéré.

L'épaisseur d'une monocouche, a , est estimée par une formule empirique ne tenant pas compte des caractéristiques structurales du matériau :

$$a = \sqrt[3]{\frac{A \cdot 10^{24}}{\rho \cdot n \cdot N}} \quad (\text{nm}) \quad (\text{éq. 27})$$

avec

- A la masse molaire du matériau ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$),
- ρ la masse volumique du matériau ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$),
- n le nombre d'atomes par molécule,
- N le nombre d'Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23}$ atomes par mole).

Pour le cas particulier du spectromètre Escalab Mark II, le facteur de transmission des photoélectrons ayant une énergie cinétique E_c est donné par la relation [49, 77] :

$$T(E_c) = k \times (E_c)^{-0,54} \approx \frac{k}{\sqrt{E_c}} \quad (\text{éq. 28})$$

où k est une constante.

Pour des énergies cinétiques supérieures à 150 eV et en première approximation, $\lambda_N^M \times T(E_c)$ sera considéré comme constant.

C-Calcul des libres parcours moyens

Pour le calcul des libres parcours moyens, nous avons utilisé les équations 24, 25 et 26 ainsi que les caractéristiques physiques des matériaux regroupées dans le Tableau V-10. Les libres parcours moyens calculés pour différents éléments dans différentes matrices sont regroupés dans le Tableau V-11. Nous avons utilisé pour ces calculs et les différentes manipulations la source Al K α du spectromètre XPS. Nous pouvons remarquer dans ce tableau que les composés peu denses ont des libres parcours moyens grands.

Matériau	Masse Molaire A (g.mol ⁻¹)	Masse volumique ρ (kg.m ⁻³)	Nombre d'atomes n
Zn	65,38	7140	1
Zn(OH) ₂	99,38	3053	5
ZnO	81,38	5600	2
ZnCO ₃	125,38	4380	5
Zn(HCOO) ₂	155,43	2201	9
Zn(HCO ₃) ₂	187,42	2300	11
Zn ₅ (CO ₃) ₂ (OH) ₆	548,9	3970	25
Zn ₅ (OH) ₈ Cl ₂ .H ₂ O	551,93	3360	26
NaCl	58,44	2160	2

Tableau V-10 : Caractéristiques physiques des composés susceptibles d'être présents sur les surfaces après essais de corrosion.

	Zn	Zn(OH) ₂	ZnO	ZnCO ₃	Zn(HCOO) ₂	Zn(HCO ₃) ₂	Zn ₅ (CO ₃) ₂ (OH) ₆	Zn ₅ (OH) ₈ Cl ₂	NaCl
Zn 2p_{3/2}	1,09	1,23	1,30	1,16	2,19	2,13	1,14	1,46	2,88
O 1s		1,77	1,87	1,66	3,14	3,05	1,63	2,1	4,13
C 1s		1,98	2,09	1,86	3,52	3,42	1,83	2,35	4,63
Na 1s		1,17	1,23	1,09	2,07	2,01	1,07	1,38	2,72
Cl 2p_{3/2}		2,05	2,17	1,92	3,65	3,54	1,89	2,43	4,79

Tableau V-11 : Libres parcours moyens calculés en nm pour Zn 2p_{3/2}, O 1s, C 1s, Na 1s et Cl 2p_{3/2} et pour différents matériaux (source de rayons X : Al K α).

D-Procédure de traitement des données XPS

L'exploitation quantitative des spectres XPS suppose qu'un certain nombre de pics soient résolus. Nous avons vu, lors de l'étude des composés de référence, que les déplacements chimiques dans la région du niveau de cœur Zn 2p_{3/2} des composés du zinc sont faibles. Lors de l'analyse d'un mélange de composés du zinc, le calcul du paramètre Auger donne éventuellement une information sur le produit majoritaire, mais la séparation des différentes contributions dans la région Zn 2p_{3/2} reste difficile, voire impossible ; cependant, en exploitant au mieux les autres régions du spectre (notamment les pics des régions des

niveaux de cœur O 1s et C 1s), nous avons établi une méthode permettant d'extraire des informations qualitatives et quantitatives sur la composition des surfaces de zinc.

La première étape consiste à analyser la région du niveau de cœur C 1s où nous pouvons discerner jusqu'à quatre contributions (Tableau V-12). La position du pic de carbone de contamination permet de déterminer l'effet de charge sur la surface, nous en tenons compte ensuite pour déterminer la position en énergie de liaison des pics dans les autres régions du spectre expérimental. L'énergie de liaison du carbone de contamination est fixée à 285 eV. La contribution 2 est attribuée à des espèces adsorbées en surface mais non liées à des atomes de zinc, les contributions 3 et 4 sont liées au zinc. La contribution 3 peut être attribuée à des ions formiates HCOO^- ou bicarbonate HCO_3^- . Les ions bicarbonates sont formés facilement lors de la dissolution du CO_2 atmosphérique dans une solution aqueuse, tandis que les ions formiates sur le zinc sont généralement issus d'une exposition à une grande concentration de formaldéhyde gazeux ou à l'acide formique [8] ; dans nos conditions expérimentales, il semble donc que la contribution 3 soit due à la présence de bicarbonate de zinc.

contribution	position	attribution
1	285 eV	Hydrocarbure ; carbone de contamination
2	+1,8 eV	C-O, C=O, espèces adsorbées en surface
3	+4,2 eV	Formiates HCOO^- [78] ou <u>bicarbonates</u> HCO_3^-
4	+5 eV	Carbonates CO_3^{2-} (hydrozincite)

Tableau V-12 : Energie de liaison et attribution des composantes pour le niveau de cœur C 1s.

La région du niveau de cœur O 1s est décomposée en deux contributions (Tableau V-13). La première, à basse énergie de liaison, est attribuée à l'oxyde de zinc ZnO, tandis que la seconde à plus haute énergie de liaison est attribuée en majorité à de l'hydroxyde de zinc mais aussi aux espèces oxygénées détectées dans la région du niveau de cœur C 1s.

contribution	position	attribution
1	530,1 ± 0,1 eV	O^{2-} de ZnO
2	531,8 ± 0,2 eV	OH^- , C-O, C=O, HCO_3^- et CO_3^{2-}

Tableau V-13 : Energie de liaison et attribution des composantes pour le niveau de cœur O 1s.

L'étape suivante consiste à étudier les régions Zn LMM et Zn 2p_{3/2} ; si une contribution du zinc métallique est détectée dans la région Zn LMM, cela signifie que le film de produits de corrosion est suffisamment mince pour que le signal du zinc métallique soit détecté en XPS. Cette information est alors utilisée pour décomposer la région du niveau de cœur Zn 2p_{3/2} : la position en énergie de liaison de la contribution Zn^0 est déterminée en utilisant la position du pic Auger expérimental ainsi que le paramètre Auger du zinc métallique mesuré lors de notre calibration, à savoir 2013,9 eV ; l'autre contribution dans la région du niveau de cœur Zn 2p_{3/2} est alors attribuée à Zn^{2+} .

Les quantités relatives de produits de corrosion sont calculées en recoupant les informations issues de la décomposition des niveaux de cœur O 1s et C 1s, et en tenant compte des espèces oxygénées minoritaires détectées dans la région C 1s. Pour les produits de

corrosion à base de zinc, quatre espèces principales sont prises en compte : l'oxyde de zinc, l'hydroxyde de zinc, le bicarbonate de zinc et enfin l'hydrozincite (hydrocarbonate de zinc). La quantité de ZnO est calculée directement à partir de la contribution 1 à basse énergie de liaison de l'oxygène dans le niveau de cœur O 1s (Tableau V-13). La contribution 2 à plus haute énergie de liaison dans le niveau de cœur O 1s est plus compliquée à exploiter : à partir des contributions des espèces oxygénées 2, 3 et 4 dans le niveau de cœur C 1s, nous calculons leurs contributions équivalentes respectives dans le niveau de cœur O 1s en respectant la stœchiométrie des composés. Nous ôtons ensuite ces contributions du pic 2 de O 1s ; nous obtenons alors la quantité d'hydroxyde de zinc Zn(OH)₂. Enfin, la quantité d'espèces carbonées (bicarbonate et hydrozincite) est calculée à partir de leur contribution dans le niveau de cœur C 1s.

Dans le cas d'un matériau recouvert d'une couche de corrosion d'épaisseur d et à partir de l'équation 19, nous pouvons calculer les densités des éléments dans le film (équation 29) :

$$D_N^{M^2} = \frac{I_N^{M^2, d}}{A(\beta) \cdot F \cdot T(E_c) \cdot \sigma_N \cdot \lambda_N^{M^2} \cdot \sin(\beta) \left[1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda_N^{M^2} \cdot \sin(\beta)}\right) \right]} \quad \text{éq. 29}$$

La validation de la décomposition des pics est effectuée en comparant la densité du film de corrosion calculée à partir des niveaux de cœur O 1s et C 1s (équation 30) notée $D_{\text{cal}}(\text{Zn}^{2+})$ avec la densité du film de corrosion estimée à partir de la décomposition du niveau de cœur Zn 2p_{3/2} (équation 31) notée $D_{\text{exp}}(\text{Zn}^{2+})$: si le rapport de ces valeurs ($D_{\text{cal}}(\text{Zn}^{2+})/D_{\text{exp}}(\text{Zn}^{2+})$) est proche de 1, la décomposition est validée.

$$D_{\text{cal}}(\text{Zn}^{2+}) = D_0^{\text{ZnO}} + \frac{D_0^{\text{Zn(OH)}_2}}{2} + \frac{D_0^{\text{Zn(HCO}_3)_2}}{6} + \frac{D_0^{\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2}}{2,4} \quad \text{éq. 30}$$

$$D_{\text{exp}}(\text{Zn}^{2+}) = \frac{I_{\text{Zn}}^{\text{film}, d}}{A(\beta) \cdot F \cdot T(E_c) \cdot \sigma_{\text{Zn}} \cdot \lambda_{\text{Zn}}^{\text{film}} \cdot \sin(\beta) \left[1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda_{\text{Zn}}^{\text{film}} \cdot \sin(\beta)}\right) \right]} \quad \text{éq. 31}$$

Pour obtenir la densité de Zn²⁺ à partir de l'aire du pic Zn²⁺ du niveau de cœur Zn 2p_{3/2}, l'épaisseur du film d'oxyde est nécessaire. Elle est estimée à partir de l'aire du pic Zn⁰ et celle du pic Zn²⁺ (équation 23) en faisant différentes hypothèses :

- le film n'est constitué que d'oxyde de zinc, qui est le composé le plus dense, nous obtenons ainsi l'épaisseur minimale du film de produits de corrosion. Nous notons d(ZnO), l'épaisseur équivalente du film obtenue après décomposition de la région du niveau de cœur Zn 2p_{3/2} en deux contributions Zn⁰ et Zn²⁺ et en considérant que tout le Zn²⁺ est sous forme ZnO,
- le film n'est constitué que d'hydroxyde de zinc, qui est un composé peu dense et donc donnera une estimation haute de l'épaisseur du film. Nous notons d(Zn(OH)₂), l'épaisseur équivalente du film correspondant à la décomposition de la région du niveau de cœur Zn 2p_{3/2} en considérant que tout le Zn²⁺ est sous forme Zn(OH)₂,

- enfin, en considérant pour le calcul de l'épaisseur que le film est un mélange homogène d'oxyde, d'hydroxyde, de bicarbonate de zinc et d'hydrozincite. L'épaisseur du film est estimée à partir de l'équation 23 en utilisant le libre parcours moyen et la densité suivantes :

$$\lambda_n^{\text{film}} = \%ZnO \times \lambda_n^{ZnO} + \%Zn(OH)_2 \times \lambda_n^{Zn(OH)_2} + \%Zn(HCO_3)_2 \times \lambda_n^{Zn(HCO_3)_2} + \%Zn_5(OH)_6(CO_3)_2 \times \lambda_n^{Zn_5(OH)_6(CO_3)_2}$$

où n est un élément présent dans la couche,

$$D_{\text{film}} = \%ZnO \times D_{ZnO} + \%Zn(OH)_2 \times D_{Zn(OH)_2} + \%Zn(HCO_3)_2 \times D_{Zn(HCO_3)_2} + \%Zn_5(OH)_6(CO_3)_2 \times D_{Zn_5(OH)_6(CO_3)_2}$$

Cette méthode de calcul, résumée par la Figure V-9 ne tient pas compte des effets d'une éventuelle stratification de la couche de produits de corrosion (nous devrions alors tenir compte des effets d'atténuation de ces différentes couches), mais elle permet d'avoir une bonne idée de sa composition ; ce schéma d'exploitation des données peut être complété par la prise en compte des régions des niveaux de cœur Na 1s et Cl 2p lors d'essais en solution saline.

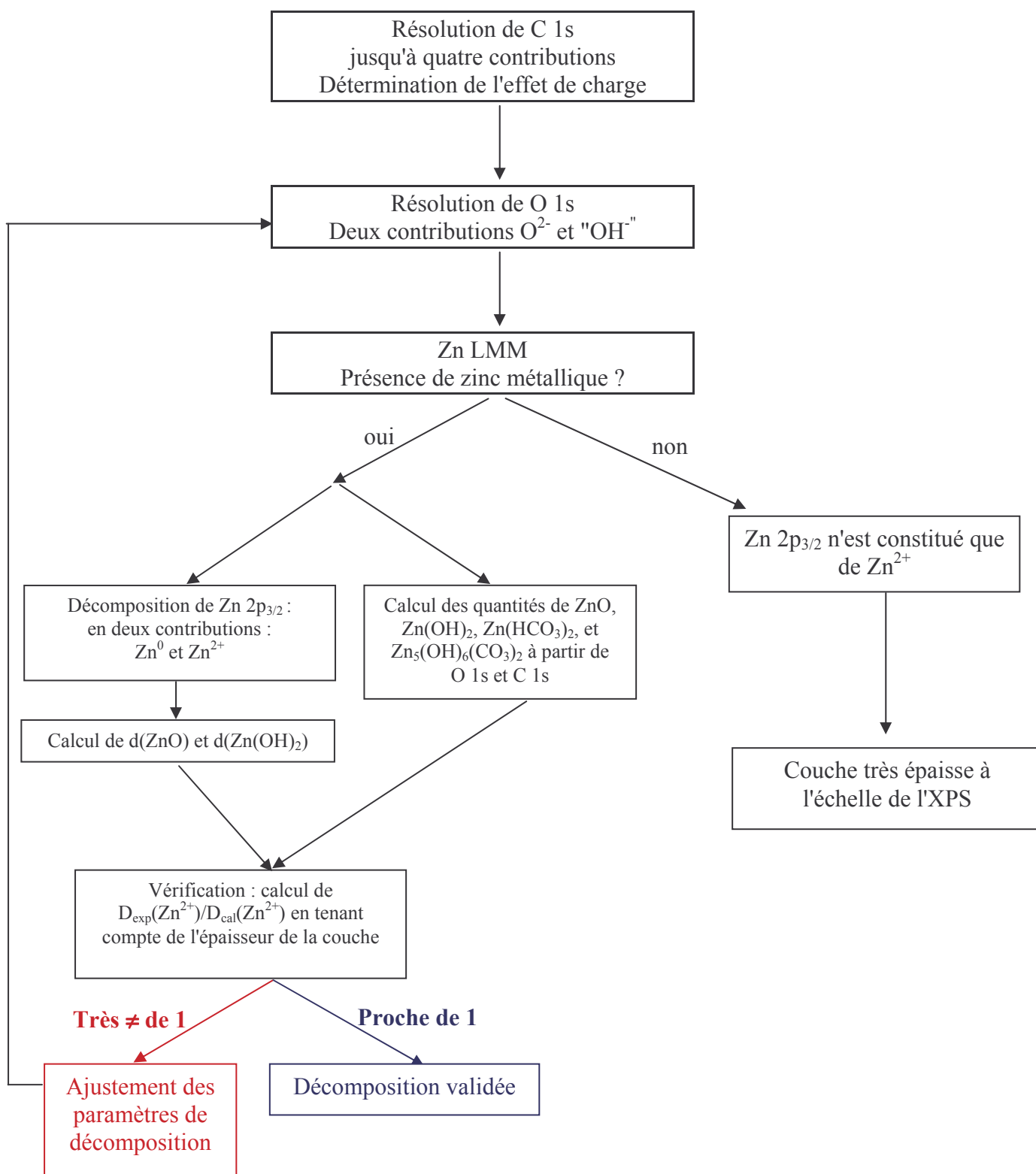


Figure V-9 : Procédure d'exploitation des résultats d'analyse XPS.

III-Caractérisation des états initiaux après la phase d'amorçage

Les tests standards utilisés pour les essais de corrosion en enceinte climatique incluent généralement une première étape dans laquelle les éléments corrosifs tels les sels, les acides et autres "polluants" sont introduits dans le cycle (voir chapitre I, § II-B). Dans cette étude, cette première étape, appelée également "maturation", est une phase d'immersion d'une heure dans une solution à 1% en masse de NaCl ; elle conditionne l'évolution de la corrosion dans la suite de l'essai et à ce titre elle revêt une importance particulière. Les analyses FTIR réalisées sur les surfaces de zinc à l'issue des essais en enceinte climatique (chapitre III, § II) ont révélé la présence de carbonates en quantité importante. Ceci nous a amenés à caractériser l'état de surface de nos échantillons avant et après cette phase d'amorçage, et à déterminer l'influence de paramètres comme la présence de chlorures ou de CO₂ dissous en solution.

A-État de surface des échantillons avant immersion

Les essais ont été réalisés avec les pastilles de zinc pur polies au grain 1000 et préparées suivant la procédure décrite au chapitre II, § I-B. Les études sur ce type d'échantillons permettent l'utilisation optimale des techniques de caractérisation de surfaces, XPS et FT-IRRAS.

L'analyse par XPS de cette surface montre que le zinc métallique est recouvert d'une couche très mince de produits (Figure V-10) :

- le signal du zinc métallique, bien visible dans la région du pic Auger Zn LMM, montre que le film en surface est mince,
- dans la région du niveau de cœur C 1s, nous observons trois contributions :
 - la première, à 286,1 eV, correspond au carbone de contamination et permet de mesurer l'effet de charge de l'ordre de 1,1 eV,
 - une contribution à 288 eV (+1,9 eV par rapport au pic de carbone de contamination) peut être attribuée à des espèces CO adsorbées en surface,
 - la dernière, à 290,3 eV (+4,2 eV par rapport au pic de carbone de contamination), ne peut pas être attribuée aux carbonates qui apparaîtraient à +5 eV du pic de carbone de contamination ; il est probable que cette contribution soit due à la présence de bicarbonates,
- la région du niveau de cœur O 1s montre deux contributions :
 - la première à 531,0 eV attribuée à l'oxyde de zinc ZnO,
 - la seconde à 532,8 eV attribuée aux ions OH⁻ dans l'hydroxyde de zinc Zn(OH)₂ et aux ions HCO₃⁻ du bicarbonate de zinc,
- le paramètre Auger mesuré sur cette surface est de 2010 eV, cette valeur est caractéristique d'un mélange d'oxyde et d'hydroxyde de zinc.

La surface de l'échantillon après préparation est donc constituée d'une fine couche d'oxyde de zinc, d'hydroxyde de zinc et de bicarbonate de zinc. Les proportions relatives de chaque espèce ont été calculées en considérant que la couche est constituée d'un mélange homogène des différents produits selon la méthode décrite au paragraphe IV-D de ce chapitre. Nous obtenons :

- la composition du film :
 - 52 % d'hydroxyde de zinc,
 - 40,5% d'oxyde de zinc,
 - 7,5% de bicarbonate de zinc,
- une estimation de l'épaisseur du film à 1,85 nm.

A titre indicatif, l'estimation de l'épaisseur de ce film, si l'on considérait qu'il n'est composé que d'oxyde ou d'hydroxyde de zinc serait, respectivement de 1,44 et 2,16 nm.

Les spectres PM-IRRAS obtenus sur le même échantillon propre (Figure V-11) ne montrent aucune trace de pollution (hydrocarbures par exemple), cependant, dans la région $1350-1600\text{ cm}^{-1}$, une ou plusieurs bandes très faibles sont visibles, elles peuvent correspondre à des traces de carbonates ou de bicarbonates en surface. Nous avons vu précédemment que l'XPS indique plutôt la présence de bicarbonates.

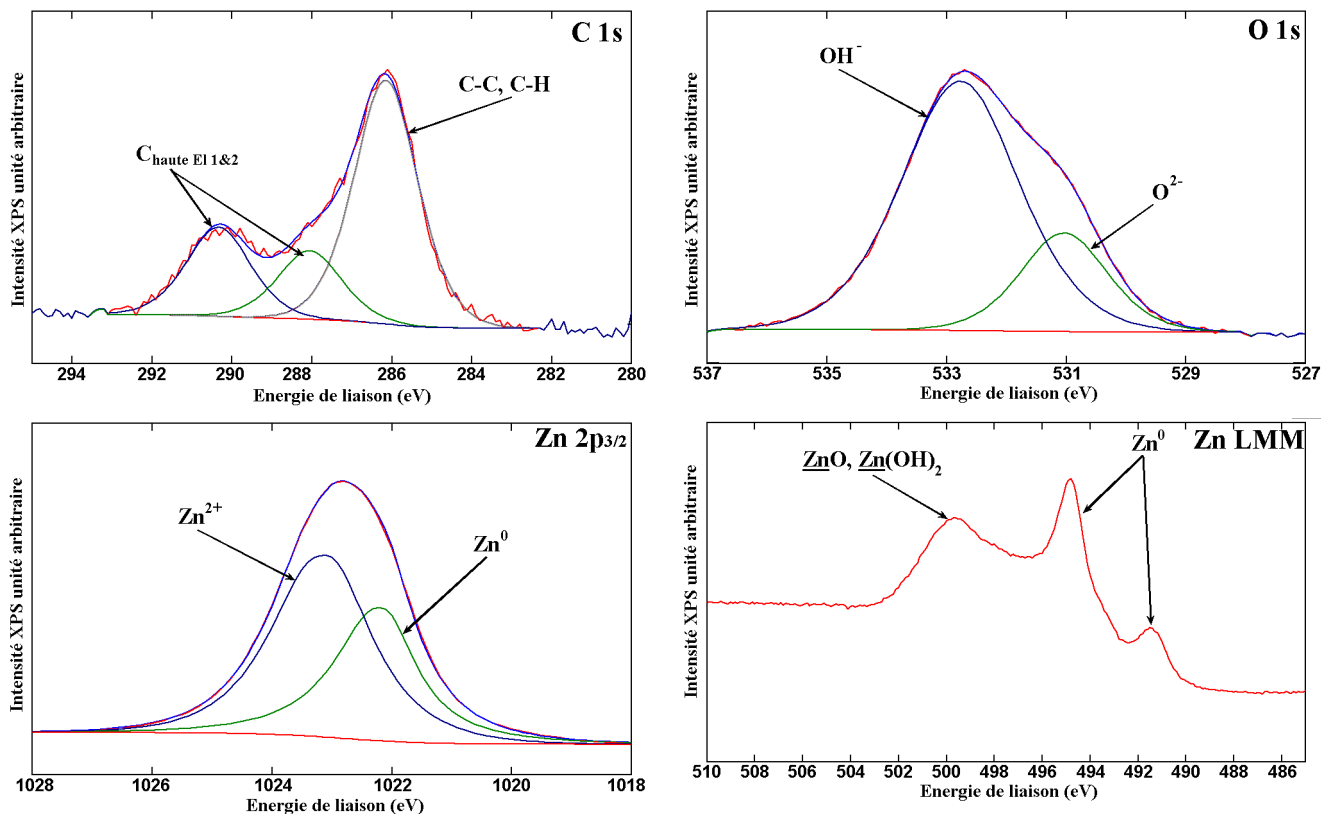


Figure V-10 : Niveaux de cœur C 1s, O 1s, Zn 2p_{3/2} et pic Auger Zn LMM obtenus sur une surface de zinc pur polie dans les mêmes conditions que pour les mesures par PM-IRRAS.

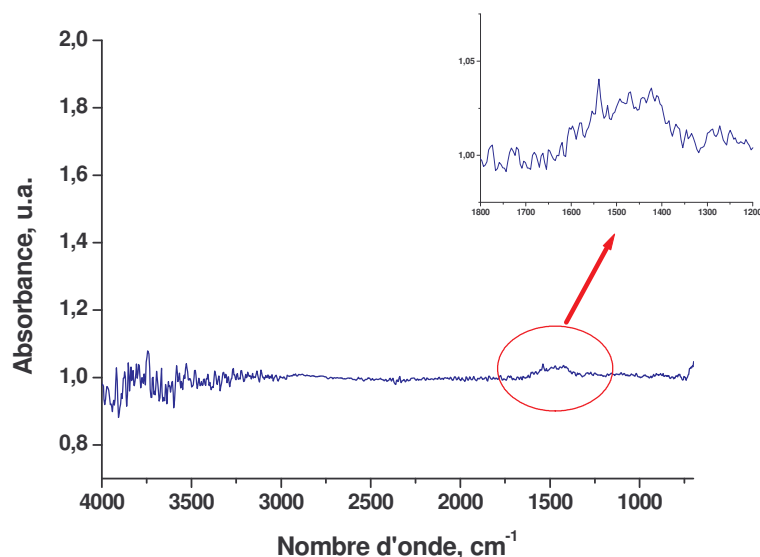


Figure V-11 : Analyse par PM-IRRAS de la surface d'une pastille de zinc fraîchement préparée. Dans la région $1350-1600\text{ cm}^{-1}$, une faible quantité de produits de corrosion apparaît déjà, mais aucune trace d'hydrocarbures n'est visible.

B-Characterisation de la surface, juste après immersion (XPS) et pendant le séchage sous air ambiant (PM-IRRAS)

Nous allons nous intéresser ici à la formation des produits de corrosion au cours du séchage à l'air pour déterminer l'influence de la phase d'immersion. L'échantillon, fraîchement préparé, est immergé dans une solution durant une heure, puis placé verticalement sur le porte échantillon du spectromètre PM-IRRAS (montage décrit au chapitre III) ; l'acquisition de spectres PM-IRRAS à intervalles réguliers permet de suivre la formation des produits de corrosion durant le séchage de l'échantillon à l'air. Les mesures ont été réalisées après immersion dans deux types de solution : solution saline à 1% de NaCl en masse ou eau ultrapure Millipore. Pendant trente minutes avant l'immersion de l'échantillon, les solutions ont été dégazées par N_2 ou saturées en CO_2 ; le pH des solutions a été mesuré, dans le premier cas il se situe à 7,9, et dans le second à 4,5, et ces valeurs varient peu, même une heure après l'arrêt du barbotage : le pH est alors respectivement de 7,9 et 4,8. Le bullage de gaz dans la solution a été poursuivi durant l'immersion de l'échantillon dans certains cas, et dans d'autres cas, il a été arrêté au moment de l'immersion (Figure V-12).

Les surfaces seront également caractérisées par XPS après immersion et séchage très rapide de l'échantillon.

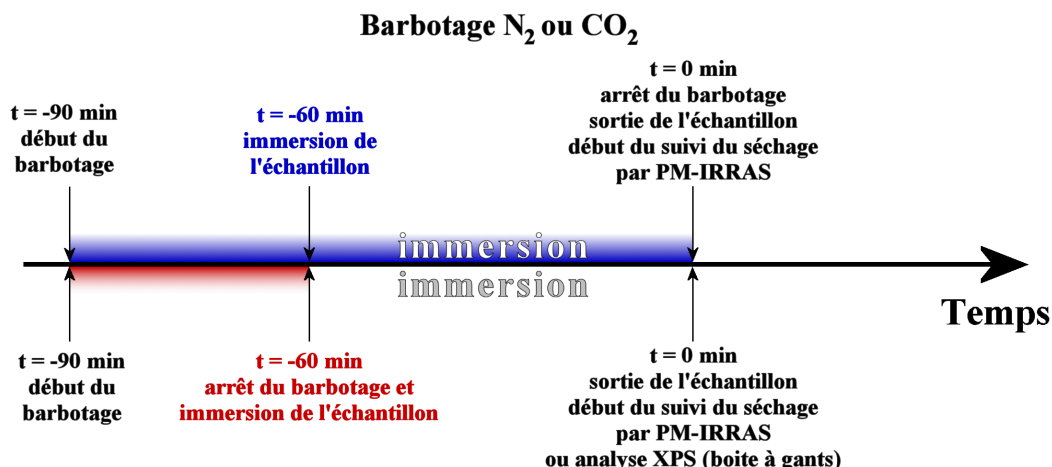


Figure V-12 : Déroulement des essais d'immersion/séchage des échantillons en solution saline ou en eau ultra-pure Millipore, avant analyse XPS et suivi du séchage par PM-IRRAS.

1-Essais avec barbotage de N₂ ou de CO₂ durant l'immersion

a-Eau millipore

Les pastilles de zinc ont été immergées une heure dans un bécher d'eau ultra-pure Millipore dans lequel N₂ ou CO₂ barbote, puis le séchage à l'air des surfaces de zinc a été suivi par PM-IRRAS. Les résultats sont présentés sur la Figure V-13, et à ce stade quelques différences sont observées sur les spectres obtenus ; ainsi, dans le cas du bullage du CO₂ dans l'eau durant l'immersion :

- la bande d'eau visible à 1650 cm⁻¹ est plus marquée, et reste visible tout au long du séchage,
- la quantité de produits de corrosion identifiés par des signaux infrarouge à 1415 et 1545 cm⁻¹ est légèrement plus importante.

Dans leur ensemble, les bandes visibles dans la région 1350-1600 cm⁻¹ sont faibles et croissent peu au cours du séchage.

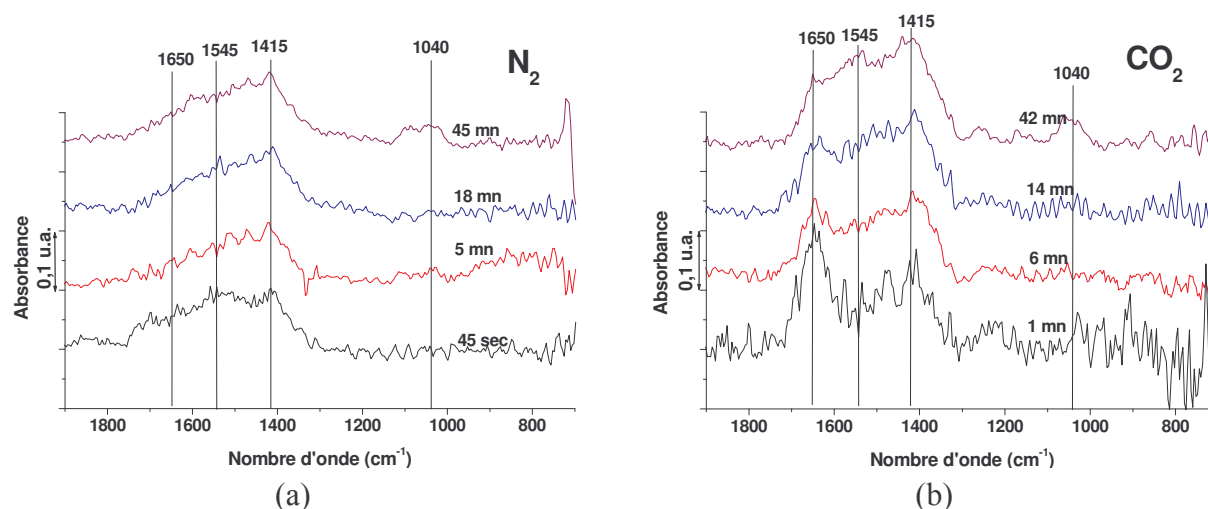


Figure V-13 : Spectres PM-IRRAS de la surface de zinc pendant le séchage à l'air. (a) barbotage de N₂ avant et pendant l'immersion en eau ultra-pure Millipore, (b) barbotage de CO₂ avant et pendant l'immersion en eau ultra-pure Millipore.

b-Solution saline à 1% de NaCl

Nous avons répété l'expérience précédente en remplaçant l'eau millipore par une solution saline contenant 1% en masse de chlorure de sodium, le barbotage de N_2 et de CO_2 se faisant toujours avant et durant l'immersion des pastilles de zinc. Les résultats sont présentés sur la Figure V-14, et les spectres obtenus montrent quelques différences par rapport au cas précédent :

- la bande d'eau est plus intense aux temps courts de séchage, elle disparaît cependant rapidement,
- les bandes de la région des carbonates sont très légèrement plus intenses lorsque la solution est saturée en CO_2 ,
- l'évolution de l'intensité des bandes est stoppée après la disparition de la bande d'eau.

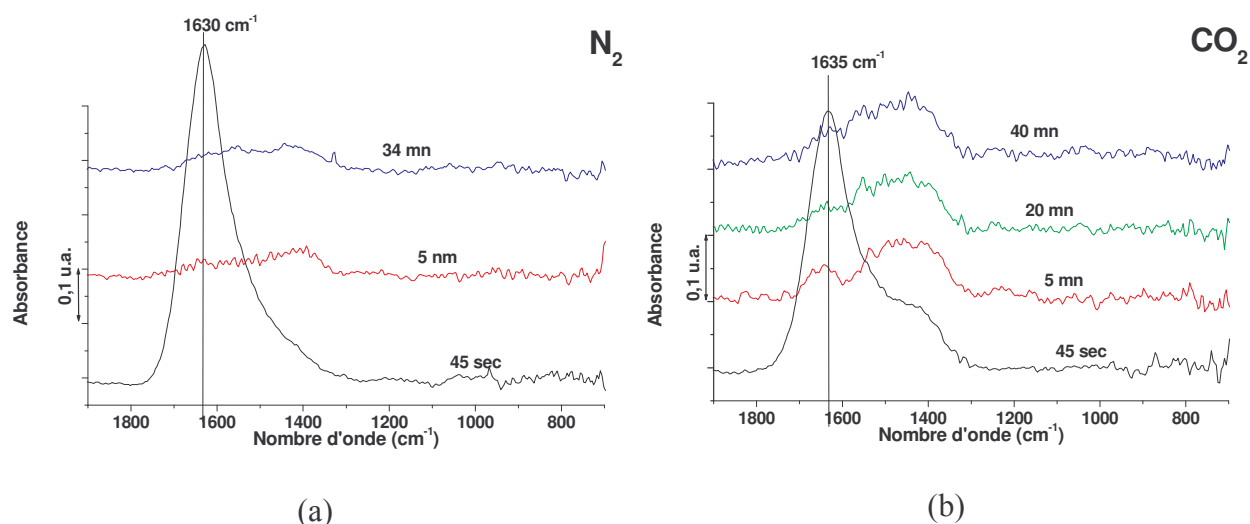


Figure V-14 : Spectres PM-IRRAS de la surface de zinc pendant le séchage à l'air. (a) barbotage de N_2 avant et pendant l'immersion en solution saline, (b) barbotage de CO_2 avant et pendant l'immersion en solution saline.

La Figure V-15, qui résume l'influence de la présence de NaCl en solution et du barbotage en N_2 ou CO_2 , montre clairement que la présence de CO_2 en solution favorise la formation d'espèces dans la région des carbonates, mais il semblerait aussi que la présence de chlorure de sodium en solution tende à inhiber cette réaction. De plus, des bandes à 840 et surtout 1040 cm⁻¹, apparaissant souvent pour les essais d'immersion en eau pure Millipore, sont à peine détectables en présence de chlorure de sodium.

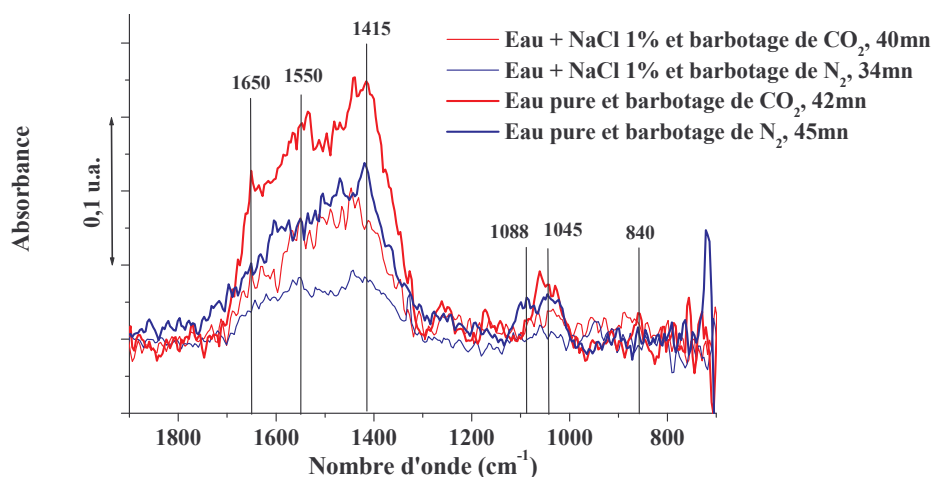


Figure V-15 : Comparaison des spectres PM-IRRAS dans la région des carbonates obtenus en fin d'expérience de séchage à l'air après immersion en eau pure Millipore ou en solution saline, le barbotage étant actif durant l'immersion.

2-Essais avec barbotage de N₂ ou de CO₂ seulement avant l'immersion

Cette série d'essais a été réalisée en faisant barboter N₂ ou CO₂ dans la solution durant 30 minutes, le barbotage est ensuite arrêté et l'échantillon reste immergé durant une heure. Les valeurs du pH sont similaires aux mesures précédentes, et varient peu au cours de l'immersion.

Cette partie comporte, en plus de l'étude par PM-IRRAS du séchage à l'air des échantillons, l'analyse XPS des surfaces à la sortie de la phase d'immersion sans passage à l'air ; la spectroscopie de photoélectrons X a permis d'étudier plus particulièrement l'effet des chlorures et du gaz carbonique dissous dans une solution sur la formation et la composition du film de produits de corrosion. Dans ce cas, les immersions ont été réalisées dans la boîte à gants couplée au sas d'introduction. Après introduction des solutions préalablement dégazées et des échantillons, la boîte à gants est balayée durant une heure sous flux d'azote. Elle reste ensuite en légère surpression pour toute la durée des essais afin d'éviter toute contamination provenant de l'extérieur.

a-Eau millipore

i-XPS : Analyse qualitative

Les pastilles de zinc ont été immergées une heure dans des béchers d'eau millipore préalablement dégazée par N₂, puis analysées en XPS. Nous avons cherché à mesurer l'effet de cette immersion sur la surface de zinc, mais aussi à nous assurer que le passage dans la boîte à gants et le séchage sous flux d'azote n'ont aucune influence sur les résultats obtenus. La Figure V-16 permet de comparer les analyses XPS réalisées sur :

1. une surface polie et propre avant immersion, nous considérerons cette surface comme l'état de référence,
2. un échantillon immergé une heure puis séché sous flux d'azote,
3. un échantillon immergé une heure puis séché sous vide primaire dans le sas d'introduction du spectromètre,
4. un échantillon immergé une heure, séché sous flux d'azote puis exposé six heures à l'atmosphère de la boîte à gants.

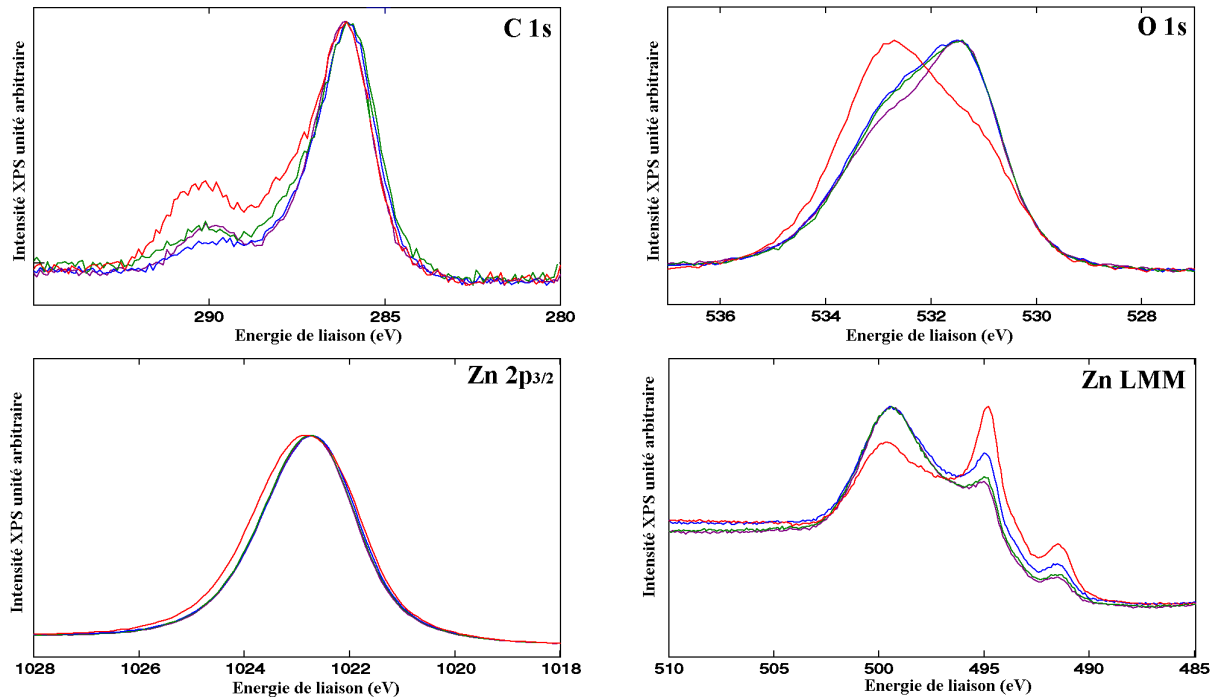


Figure V-16 : Niveaux de cœur C 1s, O 1s, Zn 2p_{3/2} et pic Auger Zn LMM obtenus sur une surface de zinc pur avant immersion (en rouge), sur les surfaces d'échantillons immergés une heure dans l'eau millipore et séchés sous flux d'azote (vert) ou sous vide primaire (violet) et sur la surface d'un échantillon séché sous flux d'azote puis laissé 6 heures dans la boîte à gants (bleu).

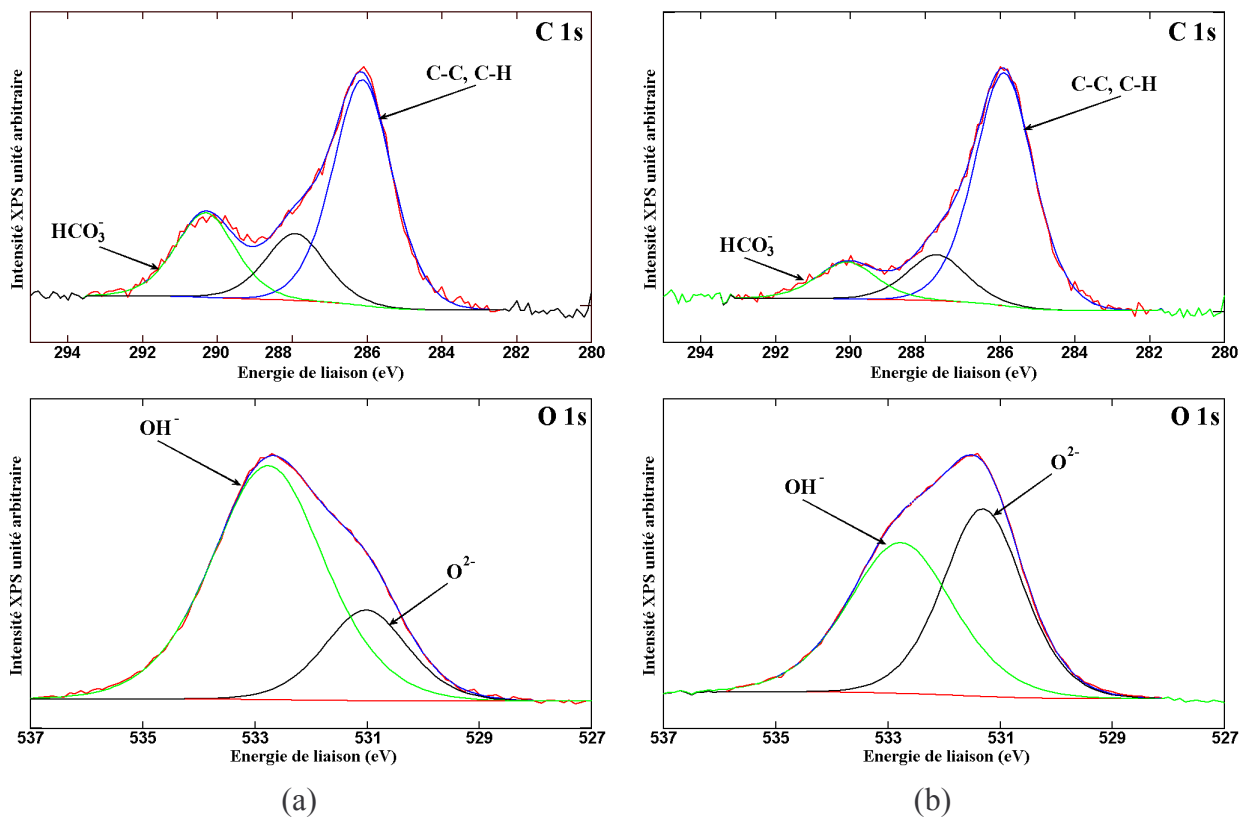


Figure V-17 : Niveaux de cœur C 1s et O 1s d'une surface de zinc pure fraîchement nettoyée (a) et après immersion d'une heure dans l'eau millipore déaérée sous boîte à gants (b).

Nous constatons que, comparées à la référence, les surfaces des pastilles immergées sont modifiées (Figure V-16) ; par contre, le mode de séchage ou le passage prolongé en boîte à gants n'ont pas d'effets sur la composition de la surface :

- la contribution métallique dans la région du pic Auger Zn LMM est moins visible pour les échantillons immergés. Cette atténuation du signal métallique montre qu'un film de surface s'est formé durant l'immersion,
- la région du niveau de cœur O 1s montre que l'immersion dans l'eau désaérée entraîne la formation d'une quantité plus importante d'oxyde au détriment de l'hydroxyde et des espèces carbonées (Figure V-17),
- la contribution à haute énergie de liaison dans la région du niveau de cœur C 1s est moins prononcée après immersion ; l'étude plus détaillée de cette zone révèle la présence d'une contribution à +4,20 eV du pic de carbone de contamination, cependant aucune contribution n'est visible à +5 eV : nous observons la présence de bicarbonates, et ce en quantité plus faible, mais aucune trace de carbonates (Figure V-17),
- le pic de la région du niveau de cœur Zn 2p_{3/2} est moins large après immersion. Cet effet est lié à la présence de bicarbonates en quantité moins importante.

Le Tableau V-14 regroupe les rapports des intensités des pics corrigés des sections efficaces $\frac{I_{C(HE)}}{I_{Zn^{2+}}}$ et $\frac{I_{O1s}}{I_{Zn^{2+}}}$ ainsi que les paramètres Auger modifiés et les énergies de liaison correspondant aux contributions de Zn²⁺ où :

- I_x correspond à l'intensité du pic x divisé par sa section efficace σ_x. En première approximation, λT étant constant, cette grandeur peut être associée à une quantité de matière, à savoir un nombre de moles,
- I_{C(HE)} correspond à la contribution à haute énergie de liaison du signal C 1s attribuée aux bicarbonates (contribution à +4,2 eV du pic de carbone de contamination),
- I_{O 1s} correspond au pic du niveau de cœur O 1s,
- I_{Zn²⁺} correspond à la contribution attribuée à Zn²⁺ dans la région du niveau de cœur Zn 2p_{3/2},
- α' correspond au paramètre Auger modifié correspondant à la contribution Zn²⁺.

		Angle d'analyse en °	$I_{C(HE)}/I_{Zn^{2+}}$	$I_{O1s}/I_{Zn^{2+}}$	α'	Énergie de liaison Zn 2p _{3/2}
Réf.	1	90	0,12	1,47	2010,0	1021,9
		45	0,14	1,39	2010,3	1022,0
Après immersion dans l'eau millipore	2	90	0,04	1,17	2010,0	1022,0
		45	0,03	1,10	2010,2	1022,0
	3	90	0,05	1,24	2010,2	1022,0
		45	0,03	1,13	2010,2	1022,0
	4	90	0,06	1,21	2010,3	1021,8
		45	0,05	1,08	2010,2	1021,8

Tableau V-14 : Rappports des intensités des pics corrigés des sections efficaces ainsi que l'énergie de liaison et les paramètres Auger correspondant aux contributions Zn^{2+} mesurés sur la surface de référence et les surfaces d'échantillons immergés une heure dans l'eau millipore.

Ce tableau confirme la tendance énoncée ci-dessus, à savoir la diminution de la quantité relative d'espèces carbonées et oxygénées après immersion. La diminution systématique du rapport $I_{O1s}/I_{Zn^{2+}}$ constatée lors des analyses à 45° est attribuée à la formation d'oxyde de zinc sur la surface externe, par déshydratation de l'hydroxyde de zinc induite par les rayons X (voir annexe 1) ; en outre, les analyses angulaires ne permettent pas de conclure sur une éventuelle stratification des espèces carbonées présentes. Les paramètres Auger reportés dans une représentation de Wagner se placeraient entre les zones correspondant à l'oxyde et à l'hydroxyde de zinc, le film de surface est donc constitué majoritairement d'un mélange de ces deux produits.

ii-XPS : Analyse quantitative

Nous avons utilisé la méthode décrite au paragraphe IV-D de ce chapitre pour calculer la fraction de chaque composé de la couche oxydée en considérant que cette dernière est formée d'un mélange homogène d'oxyde, d'hydroxyde et de bicarbonate de zinc (Figure V-18). Connaissant cette composition, nous avons également calculé l'épaisseur de la couche ; la Figure V-19 montre les épaisseurs calculées pour une couche homogène comportant plusieurs composés dont la composition a été calculée précédemment, à comparer avec l'épaisseur calculée en considérant que la couche oxydée n'est composée que d'oxyde de zinc ou d'hydroxyde de zinc, ces deux composés étant généralement les produits majoritaires dans la couche oxydée, ils fournissent une fourchette quant à l'épaisseur réelle de celle-ci. Les résultats obtenus ici montrent que le séchage sous flux d'azote et le passage en boîte à gants n'altèrent pas les surfaces : les épaisseurs calculées ainsi que la composition des films de produits de corrosion sont peu différentes d'un essai à l'autre.

L'immersion d'une heure dans l'eau ultra-pure Millipore conduit à la formation d'une couche oxydée très mince (en moyenne de l'ordre de 2,3 nm alors qu'elle était de 1,85 nm sur la surface avant essai) constituée majoritairement d'oxyde de zinc (de l'ordre de 69%) et d'hydroxyde de zinc (de l'ordre de 28%). La fraction moléculaire restante est attribuée à la présence de bicarbonates. Nous notons également que la quantité de bicarbonates mesurée

après l'immersion d'une heure en eau millipore est inférieure à celle présente après le polissage, nous avons donc une dissolution des bicarbonates dans ces conditions.

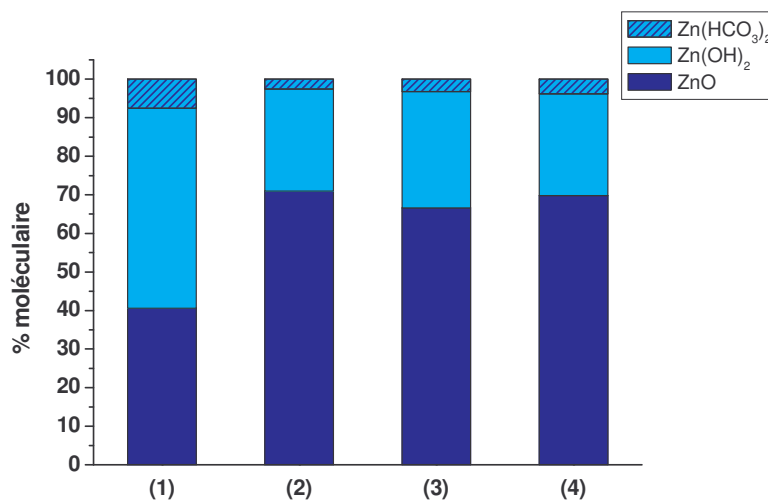


Figure V-18 : Composition de la couche de produits de corrosion, surface de zinc polie avant immersion (1), immergée une heure dans de l'eau millipore et séché sous flux d'azote (2) ou séchée sous vide primaire (3) et immergée une heure dans l'eau millipore et laissée durant six heures dans la boîte à gants en surpression d'azote (4).

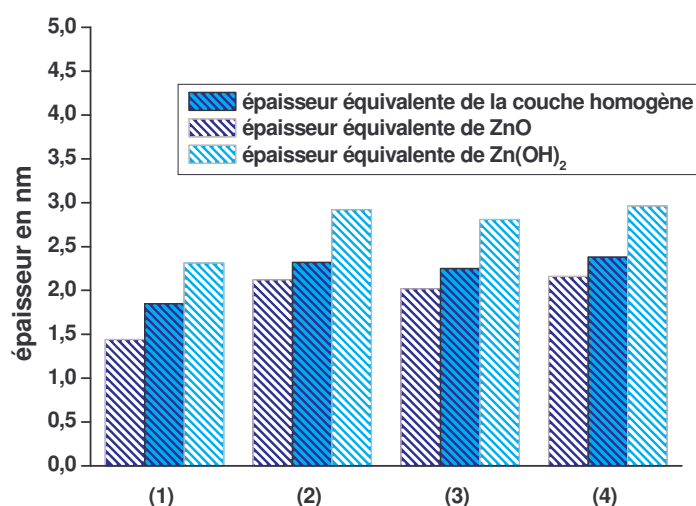


Figure V-19 : Épaisseurs équivalentes calculées en considérant que le film de corrosion est formé d'oxyde de zinc pur, d'hydroxyde de zinc pur ou d'une couche homogène comportant plusieurs composés mélangés. (1) dans le cas de la surface avant essai, (2) immergée une heure dans de l'eau millipore et séchée sous flux d'azote, (3) séchée sous vide primaire et (4) laissée durant six heures dans la boîte à gants en surpression d'azote après immersion.

iii-Suivi du séchage par PM-IRRAS

Les analyses XPS réalisées après séchage en boîte à gants sous atmosphère inerte d'azote ont montré que la surface de zinc immergée une heure en eau millipore préalablement dégazée par N₂ est constituée essentiellement d'oxyde, d'hydroxyde et de bicarbonate de zinc, l'oxyde étant largement majoritaire (§ V-B). Les spectres PM-IRRAS obtenus lors du séchage à l'air d'une surface immergée dans l'eau millipore dans laquelle le gaz (N₂ ou CO₂) a barboté avant immersion sont peu différents de ceux présentés dans le paragraphe précédent ; la Figure V-20 montre le cas du barbotage de CO₂. Nous constatons :

- la présence d'une bande d'eau à 1650 cm^{-1} qui peu à peu décroît avec la durée de l'essai mais reste visible,
- une quantité de produits de corrosion formée au cours du séchage faible et qui évolue peu (bande à 1414 cm^{-1}).

La bande d'eau présente à 1650 cm^{-1} tend à disparaître sans qu'il y ait une évolution des bandes de la région des carbonates. Dans le cas d'un barbotage de N_2 seulement avant l'immersion, nous observons le séchage de la surface (bande à 1650 cm^{-1} qui diminue avec le temps), dans la région des carbonates, nous n'observons aucune évolution comparée à l'état avant immersion.

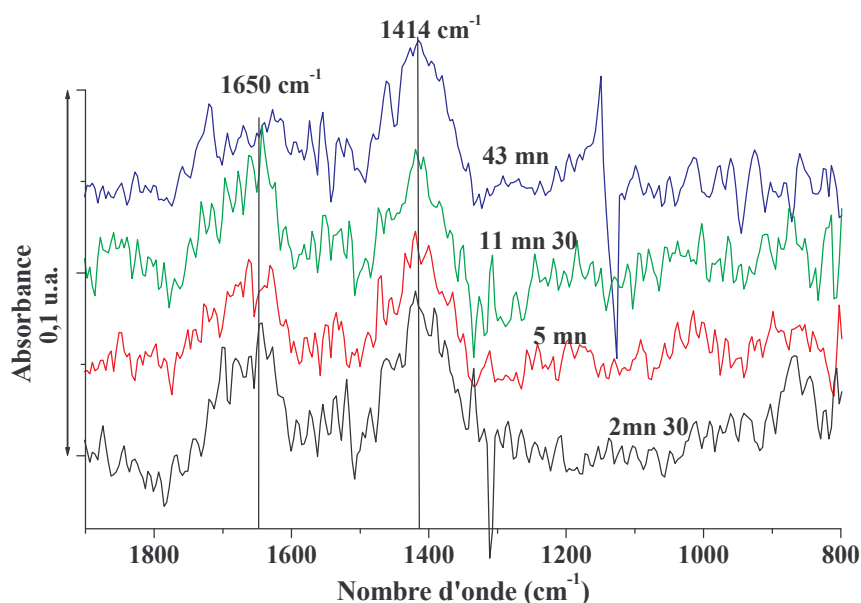


Figure V-20 : Suivi par PM-IRRAS du séchage à l'air d'un échantillon immergé préalablement en eau millipore préalablement saturée en CO_2 (pH en fin d'immersion : 4,9).

b-Solution à 1% de NaCl dégazée par N_2

Nous avons vu précédemment que l'immersion en eau ultra-pure Millipore, appauvrie ou enrichie en CO_2 , n'entraîne pas de modification très importante de la surface. Dans cette série d'essais la solution d'immersion contient 1% en masse de chlorure de sodium, et a été préparée à partir d'eau millipore peu de temps avant la réalisation des essais. Le pH de cette solution fraîchement préparée et dégazée par N_2 est proche de 7,9.

Pour les analyses XPS, le mode opératoire des essais reste le même que précédemment, à savoir l'immersion des échantillons pendant une heure dans la solution dans la boîte à gants après balayage de celle-ci à l'azote. Cependant, une partie des échantillons a été rincée par une immersion rapide dans un bécher d'eau ultra-pure avant le séchage tandis que les autres échantillons ont été séchés sans avoir été rincés ; sur ce dernier type d'échantillons, une couche de NaCl plus ou moins uniforme est présente en surface. Chaque surface a été analysée avec un angle d'analyse de 90° puis de 45° . Le protocole des analyses PM-IRRAS reste inchangé.

i-Analyse XPS des surfaces après la phase d'immersion

Le film formé en présence de chlorures est nettement modifié comparé à la référence ou au film formé en eau millipore. Le Tableau V-15 permet de comparer des rapports d'intensités corrigées des sections efficaces (I) des éléments détectés lors de l'analyse XPS. Si nous nous intéressons au rapport avant rinçage de l'intensité corrigée des pics de carbone à haute énergie de liaison (regroupant les contributions des bicarbonates et des carbonates) par l'intensité corrigée de la contribution associée aux cations Zn^{2+} , nous constatons que la quantité de bicarbonates et/ou de carbonates est plus importante en présence de chlorures. Nous remarquons également que la présence de chlorure de sodium dans la solution favorise l'apparition d'espèces riches en oxygène⁵ (Tableau V-15).

	Angle d'analyse en °	$I_{C(HE)}/I_{Zn^{2+}}$	$I_{O1s}/I_{Zn^{2+}}$	$I_{Na}/I_{Zn^{2+}}$	$I_{Cl}/I_{Zn^{2+}}$	α'	Énergie de liaison Zn 2p _{3/2}
Référence	90	0,12	1,47	-	-	2010,0	1021,9
Solution NaCl 1%, non rincée	90	0,25	1,70	1,29	1,44	2010,8	1022,1
Solution NaCl 1%, rincée	90	0,14	1,64	0,03	0,05	2009,7	1022,1

Tableau V-15 : Rapport des intensités des pics corrigées des sections efficaces sur les surfaces d'échantillons immergés une heure en solution saline, puis rincés ou non.

Enfin, le rinçage des surfaces à l'eau millipore permet de dissoudre une grande partie du chlorure de sodium présent en surface (Figure V-21) et dans une moindre mesure les bicarbonates et les carbonates ; de plus, le rinçage de l'échantillon entraîne une diminution significative du paramètre Auger, et il se situerait alors dans la zone de l'hydroxyde de zinc du diagramme de Wagner

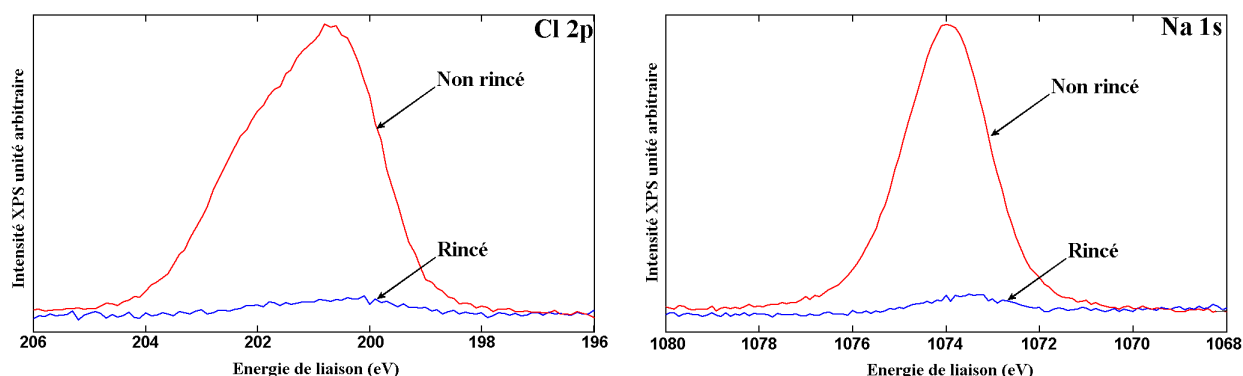


Figure V-21 : Niveaux de cœur Cl 2p et Na 1s obtenus sur une surface de zinc pur immergée une heure dans une solution à 1% de NaCl dégazée par N₂, avant et après rinçage à l'eau millipore.

Après l'immersion, le sel présent dans la solution peut :

- rester en surface,

⁵ Les espèces potentiellement présentes sur de telles surfaces de zinc ont des rapports atomiques O/Zn compris entre 1 et 4, et C/Zn compris entre 0,4 et 2 lorsque la molécule contient des atomes de carbone. Le détail est donné ci-dessous :

ZnO: 1, Zn(OH)₂ : 2, Zn₅(OH)₆(CO₃)₂ : 2,4 (0,4), Zn(HCOO)₂ : 4 (2), Zn₅(OH)₈Cl₂ : 1,6. Les valeurs entre parenthèses représentent les rapports C/Zn, les autres les rapports O/Zn.

- être partiellement incorporé dans le film de produits de corrosion,

Il est difficile de trancher sur ce point. En effet, comme nous l'avons montré en annexe I, les analyses angulaires ne sont pas exploitables du fait d'une modification de la surface sous l'influence des rayons X. Nous observons cependant que le rinçage élimine une grande partie du sel, ce qui laisse penser qu'il est déposé en surface majoritairement.

En faisant l'hypothèse que Na et Cl sont sous forme NaCl, nous observons pour les deux échantillons, rincés ou non, un excès de chlore en surface. Cet excès de chlore pourrait être dû à la présence d'hydroxychlorures dans le film de corrosion.

Pour la détermination de la composition du film de produits de corrosion formé lors de l'immersion en solution saline, nous avons utilisé la méthode développée au § IV-D de ce chapitre, en exploitant les régions des niveaux de cœur C 1s et O 1s et en considérant que le film est constitué d'un mélange homogène d'oxyde de zinc ZnO, d'hydroxyde de zinc Zn(OH)₂, de bicarbonate de zinc Zn(HCO₃)₂ et d'hydrozincite Zn₅(OH)₆(CO₃)₂. Les résultats concernant la composition des films sont présentés Figure V-23, et nous avons regroupé les résultats des calculs d'épaisseur des films dans la Figure V-24.

Les films formés en solution saline ont une composition différente du film formé avant immersion : l'hydroxyde de zinc Zn(OH)₂ est le produit majoritaire (de 59 à 83%) au détriment de l'oxyde de zinc (moins de 21%). De plus, après l'immersion en solution saline, nous mesurons une quantité de bicarbonate plus élevée (de l'ordre de 9 à 18%) et nous détectons la présence d'hydrozincite en faible quantité (inférieure à 2%) ; ce dernier composé n'était pas détecté sur les surfaces avant immersion. Il faut noter à ce stade que nous parlons ici de pourcentages moléculaires, et qu'une molécule d'hydrozincite contient cinq atomes de zinc : ainsi, même si la fraction moléculaire d'hydrozincite reste faible, la quantité de zinc impliqué dans ce composé est importante.

Les couches de produits de corrosion formées en présence de chlorures sont environ deux fois plus épaisses (de l'ordre de 3,5 à 4,5 nm) que le film formé avant immersion ; il n'y a pas d'effet du rinçage sur l'épaisseur de la couche de produits de corrosion, et surtout, en plus des oxydes, hydroxydes et bicarbonates de zinc, nous voyons apparaître ici une contribution très nette des carbonates de zinc (Figure V-22).

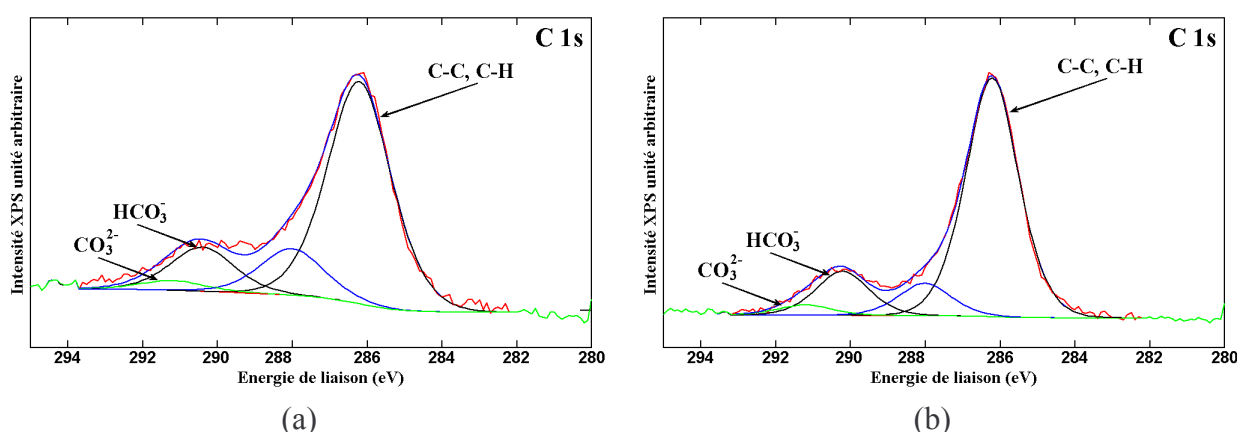


Figure V-22 : Niveaux de cœur C 1s obtenus sur une surface de zinc pur immergée une heure dans une solution à 1% de NaCl préalablement dégazée par N₂ avant (a) et après (b) rinçage à l'eau millipore.

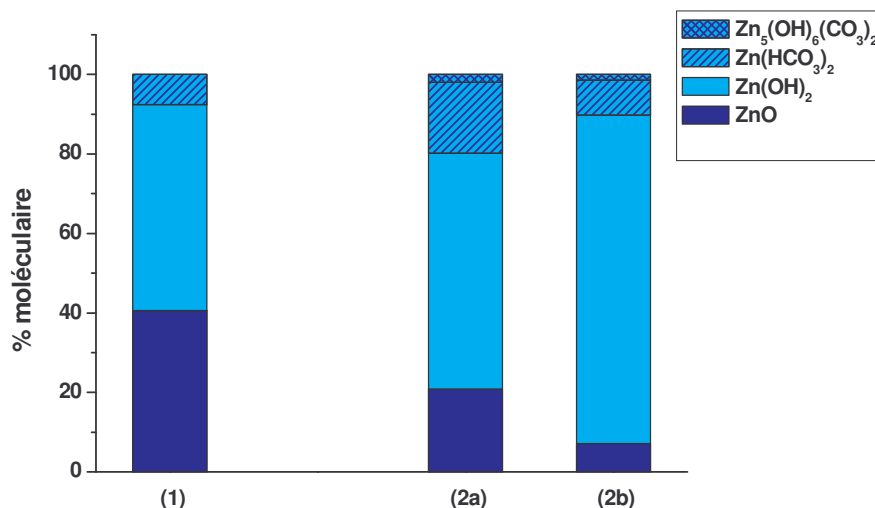


Figure V-23 : Composition de la couche de produits de corrosion ; surface de zinc polie avant immersion (1), immergée une heure dans une solution à 1% de NaCl fraîchement préparée (2). Les échantillons ont été séchés sous flux d'azote à la sortie de la solution (a) ou rincés à l'eau ultra-pure puis séchés sous flux d'azote (b).

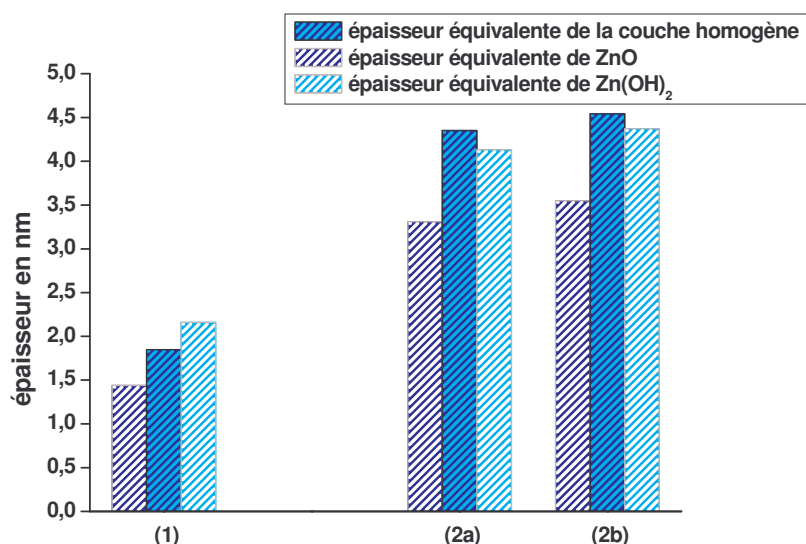


Figure V-24 : Épaisseurs équivalentes calculées en considérant que le film de corrosion est formé d'oxyde de zinc pur, d'hydroxyde de zinc pur ou d'une couche homogène comportant plusieurs composés. (1) surface avant essai, (2a) surface immergée une heure dans une solution saline fraîchement préparée et séchée sous flux d'azote, (2b) surface immergée une heure dans une solution saline fraîchement préparée, rincée puis séchée sous flux d'azote. Ces immersions ont été réalisées sous boîte à gants.

ii-Suivi du séchage par PM-IRRAS

La présence de chlorure de sodium dans le milieu d'immersion désaéré induit un changement de comportement de la surface pendant le séchage (Figure V-25). Il apparaît que :

- les bandes d'eau à 1650 cm^{-1} restent visibles longtemps, ce qui prouve que la surface sèche plus lentement,

- une bande large à 1400 cm^{-1} est présente dès le premier spectre et reste visible durant le séchage,
- des bandes fines à 1560 cm^{-1} et à 1445 cm^{-1} apparaissent au cours du séchage à l'air des surfaces,
- des bandes à 840 , 1040 et 1335 cm^{-1} apparaissent en fin de séchage.

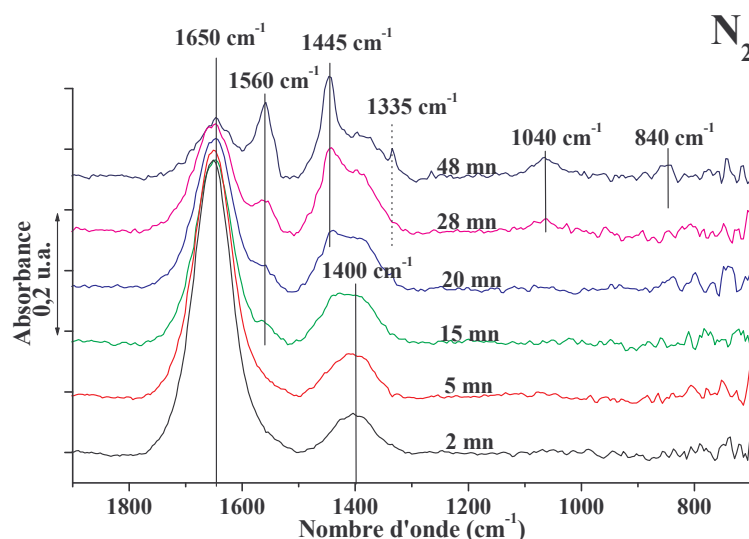


Figure V-25 : Suivi du séchage à l'air d'un échantillon immergé une heure dans une solution saline à 1% de NaCl préalablement saturée en N_2 .

c-Solution à 1% de NaCl saturée en CO_2 – pH 4,5

Les échantillons étudiés dans cette partie ont été immergés dans une solution à 1% en masse de chlorure de sodium préalablement saturée en CO_2 , le barbotage de gaz étant arrêté durant l'immersion. Le pH de la solution a été contrôlé, il est de 4,5 en début d'immersion et de 4,8 en fin d'immersion.

i-Analyse XPS des surfaces après la phase d'immersion

Le film formé en présence de chlorure de sodium et de CO_2 dissous présente des particularités. La région Zn LMM de l'échantillon non rincé ne montre plus aucune contribution métallique (Figure V-26) : le film formé durant l'immersion est suffisamment épais pour masquer complètement le signal provenant du métal. Nous pouvons cependant constater que le rinçage permet de retrouver une contribution métallique dans cette région, cela signifie qu'une partie du film est alors dissous.

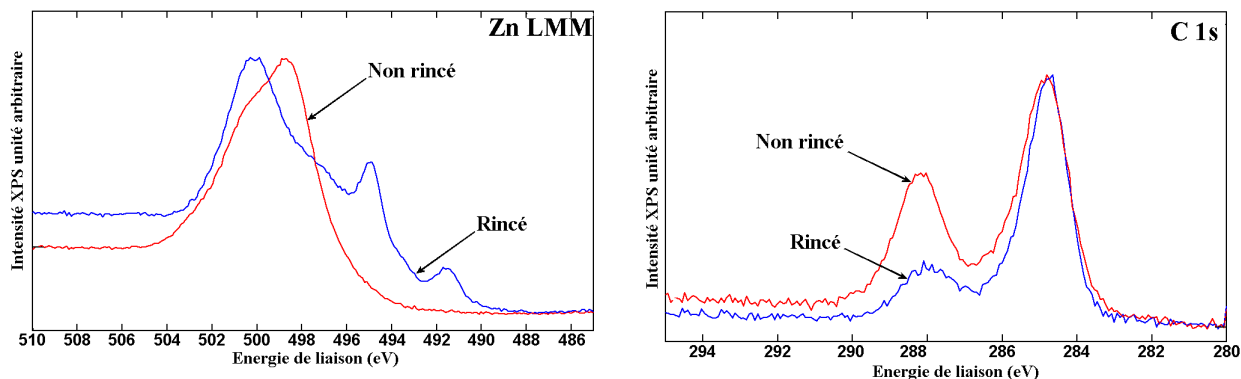


Figure V-26 : Niveaux de cœur C 1s et région du pic Auger Zn LMM obtenus sur une surface de zinc pur immergée une heure dans une solution à 1% de NaCl saturée en CO₂, avant et après rinçage à l'eau millipore.

Le Tableau V-16 permet de comparer des rapports d'intensités corrigées des sections efficaces (I) des éléments détectés lors de l'analyse XPS. Le rapport de l'intensité corrigée des pics de carbone à haute énergie de liaison (regroupant les contributions des bicarbonates et des carbonates) par l'intensité corrigée de la contribution associée aux cations Zn²⁺ sur l'échantillon non rincé est très importante ici : la formation des bicarbonates et/ou de l'hydrozincite est fortement favorisée par la présence de CO₂ dissous. Cette tendance est confirmée par l'évolution du rapport I_{O 1s}/I_{Zn2+}. Enfin, le rinçage des surfaces à l'eau millipore entraîne :

- la diminution des rapports I_{Na}/I_{Zn2+} et I_{Cl}/I_{Zn2+}, liée probablement à la dissolution d'une grande partie du chlorure de sodium présent en surface,
- la diminution des rapport I_{C (HE)}/I_{Zn2+} et I_{O1s}/I_{Zn2+}, liée à la dissolution des bicarbonates et des carbonates de zinc,
- le rinçage de l'échantillon entraîne une diminution significative du paramètre Auger modifié de la contribution "oxyde" ; sur le diagramme de Wagner, il se situerait alors plutôt dans la zone des hydroxydes de zinc.

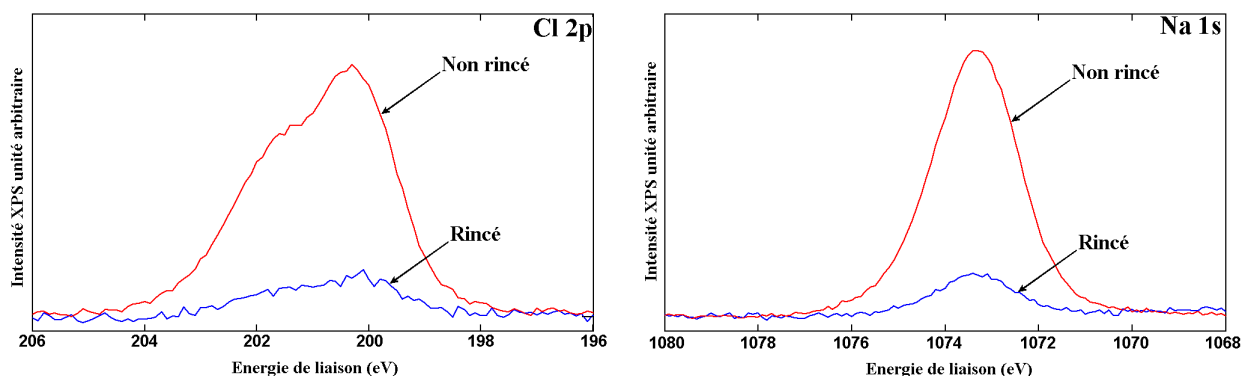


Figure V-27 : Niveaux de cœur Cl 2p et Na 1s obtenus sur une surface de zinc pur immergée une heure dans une solution à 1% de NaCl saturée en CO₂, avant et après rinçage à l'eau millipore.

	Angle d'analyse en °	$I_{C(HE)}/I_{Zn^{2+}}$	$I_{O1s}/I_{Zn^{2+}}$	$I_{Na}/I_{Zn^{2+}}$	$I_{Cl}/I_{Zn^{2+}}$	α'	Énergie de liaison Zn 2p _{3/2}
Référence	90	0,12	1,47	-	-	2010,0	1021,9
Solution NaCl 1%+CO ₂ , non rincée	90	0,40	2,04	0,70	0,46	2011,3	1022,0
Solution NaCl 1% +CO ₂ , rincée	90	0,14	1,40	0,06	0,05	2009,7	1021,9

Tableau V-16 : Comparaison des rapports des intensités des pics corrigés des sections efficaces. $I_{C(HE)}$ correspond aux contributions attribuées aux bicarbonates et à l'hydrozincite, I_{O1s} , I_{Na1s} et I_{Cl2p} correspondent respectivement à l'oxygène, au sodium, et au chlore. $I_{Zn^{2+}}$ correspond à la contribution de Zn^{2+} dans la région du niveau de cœur Zn 2p_{3/2}.

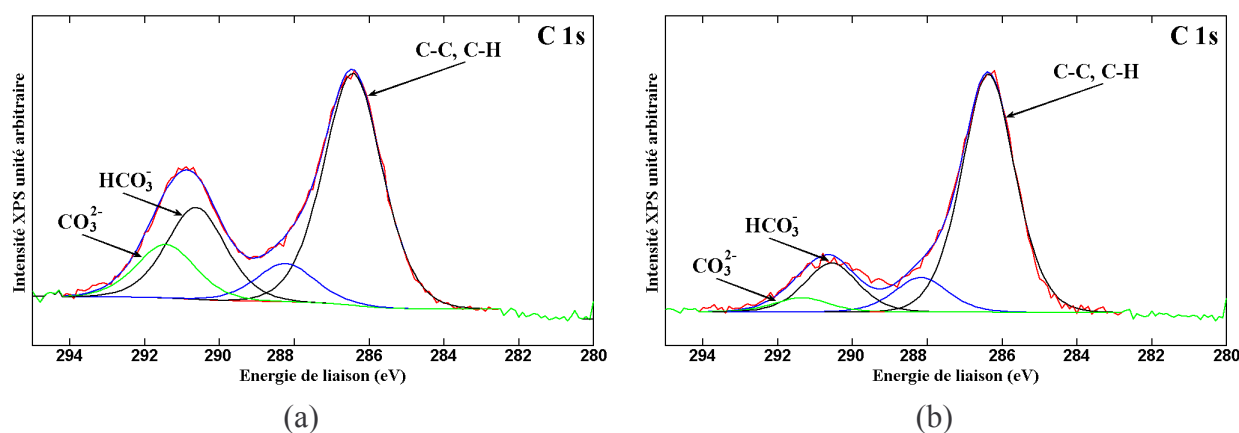


Figure V-28 : Niveaux de cœur C 1s obtenus sur une surface de zinc pur immergée une heure dans une solution à 1% de NaCl préalablement saturée en CO₂ avant (a) et après (b) rinçage à l'eau millipore.

En faisant l'hypothèse que le sodium et le chlore sont sous la forme NaCl, nous observons avant rinçage un excès de sodium en surface. L'insertion d'ions sodium Na⁺ dans le film de corrosion est cependant écartée car après rinçage l'excès de sodium n'est plus visible ($I_{Na}/I_{Cl} \sim 1$) ; l'excès de sodium peut être expliqué par la présence de carbonate de sodium Na₂CO₃ sur nos surfaces qui serait enlevé lors du rinçage, car ce résultat est observé quand la solution d'immersion est saturée en CO₂. Notons qu'il reste en surface des traces de NaCl même après rinçage.

La composition du film a été déterminée en considérant que ce dernier est constitué d'un mélange homogène des produits de corrosion ZnO, Zn(OH)₂, Zn(HCO₃)₂ et Zn₅(OH)₆(CO₃)₂ ; à ce stade, la simonkolleïte 4Zn(OH)₂.ZnCl₂ n'est pas présent dans le film. Les résultats sont présentés Figure V-29 pour la composition du film, et Figure V-30 pour les épaisseurs équivalentes calculées.

Dans le cas de l'échantillon non rincé après immersion, l'absence de signal provenant du métal rend impossible le calcul d'une épaisseur équivalente de la couche formée ; nous pouvons en revanche affirmer que le film est composé majoritairement d'hydroxyde de zinc (41,3%) ; le bicarbonate de zinc, l'oxyde de zinc et l'hydrozincite sont présents en plus faibles quantités (respectivement 24%, 21,7% et 13%). Nous constatons que le rinçage entraîne une modification de la couche : le signal métallique réapparaît dans la région Zn LMM, le calcul d'une épaisseur équivalente est alors possible et nous l'estimons à 4,6 nm. La composition de

la couche est également modifiée : l'hydrozincite et le bicarbonate de zinc ont été dissous ou transformés (respectivement 2,5% et 8,7%), le produit majoritaire reste l'hydroxyde de zinc (61,8%).

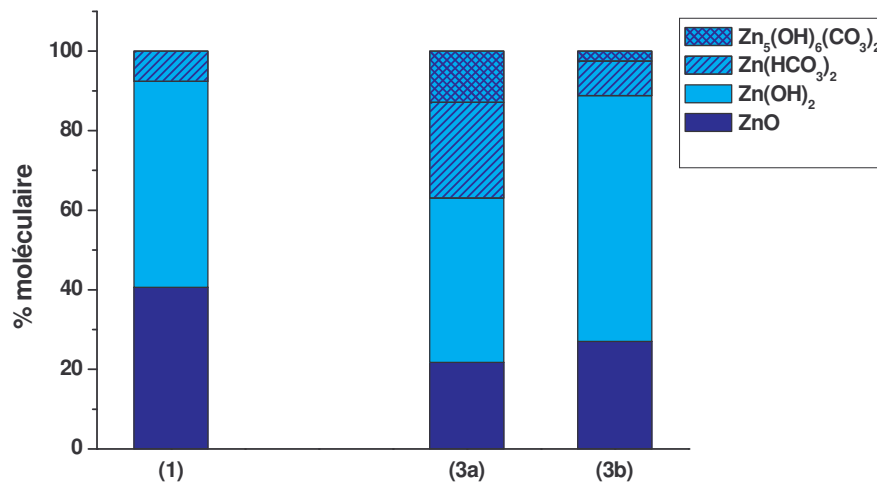


Figure V-29 : Composition de la couche de produits de corrosion ; surface de zinc polie avant immersion (1), immergée une heure dans une solution à 1% de NaCl saturée en CO₂ par bullage (3). Les échantillons ont été séchés sous flux d'azote à la sortie de la solution (a) ou rincés à l'eau ultra-pure puis séchés sous flux d'azote (b).

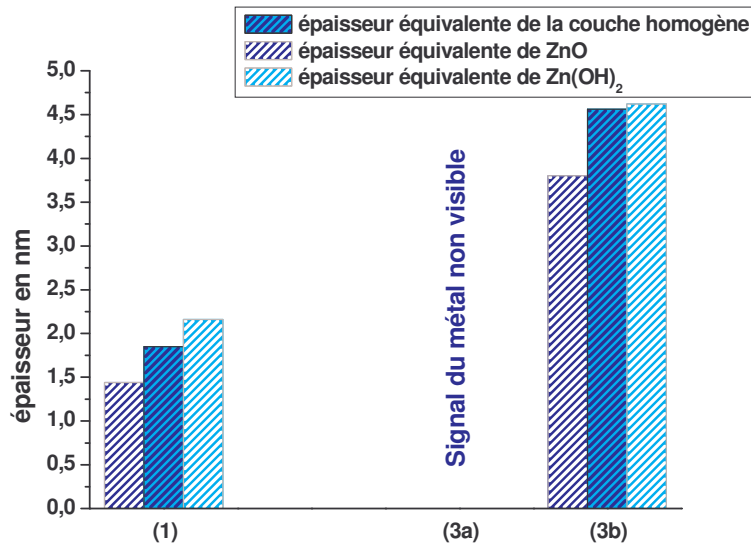


Figure V-30 : Épaisseurs équivalentes calculées en considérant que le film de corrosion est formé d'oxyde de zinc, d'hydroxyde de zinc ou d'une couche homogène comportant plusieurs composés. (1) surface avant essai, (3a) surface immergée une heure dans une solution saline fraîchement préparée et séchée sous flux d'azote, (3b) immergée une heure dans une solution saline fraîchement préparée saturée en CO₂, rincée puis séchée sous flux d'azote. Ces immersions ont été réalisées sous boîte à gants.

ii-Suivi du séchage par PM-IRRAS

Le séchage à l'air de surfaces immergées une heure dans une solution saline à 1% de chlorure de sodium saturée en CO_2 a été suivi par PM-IRRAS (Figure V-31). Le comportement est très similaire au cas précédent (Figure V-25), à savoir l'immersion dans une solution chlorurée désaérée. La bande d'eau à 1650 cm^{-1} est bien visible en début de séchage et diminue au fur et à mesure de l'avancement du séchage et la bande large visible dès la première acquisition à 1400 cm^{-1} reste présente durant le séchage. Deux bandes fines, déjà détectées en absence de CO_2 dissous dans la solution, apparaissent en même temps à 1560 et 1445 cm^{-1} quelques minutes seulement après le début du séchage ; ces bandes croissent rapidement, nous pouvons remarquer une différence importante du rapport des intensités de ces deux bandes comparé aux essais réalisés en absence de CO_2 dissous : la bande à 1445 cm^{-1} est nettement plus intense que la bande à 1560 cm^{-1} . Enfin, lorsque la surface devient sèche, des bandes peu intenses apparaissent à 840 , 1040 et 1335 cm^{-1} .

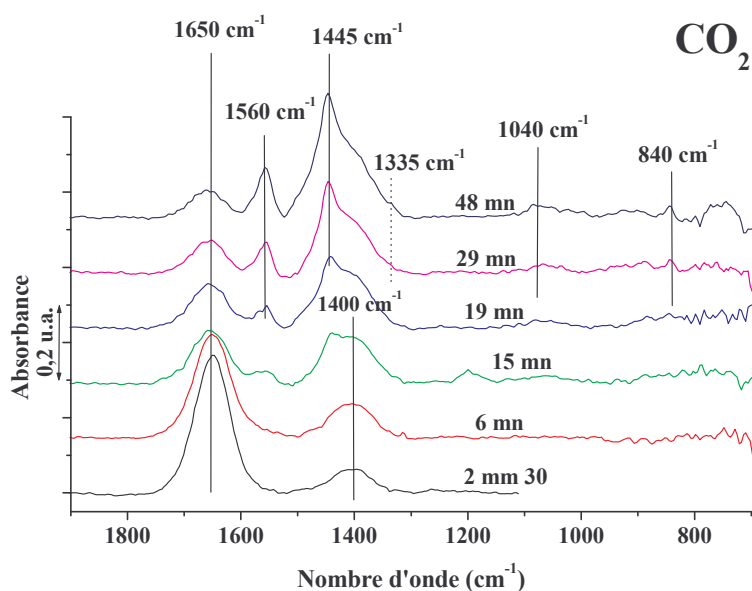


Figure V-31 : Suivi du séchage à l'air d'un échantillon immergé une heure dans une solution saline à 1% de NaCl préalablement saturée en CO_2 .

3-Influence du mode de séchage

Dans les cas précédents, les échantillons étaient sortis du bécher après l'immersion, puis placés verticalement sur le porte échantillon du spectromètre PM-IRRAS ; dans cette position, le liquide est évacué et l'échantillon peut sécher rapidement. Dans cette nouvelle série d'essais, l'échantillon est immergé une heure, le barbotage de gaz étant arrêté, sorti puis exposé horizontalement encore mouillé à l'air durant une heure. Le comportement des échantillons diffère suivant la nature de la solution :

- l'eau ultra-pure Millipore forme une sorte de bulle épaisse recouvrant toute la surface horizontale de l'échantillon ; la surface de l'échantillon est peu mouillante,
- la solution saline forme un film de liquide mince couvrant toute la surface de l'échantillon.

Les échantillons encore mouillés après une heure sont ensuite montés verticalement sur le spectromètre pour être analysés. La Figure V-32 montre les spectres après une demi-heure en position verticale pour quatre conditions d'immersion.

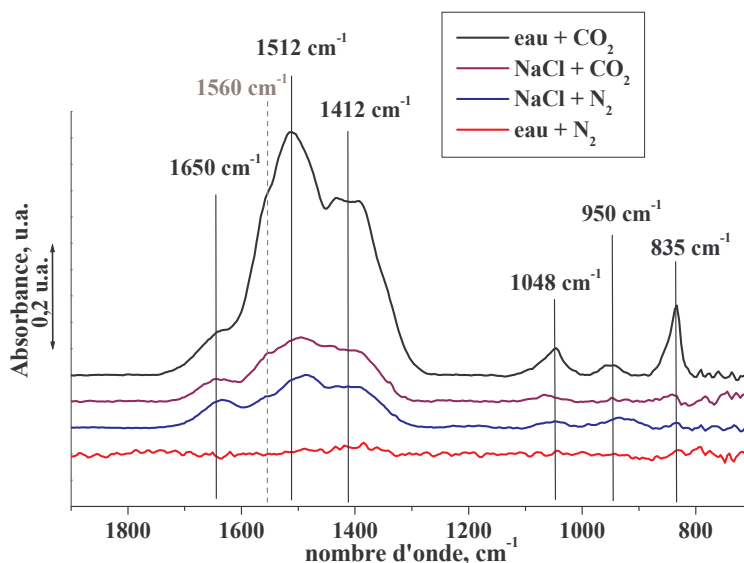


Figure V-32 : Spectres infrarouge obtenus après séchage horizontal durant une heure des pastilles de zinc immergées préalablement une heure dans différentes solutions aqueuses après barbotage par N_2 ou CO_2 .

Le spectre de l'échantillon immergé dans l'eau millipore dégazée par N_2 ne présente qu'une bande à peine visible dans la région $1300-1500\text{ cm}^{-1}$, et la bande d'eau à 1650 cm^{-1} a disparu ; cette surface a séché rapidement. Les spectres des autres échantillons présentent des différences significatives comparés à ceux obtenus précédemment. Ainsi, en séchage horizontal, l'immersion en eau pure saturée en CO_2 conduit à des bandes intenses et larges dans la région $1300-1650\text{ cm}^{-1}$, et des bandes moins intenses et fines sont également présentes à 835 , 950 et 1048 cm^{-1} . Les spectres PM-IRRAS des échantillons immergés en solution saline dégazée par N_2 ou saturée en CO_2 sont quasiment superposables, ils présentent également des bandes larges dans la région $1300-1650\text{ cm}^{-1}$, mais les autres bandes dans la région $800-1050\text{ cm}^{-1}$ sont à peine détectées.

Pour cette série d'essais, nous pouvons noter que :

- une bande à 950 cm^{-1} apparaît,
- des bandes larges et intenses situées à 1412 et 1512 cm^{-1} apparaissent, la dernière n'était pas présente lors des essais précédents,
- la bande fine à 1560 cm^{-1} découverte précédemment reste visible sous la forme d'un épaulement,
- l'effet du CO_2 semble être bloqué en solution saline.

C-Identification des produits

Les spectres infrarouges, enregistrés lors du suivi du séchage à l'air des surfaces de zinc pré-immersées, mettent en évidence plusieurs bandes d'absorption dont la position et l'intensité dépendent des conditions d'essai et sont caractéristiques des produits formés :

- les bandes les plus intenses sont observées au cours des essais de séchage à l'air des surfaces de zinc pré-immersées ; elles sont situées dans la région $1300-1700\text{ cm}^{-1}$, caractéristique des groupes $-\text{CO}_2$ (carboxyles et carboxylates) et CO_3 (carbonates) [79, 80],
- des bandes sont également visibles dans la région $3100-3600\text{ cm}^{-1}$, caractéristique de l'eau physisorbée et des vibrations des groupements $-\text{OH}$, nous nous ne sommes cependant pas attardés sur cette région.

Les produits cités ici sont souvent observés sur des surfaces de zinc ou d'oxyde de zinc, et peuvent avoir des origines très diverses (chimisorption du gaz carbonique CO_2 ou du monoxyde de carbone CO , produits de corrosion). Le Tableau V-17 synthétise les données issues de la bibliographie, il regroupe les positions des bandes caractéristiques de différents types de carbonates, des carboxylates, des formiates et enfin d'espèces CO_2 adsorbées, mesurées sur des substrats métalliques et sur des surfaces d'oxyde de zinc ZnO . Ces données montrent que l'attribution des bandes peut être délicate car les produits adsorbés peuvent se trouver sous différentes formes structurales, et la position des bandes s'en trouve alors affectée : ainsi, l'ion carbonate, par exemple, est une molécule plane composée de quatre atomes que nous pouvons trouver sous différentes formes :

- la molécule libre, sous forme ionique, n'est pas coordonnée et possède une symétrie D_{3h} ,
- la molécule adsorbée unidentée possède une symétrie C_s ,
- la molécule adsorbée bidentée possède une symétrie C_{2v} .

L'adsorption de la molécule sur la surface entraîne une diminution plus au moins grande de sa symétrie suivant le type d'adsorption, ce qui se traduit sur les spectres infrarouge par une levée de dégénérescence de la bande du mode de vibration ν_3 : l'écart entre les deux bandes renseigne alors sur le mode d'absorption [81, 82].

	$\nu_{as}(\text{CO}_3^{2-})$	$\nu_s(\text{CO}_3^{2-})$ (Raman)		Réf.
Carbonate libre (en solution)	1450-1420	1090-1020		[80]
	1415	1063		[82-85]
	1390			[86]
	1400			[87, 88]
Carbonate monodenté	$\nu_{as}(\text{COO}^-)$	$\nu_s(\text{COO}^-)$	$\nu(\text{C-O})$	
	1530-1470	1300-1370	1080-1040	[80]
	1470	1380		
Carbonate bidenté chélaté	$\nu(\text{C=O})$	$\nu_{as}(\text{COO})$	$\nu_s(\text{COO})$	
	1530-1620	1270-1250	1030-1020	[80]
	1563	1294	1030	[89]
Carbonate bidenté ponté	1020-1670	1220-1270	980-1020	[80]
Carbonate bidenté sur ZnO	1580-1665	1303-1348		[90]
Polydenté	1484	1350	1080	[89]
Polydenté sur ZnO	1522	1357	1030	[90]
Hydroxycarbonate de zinc $3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{ZnCO}_3$	$\nu_{as}(\text{CO}_3^{2-})$	$\nu_{as}(\text{CO}_3^{2-})$	$\nu_s(\text{CO}_3^{2-})$	
	1510	1380		[46, 91]
	1502	1396	1098	[92]
	1501	1388		Notre référence
Hydrogénocarbonate en solution (ou bicarbonate (HO-CO_2^-))	$\nu_{as}(\text{COO}^-)$	$\nu_s(\text{COO}^-)$	$\Delta(\text{OH}\dots\text{O})$	
	1650	1362		[88]
Hydrogénocarbonate sur ZnO	1635 (1650)	1424 (1430)	1230	[90] ([93])
	1600	1431	1230	[82]
Type carboxylate	$\nu_{as}(\text{COO}^-)$	$\nu_s(\text{COO}^-)$		
	1560-1630	1350-1420		[80]
	1550-1610	1335-1420		
Type carboxylate sur ZnO	1578	1380		[82]
Formiate bidenté sur ZnO	$\nu_{as}(\text{COO}^-)$	$\nu_s(\text{COO}^-)$	$\delta(\text{CH})$	
	1580	1365	1382	[93]
	1575	1362	1379	[94]
	1572	1369	1379	[82]
Espèces CO_2 linéaires		(Raman)		
	~2350	~1370	~640	[90]
Simonkolléite $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$				
	897	711	1040	[95]
	895	700		[46]

Tableau V-17 : Fréquences des bandes de vibration caractéristiques (en cm^{-1}) observées pour les différents types de carbonates, carboxylates et formiates sur des surfaces métalliques et des surfaces d'oxyde de zinc ZnO. Les bandes les plus intenses sont soulignées.

Sur tous les spectres, nous voyons en début de séchage une bande centrée à 1650 cm^{-1} , elle est attribuée à la vibration de déformation des molécules d'eau présentes en surface ; son intensité est liée à l'épaisseur du film d'eau, elle peut donc être utilisée pour suivre le séchage de la surface avec le temps.

Les spectres obtenus au cours du séchage à l'air de surfaces de zinc préalablement immergées en eau millipore (Figure V-13 & Figure V-20) ou en solution saline après barbotage de N_2 dans ce dernier cas (Figure V-14), montrent des bandes larges et peu intenses, centrées à 1415 et 1550 cm^{-1} . Les données regroupées dans le Tableau V-17 laissent penser que ces bandes sont dues à la présence de carboxylates, cependant nous écartons cette hypothèse car il faudrait pour cela que notre système contienne des groupements alkyls, or les espèces potentiellement présentes en solution sont, en dehors des molécules d'eau, Zn^{2+} , Na^+ , Cl^- , H^+ , OH^- , H_2CO_3 , HCO_3^- et CO_3^{2-} , les trois dernières espèces étant liées à la dissolution du CO_2 dans l'eau⁶. L'absence d'une bande à 1230 cm^{-1} écarte également l'attribution de ces bandes à la présence d'hydrogénocarbonate (encore appelé bicarbonate). En fin de séchage, l'apparition de bandes à 840 et 1040 cm^{-1} est caractéristique de la présence de carbonates ou d'hydroxycarbonates adsorbés sur la surface, nous ne sommes cependant pas en mesure de définir leur type d'absorption. De plus, la présence de bicarbonate de zinc en faible quantité au début du séchage est également envisageable.

Les spectres obtenus après une immersion en solution saline préalablement dégazée (Figure V-25) ou saturée en CO_2 (Figure V-31) montrent des bandes intenses et bien définies. Dans les premières minutes du séchage, deux bandes seulement sont visibles :

- la bande à 1650 cm^{-1} liée, comme nous l'avons déjà vu, à la vibration de déformation des molécules d'eau,
- une bande large, centrée à 1400 cm^{-1} , qui est intense et reste visible durant tout le séchage.

Cette bande à 1400 cm^{-1} peut être attribuée au mode de vibration d'élongation des liaisons C-O de l'ion carbonate CO_3^{2-} libre ($\gamma_{\text{as}}(\text{CO}_3^{2-})$) : en effet, cet ion de symétrie D_{3h} possède quatre modes principaux de vibration, dont trois seulement sont actifs en infrarouge pour raison de symétrie, et au dessus de 900 cm^{-1} un seul mode apparaît. Ceci est en accord avec les observations faites par Arihara et Wijnja [88, 96] sur Na_2CO_3 dissous dans H_2O . Ces mêmes auteurs montrent que la présence d'ions bicarbonate HCO_3^- libres (symétrie C_{2v}) se traduirait aussi par une bande à 1650 cm^{-1} (confondue avec la bande de vibration de déformation de l'eau H_2O) et d'une bande proche de 1360 cm^{-1} , que nous n'observons pas, plus fine que la bande asymétrique due aux carbonates en solution.

Après quelques minutes de séchage, deux bandes centrées à 1560 et 1445 cm^{-1} apparaissent, suivies de bandes moins intenses à 1335 , 1040 et 840 cm^{-1} . L'apparition des bandes à 1040 et à 840 cm^{-1} révèle la présence de carbonates adsorbés en surface, elles sont attribuées respectivement au mode de vibration symétrique $\gamma(\text{C-O})$ et au mode de déformation hors du plan $\pi(\text{CO}_3^{2-})$. Nous observons que la bande à 1445 cm^{-1} croît plus rapidement que la bande à 1560 cm^{-1} lorsque la solution de chlorure de sodium a été préalablement saturée en

⁶ La dissolution du gaz carbonique dans l'eau est régie par la loi de Henry et conduit à la formation de l'acide carbonique suivant l'équation $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$. L'acide carbonique réagit pour former l'ion carbonate CO_3^{2-} et l'ion bicarbonate HCO_3^- : $\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$ et $\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$.

CO₂, ces deux bandes ne semblent donc pas être corrélées. Les bandes situées à 1560 et à 1335 cm⁻¹ sont elles, liées : l'intensité relative et la fréquence moyenne (égale à 1447,5 cm⁻¹) de ces deux bandes sont compatibles avec leur attribution respectivement au mode de vibration asymétrique $\gamma_{as}(\text{COO}^-)$ et au mode de vibration symétrique $\gamma_s(\text{COO}^-)$ d'un carbonate de zinc. La différence de fréquence de vibration de ces deux bandes, de l'ordre de 225 cm⁻¹, ne permet pas de trancher entre des carbonates de type monodentés ou polydentés.

Ogden [81, 97-99] a montré que les carbonates de métaux alcalins, de type M₂[CO₃], ne présentent pas de levée de dégénérescence de la bande du mode de vibration ν_3 des liaisons C-O ; une seule bande apparaît dans la région 1430-1500 cm⁻¹. Nakamoto [81], Harris [98], Shang [99] et Neufeld [100] annoncent des valeurs de l'ordre de 1425 à 1440 cm⁻¹ pour des carbonates de sodium adsorbés : la bande à 1445 cm⁻¹ peut donc être attribuée à Na₂CO₃ absorbé sur le substrat.

La dernière catégorie de spectres, obtenus après séchage horizontal des surfaces immergées (Figure V-32), montre l'apparition progressive de différentes bandes centrées à 1512 et à 1412 cm⁻¹ (mode de vibration asymétrique $\nu_{as}(\text{CO}_3^{2-})$, à 1048 et à 950 cm⁻¹ (mode de vibration des OH) et 835 cm⁻¹ (mode de vibration symétrique $\nu_s(\text{CO}_3^{2-})$). Ces bandes sont caractéristiques de la formation d'hydrozincite au cours du séchage : la Figure V-33 montre le spectre infrarouge de ce composé obtenu en ATR à partir d'une poudre provenant de Acros Organics. L'élargissement des bandes observées sur les spectres obtenus lors du séchage des surfaces de zinc peut être expliqué par des effets de transfert électronique entre l'hydrozincite et le substrat métallique.

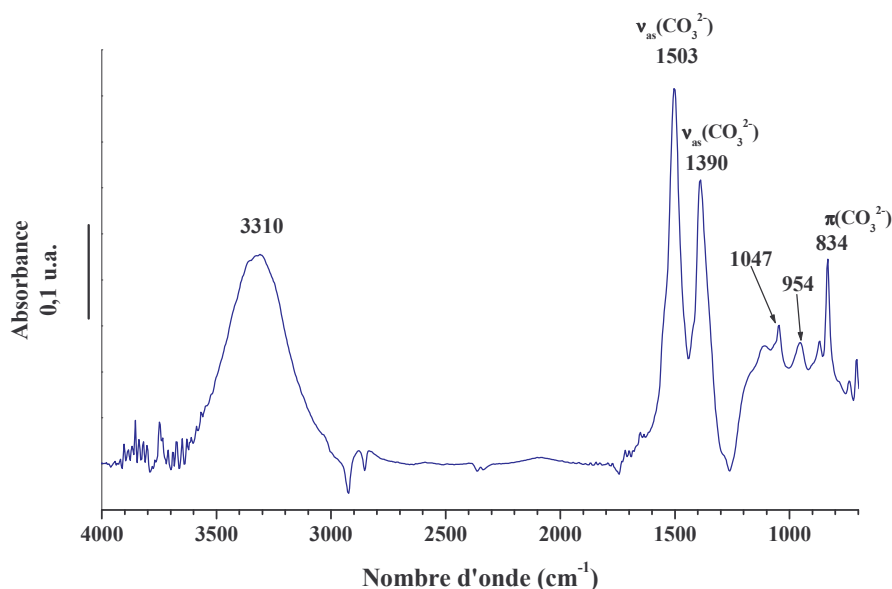


Figure V-33 : Spectre d'absorption infrarouge obtenu en ATR d'une poudre d'hydroxycarbonate de zinc (hydrozincite $2\text{Zn}(\text{CO}_3).3\text{Zn}(\text{OH})_2$).

IV-Étude par PM-IRRAS *in situ* de la cinétique de formation des produits de corrosion au cours de la phase de séchage

Nous avons vu précédemment que la présence d'ions chlorures et de CO_2 dissous durant la phase d'immersion entraîne des modifications de l'épaisseur et de la composition du film de produits de corrosion sur le zinc. Nous allons maintenant étudier l'évolution des mêmes surfaces soumises à une atmosphère d'air reconstitué dont la concentration en CO_2 est contrôlée. Le taux d'humidité relative de ce mélange de gaz est maintenu à une valeur supérieure à 90%, ce qui permet de maintenir un mince film de solution sur la surface des échantillons. L'objectif de ces essais est de reproduire au mieux les conditions d'apparition massive et rapide des produits de corrosion observées en configuration d'accostage dans une enceinte climatique grâce au suivi vidéo des essais de corrosion. Nous avons vu au chapitre IV, § I-C que, lorsque l'interstice se vide, la surface de tôle reste mouillée très longtemps ; l'apparition massive des produits blanchâtres intervient au moment où la surface sèche. La cellule décrite au chapitre III, § II associée à la spectroscopie infrarouge en réflexion-absorption par modulation de polarisation (PM-IRRAS) a permis pour la première fois de suivre *in situ* la cinétique d'apparition des produits de corrosion au cours du séchage lent de la surface de l'échantillon.

A-Mode opératoire

Les essais ont été réalisés sur des pastilles de zinc pur polies au grain 1200 et préparées suivant la procédure décrite au chapitre II, § I-B.

L'essai consiste tout d'abord à immerger un échantillon, fraîchement préparé, durant une heure dans un bécher rempli d'eau millipore ou d'une solution saline à 1% de NaCl. Après cette immersion, l'échantillon est rincé dans un bécher d'eau millipore, placé encore mouillé sur son support puis introduit dans le bâti, ce dernier est alors fermé hermétiquement. L'ensemble de ces étapes doit être effectué rapidement afin de limiter le temps d'exposition de l'échantillon à l'air ambiant. L'étape suivante consiste à mettre le bâti sous vide avant d'introduire le mélange de gaz composé d'air reconstitué et de CO_2 ; cette étape, même réalisée rapidement, entraîne un séchage partiel de la surface de zinc à étudier, mais elle est nécessaire pour contrôler parfaitement la composition du mélange gazeux. Les spectres infrarouge sont ensuite acquis à intervalles réguliers, le temps $t=0$ étant fixé par l'introduction d'eau millipore pour remouiller la surface de zinc et pour maintenir un taux d'humidité relative supérieur à 90% à l'intérieur de l'enceinte.

B-Résultats

1-Eau millipore : influence de la quantité de CO_2

L'expérience décrite ici consiste à suivre l'évolution de la surface d'échantillons préalablement immergés en eau millipore puis exposés à température ambiante durant plusieurs heures à deux types d'atmosphère

- le premier mélange de gaz ne contient que le CO_2 résiduel de la bouteille d'air reconstitué, soit moins de 0,04%,
- le second mélange est réalisé à partir d'air reconstitué auquel nous avons ajouté 5% de CO_2 .

Les résultats sont présentés sur la Figure V-34.

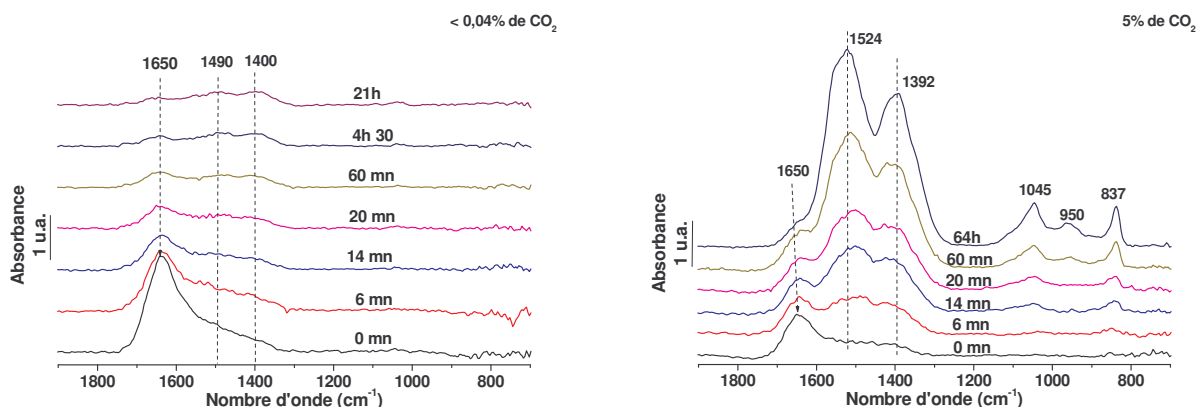


Figure V-34 : Spectres PM-IRRAS de surfaces de zinc après immersion en eau millipore puis maintenues sous air humide contenant moins de 0,04% de CO_2 ou enrichi à 5% de CO_2 .

Les spectres réalisés dans les deux conditions présentent une bande à 1650 cm^{-1} intense en début d'essai puis qui diminue avec le temps sans disparaître ; cette bande est attribuée à l'eau présente en surface. Nous vérifions ainsi que, dans le bâti, le taux d'humidité permet bien de maintenir pendant plusieurs dizaines d'heures un mince film d'eau sur la surface de l'échantillon.

Lorsque le mélange de gaz est pauvre en CO_2 , deux autres bandes très faibles et centrées à 1400 et 1490 cm^{-1} sont visibles dès le début de l'essai et croissent peu au cours du séchage.

La même expérience renouvelée en présence de 5% de CO_2 dans le bâti montre, au tout début du séchage, des spectres similaires au cas précédent avec l'apparition de deux bandes faibles centrées à 1400 et 1490 cm^{-1} . Après quelques minutes de séchage, nous observons la croissance de ces deux bandes ainsi que l'apparition de nouvelles bandes à 1045 , 950 et 837 cm^{-1} . Après 64 heures d'essais, les bandes les plus intenses sont centrées à 1524 et 1392 cm^{-1} , avec un épaulement à 1650 cm^{-1} toujours visible. Nous avons montré au paragraphe V-D de ce chapitre que ces bandes, centrées à 1524 et 1392 , 1045 , 950 et 837 cm^{-1} sont caractéristiques de la formation d'hydrozincite sur la surface de l'échantillon.

Nous avons reporté dans la Figure V-35 l'aire des bandes de la région $1280\text{-}1590\text{ cm}^{-1}$ en fonction de la durée des essais. Nous constatons que la croissance des produits de corrosion est rapide, puis atteint un palier dont la hauteur dépend de la présence ou non de CO_2 dans l'air du bâti ; nous précisons à ce stade que l'essai réalisé en présence de 10% de CO_2 dans l'air ne modifie ni l'allure ni le palier de la courbe.

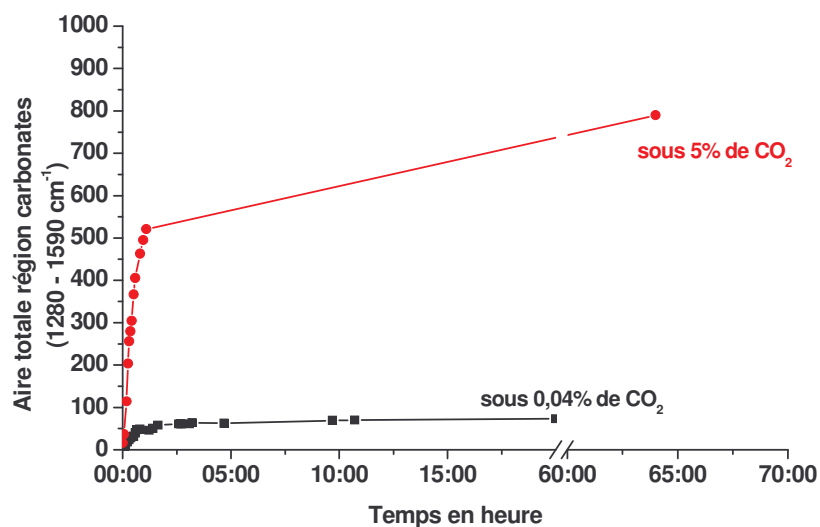


Figure V-35 : Evolution avec le temps de l'intensité des bandes de la région des carbonates (1280-1590 cm⁻¹).

Ces essais montrent sans ambiguïté que la cinétique de formation d'hydrozincite est dépendante de la concentration de CO₂ dans l'air, et par conséquent de CO₂ dissous dans le film de liquide présent sur la surface de zinc.

2-Solution saline à 1% en masse de NaCl : influence de la quantité de CO₂

L'expérience précédente a été répétée en remplaçant l'eau millipore par une solution saline à 1% de NaCl fraîchement préparée. Aucun barbotage de gaz n'est effectué dans la solution avant ou pendant l'immersion, mais à la sortie de cette immersion, les échantillons sont rincés dans un bécher d'eau millipore. Les essais sont réalisés avec les mêmes mélanges de gaz que précédemment. Les spectres sont présentés sur la Figure V-36.

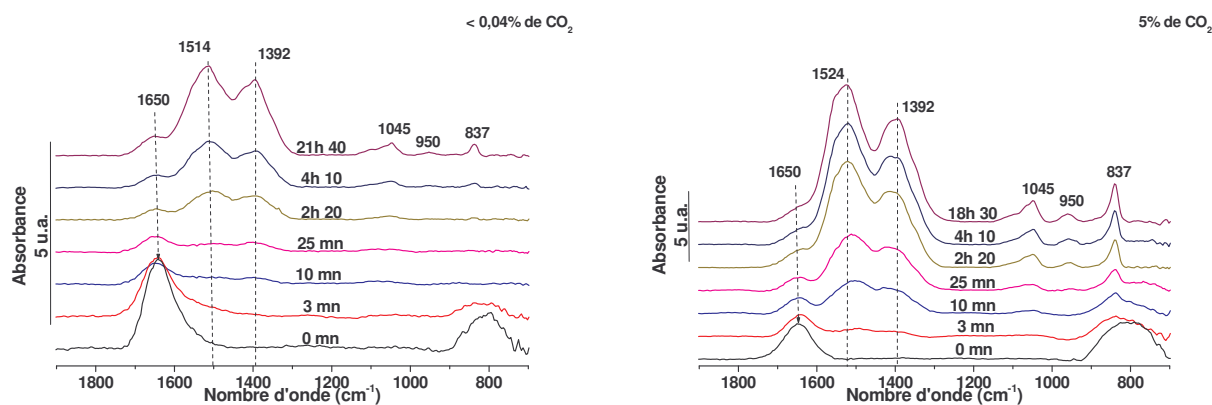


Figure V-36 : Spectres PM-IRRAS de surfaces de zinc après immersion en solution NaCl puis maintenues sous air humide contenant moins de 0,04% de CO₂ ou enrichi à 5% de CO₂.

Nous observons toujours la bande à 1650 cm⁻¹ liée à la présence d'un film d'eau sur la surface pendant toute la durée des essais.

La présence de chlorure de sodium pendant l'immersion préalable rend la surface plus réactive pour les deux mélanges de gaz : dès le début du séchage, des bandes apparaissent

dans la région $1350-1600\text{ cm}^{-1}$; elles croissent plus rapidement en présence d'une atmosphère riche en CO_2 . En fin de séchage, des bandes à $840, 950$ et 1040 cm^{-1} apparaissent également. Comme précédemment, la position des bandes infrarouge caractérise la formation d'hydrozincite sur les surfaces de zinc. Nous pouvons noter que les spectres obtenus sur des échantillons non rincés avant leur mise en place dans la cellule présentent les mêmes bandes infrarouges.

L'évolution de l'aire des bandes de la région $1280-1590\text{ cm}^{-1}$ en fonction de la durée de l'essai pour toutes les conditions étudiées est présentée sur la Figure V-37. Après immersion en solution saline, la croissance des produits de corrosion est également rapide ; la quantité de produits de corrosion est fortement accrue par une immersion préalable en solution saline.

Nous avons également vérifié la validité des mesures réalisées ici en utilisant des pastilles de tôle électrozinguée, plus proches des matériaux réels. Par exemple, la Figure V-38 montre que les spectres obtenus sur une surface de tôle et sur une surface de zinc polie préalablement immergées une heure en solution saline puis laissées quatre heures sous une atmosphère humide contenant 5% de CO_2 , sont très similaires ; ils montrent que les composés formés sont identiques, et que le choix du zinc pur comme surface d'étude est judicieux.

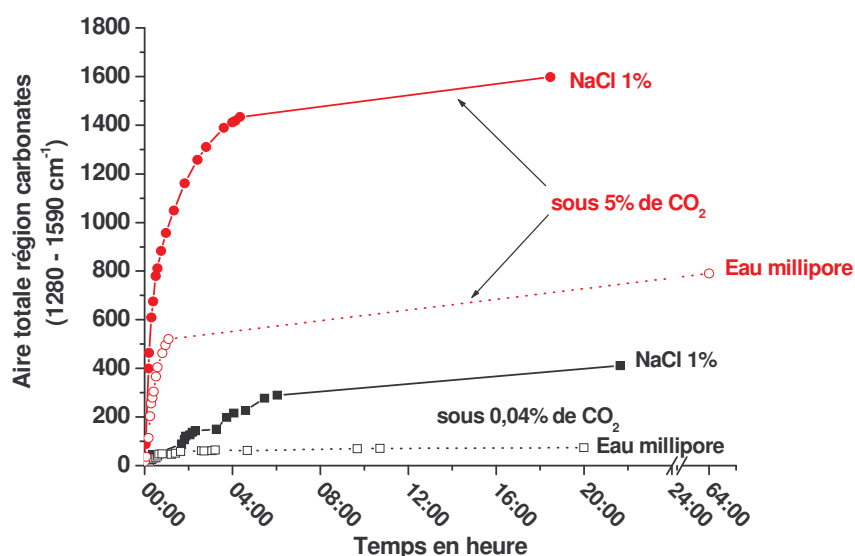


Figure V-37 : Evolution avec le temps de l'intensité des bandes de la région des carbonates ($1280-1590\text{ cm}^{-1}$) selon la concentration de CO_2 atmosphérique. Nous avons reporté en pointillés les résultats obtenus avec une immersion d'une heure en eau millipore à titre de comparaison.

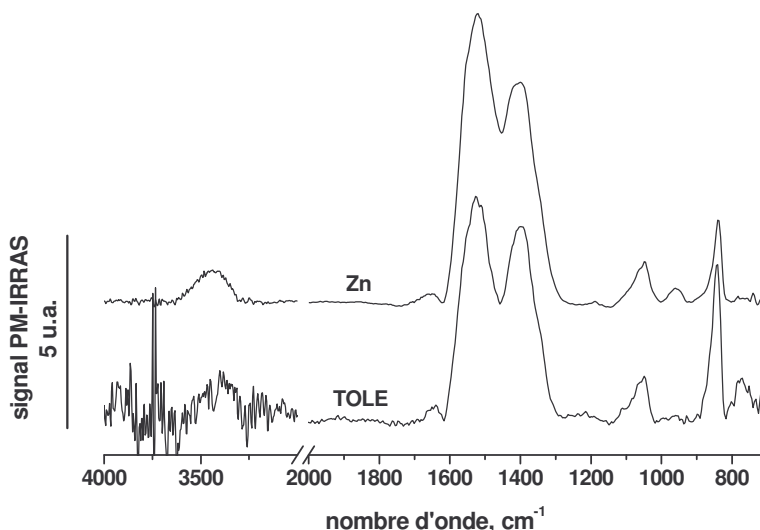


Figure V-38 : Comparaison d'une surface de tôle électrozinguée et d'une surface de zinc polie après 4 heures sous 5% de CO_2 , immersion préalable d'une heure en solution à 1% de NaCl.

Ces résultats montrent que l'immersion dans une solution de chlorure de sodium et/ou la présence de chlorure de sodium sur la surface favorise la formation de l'hydrozincite quelle que soit la concentration de CO_2 dans l'air.

3-Effet de l'immersion sur la cinétique de formation de l'hydrozincite

Cette expérience a pour but de déterminer si le facteur favorisant la formation d'hydrozincite est l'immersion d'une heure en solution saline ou simplement la présence de NaCl sur la surface au début de l'essai.

Des pastilles de zinc pur ont été préparées et introduites dans le bâti PM-IRRAS sans avoir subi d'immersion, le bâti est ensuite fermé hermétiquement puis purgé. Après avoir introduit le mélange d'air reconstitué contenant 5% de CO_2 , les surfaces de zinc sont mouillées dans l'enceinte par de l'eau millipore ou par une solution saline à 1 % en masse de NaCl.

Les spectres enregistrés une heure après le début de l'essai sont présentés sur la Figure V-39, ils sont quasiment superposables, et comme dans les cas précédent, ils révèlent la formation d'hydrozincite. Cependant, en l'absence d'une phase d'immersion, la formation d'hydrozincite est faible qu'il y ait ou non du chlorure de sodium en surface au début de cet essai.

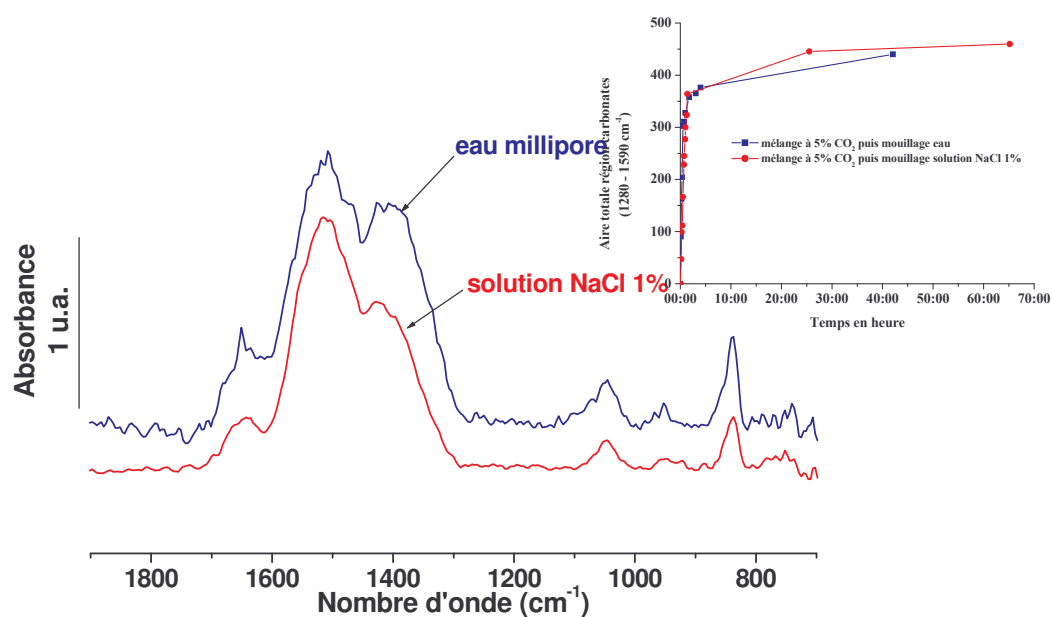


Figure V-39 : Spectres PM-IRRAS obtenus après mouillage rapide et une heure dans une atmosphère d'air reconstitué humide contenant 5% de CO_2 , sans phase d'immersion préalable. En encart, évolution de l'aire des bandes de la région des carbonates avec le temps.

Ainsi, ces essais montrent que ce sont les modifications de la surface induites par la phase d'immersion en présence de NaCl qui favorisent la formation des produits de corrosion. Notons que le taux d'humidité dans la cellule est très élevé (>90%HR) et qu'en conséquence la surface ne sèche pas même après plusieurs heures : la bande à 1650 cm^{-1} visible sur chacun des spectres infrarouges ci-dessus est la preuve de la présence d'un film d'eau ou d'électrolyte en surface.

4-Effet d'un séchage rapide avant remouillage de la surface

Pour cette expérience, nous avons modifié le protocole expérimental en supprimant l'étape consistant à purger l'enceinte avant d'introduire le mélange gazeux ; l'objectif est de mesurer l'impact du séchage partiel rapide, suivi du remouillage de la surface de zinc, sur la formation des produits de corrosion. Ainsi, après l'introduction de l'échantillon encore mouillé à l'issue de la phase d'immersion, le bâti est fermé puis balayé par de l'air pur pendant 5 minutes avant le début des mesures. Dans ces conditions, la surface de l'échantillon reste constamment humide et le taux d'humidité à l'intérieur du bâti très élevé (de l'ordre de 90%).

La Figure V-40 montre l'évolution des spectres infrarouge au cours du séchage lent d'un échantillon préalablement immergé une heure dans une solution à 1% de chlorure de sodium.

Au début de l'essai, deux bandes centrées à 1650 et 1400 cm^{-1} sont présentes, liées respectivement à la présence d'eau et d'ions carbonates CO_3^{2-} dans le film d'eau en surface. Apparaissent ensuite, dès les premières minutes, deux bandes centrées à 1553 et 1445 cm^{-1} ; déjà identifiées précédemment (§ III-D de ce chapitre), ces bandes révèlent la présence de carbonate de zinc adsorbé sur la surface de zinc et d'un carbonate alcalin, Na_2CO_3 . Après un temps très long (19h), nous observons la croissance d'une bande large et intense centrée à 1515 cm^{-1} , corrélée avec un épaulement très marqué à 1390 cm^{-1} et enfin, d'autres bandes

apparaissent à 840, 950 et 1050 cm^{-1} (Figure V-41) ; ces bandes sont caractéristiques de la présence d'hydrozincite. Nous pouvons cependant noter que les bandes très intenses visibles en début d'essai sont encore visibles en fin de séchage de la surface sous forme d'épaulements.

Une bande centrée à 895 cm^{-1} est visible sur quelques essais de ce type, elle peut être attribuée à l'hydroxychlorure de zinc (simonkolleïte) présent en très faible quantité à ce stade des essais.

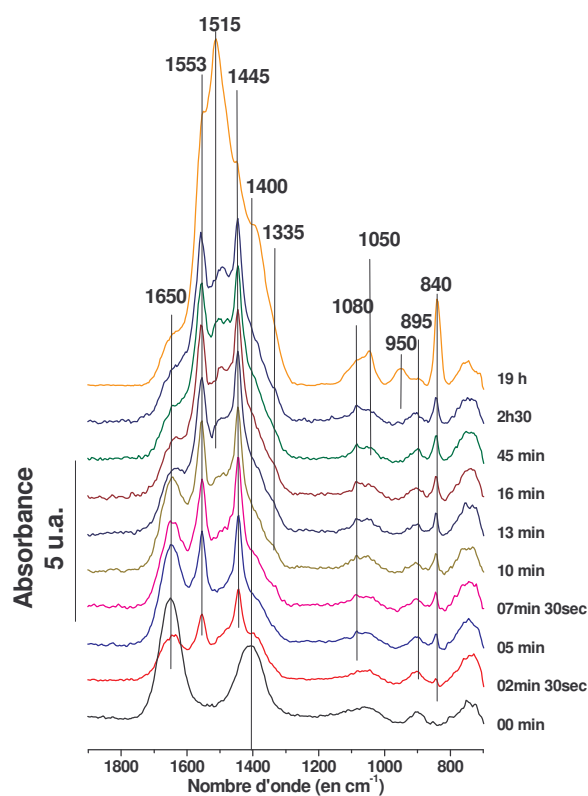


Figure V-40 : Spectres PM-IRRAS d'une surface de zinc après immersion en solution NaCl, puis maintenue sous air reconstitué humide contenant environ 5% de CO_2 .

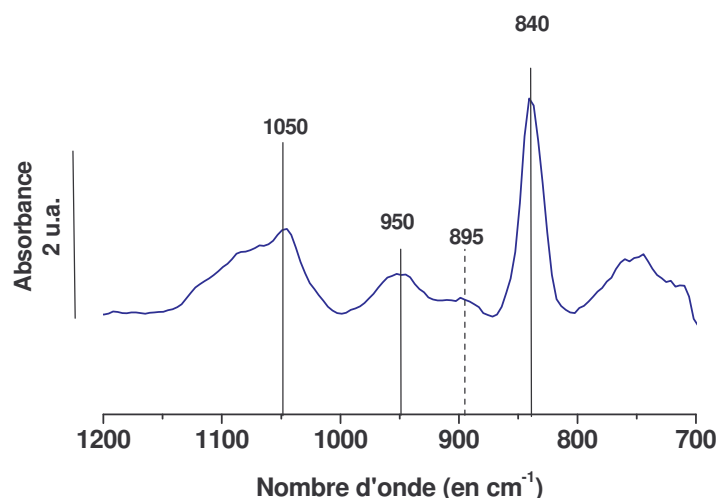


Figure V-41 : Détail de la région 700-1200 cm^{-1} du spectre infrarouge obtenu en fin d'essai (à 19 heures).

Cette série d'essais montre l'apparition des produits sur la surface de zinc :

1. présence d'ions carbonates au sortir de la phase d'immersion,
2. formation de carbonate de zinc et de carbonate de sodium adsorbés sur la surface de zinc,
3. formation d'hydrozincite.

Ainsi, la formation d'hydrozincite n'intervient qu'à l'issue d'un séchage lent, ou après un séchage partiel suivi d'un remouillage de la surface. Il est à noter que, contrairement à l'hydrozincite, le carbonate de zinc est considéré généralement comme un produit protecteur à pH neutre.

5-Effet d'un rinçage des surfaces après apparition des produits de corrosion

Les essais précédents ont permis de connaître les facteurs influençant la cinétique de formation des carbonates sur les surface de zinc, il est maintenant intéressant de savoir si les produits formés en surface sont adhérents, et donc susceptibles d'être protecteurs,. Ainsi, après un premier essai dans l'enceinte PM-IRRAS qui a permis la croissance d'une première couche d'hydrozincite, l'échantillon est ressorti puis rincé par immersion dans un bécher d'eau millipore, il est ensuite réintroduit dans l'enceinte, et l'essai est poursuivi dans les mêmes conditions que précédemment. La Figure V-42 montre l'évolution avec le temps de l'aire des pics de la région 1280-1590 cm^{-1} d'un échantillon immergé une heure dans une solution saline, puis introduit dans l'enceinte ; le mélange de gaz utilisé ici est pauvre en CO_2 .

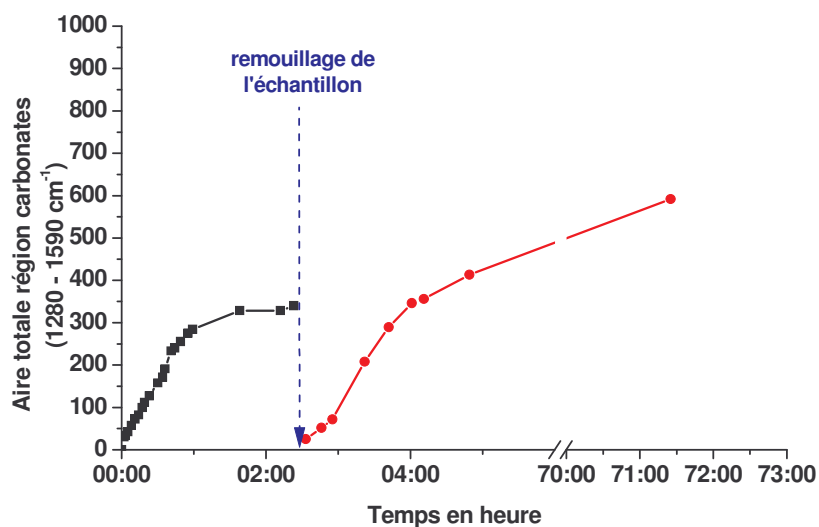


Figure V-42 : Evolution avec le temps de l'intensité des bandes de la région des carbonates ($1280-1590 \text{ cm}^{-1}$).

La cinétique ci-dessus montre qu'après un simple rinçage de l'échantillon dans un bécher d'eau millipore, l'aire des bandes de la région des carbonates diminue fortement avant d'augmenter à nouveau en suivant une cinétique identique à celle de la formation de la première couche.

Deux hypothèses pourraient expliquer la diminution des bandes :

- les produits de surface sont masqués par la présence d'un film d'eau épais qui va absorber fortement le faisceau infrarouge,
- le rinçage suffit à détacher les produits formés initialement ; nous ne parlerons pas de dissolution ici, car les carbonates sont très peu solubles en milieu basique et neutre.

La Figure V-43 montre les spectres de la surface avant, juste après et trente minutes après le rinçage de la surface de zinc à l'eau millipore. La bande à 1650 cm^{-1} , nettement visible, est sensiblement de même intensité sur ces trois spectres, donc l'épaisseur du film d'eau est équivalente : la diminution des bandes après le rinçage de la surface est donc bien due à la disparition des produits formés initialement.

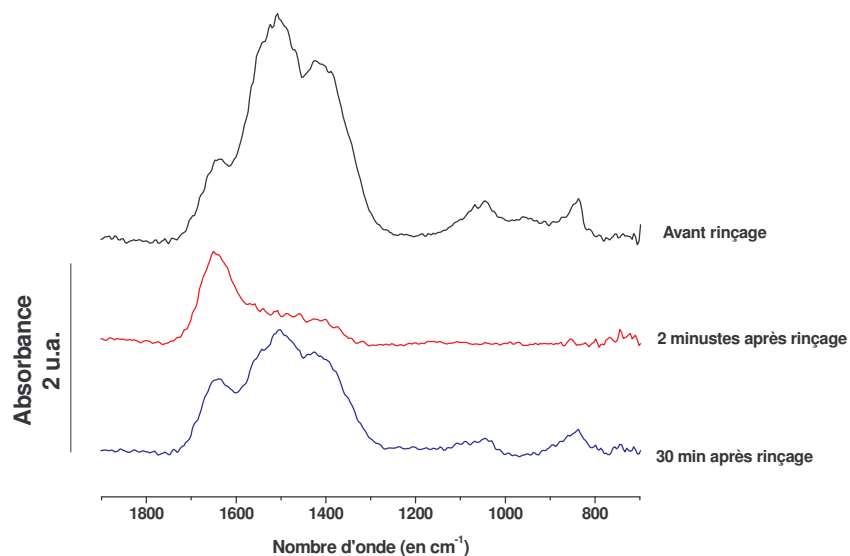


Figure V-43 : Effet d'un rinçage par immersion dans un bécher d'eau millipore d'une surface de zinc sur laquelle une couche composée majoritairement d'hydrozincite a été formée. Après enlèvement des produits formés initialement, une nouvelle couche d'hydrozincite se forme avec une cinétique comparable à la première couche.

V-Résumé des résultats et discussion

A-Résumé des résultats

Au cours de cette étude, nous avons caractérisé la couche de produits de corrosion du zinc formée :

- au cours de la phase d'immersion dans l'eau pure ou chlorurée,
- au cours du séchage à l'air ambiant après une phase d'immersion,
- au cours du séchage sous atmosphère d'air reconstitué humide après une phase d'immersion,
- au cours du séchage sous atmosphère d'air reconstitué humide après une phase d'immersion suivie d'un séchage partiel puis d'un remouillage de la surface.

Cette étude a permis d'étudier l'effet de la présence de chlorure de sodium et/ou de CO_2 dissous dans la solution d'immersion, et l'effet de l'humidité relative et/ou de la composition de l'atmosphère gazeuse au cours de séchage.

Nous avons aussi constaté que la formation du film de produits de corrosion ne dépend pas uniquement de la composition chimique de la solution d'immersion ou du film liquide présent sur la surface :

- les cinétiques de formation des produits de corrosion les plus rapides ont été observées après des immersions sans barbotage de dioxyde de carbone CO_2 ou d'azote N_2 : l'agitation du liquide due au barbotage de gaz peut restreindre la formation de dépôt de produits de corrosion sur les surfaces de zinc ou homogénéiser la composition de la solution. Les figures V-13 et V-14 ont montré que le film de surface est peu modifié au cours du séchage d'une surface immergée

préalablement dans l'eau millipore ou dans une solution saline dans laquelle un gaz (CO₂ ou N₂) barbotte,

- la position de l'échantillon (verticale ou horizontale) lors du séchage suffit à modifier la quantité et la nature des produits formés comme l'a montré la Figure V-32.

Nous allons maintenant rappeler dans les grandes lignes les résultats obtenus par XPS et par PM-IRRAS :

Influence du NaCl sur la formation des produits de corrosion

Les mesures XPS réalisées sur les surfaces de zinc pur ont montré qu'une immersion d'une heure en solution saline sans barbotage de gaz favorise la formation d'un film riche en hydroxyde et bicarbonate de zinc, et des traces de carbonates de zinc sont également visibles (Figure V-23) ; à titre de comparaison, l'immersion d'une heure en eau millipore favorise la formation d'un film riche en oxyde et pauvre en bicarbonate de zinc, et surtout, les carbonates sont absents de la surface. La présence de chlorure de zinc après immersion en solution saline est possible, mais n'a pas été déterminée avec certitude. Enfin, les films formés en solutions salines sont en moyenne deux fois plus épais que les films formés en eau pure.

Le couplage des mesures par XPS (analyse du film de surface formé pendant l'immersion) et des mesures par PM-IRRAS (analyse des produits formés pendant le séchage) a permis de montrer l'importance du film de surface formé durant la phase d'immersion en solution saline pour le développement ultérieur des produits de corrosion au cours de la phase de séchage : l'immersion préalable en solution saline permet une croissance plus rapide de l'hydrozincite sur les surfaces de zinc, aussi bien sous air ambiant que sous air reconstitué humide, par rapport à l'immersion en eau millipore (Figure V-37). Deux explications peuvent être avancées :

1. le sel présent sur la surface ou la nature du film de surface à l'issue de l'immersion ralentit fortement le séchage : un mince film d'eau reste présent plus longtemps en surface et favorise ainsi la formation de carbonates de zinc (ZnCO₃) ou d'hydrozincite (Zn₅(OH)₆(CO₃)₂),
2. la couche oxydée formée durant la phase d'immersion en solution saline est plus riche en hydroxyde de zinc, qui favorise la formation des carbonates et de l'hydrozincite lors du séchage.

La Figure V-39 a montré que sur des surfaces seulement mouillées par une solution saline ou par de l'eau pure, la cinétique de formation des carbonates en atmosphère humide est la même ; c'est donc bien la couche formée pendant l'immersion en solution saline, riche en hydroxyde, bicarbonate et carbonate de zinc, qui influe sur la cinétique (hypothèse 2). Cependant, les essais de séchage sous air ambiant (l'humidité relative de l'air ambiant est de l'ordre de 50 à 60%) ont montré que le séchage de la surface est ralenti en présence de NaCl sur la surface, et la formation des carbonates s'en trouve favorisée : l'hypothèse 1 est donc également vérifiée.

Influence du CO₂

Le CO₂ est responsable de la formation de carbonates sur les surfaces de zinc, il peut intervenir dans les mécanismes de corrosion :

- sous forme dissoute dans la solution d'immersion ou dans l'électrolyte présent sur la surface des échantillons,
- sous forme gazeuse : si un film mince d'électrolyte est présent en surface, il peut se dissoudre et atteindre rapidement la surface de l'échantillon, et il réagit alors avec l'hydroxyde de zinc présent en surface.

Comme nous le montrons plus loin (annexe 3), il existe une relation entre le CO₂ atmosphérique et le CO₂ dissous conduisant à différentes espèces (H₂CO₃, HCO₃⁻ et CO₃²⁻, pour plus de détails voir l'annexe 3). Cependant cet équilibre est lent à s'établir car il dépend notamment de la composition de la solution aqueuse (en particulier son pH) et de la surface d'échange entre le gaz et le liquide.

Nous avons montré le rôle du CO₂ dissous par des mesures XPS réalisées sur des surfaces de zinc immergées une heure dans une solution saline préalablement saturée en CO₂. Dans ces conditions, il se forme un film suffisamment épais pour que le signal du zinc métallique ne soit plus détectable, ce film est composé majoritairement d'hydroxyde de zinc, de bicarbonate de zinc et d'hydrozincite. Nous avons constaté qu'un rinçage à l'eau millipore permet de dissoudre en partie ce film, le signal du zinc métallique est alors à nouveau détecté et l'épaisseur de ce film est estimée à ~5 nm ; il est alors composé majoritairement d'hydroxyde et d'oxyde de zinc, la quantité de bicarbonate de zinc et d'hydrozincite ayant fortement diminué.

Le séchage à l'air libre de surfaces immergées dans une solution saline dégazée, dans un cas, et saturée en CO₂ dans le deuxième cas, a été suivi par PM-IRRAS. Les premiers spectres réalisés en début de séchage montrent que la surface est couverte d'un film de solution riche en ions carbonate CO₃²⁻ libres, puis au cours du séchage nous observons l'apparition du carbonate de zinc ZnCO₃ et du carbonate de sodium Na₂CO₃. La croissance des carbonates est notablement favorisée après une immersion dans une solution saline saturée en CO₂. Les essais réalisés *in situ* en enceinte PM-IRRAS sous air humide après immersion en solution saline ou en eau millipore montrent également que l'air enrichi en CO₂ favorise la formation des carbonates (Figure V-37).

Influence de la texture de surface :

Les essais réalisés en PM-IRRAS sur les surfaces de zinc pur poli et sur les tôles d'acier électrozinguées (Figure V-38) montrent la formation des mêmes produits de corrosion, il ne semble donc y avoir aucune influence de la rugosité ou de la texture de surface quant à la nature des produits formés, cependant une surface rugueuse retarde le séchage.

Effet d'un rinçage :

Les figures V-42 & 43 ont montré que le rinçage à l'eau millipore d'un échantillon couvert d'une première couche d'hydrozincite entraîne une disparition des bandes correspondantes ; ensuite, la cinétique de croissance de l'hydrozincite reprend. Cet essai

montre que ce composé est peu protecteur, il s'est soit dissous dans l'eau millipore, soit détaché de la surface.

Comportement après l'immersion : effet du séchage

Nous avons montré que la nature des produits qui se forment après la phase d'immersion dépend de la procédure employée lors de la mise en place de l'échantillon dans l'enceinte PM-IRRAS ; nous allons rappeler ces procédures et les résultats qui s'y rattachent.

a. La surface de l'échantillon reste constamment mouillée entre l'immersion et le début des mesures en PM-IRRAS :

Cette condition est remplie lorsque :

- l'échantillon est mis à sécher à l'air ambiant après la phase d'immersion,
- l'échantillon est introduit mouillé dans l'enceinte PM-IRRAS et l'air à l'intérieur du bâti est remplacé par balayage d'air pur. Dans ces conditions, la surface de l'échantillon ne sèche pas entre la sortie de l'immersion et le début des mesures car l'humidité relative à l'intérieur de l'enceinte, provenant du passage de l'air reconstitué sur une nappe d'eau présente dans le fond de l'enceinte et introduite préalablement, reste très élevée ; dans ces conditions cependant, le contrôle de la composition du mélange air pur + CO₂ est moins précis.

Les figures V-23, V-28 et V-37 ont montré les spectres infrarouges obtenus dans ces deux cas. Nous avons constaté que l'ordre d'apparition des bandes était le même pour les deux types d'essai, la différence essentielle étant qu'à l'air ambiant l'évolution de ces bandes est stoppée car un séchage complet de la surface est atteint :

1. juste après immersion, la surface est couverte d'un film d'électrolyte contenant des ions carbonates CO₃²⁻ libres (bande à 1400 cm⁻¹),
2. apparition de carbonates de zinc ZnCO₃ monodentés ou polydentés et de carbonates de sodium Na₂CO₃ adsorbés en surface,
3. aux temps longs, apparition d'hydrozincite 3Zn(OH)₂.2ZnCO₃, et peut être également de simonkolleite ZnCl₂.4Zn(OH)₂ ; cette étape n'est pas visible sur les échantillons séchés à l'air libre.

Dans notre cas, il semble que la première étape soit l'adsorption d'ions carbonates CO₃²⁻ sur la surface hydroxylée pour former des carbonates monodentés ou polydentés ZnCO₃ qui vont réagir ensuite avec l'hydroxyde de zinc Zn(OH)₂ pour former l'hydrozincite Zn₅(OH)₆(CO₃)₂.

b. La surface de l'échantillon est séchée partiellement puis remouillée entre l'immersion et le début des mesures en PM-IRRAS :

Dans ce cas, l'échantillon est introduit encore mouillé dans l'enceinte PM-IRRAS, l'air de l'enceinte est pompé avec une pompe primaire pour être renouvelé avec le mélange de gaz air pur + CO₂. Cette procédure entraîne un séchage au moins partiel de la surface sous vide primaire avant la réintroduction des gaz purs, et la surface doit donc être remouillée par vaporisation d'eau directement dans l'enceinte juste avant le début des mesures. Cette procédure présente l'avantage de permettre un contrôle précis de la composition du mélange gazeux.

Les spectres de la Figure V-36 (b) ont été obtenus dans ces mêmes conditions. Nous observons alors des modifications dans la séquence d'apparition des produits de corrosion :

1. juste après le remouillage, la surface est recouverte d'un film d'électrolyte qui ne contient pas ou peu d'ions carbonates libres,
2. apparition et croissance d'hydrozincite sans formation préalable de carbonates de zinc adsorbés.

B-Mécanismes réactionnels

Phase d'immersion : formation d'une première couche de produits de corrosion

Les analyses par XPS ont permis de caractériser les surfaces de zinc pur avant et après immersion. Nous avons ainsi mis en évidence le rôle des ions en solution sur la composition et la structure des films de surface. Nous avons montré de cette façon que la présence d'ions chlorures dans la solution favorise la formation d'un film riche en hydroxyde de zinc $Zn(OH)_2$; par ailleurs, nous avons observé un léger excès de chlore sur ces surfaces qui pourrait être dû à la présence de chlorures dans l'hydroxyde ou à la formation d'hydroxychlorure de zinc $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ en faible quantité. Enfin, la présence de dioxyde de carbone dissous dans la solution combinée à la présence de chlorures entraîne également la formation d'hydrozincite et de bicarbonate de zinc durant l'immersion.

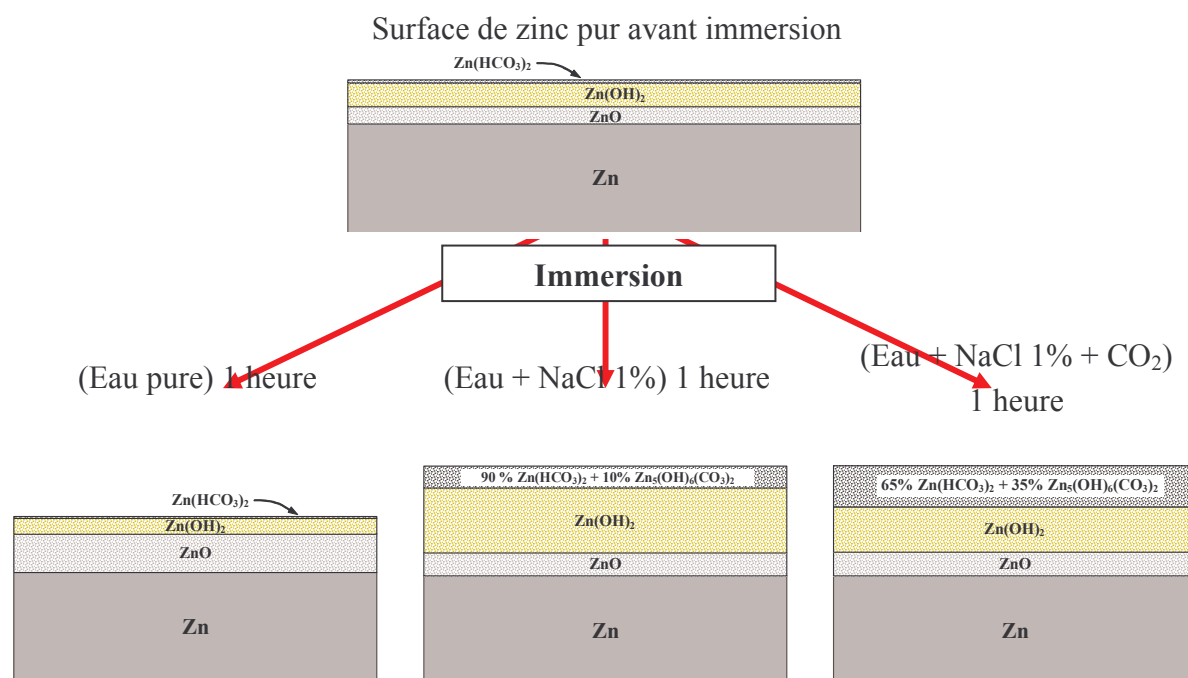
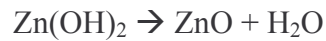
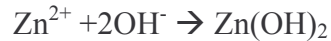


Figure V-44 : Structure et composition des films formés durant l'immersion en eau ultra-pure, en solution saline à 1% de NaCl, et en solution saline à 1% de NaCl saturée en CO_2 .

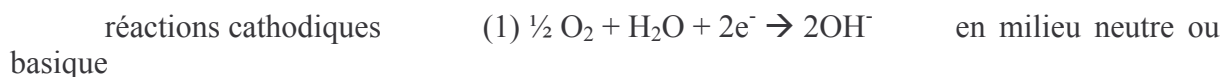
La forte diminution des quantités de bicarbonate de zinc et d'hydrozincite observée juste après le rinçage à l'eau ultra-pure de ces surfaces permet de penser que l'hydrozincite et le bicarbonate de zinc sont localisés sur la surface externe du film ; nous avons écarté la présence de formiate de zinc dans ce film par l'impossibilité de former des groupements alkyls par dissolution de dioxyde de carbone en solution. De plus, nous avons montré que la déshydratation partielle de l'hydroxyde de zinc induite par les rayons X entraîne la formation

d'abord en surface d'une couche d'oxyde de zinc (annexe 1) ; ces informations permettent de conclure sur la structure de ces films (Figure V-44).

Durant la phase d'immersion, la corrosion du zinc conduit à la formation d'oxyde et d'hydroxyde de zinc :



Nous pouvons décrire la corrosion du zinc en milieux aqueux par les réactions partielles suivantes (Figure V-45) :



Les deux réactions cathodiques présentées ci-dessus sont les plus courantes :

- la première réaction permet de réduire l'oxygène dissous dans la solution en ions hydroxydes OH^- ; elle participe activement à la formation d'hydroxyde de zinc $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (Figure V-45 (a)),
- la deuxième réaction permet la réduction des protons en hydrogène, elle est favorisée dans les solutions acides, ce qui est le cas lorsque la solution saline est saturée en CO_2 . Cette réaction entraîne l'enrichissement de la solution en ions métalliques Zn^{2+} , il y a alors hydrolyse des cations. Les ions Zn^{2+} pourront réagir avec les anions présents dans la solution pour former de l'hydroxyde de zinc, des bicarbonates de zinc ou de l'hydrozincite (Figure V-45 (b)) selon les concentrations des ions présents en solution.

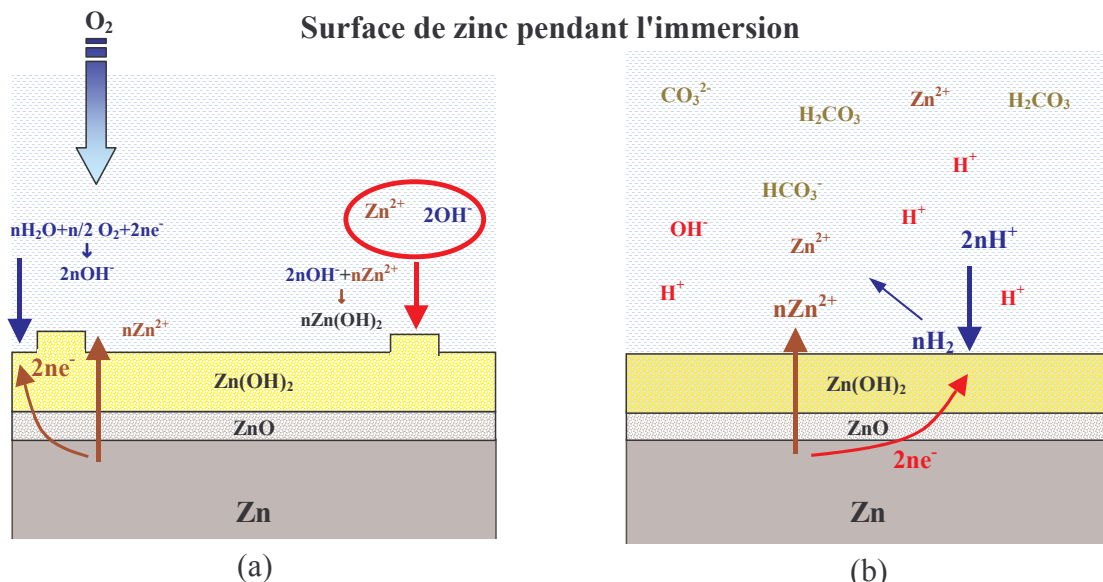


Figure V-45 : Réactions partielles anodiques et cathodiques survenant sur la surface de zinc pendant l'immersion :

- en milieu neutre ou basique, l'hydroxyde de zinc peut se former en surface ou en solution et précipite,
- en milieu acide (solution saturée en CO_2 dissous), il y a dissolution du zinc avec possibilité de formation d'hydroxyde de zinc, de bicarbonate de zinc ou d'hydrozincite selon les anions présents en solution.

Phase de séchage : accélération de la corrosion

Durant la phase de séchage, les mesures par PM-IRRAS ont permis de suivre *in situ* la cinétique de formation des produits de corrosion. Les différences observées peuvent être expliquées par deux paramètres essentiellement : le rôle des ions chlorures sur la cinétique de formation des produits de corrosion au cours du séchage, et le rôle du film mince d'électrolyte présent en surface. Nous allons discuter ces deux points.

Rôle des chlorures :

Les mesures *in situ* par PM-IRRAS, réalisées sur les surfaces de zinc pur au cours du séchage à l'air ambiant ou sous air reconstitué humide, ont montré que l'hydrozincite se forme plus facilement sur une surface initialement riche en hydroxyde de zinc (couche externe de Zn(OH)₂ mise en évidence par XPS). Par ailleurs, les mesures en atmosphère humide sur des surfaces fraîchement préparées ont montrées que la présence de chlorures dans l'électrolyte présent sur la surface de zinc ne modifie pas la cinétique de formation de l'hydrozincite au cours du séchage (Figure V-39). Pour conclure sur le rôle des chlorures, nous pouvons dire que :

- durant la phase d'immersion, les chlorures favorisent la formation d'hydroxyde de zinc, et ce composé favorisera à son tour la formation de l'hydrozincite durant le séchage,



- durant la phase de séchage en atmosphère humide (taux d'humidité relative supérieur à 90%), les chlorures ne modifient pas la cinétique de formation de l'hydrozincite ; cependant, sous atmosphère ambiante (taux d'humidité relative de l'ordre de 50%), la présence de NaCl sur la surface contribue à maintenir un film d'électrolyte en surface, permettant ainsi la formation de l'hydrozincite.

Rôle du film d'électrolyte :

Juste après l'immersion, le film d'électrolyte en surface est épais (bande très intense à 1650 cm⁻¹ en PM-IRRAS liée à la présence d'un film d'eau en surface) puis il tend à s'amincir avec le temps de séchage ; en atmosphère ambiante (50% HR), ce film peut quasiment disparaître tandis qu'en atmosphère humide (>90% HR), le film d'électrolyte se maintient. Différents points sont à prendre en compte pour la formation des produits de corrosion dans ces conditions :

- l'hydroxyde de zinc peut encore se former de la même façon que durant la phase d'immersion,
- durant l'amincissement du film, les espèces ioniques dissoutes dans la solution durant l'immersion vont se concentrer, il peut alors y avoir précipitation si le produit de solubilité d'un composé est atteint,
- la présence d'un film mince d'électrolyte va également permettre aux gaz dissous (O₂ et CO₂ notamment) d'atteindre plus rapidement la surface de zinc pour réagir.

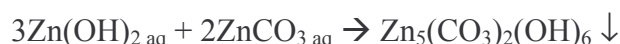
Les deux derniers points énoncés ci-dessus expliquent certainement la formation rapide d'hydrozincite durant le séchage.

Les paliers observés sur les courbes de cinétique de formation de l'hydrozincite durant la phase de séchage (Figure V-37) montrent que la quantité d'hydrozincite qui se forme dépend de la phase d'immersion, donc de la quantité d'hydroxyde présent en surface ; la composition du mélange gazeux est également importante : l'air enrichi en CO₂ va accroître la concentration de l'électrolyte en CO₂ dissous et ainsi favoriser également la formation de l'hydrozincite.

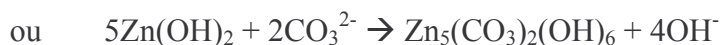
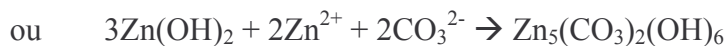
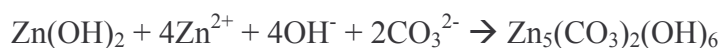
Formation de l'hydrozincite :

Différentes réactions permettent d'expliquer la formation d'hydrozincite :

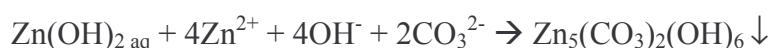
- formation d'hydrozincite comme la combinaison de sels simples en solution puis précipitation :



- formation d'hydrozincite à partir de l'hydroxyde de zinc présent sur la surface de zinc, les autres ions provenant de la solution :



Graedel [8] suggère que les molécules d'hydroxyde en solutions agissent comme des germes pour former l'hydrozincite à partir des ions présents dans la solution, il propose donc la réaction suivante :



Nous avons cependant observé par PM-IRRAS, lors des séchages lents, la présence d'ions carbonate CO₃²⁻ en solution (bande à 1400 cm⁻¹) puis leur adsorption sur la surface (bandes à 1560 et 1335 cm⁻¹), ensuite seulement nous voyons apparaître les bandes relatives à l'hydrozincite (à 1515 et 1390 cm⁻¹). Il est donc probable que la formation de l'hydrozincite puisse se faire aussi bien en surface que dans la solution : nous avons notamment observé l'absence des bandes liées à la présence d'ions carbonate CO₃²⁻ en solution et à l'adsorption de ces ions sur la surface d'hydroxyde de zinc, lorsque la surface est partiellement séchée sous vide primaire juste après la phase d'immersion puis remouillée par de l'eau ultra-pure dans la cellule PM-IRRAS. Dans ce cas, nous pensons que le vide primaire a permis d'éliminer les gaz dissous dans l'électrolyte avant la formation des produits de corrosion, la formation de l'hydrozincite se fait alors en solution en consommant rapidement le CO₂ dissous. La Figure V-46 résume une partie des réactions possibles durant la phase de séchage de la surface de zinc.

Surface de zinc pendant la phase de séchage

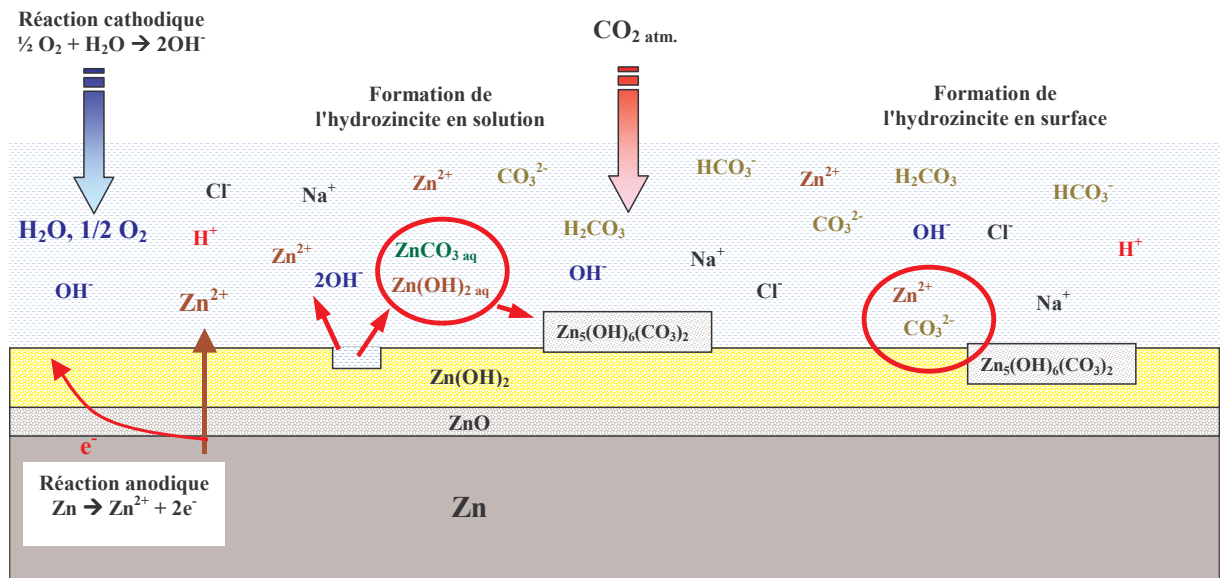


Figure V-46 : Réactions les plus importantes au cours de la phase de séchage. Les réactions anodique de dissolution du zinc et cathodique de réduction de l'oxygène dissous sont encore possibles. La formation de l'hydrozincite peut se faire à partir de l'hydroxyde de zinc de la couche de produits de corrosion formée durant la phase d'immersion, ou dans la solution à partir d'hydroxyde de zinc dissous ou de molécules d'hydroxyde de zinc en solution.

Conclusions et perspectives

Conclusions et perspectives

Les problèmes de corrosion sur les véhicules automobiles se sont accrus dès les années 1950 avec l'utilisation intensive des sels de déneigement, composés majoritairement de chlorure de sodium, NaCl et de chlorure de calcium, CaCl₂. Dans les années 1970, le contexte économique a obligé les constructeurs automobiles à utiliser des tôles à haute limite d'élasticité, plus fines et donc plus légères que celles employées jusqu'alors, permettant ainsi de réduire le poids des véhicules et par conséquent leur consommation en carburant. Avec les mêmes cinétiques de corrosion que par le passé, la réduction de l'épaisseur des tôles a conduit à la réduction de la durée de vie des carrosseries des véhicules. La corrosion des véhicules, en particulier la corrosion perforante des tôles, est alors devenue un problème majeur pour les constructeurs d'automobiles. En effet, la corrosion perforante peut toucher les organes structuraux d'une voiture, et conduire ainsi à de graves dysfonctionnements : affaiblissement de la rigidité, rupture de pièces en sont quelques exemples. La maîtrise des problèmes liés à la corrosion permet de garantir des performances structurales durables et une longévité accrue des véhicules. Cette maîtrise est donc devenu un élément de qualité important pour les constructeurs, et l'augmentation de la période de garantie ne fait qu'accentuer cette importance.

Très rapidement, les efforts ont porté sur la mise au point de tests simples, rapides et peu coûteux à mettre en œuvre, l'objectif étant d'avoir un outil pour tester la tenue à la corrosion de différents matériaux, des essais de corrosion accélérée ont ainsi été développés. Des éprouvettes de corrosion et des tests cycliques en enceinte climatique ont donc été mis au point, ils ont permis, notamment, de mieux comprendre les mécanismes de la corrosion cosmétique touchant aux pièces d'aspect des véhicules. Dans les années 1990, les bases de l'étude de la corrosion perforante ont vu le jour avec la définition d'une éprouvette de corrosion spécifique pour la corrosion perforante. Cependant, les tests cycliques en enceinte climatique, utilisés encore maintenant pour l'étude de la corrosion perforante, sont ceux mis au point initialement pour l'étude de la corrosion cosmétique. Ces tests permettent d'éprouver des assemblages, des matériaux ou des couples de matériaux, répondant ainsi à la demande des industriels, cependant, de nombreux groupes de travail étudiant les mécanismes de la corrosion perforante s'accordent à dire que ces tests ne sont pas adaptés à la corrosion perforante. Néanmoins, aucun test n'a été défini spécifiquement pour ce type de corrosion.

Des études antérieures ont montré que l'étude de la corrosion perforante est complexe, et aujourd'hui encore les mécanismes restent mal compris. De nombreuses études se contentent de caractériser les produits de corrosion en fin d'essai, il n'est donc pas toujours aisé de remonter aux mécanismes. La connaissance même des conditions de corrosion reste imparfaite : en situation de confinement, il est difficile de caractériser l'électrolyte présent dans l'accostage, déterminer la concentration d'ions ou le pH. De plus, le nombre de paramètres qui entrent en jeu dans les phénomènes de corrosion perforante est grand, rendant l'étude des mécanismes d'autant plus complexe.

Le but de notre étude a été de contribuer au développement d'un essai représentatif pour étudier la corrosion perforante en laboratoire. Les objectifs principaux étaient l'étude de la formation des produits de corrosion, de la cinétique de consommation de zinc, et d'une

façon générale la détermination des mécanismes de la corrosion perforante. Ce travail a donc nécessité de nombreux développements expérimentaux. Dans un premier temps, nous avons mis au point une cellule d'essai de corrosion en configuration d'accostage permettant de reproduire les conditions propices à l'apparition et au développement de la corrosion perforante en milieu confiné. Cette cellule a permis, entre autre, de suivre par vidéo le séchage de l'accostage et l'apparition des produits de corrosion, elle a été également conçue pour être compatible avec des mesures électrochimiques. Le second développement a été la réalisation d'une cellule d'essai équipée d'un spectromètre infrarouge en réflexion absorption spéculaire avec modulation de polarisation (PM-IRRAS), afin de suivre *in situ* l'apparition et l'évolution des produits de corrosion en atmosphère contrôlée très humide. Dans ces conditions, un film mince d'électrolyte très réactif reste présent sur la surface. Le dernier développement a été la mise au point d'une micro-électrode de pH permettant d'effectuer des mesures locales du pH dans des zones confinées : la surface de mesure de cette électrode est de quelques μm^2 seulement. Nous avons démontré la faisabilité de ce type d'électrode, et quelques mesures en condition d'essai dans l'enceinte climatique ont été réalisées. Ce système de mesure semble prometteur, il reste cependant quelques améliorations à apporter pour faciliter sa mise en œuvre.

Les essais en enceinte climatique ont été réalisés sur des pastilles de tôle électrozinguée. Les surfaces ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB), par micro-spectrométrie infrarouge et par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS). Nous avons mesuré les temps de séchage des accostages en faisant varier les paramètres expérimentaux :

- épaisseur de l'interstice de 100, 300, 600 et 900 μm ,
- deux types de solution de remplissage :
 - eau ultra-pure,
 - solution saline à 1% de chlorure de sodium,
- degré d'humidité relative stabilisé à 55%HR ou 90%HR, et température fixée à 35°C.

L'analyse des photographies prises à intervalles réguliers durant ces essais a montré l'importance des divers paramètres cités ci-dessus sur les temps et modes de séchage des interstices. Pour l'interstice le plus grand, l'accostage sèche graduellement. Lorsque l'épaisseur de l'interstice diminue, les temps de séchage deviennent plus longs, et la surface de tôle reste mouillée très longtemps (jusqu'à 36 heures pour un interstice de 100 μm rempli d'une solution saline et placé dans une enceinte stabilisée à 90%HR). De plus, le séchage s'effectue de façon très hétérogène : des forces de capillarité apparaissent empêchant le séchage homogène de l'accostage. Globalement, la durée de séchage de la surface de la tôle diminue avec l'épaississement de l'interstice, sauf pour les interstices très grands : le volume d'eau à évaporer devient grand et la durée du séchage augmente à nouveau. Pour des conditions d'essais identiques, un interstice rempli de solution saline sèche plus lentement qu'un interstice rempli d'eau ultra-pure. Deux effets permettent d'expliquer cela :

- le sel contenu dans la solution a tendance à retenir l'eau dans l'accostage,
- la présence de chlorure de sodium favorise la formation rapide et massive de produits de corrosion sur la surface de la tôle, et ces produits retiennent l'humidité.

Les produits de corrosion formés en absence de chlorure sont fins et adhérents, les analyses de surface montrent qu'ils sont composés principalement d'un mélange d'hydroxydes et d'hydroxycarbonates de zinc, des traces d'oxyde de zinc sont également détectées. En présence de chlorures, les surfaces sont très hétérogènes ; nous pouvons distinguer :

- les zones qui sont restées mouillées longtemps, recouvertes de produits de corrosion épais, peu adhérents et donc certainement peu protecteurs. Ils sont composés d'un mélange d'hydroxycarbonates, d'hydroxydes et d'hydroxychlorures de zinc,
- les zones qui ont séchées plus rapidement, recouvertes de dépôts moins épais composés d'un mélange d'hydroxycarbonates et d'hydroxydes de zinc. Des traces de ZnO sont détectées, et la présence de carbonate de zinc est confirmée.

Le degré d'humidité relative de l'enceinte climatique modifie les vitesses de séchage des accostages, cependant la nature des produits de corrosion reste inchangée.

Les essais en enceinte climatique ont montré que les produits de corrosion apparaissent massivement et rapidement en présence de chlorures lorsque la surface est recouverte d'un mince film d'électrolyte. Nous avons donc étudié :

- les premiers stades de corrosion sur des surfaces électrozinguées après une phase d'immersion en eau ultra-pure ou en solution saline. Les surfaces obtenues ont été caractérisées par analyse XPS et par spectroscopie PM-IRRAS,
- le développement des produits de corrosion sur des surfaces de zinc exposées à l'air et sous atmosphère humide enrichie ou appauvrie en CO₂. Ce travail a été réalisé par spectroscopie PM-IRRAS, cette technique permettant de suivre *in situ* la formation des produits de corrosion sans être perturbée par la présence d'un film d'électrolyte sur la surface métallique.

Le zinc est un élément dont les composés présentent peu de déplacements chimiques des niveaux de cœur en XPS. Nous avons donc développé une procédure d'exploitation et de quantification des données basée, notamment, sur l'exploitation des régions O 1s, C 1s et Zn LMM. Les mesures ont été réalisées sur des surfaces de zinc pur polies, et les résultats ont été validés par quelques mesures sur des surfaces d'acier électrozingué.

Nous avons observé que la présence de chlorures durant la phase d'immersion de l'essai favorise la formation d'une première couche riche en hydroxyde et bicarbonate de zinc, il semble que cette couche favorise la formation d'hydroxycarbonate de zinc lors du séchage. La présence d'un film mince d'électrolyte sur la surface de zinc permet aux gaz dissous (O₂ et CO₂ notamment) d'atteindre plus rapidement la surface pour réagir. Les mesures par PM-IRRAS ont montré que la formation de l'hydrozincite peut se faire grâce à la présence d'espèces carbonées issues de la dissolution du CO₂ atmosphérique dans l'électrolyte de surface et qui peuvent :

- réagir avec l'hydroxyde de zinc présent dans la couche de surface et les ions présents dans l'électrolyte pour former l'hydroxycarbonate de zinc. Cette réaction passe par une phase d'adsorption des ions carbonates CO₃²⁻ sur la surface riche en hydroxyde de zinc,
- précipiter lors du séchage du film d'électrolyte si le produit de solubilité d'un des composés est atteint.

Les résultats obtenus au cours de ce travail montrent que les tests cycliques accélérés de corrosion cosmétique ne sont pas adaptés à l'étude de la corrosion perforante. Il semble judicieux pour de telles études :

- d'utiliser des éprouvettes de corrosion en configuration d'accostage avec une épaisseur d'interstice faible,
- d'augmenter les temps de séchage des éprouvettes en enceinte climatique. Nous avons en effet démontré que la surface des échantillons peut rester mouillée plusieurs dizaines d'heures ; durant tout ce temps, le degré d'humidité à l'intérieur de l'accostage reste certainement supérieur à 90%HR, il semble donc inutile d'alterner des phases d'atmosphère sèche et d'atmosphère humide tant que l'accostage n'est pas totalement sec.

Nous pouvons proposer un test cyclique qui consisterait à remplir l'interstice d'une éprouvette de corrosion avec une solution saline ou non, puis à placer cette éprouvette durant 48 heures en enceinte climatique à température et degré d'humidité constant pour sécher totalement l'interstice, l'interstice serait alors à nouveau rempli d'une solution pour un second cycle de séchage en enceinte climatique. Nous avons constaté sur quelques échantillons, après un séchage de 48 heures en enceinte climatique en présence de chlorures, que sur certaines zones restées mouillées très longtemps, la quasi totalité du revêtement de zinc a été consommée : il est donc notable que cet essai est déjà fortement accéléré.

Nous avons observé de grandes différences entre les surfaces séchées en présence et en absence de chlorures, il serait donc très intéressant d'étudier avec ce type d'essai cyclique l'alternance de remplissage avec une solution sans chlorure et avec une solution chlorurée. En effet, la présence de sel est un facteur particulièrement aggravant pour la corrosion perforante d'accostages : les produits de corrosion formés en présence de chlorure sont peu adhérents et peu protecteurs, un rinçage à l'eau pure permet d'en éliminer une bonne partie. Cependant, nous ne savons pas, actuellement, si la couche adhérente formée en absence de chlorure permet de ralentir la formation des produits de corrosion lors d'un second séchage en présence de chlorure. L'effet du rinçage des surfaces à l'eau peut être également discuté : certaines zones du véhicule, comme les sertis de bas de porte, sont particulièrement exposées au ruissellement de l'eau de pluie, nous ne savons pas si ce ruissellement peut entraîner les produits de corrosion formés dans l'accostage, ni quelle serait l'influence du rinçage sur la cinétique de consommation du revêtement de zinc.

Il semble également important :

- de poursuivre l'effort de caractérisation locale de l'électrolyte présent dans l'accostage entrepris dans cette étude. En effet, l'accès à des informations comme le pH local ou la concentration locale en chlorures permettrait de faire avancer de façon significative la compréhension des mécanismes de corrosion,
- d'étudier, en parallèle avec les essais en laboratoire, le développement de la corrosion dans les zones d'accostage de véhicules d'âges différents afin de connaître les vitesses d'accélération des tests en enceinte climatique. Cette étape est importante pour estimer la durée de vie des véhicules, mais reste délicate à franchir : en effet, la corrosion reste très dépendante des conditions d'utilisation du véhicule,
- d'étudier d'autres nuances de revêtement pour déterminer leur sensibilité à la corrosion perforante.

Annexes

Annexe 1 : Stabilité des surfaces sous ultra-vide et sous Rayons X

1- Généralités

Bien que la spectroscopie de photoélectrons X soit considérée comme une méthode non destructive, l'analyse sous ultra-vide de certains éléments ou composés dont la pression de vapeur est très basse (Figure VI-1) nécessite des précautions particulières : l'échauffement de ces composés sous ultra-vide peut conduire à leur vaporisation, et donc à une pollution de la chambre ultra-vide. Nous pouvons également rencontrer des cas où l'exposition aux rayons X et/ou à l'ultra-vide entraîne une modification des composés présents en surface ; ainsi, les composés contenant de l'eau et/ou certains hydroxydes peuvent se déshydrater durant l'analyse.

Courbes de pression de vapeur d'éléments métalliques

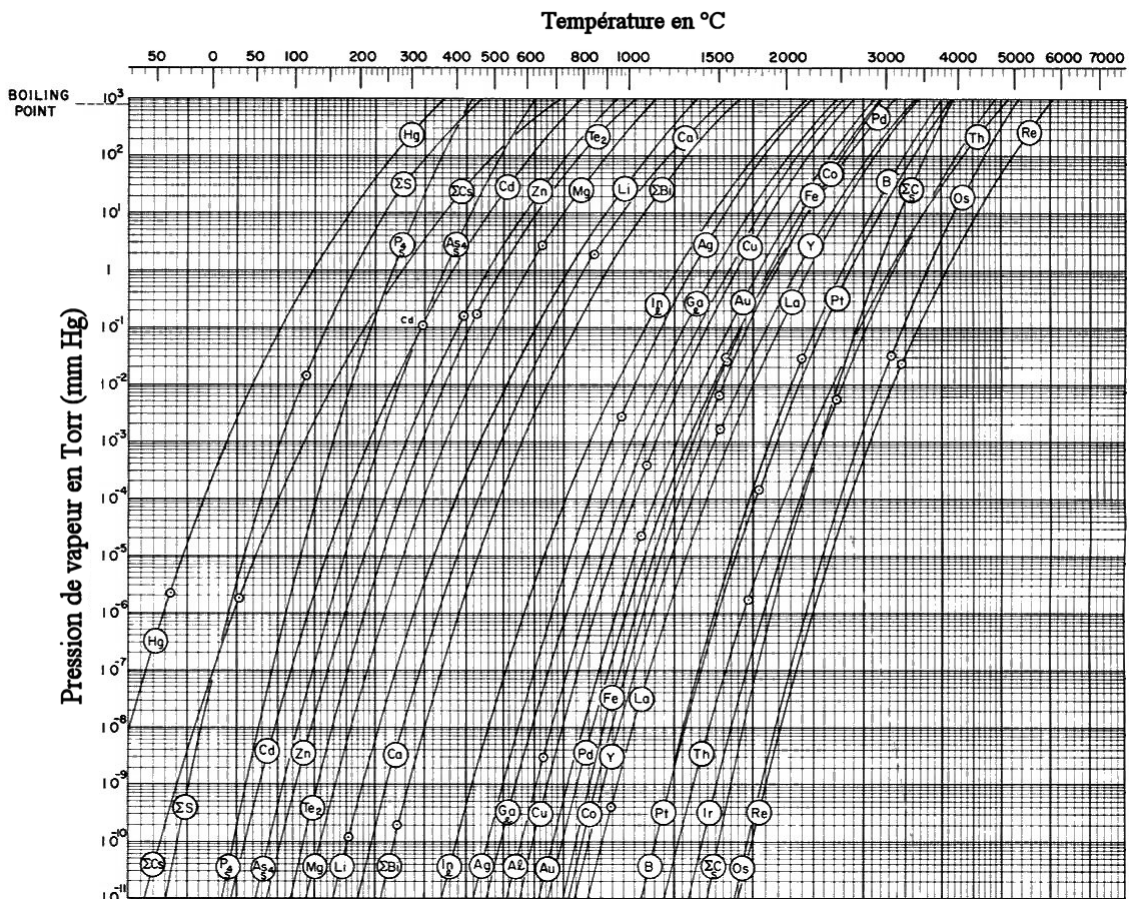


Figure VI-1 : Courbes de pression de vapeur de différents éléments métalliques en Torr en fonction de la température.

2- Comportement sous ultra-vide des composés du zinc

Nous avons étudié l'évolution durant près de 24 heures d'une surface de zinc préalablement hydroxylée. Les analyses ont été réalisées dans les conditions décrites au chapitre III, § V-B. Les régions correspondant aux différents niveaux de cœur enregistrés sont

rassemblées dans le Tableau VI-1 ainsi que les durées respectives d'acquisition. Une séquence complète d'analyse dure 56 minutes. Nous avons réalisé quatre séquences complètes d'analyse successives dans la chambre d'analyse de l'XPS. L'échantillon est ensuite resté 12 heures sous ultra-vide, les rayons X étant coupés, puis nous avons effectué une nouvelle série de cinq séquences d'analyse complètes successives.

Régions	général	C 1s	Cl 2p	Na 1s	O 1s	Zn 2p	Zn LMM
Durée (min)	2	16	1	1	11	14	11

Tableau VI-1 : Séquence et durée d'acquisition de chacune des régions analysées par XPS. La séquence d'analyse complète dure 56 minutes. Une acquisition rapide des régions Cl 2p et Na 1s permet de vérifier l'absence de contamination.

La Figure VI-2 représente l'évolution avec le temps des différentes contributions des niveaux de cœur Zn 2p_{3/2}, O 1s. Une évolution de l'intensité des signaux (de l'ordre de 10%) est observée principalement durant les trois premières heures sous ultra-vide et sous rayons X ; au delà de la troisième séquence d'analyse, l'évolution de l'intensité des signaux est très faible. Aucune évolution de l'intensité de Zn²⁺ n'est observée au cours du temps, il n'y a donc aucune volatilisation des composées du zinc sous ultra-vide et sous le faisceau de rayons X. Durant les trois premières heures, on observe cependant une augmentation de l'intensité du signal Zn⁰, ce qui traduit une diminution de l'épaisseur du film d'oxyde et d'hydroxyde au cours du temps. La Figure VI-3 présente l'évolution de l'épaisseur équivalente calculée (voir chapitre III, § IV-B) du film d'oxyde et d'hydroxyde en fonction du temps, cette épaisseur passant de 2,5 nm à 1,6 nm ; il y a donc modification de ce film d'oxyde et d'hydroxyde au cours du temps.

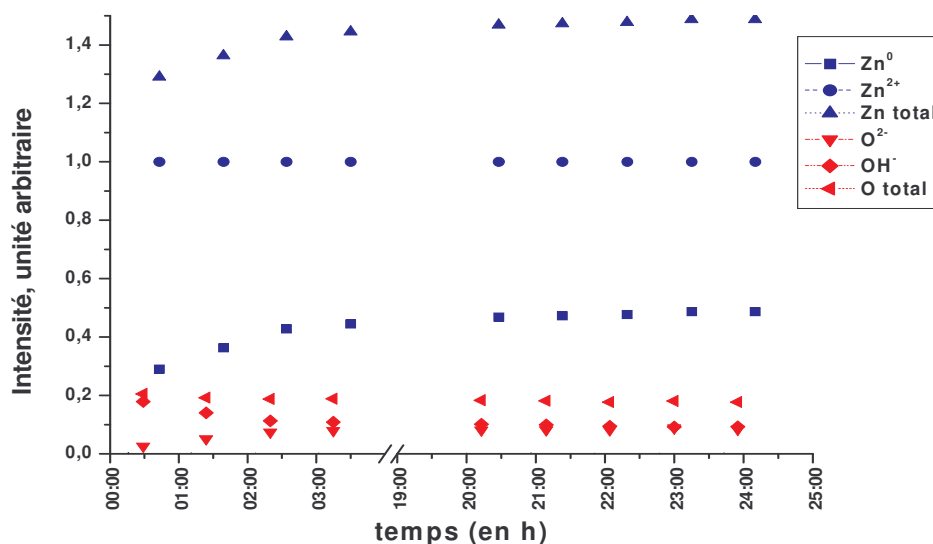


Figure VI-2 : Évolution des contributions des niveaux de cœur Zn 2p_{3/2}, O 1s en fonction du temps.

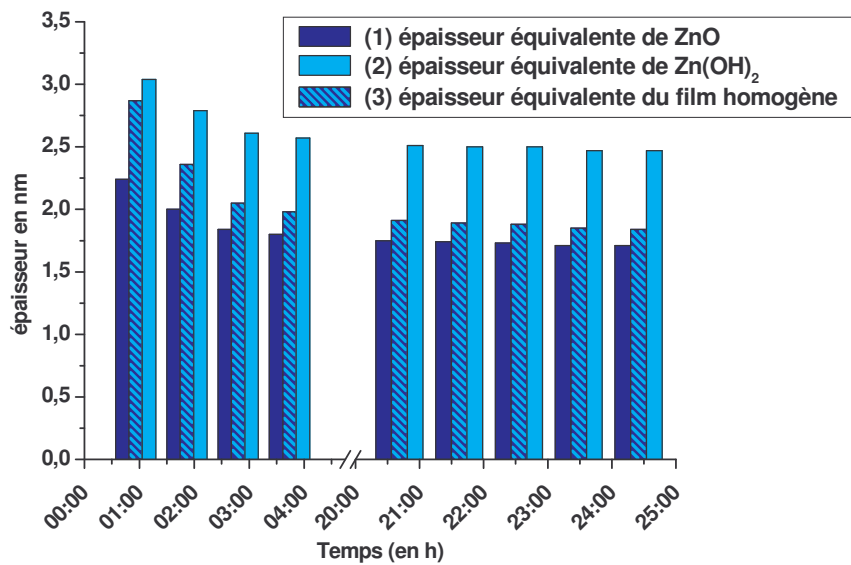


Figure VI-3 : Épaisseurs équivalentes du film d'oxyde en faisant l'hypothèse que le film n'est composé que de ZnO (1), Zn(OH)₂ (2) ou d'un mélange de ZnO, Zn(OH)₂, Zn(HCO₃)₂ et Zn₂(OH)₆(CO₃)₂ (3). Dans ce dernier cas, la composition du film est obtenue selon la méthode décrite au chapitre III, § IV-D.

La composition du film d'oxyde à l'issue des différentes séquences d'analyse a été déterminée à partir de la décomposition des niveaux de cœur C 1s, O 1s et Zn 2p_{3/2} selon la méthode décrite au chapitre III, § IV-D (Figure VI-4). Les espèces considérées sont ZnO, Zn(OH)₂, Zn(HCO₃)₂ et Zn₅(OH)₆(CO₃)₂ en faisant l'hypothèse que le signal associé à l'espèce CO₃²⁻ dans le niveau de cœur C 1s provient de l'hydrozincite. Une diminution significative de la quantité de Zn(OH)₂ au profit de l'espèce ZnO est observée en fonction du temps. Sous vide et sous le faisceau de rayons X, une transformation de Zn(OH)₂ en ZnO est observée, probablement selon la réaction : Zn(OH)₂ → ZnO + H₂O⁻¹.

La réduction de l'épaisseur équivalente du film d'oxyde peut donc être attribuée à la déshydratation partielle du film d'hydroxyde selon la réaction ci-dessus. La diminution avec le temps de l'intensité du signal OH⁻ et l'augmentation de l'intensité du signal O²⁻ observées sur la Figure VI-2 va aussi dans le sens d'une déshydratation des hydroxydes en oxyde de zinc en surface. Nous constatons également (Figure VI-4) une évolution du paramètre Auger modifié de la contribution Zn²⁺. Ce dernier passe de 2009,8 à 2010,1 eV, ce qui va de pair avec le changement de la composition du film de surface indiqué ci-dessus.

La Figure VI-5 présente les signaux associés au niveau de cœur O 1s suite à l'analyse à 90° et 45° du matériau après un peu plus de 8 heures d'exposition aux rayons X. On observe que le rapport des contributions OH⁻/O²⁻ est plus important pour l'analyse à 90° comparé à l'analyse à 45°. Or, à 45°, l'analyse est plus sensible à l'extrême surface (3λ à 90°, λ à 45°). Ce résultat confirme donc la transformation en extrême surface de Zn(OH)₂ en ZnO sous l'effet du vide et des rayons X.

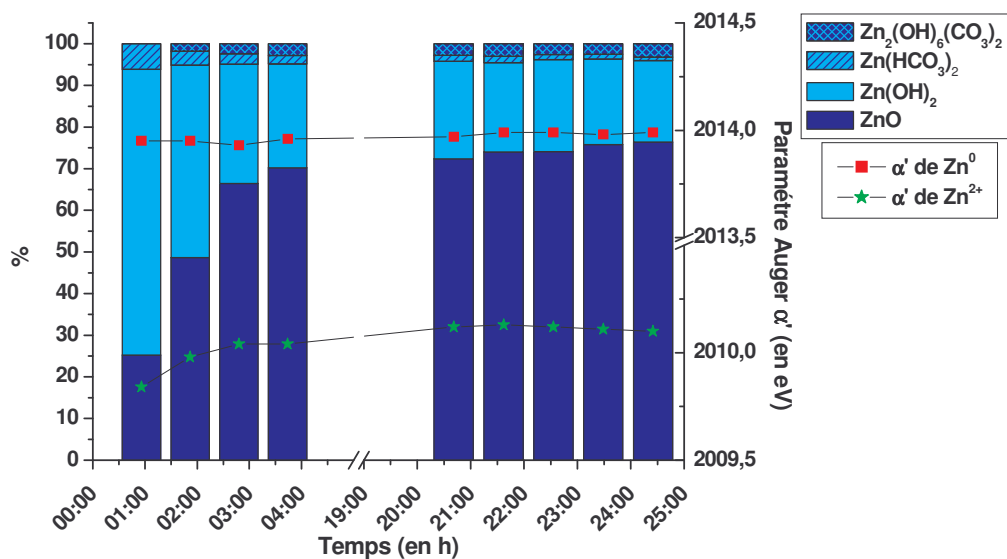


Figure VI-4 : Evolution de la composition du film de surface avec le temps d'analyse et évolution du paramètre Auger pour les contributions Zn⁰ et Zn²⁺.

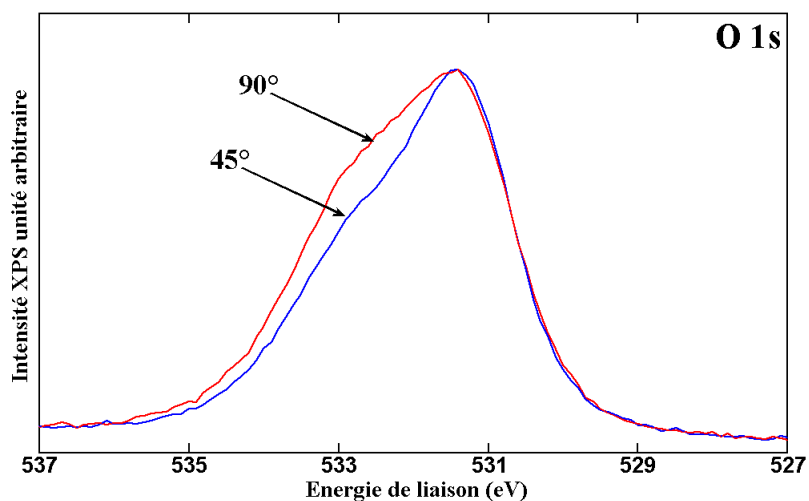


Figure VI-5 : Analyse XPS du niveau de cœur O 1s, réalisée à 90° (rouge) et 45° (bleu) sur une surface préalablement hydroxylée, puis exposée 8 heures aux rayons X dans la chambre d'analyse de l'XPS.

Annexe 2 : Estimation de l'épaisseur du film d'oxyde en exploitant les signaux Auger Zn LMM

1- Généralités

Les pics des électrons Auger peuvent être utilisés pour quantifier les éléments présents en surface au même titre que les photoélectrons [101], ils sont cependant peu utilisés car le calcul et la soustraction du fond continu des pics Auger sont encore sujets à discussion.

Les électrons Auger obéissent aux mêmes règles que les photoélectrons : au cours de leur parcours dans la matière, ils vont subir des collisions inélastiques affectant leur énergie cinétique; le signal collecté sera donc moins intense que le signal émis. L'atténuation du signal est supposée exponentielle en fonction de l'épaisseur de la matière traversée et du libre parcours moyen des électrons. Hormis le phénomène d'émission, rien ne distingue physiquement un électron Auger d'un photoélectron, le libre parcours moyen d'un électron Auger se calcule ainsi de la même façon que le libre parcours moyen d'un photoélectron, il dépend de l'énergie cinétique des électrons et du matériau dans lequel il se propage. Le calcul de ce libre parcours moyen a déjà été explicité au chapitre IV C.

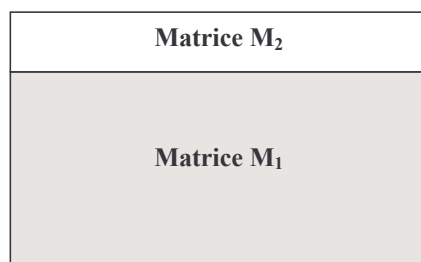
Nous avons donc pour l'intensité des électrons N provenant d'une matrice M_1 recouverte d'une matrice M_2 d'épaisseur d :

$$I = I_0 \exp\left(\frac{-d}{\lambda}\right)$$

avec :

- I l'intensité du signal
- I_0 l'intensité du signal initial (en l'absence de la matrice M_2)
- d l'épaisseur de la matrice M_2
- λ le libre parcours moyen des électrons dans la matière

La formule du calcul de l'épaisseur donnée au chapitre IV, § B et rappelée ci-dessous reste encore valable ici, à la condition toutefois de recalculer les libres parcours moyens adaptés à l'énergie cinétique des électrons Auger, et d'être en mesure de pouvoir séparer convenablement sur les pics Auger le signal provenant du zinc métallique du signal du zinc oxydé.



$$d = \lambda_{N^2} \cdot \text{Ln} \left(\frac{I_{N^2, d} \cdot D_{N^2}^{M_1} \cdot \lambda_{N^2}^{M_1}}{I_{N^2} \cdot D_{N^2}^{M_2} \cdot \lambda_{N^2}^{M_2}} + 1 \right)$$

Figure VI-6 : Rappel du calcul de l'épaisseur équivalente dans le cas d'une matrice M_1 recouverte d'une matrice M_2 d'épaisseur d .

2- Exploitation des spectres

a- Calcul des libres parcours moyens dans la matière

Nous avons utilisé la région Zn LMM (transition L3 M4,5 M4,5) pour estimer l'épaisseur du film d'oxyde sur les surfaces de zinc. Nous avons travaillé avec la source Al K α du spectromètre XPS, ayant une énergie de 1486,6 eV. L'énergie cinétique des électrons Auger pour la transition étudiée est de 991,9 eV pour le métal, et environ 988,6 eV pour les oxydes.

Dans un premier temps, nous avons calculé les libres parcours moyens des électrons Auger en considérant une énergie cinétique de 990 eV dans les différents matériaux (Tableau VI-2) ; les constantes physiques et la méthode de calcul sont données au chapitre IV, paragraphe IV-C, et nous constatons que les composés peu denses ont des libres parcours moyens grands.

	Zn	Zn(OH) ₂	ZnO	ZnCO ₃	Zn(HCOO) ₂	Zn(HCO ₃) ₂	Zn ₅ (CO ₃) ₂ (OH) ₆	Zn ₅ (OH) ₈ Cl ₂	NaCl
Zn LMM	1,59	1,80	1,90	1,69	3,2	3,1	1,66	1,77	4,2

Tableau VI-2 : Libres parcours moyens calculés en nm pour la région de Zn LMM.

b- Séparation des contributions dans la région Zn LMM

L'étude des composés de référence réalisée au chapitre IV, § B nous a permis d'obtenir les pics Auger des éléments purs, et nous avons étudié tout particulièrement les pics correspondant à l'état métallique et nous l'avons décomposé en 3 pics (Figure VI-7 et Tableau VI-3). Nous avons essayé différentes méthodes pour soustraire le fond continu ; celle qui semble donner le meilleur résultat, car la moins dépendante du choix des bornes, est la méthode Shirley. Il faut cependant garder à l'esprit que la méthode de calcul du fond continu du type Shirley repose sur des bases scientifiques pour les pics de photoélectrons uniquement, son utilisation pour l'exploitation de pics Auger peut être contestée.

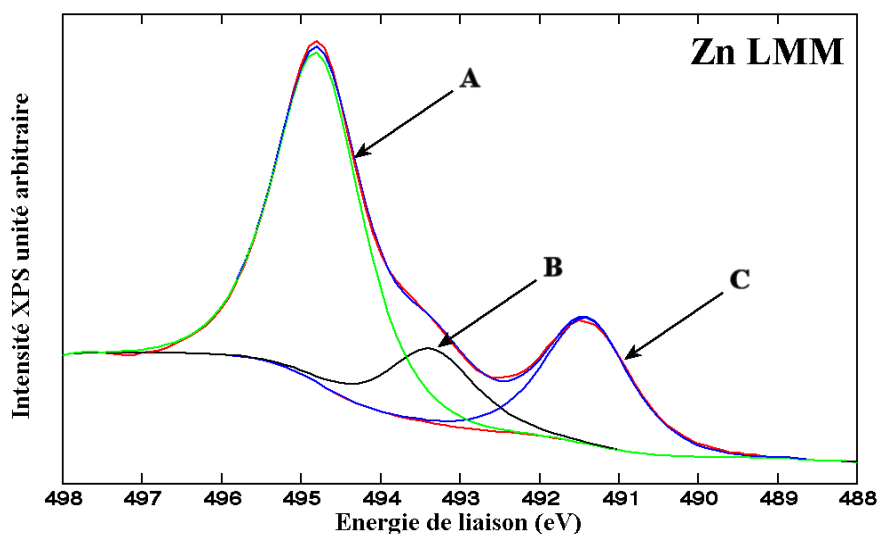


Figure VI-7 : Décomposition du pic d'électrons Auger du zinc métallique Zn LMM à partir de trois pics symétriques notés A, B et C.

	Centre (eV)	déplacement /rt à A (eV)	Rapport d'aire	FWHM (eV)	G/L (%)
A	494,8	0	2,7	1,3	70
B	493,4	-1,4	0,62	1,3	70
C	491,4	-3,4	1	1,3	70

Tableau VI-3 : Paramètres des pics symétriques permettant la décomposition de la contribution métallique dans la région de Zn LMM.

Nous avons fixé des contraintes dans la décomposition de la contribution métallique des différents pics Auger :

- les trois pics sont symétriques,
- l'écart des pics doit être respecté à $\pm 0,1$ eV près,
- les trois pics ont la même largeur à mi-hauteur (FWHM),
- la largeur à mi-hauteur est comprise entre 1,3 et 1,6 eV,
- le rapport gaussien/lorentzien (G/L) est de 70% pour les trois pics.

La contribution des produits de corrosion (Zn^{2+}) est plus difficilement modélisable, car elle dépend grandement de la composition du mélange, nous la décomposons donc par la somme de deux pics symétriques dont la largeur à mi-hauteur et le rapport gaussien/lorentzien sont les mêmes. Un exemple est donné ci-dessous (Figure VI-8).

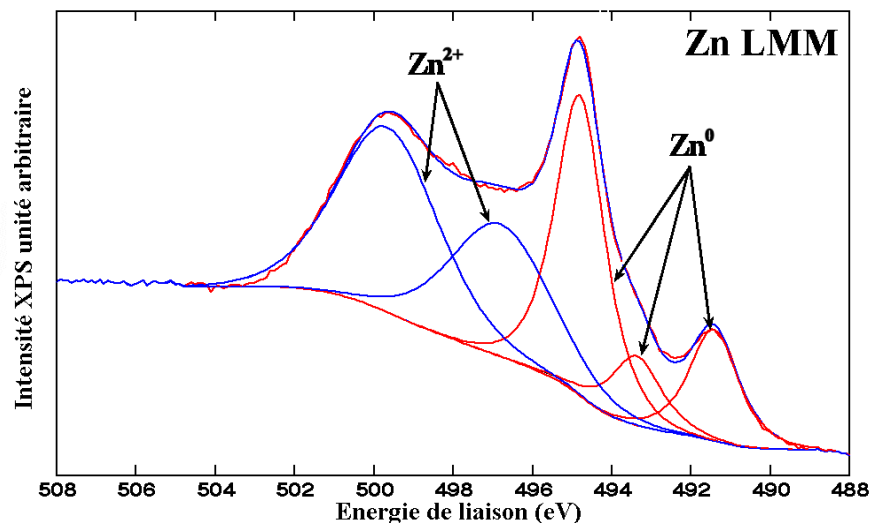


Figure VI-8 : Décomposition de la région Zn LMM; en bleu la contribution Zn^{2+} , en rouge la contribution métallique.

3- Résultats

Nous avons calculé les épaisseurs en considérant le cas d'une couche homogène constituée d'un mélange des différents produits, à savoir l'oxyde de zinc, l'hydroxyde de zinc, le bicarbonate de zinc et l'hydrozincite. Nous avons déterminé à partir de la décomposition des niveaux de cœur O 1s et C 1s la composition du film de corrosion (Voir chapitre IV, § II-D). Nous avons ensuite déterminé pour chaque analyse la densité moyenne de la couche ainsi que la longueur d'atténuation moyenne associée au pic Auger correspondant à la composition que nous avons déterminée, soit :

$$\lambda_{Zn}^{film} = \%ZnO \times \lambda_{Zn}^{ZnO} + \%Zn(OH)_2 \times \lambda_{Zn}^{Zn(OH)_2} + \%Zn(HCO_3)_2 \times \lambda_{Zn}^{Zn(HCO_3)_2} + \%Zn_5(OH)_6(CO_3)_2 \times \lambda_{Zn}^{Zn_5(OH)_6(CO_3)_2}$$

$$D_{film} = \%ZnO \times D_{ZnO} + \%Zn(OH)_2 \times D_{Zn(OH)_2} + \%Zn(HCO_3)_2 \times D_{Zn(HCO_3)_2} + \%Zn_5(OH)_6(CO_3)_2 \times D_{Zn_5(OH)_6(CO_3)_2}$$

L'épaisseur a ensuite été estimée à partir de la décomposition du pic Auger en deux composantes associées à Zn^0 et Zn^{2+} selon l'équation (éq. 23). Les résultats obtenus sont regroupés dans la Figure VI-9 et comparés aux résultats obtenus précédemment à partir de la décomposition du niveau de cœur Zn 2p_{3/2}.

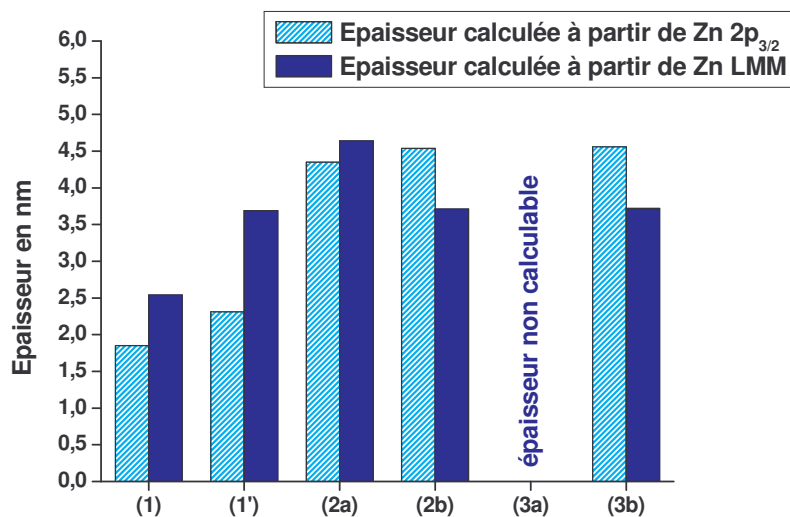


Figure VI-9 : Épaisseurs équivalentes pour une couche homogène. (1) dans le cas de la surface de référence, (1') immergée une heure dans l'eau millipore, (2) immergée une heure dans une solution saline fraîchement dégazée N₂, (3) immergée une heure dans une solution saline fraîchement préparée saturée en CO₂, (a) non rincée, (b) rincée.

Les résultats obtenus par cette méthode donnent des résultats légèrement différents de ceux obtenus au chapitre IV. L'immersion dans l'eau pure entraîne la formation d'un film dont l'épaisseur est de l'ordre de 3,7 nm, le calcul précédent donnait une épaisseur moyenne de 2,3 nm. Pour les essais réalisés en solution saline dégazée par N₂, nous discernons mieux l'effet du rinçage : ce dernier entraîne une diminution de l'épaisseur du film qui passe de 4,6 à 3,7 nm. L'épaisseur du film formé sur un échantillon immergé dans la solution saline saturée en CO₂ n'est pas mesurable avant rinçage (le film est soit trop épais pour laisser passer le signal issu du métal, soit couvert d'une épaisse couche de NaCl), cependant un rinçage à l'eau

millipore permet de retrouver le signal du métal, l'épaisseur du film calculée dans ce cas est du même ordre de grandeur que pour l'échantillon immergé en solution saline neutre et rincé. Dans tous les cas, le rinçage entraîne la dissolution du chlorure de sodium déposé en surface mais également d'une partie du film.

4- Discussion – limites de la technique

Nous pouvons dire que les épaisseurs calculées avec cette méthode sont du même ordre de grandeur que celles calculées au chapitre IV à partir du niveau de cœur Zn 2p_{3/2}, et semblent représenter plus fidèlement la réalité : le rinçage des surfaces entraînerait une dissolution des produits de corrosion, d'où une diminution de l'épaisseur du film de surface. L'avantage principal de cette méthode est que dans la région Zn LMM nous pouvons séparer facilement la contribution du métal de celle des oxydes, mais il reste cependant un certain nombre de limitations :

- nous avons utilisé la méthode de Shirley pour le calcul du fond continu, ce n'est qu'une approximation puisque actuellement aucune méthode de calcul du fond continu des pics Auger n'est reconnue,
- l'existence d'un pic Auger du Na à $E_c = 990,5$ eV [102], donc dans la région Auger du zinc (le pic Auger du zinc métallique est situé à 992 eV environ, tandis que le zinc oxydé est situé entre 988 et 989 eV), peut perturber les décompositions, cependant le facteur de sensibilité est moins important pour le sodium que pour le zinc dans cette région (0,21 contre 0,58 respectivement), ce pic Auger n'est donc gênant que pour les échantillons non rincés car la quantité de chlorure de sodium présent en surface est importante dans ce cas.

Nous estimons, au vu des limitations énoncées ci-dessus, que la marge d'erreur sur les épaisseurs calculées par cette méthode est de l'ordre de 20 à 30%.

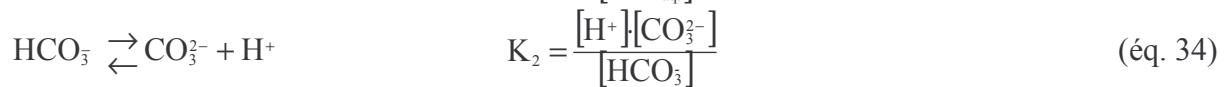
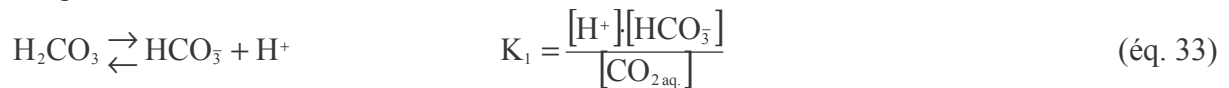
Annexe 3 : Considérations thermodynamiques : dissolution du CO₂ et stabilité des carbonates en solution

Dans les conditions idéales, le CO₂ gazeux se dissout dans un liquide pour former le CO₂ aqueux (CO_{2(gaz)} \rightleftharpoons CO_{2(aqueux)}) en suivant la loi de Henry :

$$K_H = \frac{\text{Pression du gaz}}{\text{Concentration de gaz dissous}} \quad \text{en bar} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \quad (\text{éq. 32})$$

où K_H est la constante de Henry, elle dépend de la nature du gaz, de la nature de la solution et de la température à l'équilibre. A 25°C, elle est égale à 794 bar.mol⁻¹.L pour l'oxygène se dissolvant dans l'eau, et à 29,82 bar.mol⁻¹.L pour le CO₂. Pour un gaz donné, la constante de Henry est légèrement supérieure pour une solution saline par rapport à l'eau pure ; cependant, la salinité de nos solutions est suffisamment faible pour négliger cet effet.

Le CO₂ aqueux réagit avec l'eau pour former l'acide carbonique H₂CO₃, qui va former successivement l'ion hydrocarbonate HCO₃⁻ et l'ion carbonate CO₃²⁻ en donnant un proton à chaque fois :



Les constantes de dissociation dépendent de la température ; à 25°C nous avons respectivement pK₁ = 6,37 et pK₂ = 10,33. Le pH d'une solution de dioxyde de carbone peut être approché par la relation suivante :

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_1}{2} - \frac{\log([\text{CO}_{2\text{aq}}])}{2} \quad (\text{éq. 35})$$

L'air ambiant contient en moyenne 0,3% de CO₂ ; la loi de Henry permet de déterminer qu'à l'équilibre, une solution exposée à l'air absorbe naturellement du CO₂, la concentration en CO₂ aqueux peut atteindre 1x10⁻⁴ mol/L (à 25°C, pression atmosphérique et concentration de 0,3% de CO₂ dans l'air), et le pH peut donc être de l'ordre de 5,5. Il faut cependant garder à l'esprit que cet équilibre est lent à s'établir. A l'inverse, le barbotage de CO₂ dans l'eau millipore ou dans une solution saline conduit à un pH de 4,5, la concentration de CO_{2(aq)} est alors de l'ordre de 2,34x10⁻³ mol/L.

Les concentrations des espèces HCO₃⁻, CO₃²⁻, et CO_{2(aq)} peuvent être exprimées en fonction du carbone minéral total en solution, noté CMT, défini comme la somme des concentrations des espèces carbonées en solution :

$$\text{CMT} = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{CO}_{2\text{aq}}] \quad (\text{éq. 36})$$

Les équations 33 et 34 permettent d'exprimer les répartitions des espèces en fonction du pH de la solution :

$$\frac{[\text{CO}_{2,\text{aq}}]}{\text{CMT}} = \frac{1}{1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[\text{H}^+]^2}} \quad (\text{éq. 37})$$

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]}{\text{CMT}} = \frac{1}{1 + \frac{K_2}{[\text{H}^+]} + \frac{1}{K_1}} \quad (\text{éq. 38})$$

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{\text{CMT}} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 \cdot K_2}} \quad (\text{éq. 39})$$

Ces équations permettent de tracer le diagramme de prédominance des espèces carbonées en fonction du pH ; la dissolution de CO₂ dans l'eau conduit à une acidification du milieu mais les ions carbonates CO₃²⁻ sont peu présents aux pH acides (Figure VI-10) : la formation de carbonates aura donc tendance à déplacer le pH dans le domaine basique.

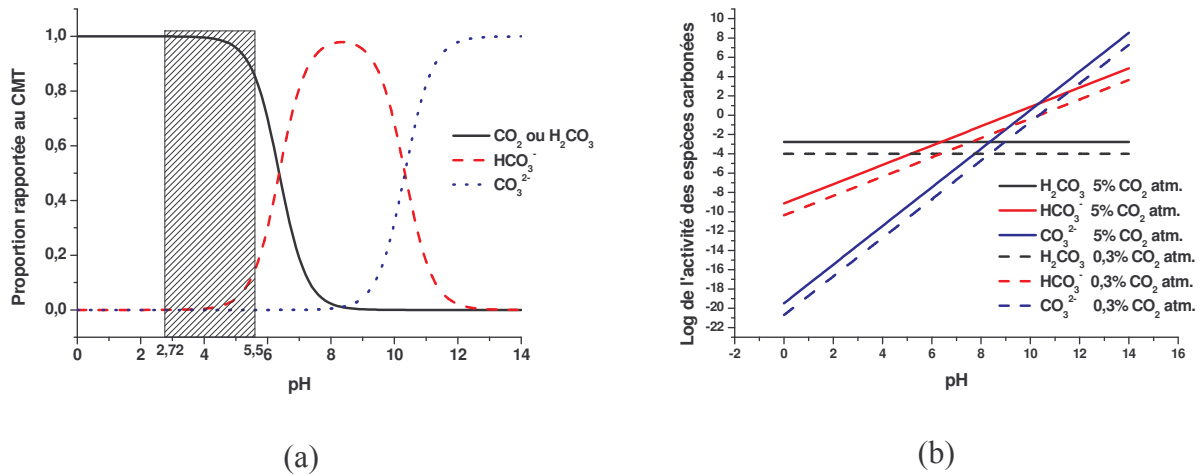


Figure VI-10 : (a) : diagramme de prédominance à l'équilibre des espèces carbonées dans une solution à 25°C : pour une concentration en CMT donnée, la répartition des espèces est fonction du pH. La zone grisée représente le domaine de pH des solutions qui ont dissous du CO₂ par barbotage de gaz. Les activités des espèces carbonées à l'équilibre lorsque l'air contient 5 et 0,3% de CO₂ atmosphérique sont reportées dans le graphique (b).

Index des figures :

Figure I-1 :	Cas de corrosion galvanique d'un revêtement de zinc sur acier. Le métal le plus actif (ou anodique) va se corroder rapidement tandis que le métal en contact le moins actif (ou cathodique, qui est l'acier dans notre exemple) sera préservé. Nous parlons généralement de protection galvanique lorsque ce mécanisme est utilisé sciemment pour préserver un métal de la corrosion.....	18
Figure I-2 :	Mécanisme de la corrosion cosmétique d'une tôle revêtue de zinc, initiée sur une rayure. Les mécanismes peuvent varier suivant le type de revêtement et l'environnement : dans le cas d'une tôle non revêtue de zinc, le site anodique est situé sur la surface de l'acier à nu tandis que le site cathodique est localisé sur la couche de phosphatation.	19
Figure I-3 :	Mécanisme de la corrosion caverneuse par création d'une cellule d'aération différentielle. Il existe de nombreuses zones sensibles à ce type de corrosion sur un véhicule, mais généralement les configurations sont semblables : la géométrie de la pièce ou de l'assemblage est telle que la rétention de petits volumes d'eau et/ou de boues est possible, initiant ainsi ce type de corrosion.	20
Figure I-4 :	Influence du pH sur la vitesse de corrosion de différentes nuances de revêtements protecteurs, d'après F.C. Porter [13]. La formation et le maintien d'une couche protectrice est largement dépendante du pH de l'environnement, mais comme le zinc forme un oxyde amphotère, il est aussi sensible aux environnements acides qu'aux environnements basiques. Le taux de corrosion uniforme du zinc est peu dépendant de sa pureté, particulièrement en condition atmosphérique, cependant des éléments d'alliage (dont l'aluminium) peuvent augmenter significativement sa résistance à la corrosion.....	26
Figure I-5 :	Cellule différentielle formée par différents dépôts de boues.	27
Figure I-6 :	Schéma de cellule d'aération différentielle.	27
Figure I-7 :	Schéma de corrosion galvanique dans l'accostage.....	28
Figure I-8 :	Représentation schématique d'un essai cyclique de corrosion cosmétique accéléré, Volvo (CCT A).	30
Figure I-9 :	Carte de corrosivité aux USA et en Europe à partir de résultats de suivis de véhicules âgés de 5 ans effectués en 1982 et 1983 d'après R. Schulze [40].	31
Figure I-10 :	Schéma de la mini-porte. Le panneau extérieur est plat tandis que le panneau intérieur est embouti.....	32
Figure I-11 :	Exemple d'assemblage de tôles en configuration d'accostage d'après Roudabush et Dorsett [26].....	33
Figure I-12 :	Eprouvette de perforation standard (SAE).....	34
Figure I-13 :	Eprouvettes modifiées pour mesure du courant galvanique et mesure d'impédance in situ.....	34
Figure II-1 :	Images MEB de la surface d'une tôle électrozinguée après nettoyage aux ultra-sons (bains éther de pétrole, acétone et alcool, rinçage léger à l'eau et séchage à l'air comprimé).	39
Figure II-2 :	Principe de la photoémission à l'origine de l'XPS : schéma des niveaux d'énergie dans l'échantillon et dans le spectromètre. L'échantillon, placé dans le spectromètre, voit son niveau de Fermi s'aligner avec le niveau de Fermi du spectromètre.....	41
Figure II-3 :	Principe de la relaxation. Le retour à l'état fondamental se fait par le passage d'un électron de la couche L à la couche K compensé par (a) émission d'un photon X (mode radiatif) ou (b) émission d'un autre électron de la couche L appelé "électron Auger KLL" dans le cas présenté ici (mode non radiatif).	42
Figure II-4 :	Spectromètre XPS Escalab Mark II avec la boîte à gants montée sur le sas d'introduction rapide.	44
Figure II-5 :	Géométrie des vecteurs du champ électrique incident et réfléchi à la surface d'un métal pour une incidence quasi rasante.	46
Figure II-6 :	Variation du déphasage δ en fonction de l'angle d'incidence entre les ondes incidente et réfléchie sur une surface métallique pour les polarisations parallèle p et perpendiculaire s du champ électrique.....	46
Figure II-7 :	Schéma de principe de la spectroscopie infrarouge par modulation de polarisation.....	48
Figure II-8 :	Microscope Nic-Plan monté sur un spectromètre Nicolet, et schéma de fonctionnement du microscope en mode réflexion.....	50
Figure II-9 :	Pression de vapeur saturante en fonction de la température de l'eau.	52
Figure II-10 :	Schéma de l'enceinte. Le brassage de l'air à double flux permet d'homogénéiser la température et l'humidité de l'air, mais aussi d'obtenir des vitesses de stabilisation élevées.	54

Figure III-1 :	Eprouvette de perforation dérivée de l'éprouvette standard type SAE, la taille de l'échantillon est suffisamment petite pour réaliser des mesures XPS.	58
Figure III-2 :	Le premier prototype était constitué d'une plaque de téflon® de 100x50x10 mm ³ percée permettant à la fois le maintien de la pastille et la protection des flancs.....	60
Figure III-3 :	Le second prototype est constitué d'une plaque de PVC de 100x50x10 mm ³ percée, le maintien de la pastille et la protection des bords sont assurés par une bague d'étanchéité en téflon® remplaçable.	60
Figure III-4 :	Photographies des différentes pièces du support d'essai non monté (a) et monté avec un échantillon (b). 1 corps du support, 2 joint plat en viton®, 3 cales d'épaisseur, 4 joint en corde de viton, 5 plaque de verre percée.	61
Figure III-5 :	Plans détaillés du porte échantillon et de ses composants. (a) Vue 3D du porte échantillon, (b) porte échantillon, vu de haut et (c) en coupe, (d) joint plat en viton®, (e) cale d'épaisseur d'interstice et (f) plaque de verre.	62
Figure III-6 :	Schéma simplifié de la cellule de corrosion et du circuit de gaz montés sur le spectromètre.	64
Figure III-7 :	Photographie de la cellule de corrosion in situ montée sur le spectromètre FTIR. Le trajet du faisceau et les différents composants de la cellule sont représentés.	65
Figure III-8 :	Enregistrement durant 90 heures de la température et du taux d'humidité relative à 2 cm de la surface de l'échantillon à l'intérieur de la cellule PM-IRRAS fermée hermétiquement.	66
Figure III-9 :	Montage utilisé par A. Alavi et Cottis [62] pour former un interstice artificiel par assemblage métal-Perspex. Le support en Perspex est instrumenté pour la mesure du pH et de la concentration en ions chlorures. La mesure du pH se fait grâce à la mesure du potentiel de la feuille de palladium saturée en hydrogène par voie gazeuse.....	69
Figure III-10 :	Schéma de principe de la mesure de pH par une électrode de palladium saturée en hydrogène par voie électrolytique. Le compartiment 1 présente le dispositif côté mesure, et le compartiment 2 sert à dissocier l'eau en hydrogène et oxygène pour faire pénétrer l'hydrogène atomique dans l'électrode de palladium.....	71
Figure III-11 :	Schéma et photographie d'une électrode de palladium après fabrication et montage sur un support.....	71
Figure III-12 :	Prototype utilisé pour la détermination des paramètres expérimentaux et pour l'étude de la stabilité et de la reproductibilité des mesures réalisées avec l'électrode de palladium chargée électrolytiquement en hydrogène.	72
Figure III-13 :	Evolution du potentiel de l'électrode de palladium suivant l'évolution de sa préparation et son état de charge. (A) potentiel de l'électrode de palladium juste après sa fabrication, (B) potentiel d'abandon de l'électrode de palladium préparée, (C) évolution du potentiel lors d'une mesure, le palier permet de calculer le pH de la solution, (D) évolution du potentiel après l'arrêt de la mesure.	74
Figure III-14 :	Evolution du potentiel de l'électrode de palladium dans des solutions salines à différents pH à partir du début de la charge. Les mesures sont reproductibles et stables.	75
Figure III-15 :	Courbes d'étalonnage de la micro-électrode de palladium montée sur la cellule prototype, dans une solution saline à 1% de NaCl sans barbotage d'hydrogène et dans la même solution avec barbotage d'hydrogène. Cette électrode n'est donc pas idéale, mais reste très sensible.	76
Figure III-16 :	Montage permettant la mesure du potentiel de la micro-électrode de palladium dans une solution déaérée où de l'hydrogène barbote.....	77
Figure III-17 :	Tétine permettant d'établir la liaison ionique entre l'électrode de référence et la solution saline à l'intérieur de l'accostage. Ce contact est situé dans la partie basse de l'interstice pour faciliter le remplissage de l'interstice en début d'essai de corrosion.	78
Figure III-18 :	Cellule de mesure en 13 points. (a) Schéma d'ensemble, (b) cellule ouverte avec les électrodes de palladium montées, (c) cellule montée sur le réservoir de préparation des électrodes de palladium.	79
Figure III-19 :	Schéma du montage avec une contre électrode unique et circuit électronique simplifié.	79
Figure III-20 :	Comportement de la cellule de mesure en condition réelle d'utilisation. Lorsqu'une électrode se retrouve à l'air côté mesure, son potentiel est encore mesurable : il existe donc une interconnexion des électrodes.....	80
Figure III-21 :	Schéma du montage avec une contre électrode unique et circuit électronique simplifié. Les relais mis en place au niveau de chaque électrode de palladium permettent de mesurer un point à la fois.	80
Figure III-22 :	Comportement de la cellule de mesure en condition réelle d'utilisation. Lorsqu'une électrode se retrouve à l'air côté mesure, son potentiel n'est plus mesurable, cependant le changement du pH de la solution n'est pas visible. Nous supposons que cet effet est lié à un couplage entre les électrodes.	81

Figure III-23 : Vérification de l'influence d'un conducteur métallique inerte en contact avec les deux solutions. La présence de ce conducteur perturbe la mesure du potentiel de l'électrode de palladium.....	81
Figure III-24 : Schéma du montage avec cellules élémentaires de mesure indépendante les unes des autres. Une double série de relais commandés permet d'isoler chaque électrode du circuit électronique, la mesure est donc réalisée point par point.	82
Figure III-25 : Cellule instrumentée avec 5 points de mesure. (a) Le corps de la cellule est fabriquée en Kel'F® et comporte cinq réservoirs cylindriques, les passages d'électrode sont situés dans la partie basse de ces réservoirs. (b) bouchons fabriqués en Téflon® avec deux passages de fil pour l'électrode et la contre-électrode, ces passages servent également à remplir le réservoir d'une solution centimolaire de NaF à l'aide d'une seringue, et permettent l'évacuation des gaz dégagés par l'électrolyse de l'eau.....	82
Figure III-26 : Carte d'alimentation générale du boîtier électronique de mesure.	84
Figure III-27 : Carte de mesure du potentiel et de génération du courant d'électrolyse. Cette carte permet de régler l'intensité du courant utilisé pour l'électrolyse de l'eau et de mesurer la différence de potentiel entre l'électrode de référence et l'électrode de palladium.	84
Figure III-28 : Carte d'adaptation d'impédance pour l'électrode de référence.	85
Figure III-29 : Carte de décodage et de commutation des relais placés au niveau des électrodes de palladium et des contre-électrodes.	85
Figure III-30 : Résultats d'un suivi du pH dans un interstice de 900 µm durant un essai de corrosion en enceinte climatique à 35°C et 90%HR, pour une durée totale de 48 heures.	86
Figure IV-1 : Cycle dérivé du test ECC1 prévu initialement pour les essais en enceinte automatique. La phase de brouillard salin du test ECC1 est remplacée par une phase d'immersion permettant l'apport de chlorure de sodium, les autres conditions d'essais (caractéristique des paliers et fréquence des alternances humide/sec) restent identiques.....	93
Figure IV-2 : Le support en Kel'F® de droite a été traité spécifiquement pour rendre sa surface plus mouillante, le ménisque est surligné en bleu. Dans ces conditions le séchage de l'interstice est fortement ralenti. Conditions opératoires : test cyclique ECC1, câle de 300 µm, solution saline à 1% de NaCl, photographies prises 2 heures après le début de l'essai.....	93
Figure IV-3 : Durées moyennes du séchage de l'échantillon de tôle (a) et de la cavité (b) en fonction de la solution de remplissage et de l'épaisseur de l'interstice.	95
Figure IV-4 : Suivi vidéo sur 48 heures, 35°C, 55%HR, épaisseur de l'interstice : à gauche 100 µm, à droite 300 µm. Solution de remplissage : eau ultra-pure.....	96
Figure IV-5 : Suivi vidéo sur 48 heures, 35°C, 55%HR, épaisseur de l'interstice : à gauche 600 µm, à droite 900 µm. Solution de remplissage : eau ultra-pure.....	97
Figure IV-6 : Suivi vidéo sur 48 heures, 35°C, 55%HR, épaisseur de l'interstice : à gauche 100 µm, à droite 300 µm. Solution de remplissage : solution de chlorure de sodium à 1%.....	98
Figure IV-7 : Suivi vidéo sur 48 heures, 35°C, 55%HR, épaisseur de l'interstice : à gauche 600 µm, à droite 900 µm. Solution de remplissage : solution de chlorure de sodium à 1%.....	99
Figure IV-8 : Photographies d'échantillons avant et après démontage de la cellule de corrosion. Conditions d'essai: chlorure de sodium 1%, 35°C, 90%HR durant 48 heures. Au démontage, l'échantillon monté avec un interstice de 100 µm est encore fortement humide, seule la zone en bas à droite est sèche. Pour l'échantillon monté avec une cale de 600 µm, la zone sèche est située en haut.	100
Figure IV-9 : Photographie d'échantillons après démontage de la cellule de corrosion. Conditions d'essai: eau ultra-pure, 35°C, 55%HR durant 48 heures. Au démontage, les surfaces des échantillons sont sèches. Nous pouvons remarquer la présence d'une pellicule fine et blanchâtre en surface ainsi que des dépôts blancs fins et adhérents.....	101
Figure IV-10 : Photographie d'un échantillon en cours d'essai et après démontage de la cellule de corrosion. Conditions d'essai: eau ultra-pure, 35°C, 55%HR durant 48 heures, épaisseurs de cale : 100 µm. La précipitation est importante au niveau des lignes d'eau.	102
Figure IV-11 : Clichés MEB obtenus (a) en électrons secondaires et (b) en électrons rétrodiffusés. Conditions d'essais : interstice de 300 µm, solution NaCl 1%, 48 heures à 35°C, 55%HR.	103
Figure IV-12 : Régions pauvres en chlore. Ces surfaces sont certainement constituées principalement d'oxyde, d'hydroxyde et d'hydrocarbonate de zinc.....	104
Figure IV-13 : Régions présentant des traces de chlore non négligeables.....	105

Figure IV-14 : Régions les plus riches en chlore. Nous pouvons supposer la présence de cristaux de chlorure de sodium dans la couche et/ou d'hydroxychlorure de zinc. La photographie du haut est caractéristique de la simonkolleite.	106
Figure IV-15 : Cartographie d'éléments en MEB, réalisée à la limite d'un dépôt blanc épais. Conditions d'essais : interstice de 300 µm, solution NaCl 1%, 48 heures à 35°C, 55%HR.	107
Figure IV-16 : Spectres infrarouges réalisés sur des surfaces de tôle après essais de séchage en enceinte climatique. Les positions des zones analysées sont reportées sur les photographies attenantes. Conditions expérimentales : 35°C, 55%HR, solution de remplissage de l'interstice: eau ultra-pure. Ces spectres montrent la présence d'hydroxycarbonate de zinc.	109
Figure IV-17 : Spectres infrarouges réalisés sur des surfaces de tôle après essais de séchage en enceinte climatique. Les positions des zones analysées sont reportées sur les photographies attenantes. Conditions expérimentales : 35°C, 55%HR, solution de remplissage de l'interstice: solution de chlorure de sodium à 1%. Le spectre 1 de l'essai à 100 µm est caractéristique de l'hydroxychlorure de zinc (simonkolleite), les bandes principales sont centrées à 3450, 712 et 910 cm ⁻¹ . La bande centrée à 1478 cm ⁻¹ , nettement visible sur le spectre 8 de cette même surface, est caractéristique du carbonate de sodium.	111
Figure IV-18 : Spectres XPS de trois régions d'un échantillon corrodé en enceinte climatique. Conditions d'essais: interstice de 900 µm, remplissage de l'interstice par de l'eau <i>ultra-pure</i> , 48 heures à 35°C et 55%HR.	113
Figure IV-19 : Schéma explicatif des effets de charges différentielles. Les charges positives accumulées sur les dépôts épais, et donc plus isolants que les couches minces, conduisent à une extraction plus difficile des électrons. L'énergie de liaison apparente des électrons provenant des dépôts épais (E ₁₁) est donc plus grande que l'énergie apparente des électrons issus de la couche mince (E ₁₂ <E ₁₁).	114
Figure IV-20 : Spectres XPS de trois régions d'un échantillon corrodé en enceinte climatique, puis rincé quelques secondes à l'eau ultra-pure sous ultra-sons. Conditions d'essai: interstice de 600 µm, remplissage de l'interstice par une solution NaCl à 1%, 48 heures à 35°C et 55%HR.	117
Figure V-1 : Spectre XPS général du zinc métallique pur, source Al K _α	124
Figure V-2 : Région des niveaux de cœur 2p _{1/2} et 2p _{3/2} du zinc (a), et région du pic Auger Zn LMM principal (b).	125
Figure V-3 : Niveaux de cœur C 1s, O 1s, Zn 2p _{3/2} et pic Auger Zn LMM de l'échantillon oxydé sous flux de O ₂ à 300°C durant 1h (a) et de la poudre commerciale de ZnO collée sur un support adhésif (b).	129
Figure V-4 : Niveaux de cœur C 1s, O 1s, Zn 2p _{3/2} et pic Auger Zn LMM d'une surface composée majoritairement d'hydroxyde de zinc.	130
Figure V-5 : Régions des niveaux de cœur de C 1s, O 1s, Zn 2p _{3/2} et du pic Auger Zn LMM obtenues lors des analyses de la pastille d'hydrozincite.	134
Figure V-6 : Niveaux de cœur C 1s, O 1s, Zn 2p _{3/2} et pic Auger Zn LMM obtenus sur la surface d'une tôle d'acier électrozinguée dégraissée successivement par des bains sous ultra-sons d'éther de pétrole, d'acétone et d'éthanol puis rincée rapidement à l'eau millipore.	136
Figure V-7 : Représentation de Wagner du zinc et de ses composés : ZnO, Zn(OH) ₂ , Zn ₅ (OH) ₆ (CO ₃) ₂ et ZnCl ₂	137
Figure V-8 : Représentation schématique du cas où une couche fine M ₂ recouvre une matrice M ₁	139
Figure V-9 : Procédure d'exploitation des résultats d'analyse XPS.	145
Figure V-10 : Niveaux de cœur C 1s, O 1s, Zn 2p _{3/2} et pic Auger Zn LMM obtenus sur une surface de zinc pur polie dans les mêmes conditions que pour les mesures par PM-IRRAS.	147
Figure V-11 : Analyse par PM-IRRAS de la surface d'une pastille de zinc fraîchement préparée. Dans la région 1350-1600 cm ⁻¹ , une faible quantité de produits de corrosion apparaît déjà, mais aucune trace d'hydrocarbures n'est visible.	148
Figure V-12 : Déroulement des essais d'immersion/séchage des échantillons en solution saline ou en eau ultra-pure Millipore, avant analyse XPS et suivi du séchage par PM-IRRAS.	149
Figure V-13 : Spectres PM-IRRAS de la surface de zinc pendant le séchage à l'air. (a) barbotage de N ₂ avant et pendant l'immersion en eau ultra-pure Millipore. (b) barbotage de CO ₂ avant et pendant l'immersion en eau ultra-pure Millipore.	149
Figure V-14 : Spectres PM-IRRAS de la surface de zinc pendant le séchage à l'air. (a) barbotage de N ₂ avant et pendant l'immersion en solution saline, (b) barbotage de CO ₂ avant et pendant l'immersion en solution saline.	150
Figure V-15 : Comparaison des spectres PM-IRRAS dans la région des carbonates obtenus en fin d'expérience de séchage à l'air après immersion en eau pure Millipore ou en solution saline, le barbotage étant actif durant l'immersion.	151

Figure V-16 :	Niveaux de cœur C 1s, O 1s, Zn 2p _{3/2} et pic Auger Zn LMM obtenus sur une surface de zinc pur avant immersion (en rouge), sur les surfaces d'échantillons immergés une heure dans l'eau millipore et séchés sous flux d'azote (vert) ou sous vide primaire (violet) et sur la surface d'un échantillon séché sous flux d'azote puis laissé 6 heures dans la boîte à gants (bleu).....	152
Figure V-17 :	Niveaux de cœur C 1s et O 1s d'une surface de zinc pure fraîchement nettoyée (a) et après immersion d'une heure dans l'eau millipore déaérée sous boîte à gants (b).....	152
Figure V-18 :	Composition de la couche de produits de corrosion, surface de zinc polie avant immersion (1), immergée une heure dans de l'eau millipore et séché sous flux d'azote (2) ou séchée sous vide primaire (3) et immergée une heure dans l'eau millipore et laissée durant six heures dans la boîte à gants en surpression d'azote (4).....	155
Figure V-19 :	Épaisseurs équivalentes calculées en considérant que le film de corrosion est formé d'oxyde de zinc pur, d'hydroxyde de zinc pur ou d'une couche homogène comportant plusieurs composés mélangés. (1) dans le cas de la surface avant essai, (2) immergée une heure dans de l'eau millipore et séchée sous flux d'azote, (3) séchée sous vide primaire et (4) laissée durant six heures dans la boîte à gants en surpression d'azote après immersion.	155
Figure V-20 :	Suivi par PM-IRRAS du séchage à l'air d'un échantillon immergé préalablement en eau millipore préalablement saturée en CO ₂ (pH en fin d'immersion : 4,9).	156
Figure V-21 :	Niveaux de cœur Cl 2p et Na 1s obtenus sur une surface de zinc pur immergée une heure dans une solution à 1% de NaCl dégazée par N ₂ , avant et après rinçage à l'eau millipore.	157
Figure V-22 :	Niveaux de cœur C 1s obtenus sur une surface de zinc pur immergée une heure dans une solution à 1% de NaCl préalablement dégazée par N ₂ avant (a) et après (b) rinçage à l'eau millipore.....	158
Figure V-23 :	Composition de la couche de produits de corrosion ; surface de zinc polie avant immersion (1), immergée une heure dans une solution à 1% de NaCl fraîchement préparée (2). Les échantillons ont été séchés sous flux d'azote à la sortie de la solution (a) ou rincés à l'eau ultra-pure puis séchés sous flux d'azote (b).....	159
Figure V-24 :	Épaisseurs équivalentes calculées en considérant que le film de corrosion est formé d'oxyde de zinc pur, d'hydroxyde de zinc pur ou d'une couche homogène comportant plusieurs composés. (1) surface avant essai, (2a) surface immergée une heure dans une solution saline fraîchement préparée et séchée sous flux d'azote, (2b) surface immergée une heure dans une solution saline fraîchement préparée, rincée puis séchée sous flux d'azote. Ces immersions ont été réalisées sous boîte à gants.....	159
Figure V-25 :	Suivi du séchage à l'air d'un échantillon immergé une heure dans une solution saline à 1% de NaCl préalablement saturée en N ₂	160
Figure V-26 :	Niveaux de cœur C 1s et région du pic Auger Zn LMM obtenus sur une surface de zinc pur immergée une heure dans une solution à 1% de NaCl saturée en CO ₂ , avant et après rinçage à l'eau millipore.	161
Figure V-27 :	Niveaux de cœur Cl 2p et Na 1s obtenus sur une surface de zinc pur immergée une heure dans une solution à 1% de NaCl saturée en CO ₂ , avant et après rinçage à l'eau millipore.	161
Figure V-28 :	Niveaux de cœur C 1s obtenus sur une surface de zinc pur immergée une heure dans une solution à 1% de NaCl préalablement saturée en CO ₂ avant (a) et après (b) rinçage à l'eau millipore.....	162
Figure V-29 :	Composition de la couche de produits de corrosion ; surface de zinc polie avant immersion (1), immergée une heure dans une solution à 1% de NaCl saturée en CO ₂ par bullage (3). Les échantillons ont été séchés sous flux d'azote à la sortie de la solution (a) ou rincés à l'eau ultra-pure puis séchés sous flux d'azote (b).....	163
Figure V-30 :	Épaisseurs équivalentes calculées en considérant que le film de corrosion est formé d'oxyde de zinc, d'hydroxyde de zinc ou d'une couche homogène comportant plusieurs composés. (1) surface avant essai, (3a) surface immergée une heure dans une solution saline fraîchement préparée et séchée sous flux d'azote, (3b) immergée une heure dans une solution saline fraîchement préparée saturée en CO ₂ , rincée puis séchée sous flux d'azote. Ces immersions ont été réalisées sous boîte à gants.....	163
Figure V-31 :	Suivi du séchage à l'air d'un échantillon immergé une heure dans une solution saline à 1% de NaCl préalablement saturée en CO ₂	164
Figure V-32 :	Spectres infrarouge obtenus après séchage horizontal durant une heure des pastilles de zinc immergées préalablement une heure dans différentes solutions aqueuses après barbotage par N ₂ ou CO ₂	165
Figure V-33 :	Spectre d'absorption infrarouge obtenu en ATR d'une poudre d'hydroxycarbonate de zinc (hydrozincite 2Zn(CO ₃).3Zn(OH) ₂).	169
Figure V-34 :	Spectres PM-IRRAS de surfaces de zinc après immersion en eau millipore puis maintenues sous air humide contenant moins de 0,04% de CO ₂ ou enrichi à 5% de CO ₂	171

Figure V-35 :	Evolution avec le temps de l'intensité des bandes de la région des carbonates (1280-1590 cm^{-1}).	172
Figure V-36 :	Spectres PM-IRRAS de surfaces de zinc après immersion en solution NaCl puis maintenues sous air humide contenant moins de 0,04% de CO_2 ou enrichi à 5% de CO_2 .	172
Figure V-37 :	Evolution avec le temps de l'intensité des bandes de la région des carbonates (1280-1590 cm^{-1}) selon la concentration ce CO_2 atmosphérique. Nous avons reporté en pointillés les résultats obtenus avec une immersion d'une heure en eau millipore à titre de comparaison.	173
Figure V-38 :	Comparaison d'une surface de tôle électrozinguée et d'une surface de zinc polie après 4 heures sous 5% de CO_2 , immersion préalable d'une heure en solution à 1% de NaCl.	174
Figure V-39 :	Spectres PM-IRRAS obtenus après mouillage rapide et une heure dans une atmosphère d'air reconstitué humide contenant 5% de CO_2 , sans phase d'immersion préalable. En encart, évolution de l'aire des bandes de la région des carbonates avec le temps.	175
Figure V-40 :	Spectres PM-IRRAS d'une surface de zinc après immersion en solution NaCl, puis maintenue sous air reconstitué humide contenant environ 5% de CO_2 .	176
Figure V-41 :	Détail de la région 700-1200 cm^{-1} du spectre infrarouge obtenu en fin d'essai (à 19 heures).	177
Figure V-42 :	Evolution avec le temps de l'intensité des bandes de la région des carbonates (1280-1590 cm^{-1}).	178
Figure V-43 :	Effet d'un rinçage par immersion dans un bécher d'eau millipore d'une surface de zinc sur laquelle une couche composée majoritairement d'hydrozincite a été formée. Après enlèvement des produits formés initialement, une nouvelle couche d'hydrozincite se forme avec une cinétique comparable à la première couche.	179
Figure V-44 :	Structure et composition des films formés durant l'immersion en eau ultra-pure, en solution saline à 1% de NaCl, et en solution saline à 1% de NaCl saturée en CO_2 .	183
Figure V-45 :	Réactions partielles anodiques et cathodiques survenant sur la surface de zinc pendant l'immersion :	184
Figure V-46 :	Réactions les plus importantes au cours de la phase de séchage. Les réactions anodique de dissolution du zinc et cathodique de réduction de l'oxygène dissous sont encore possibles. La formation de l'hydrozincite peut se faire à partir de l'hydroxyde de zinc de la couche de produits de corrosion formée durant la phase d'immersion, ou dans la solution à partir d'hydroxyde de zinc dissous ou de molécules d'hydroxyde de zinc en solution.	187
Figure VI-1 :	Courbes de pression de vapeur de différents éléments métalliques en Torr en fonction de la température.	197
Figure VI-2 :	�volution des contributions des niveaux de cœur Zn $2p_{3/2}$, O 1s en fonction du temps.	198
Figure VI-3 :	�paisseurs équivalentes du film d'oxyde en faisant l'hypothèse que le film n'est composé que de ZnO (1), Zn(OH)_2 (2) ou d'un mélange de ZnO, Zn(OH)_2 , $\text{Zn(HCO}_3)_2$ et $\text{Zn}_2(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ (3). Dans ce dernier cas, la composition du film est obtenue selon la méthode décrite au chapitre III, � IV-D.	199
Figure VI-4 :	Evolution de la composition du film de surface avec le temps d'analyse et évolution du paramètre Auger pour les contributions Zn ⁰ et Zn ²⁺ .	200
Figure VI-5 :	Analyse XPS du niveau de cœur O 1s, réalisée à 90� (rouge) et 45� (bleu) sur une surface préalablement hydroxylée, puis exposée 8 heures aux rayons X dans la chambre d'analyse de l'XPS.	200
Figure VI-6 :	Rappel du calcul de l'épaisseur équivalente dans le cas d'une matrice M ₁ recouverte d'une matrice M ₂ d'épaisseur d.	201
Figure VI-7 :	Décomposition du pic d'électrons Auger du zinc métallique Zn LMM à partir de trois pics symétriques notés A, B et C.	202
Figure VI-8 :	Décomposition de la région Zn LMM; en bleu la contribution Zn ²⁺ , en rouge la contribution métallique.	203
Figure VI-9 :	�paisseurs équivalentes pour une couche homogène. (1) dans le cas de la surface de référence, (1') immergée une heure dans l'eau millipore, (2) immergée une heure dans une solution saline fraîchement dégazée N ₂ , (3) immergée une heure dans une solution saline fraîchement préparée saturée en CO_2 , (a) non rincée, (b) rincée.	204
Figure VI-10 :	(a) : diagramme de prédominance à l'équilibre des espèces carbonées dans une solution à 25�C : pour une concentration en CMT donnée, la répartition des espèces est fonction du pH. La zone grisée représente le domaine de pH des solutions qui ont dissous du CO_2 par barbotage de gaz. Les activités des espèces carbonées à l'équilibre lorsque l'air contient 5 et 0,3% de CO_2 atmosphérique sont reportées dans le graphique (b).	208

Index des tableaux :

Tableau I-1 : Consommation par corrosion atmosphérique de zinc non revêtu dans différentes conditions et régions.	24
Tableau I-2 : Classification et caractéristiques des principaux essais de corrosion.....	29
Tableau II-1 : Composition de l'acier de constitution de la tôle électrozinguée.	39
Tableau II-2 : Composition chimique du zinc de référence (spécifications Goodfellow).	40
Tableau III-1 : Caractéristiques des principales électrodes utilisées pour la mesure du pH, d'après Milazzo [59]. (*) Avec certains verres spéciaux, il est possible de mesurer des pH inférieurs à 2 et supérieurs à 12.	68
Tableau IV-1 : Rapport des intensités des pics, corrigées des sections efficaces, sur les surfaces d'échantillons corrodés en enceinte climatique. Conditions d'essai : 48 heures à 35°C et 55%HR, épaisseur de l'interstice compris entre 100 et 900 µm, rempli initialement d'eau ultra-pure. "be" représente les contributions à basse énergie de liaison et "he" représente les contributions à haute énergie de liaison pour une région donnée.	115
Tableau IV-2 : Rapports atomiques O/Zn, C/Zn et Cl/Zn pour les principaux composés formés durant la corrosion du zinc en milieu salin.....	115
Tableau IV-3 : Rapport des intensités des pics corrigées des sections efficaces sur les surfaces d'échantillons corrodés en enceinte climatique. Conditions d'essai : 48 heures à 35°C et 55%HR, épaisseur de l'interstice compris entre 100 et 900 µm, rempli initialement d'une solution de chlorure de sodium à 1%.....	118
Tableau V-1 : Tableau récapitulatif des paramètres d'ajustement des pics métalliques du zinc. Ces valeurs ont été utilisées durant notre travail lorsque du zinc métallique était détecté.....	125
Tableau V-2 : Tableau récapitulatif des données issues de la littérature concernant les énergies de liaisons des niveaux de cœur C 1s, Zn 2p _{3/2} , Zn LMM ainsi que le paramètre Auger modifié α' sur des surfaces de zinc métallique.	126
Tableau V-3 : Énergies des pics Zn 2p _{3/2} , Zn LMM, O 1s corrigées des effets de charge, et valeur du paramètre Auger....	128
Tableau V-4 : Tableau récapitulatif des données issues de la littérature concernant les énergies de liaisons des niveaux de cœur C 1s, Zn 2p _{3/2} , l'énergie cinétique du pic Auger Zn LMM ainsi que le paramètre Auger modifié α' sur des échantillons d'oxyde de zinc. Pour notre mesure, l'énergie du pic de carbone de contamination C 1s a été ramenée à 285 eV.....	128
Tableau V-5 : Énergies de liaison des pics Zn 2p _{3/2} , O 1s et énergie cinétique du pic Auger Zn LMM, corrigées des effets de charge, et valeur des paramètres Auger.	131
Tableau V-6 : Tableau récapitulatif des données issues de la littérature concernant les énergies de liaisons des niveaux de cœur C 1s, Zn 2p _{3/2} , O 1s et de l'énergie cinétique du pic Auger Zn LMM et ainsi que le paramètre Auger modifié α' de l'hydroxyde de zinc.....	131
Tableau V-7 : Énergies de liaison des pics Zn 2p _{3/2} , Cl 2p _{3/2} et énergie cinétique du pic Zn LMM, corrigées des effets de charge, et valeur du paramètre Auger du chlorure de zinc.....	132
Tableau V-8 : Tableau récapitulatif des données issues de la littérature concernant les énergies de liaisons des niveaux de cœur C 1s, Zn 2p _{3/2} , Cl 2p _{3/2} et énergie cinétique du pic Zn LMM ainsi que le paramètre Auger modifié α' du chlorure de zinc.....	132
Tableau V-9 : Énergies de liaison des pics des régions de niveau de coeur Zn 2p _{3/2} , O 1s et énergie cinétique de Zn LMM corrigées des effets de charge, et valeur du paramètre Auger modifié α'.	134
Tableau V-10 : Caractéristiques physiques des composés susceptibles d'être présents sur les surfaces après essais de corrosion.....	141
Tableau V-11 : Libres parcours moyens calculés en nm pour Zn 2p _{3/2} , O 1s, C 1s, Na 1s et Cl 2p _{3/2} et pour différents matériaux (source de rayons X : Al K _α).....	141
Tableau V-12 : Energie de liaison et attribution des composantes pour le niveau de cœur C 1s.....	142
Tableau V-13 : Energie de liaison et attribution des composantes pour le niveau de cœur O 1s.....	142
Tableau V-14 : Rapports des intensités des pics corrigés des sections efficaces ainsi que l'énergie de liaison et les paramètres Auger correspondant aux contributions Zn ²⁺ mesurés sur la surface de référence et les surfaces d'échantillons immergés une heure dans l'eau millipore.	154

Index des tableaux :

Tableau V-15 : Rapport des intensités des pics corrigées des sections efficaces sur les surfaces d'échantillons immergés une heure en solution saline, puis rincés ou non.....	157
Tableau V-16 : Comparaison des rapports des intensités des pics corrigées des sections efficaces. $I_{C(HE)}$ correspond aux contributions attribuées aux bicarbonates et à l'hydrozincite, $I_{O\ 1s}$, $I_{Na\ 1s}$ et $I_{Cl\ 2p}$ correspondent respectivement à l'oxygène, au sodium, et au chlore. $I_{Zn^{2+}}$ correspond à la contribution de Zn^{2+} dans la région du niveau de cœur $Zn\ 2p_{3/2}$	162
Tableau V-17 : Fréquences des bandes de vibration caractéristiques (en cm^{-1}) observées pour les différents types de carbonates, carboxylates et formiates sur des surfaces métalliques et des surfaces d'oxyde de zinc ZnO. Les bandes les plus intenses sont soulignées.....	167
Tableau VI-1 : Séquence et durée d'acquisition de chacune des régions analysées par XPS. La séquence d'analyse complète dure 56 minutes. Une acquisition rapide des régions Cl 2p et Na 1s permet de vérifier l'absence de contamination.....	198
Tableau VI-2 : Libres parcours moyens calculés en nm pour la région de Zn LMM.....	202
Tableau VI-3 : Paramètres des pics symétriques permettant la décomposition de la contribution métallique dans la région de Zn LMM.....	203

Références bibliographiques :

1. *A guide to corrosion protection - Passenger car and light truck underbody structural components*. 1999, The light truck frame project team of auto/steel partnership (A/SP).
2. Ito, Y. and Y. Miyoshi, *Corrosion protection of galvanized steel sheet - corrosion investigation of field vehicle and its laboratory evaluation methods*. SAE, 1989. **892580**.
3. Hayashi, K., Y. Mioshi, and Y. Ito, *Corrosion protection of galvanized steel sheet-corrosion investigation of field vehicle*. SAE, 1991. **912279**.
4. Miyoshi, Y., *State of the art in precoated steel sheet for automotive body materials in japan*. ISIJ International, 1991. **31**: p. 1-10.
5. Amirudin, A. and D. Thierry, *Corrosion mechanisms of phosphated zinc layers on steel as substrates for automotive coating*. Prog. Org. Coat., 1996. **28**: p. 59-76.
6. Quintana, P., et al., *Study of the composition and morphology of initial stages of corrosion products formed on Zn plates exposed to the atmosphere of southeast Mexico*. Appl. Surf. Sci., 1996. **99**: p. 325-334.
7. Miyoshi, Y., *Evaluation technology of corrosion behavior for automotive steel sheet*. ISIJ International, 1991. **31**: p. 122-133.
8. Graedel, T.E., *Corrosion mechanisms for zinc exposed to the atmosphere*. J. Electrochem.Soc., 1989. **136**: p. 193c-203c.
9. Bernard, M.C., et al., *Underpaint corrosion of zinc-coated steel sheet studied by in situ raman spectroscopy*. Corros. Sci., 1993. **35**: p. 1339-1349.
10. Schumacher, W.A., *Proving ground vehicle corrosion testing*. SAE, 1983. **831820**.
11. Bologna, D.J., *Corrosion resistant materials and body paint systems for automotive applications*. SAE, 1986. **862015**.
12. Ramanauskas, R., et al., *Characterization of corrosion behaviour of Zn and Zn alloy electrodeposits: atmospheric and accelerated tests*. Corros. Sci., 1998. **40**: p. 401-410.
13. Porter, F.C., *Corrosion resistance of zinc and zinc alloys*. Marcel Dekker, Inc. ed. Corrosion Technology. Vol. 6. 1994.
14. Marcus, P., *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice Second Edition, Revised and Expanded*. Corrosion Technology. Vol. 17. 2002, New-York: Marcel Dekker Inc.
15. Svensson, J.-E. and L.-G. Johansson, *A laboratory study of the effect of ozone, nitrogen dioxide, and sulfur dioxide on the atmospheric corrosion of zinc*. J. Electrochem.Soc., 1993. **140**: p. 2210-2216.
16. Almeida, E. and M. Morcillo, *Lap-joint corrosion of automotive coated materials in chloride media. Part1 - electrogalvanized steel*. Surf. Coat. Technol., 2000. **124**: p. 169-179.
17. Almeida, E. and M. Morcillo, *Lap-joint corrosion of automotive coated materials in chloride media. Part2 - galvanized steel*. Surf. Coat. Technol., 2000. **124**: p. 180-189.
18. Almeida, E. and M. Morcillo, *Lap-joint corrosion of automotive coated materials in chloride media. Part3 - electrogalvanized steel/galvanized interface*. Surf. Coat. Technol., 2000. **124**: p. 44-52.
19. Kasperek, J., et al., *Analysis of corrosion products on galvanized steels by FTIR spectroscopy*. Mater. Chem. Phys., 1998. **56**: p. 205-213.
20. Odnevall, I., *Atmospheric corrosion of field exposed zinc*. 1994, Royal Institute of Technology: Stockholm.
21. Farrow, L.A., T.E. Graedel, and C. Leygraf, *GILDES model studies of aqueous chemistry. II. The corrosion of zinc in gaseous exposure chambers*. Corrosion Science, 1996. **38**(12): p. 2181-2199.
22. Miyoshi, Y., J. Oka, and S. Maeda, trans. ISIJ, 1983. **23**: p. 974.
23. Keddam, M., et al., *The influence of thin electrolyte layer on the corrosion process of zinc in chloride-containing solutions*. Corros. Sci., 1992. **33**: p. 1243-1252.
24. Zhu, F., et al., *Perforation corrosion on automotive steel - comparison of accelerated indoor corrosion test and field performance*. SAE, 1997. **971001**.

Références bibliographiques :

25. Persson, D., et al., *Simultaneous in situ infrared absorption spectroscopy and Kelvin probe measurements during atmospheric corrosion*. Electrochem. Solid-State Lett., 2001. **4**(2): p. B7-B10.
26. Roudabush, L.A. and T.E. Dorsett, *A review of perforation corrosion testing - 1980 to 1990*. SAE, 1991. **912285**.
27. Bryant, A.W. and W.C. Oldenburg, *1985 body corrosion field survey - 5 and 6 year old vehicle*. SAE, 1986. **862025**.
28. Macciocco, J., et al., *Perforation corrosion evaluation of precoated steels by Ford APG cyclic test*. SAE, 1993. **932364**.
29. Townsend, H.E., *Laboratory perforation corrosion tests of autobody steel sheet*. SAE, 1997. **971000**.
30. Bourdeau, L., A. Jussiaume, and A. Bello, *Development of accelerated corrosion test for the automobile industry*. Galvatech'98, 1998.
31. Davidson, D.D. and J.C. Hess, *Five Year Outdoor Scab Corrosion Results on Zinc and Zinc Alloy Coated Sheet Steels*. SAE, 1993. **932361**.
32. Ooij, W.J.v. and T. Jossic, *Mechanism of Automotive Steel Corrosion in Salt Spray, Scab, Filiform and Atmospheric Conditions*. SAE, 1987. **870647**.
33. Kurokawa, S., et al., *Evaluation of the corrosion rate of zn coated steel sheets for automotive body*. SAE, 1997. **971003**.
34. Nakazawa, M., et al., *Perforation corrosion of automotiles - Field car and laboratory investigation*. SAE, 1993. **932367**.
35. Dorsett, T.E. and D.D. Davidson, *SAE ACAP division III report - design of a standart test coupon for perforation corrosion*. SAE, 1993. **932366**.
36. Siitari, D.W., *Mechanism studies and accelerated test development for perforation corrosion*. SAE, 1981. **810139**.
37. Brady, R., et al., *Effects of cyclic test variables on the corrosion resistance of automotive sheet steels*. SAE, 1989. **892567**.
38. Miyoshi, Y., et al., *A study on corrosion test methods for automotive steel sheet*. SAE, 1984. **840210**.
39. Uchida, M., S. Kurokawa, and K. Mochizuki, *Corrosion behavior of a vehicle submitted in service in subtropical marine environment of Okinawa Island for eight years*. SAE, 1996. **960021**.
40. Schulze, R., *A comparison of corrosion on passenger car bodies in europe and USA*. SAE, 1986. **862026**.
41. Oldenburg, W., T. Dorsett, and T. Masterson, *Perforation corrosion performance of various materials using mini-door test specimens correlated with vehicle road and laboratory test results*. SAE, 1989. **892579**.
42. Neville, R.J. and K.M.d. Souza, *Electrogalvanized or hop dip galvanized - Results of five years undervehicle corrosion testing*. SAE, 1986. **862010**.
43. Townsend, H.E., D.D. Davidson, and M.R. Ostermiller, *Development of laboratory corrosion tests by the automobile and steel industries of north america*. Galvatech'98, 1998.
44. Zhu, F., S. Hedlund, and D. Thierry, *Application of electrochemical impedance to study perforation corrosion of automotive materials*. Br. Corros. J., 1996. **31**(2): p. 113-118.
45. Zhu, F., R. Rendahl, and D. Thierry, *Perforation corrosion of automotive materials: comparison between laboratory and field exposures*. Br. Corros. J., 2000. **35**(3): p. 195-203.
46. Zhu, F., et al., *Formation of corrosion products on open and confined zinc surfaces exposed to periodic wet/dry conditions*. Corrosion, 2000. **56**(12): p. 1256-1265.
47. Zhu, F., D. Persson, and D. Thierry, *Formation of corrosion products on open and confined metal surfaces exposed to periodic wet-dry conditions - a comparison between zinc and electrogalvanized steel*. Corrosion, 2001. **57**(7): p. 582-590.
48. Wagner, C.D., *Chemical shifts of Auger lines, and the Auger Parameter*. Discuss. Faraday Soc., 1975(60): p. 291-300.
49. Deroubaix, G. and P. Marcus, *X-ray photoelectron spectroscopy analysis of copper and zinc oxides and sulphides*. Surf. Interface Anal., 1992. **18**: p. 39-46.
50. Briggs, D. and M.P. Seah, *Practical surface analysis*. second ed, ed. J.W. Sons. Vol. 1. 1993.
51. Moretti, G., et al., *Characterization of CuO-ZnO catalysts by X-ray photoelectron spectroscopy : precursors, calcined and reduced samples*. SIA, 1989. **14**(325).
52. Evans, E., *Energy calibration secondary standards for X-ray photoelectron spectrometer*. SIA, 1985. **7**(6): p. 299-302.

Références bibliographiques :

53. Moretti, G., *Auger parameter and Wagner plot in the characterization of chemical states by X-ray photoelectron spectroscopy: a review*. J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom., 1998. **95**: p. 95-144.
54. Delgass, W.N., T.R. Hughes, and C.S. Fadley, Catal. Rev., 1970. **4**: p. 179.
55. Fadley, C.S., in *Electron spectroscopy: theory, techniques and applications*, C.R. Brundle and A.D. Baker, Editors. 1978: New York. p. Chapter1.
56. Sexton, B.A., A.E. Hughes, and D.M. Bibby, J. Catal., 1988. **109**: p. 126.
57. Rivière, J.C. and G.M. J. A. A. Crossley, *Core-level shifts and the choice of Auger parameter*. Surf. Interface Anal., 1989. **14**: p. 257-266.
58. Buffeteau, T. 1988, Université de Bordeaux I.
59. Zoubov, N.d. and M. Pourbaix, *Zinc*, in *Atlas d'Equilibres Electrochimiques*, M. Pourbaix, Editor, Gauthier-Villars and Cie, (1963): Paris.
60. Milazzo, G., *Electrochimie, Tome I. Bases théoriques. Applications analytiques. Electrochimie des colloïdes*. 1969, Paris: Dunod.
61. Zoubov, N.d. and M. Pourbaix, *Palladium*, in *Atlas d'Equilibres Electrochimiques*, M. Pourbaix, Editor, Gauthier-Villars and Cie, (1963): Paris.
62. Alavi, A. and R.A. Cottis, *The determination of pH, potential and chloride concentration in corroding crevices on 304 stainless steel and 7475 aluminium alloy*. Corros. Sci., 1987. **27**(5): p. 443-451.
63. Smith, D.P., *Hydrogen in Metals*. 1948: The University Of Chicago Press.
64. Dake, L.S., *Auger parameter measurements of zinc compounds relevant to zinc transport in the environment*. Surf. Interface Anal., 1989. **14**: p. 71-75.
65. Rodnyansky, A., Y.J. Warburton, and L.D. Hanke, *Segregation in hot-dipped galvanized steel*. Surf. Interface Anal., 2000. **29**: p. 215-220.
66. Dai, W.-L., et al., *XPS studies of Cu/ZnO/Al₂O₃ ultra-fine catalysts derived by novel gel oxalate co-precipitation for methanol synthesis by CO₂+H₂*. Appl. Surf. Sci., 2001(177): p. 172-179.
67. Fiermans, L., R. Hoogewijs, and J. Vennik, *Electron spectroscopy of transition metal oxide surfaces*. Surf. Sci., 1975(47): p. 1-40.
68. Guimon, M.F., et al., *Application of X-ray photoelectron spectroscopy to the study of degradation mechanisms of epoxy-bonded joints of zinc coated steel*. Appl. Surf. Sci., 1997(108): p. 149-157.
69. Velichenko, A.B., et al., *Surface analysis of films formed on a zinc anode in Zn-Ni electroplating bath*. Appl. Surf. Sci., 1999(148): p. 17-23.
70. Fürbeth, W. and M. Stratmann, *The delamination of polymeric coating from electrogalvanised steel - a mechanistic approach. Part 1: delamination from a defect with intact zinc layer*. Corros. Sci., 2001(43): p. 207-227.
71. Fürbeth, W. and M. Stratmann, *The delamination of polymeric coating from electrogalvanised steel - a mechanistic approach. Part 2: delamination from a defect down to steel*. Corros. Sci., 2001(43): p. 229-241.
72. Fürbeth, W. and M. Stratmann, *The delamination of polymeric coating from electrogalvanised steel - a mechanistic approach. Part 3: delamination kinetics and influence of CO₂*. Corros. Sci., 2001(43): p. 243-254.
73. Beverskog, B. and I. Puigdomenech, *Revised Pourbaix diagrams for zinc at 25-300°C*. Corros. Sci., 1997. **39**(1): p. 107-114.
74. Klein, J.C. and D.M. Hercules, J. Catal., 1983(82): p. 424.
75. Seals, R.D., et al., *Core electron binding energy study of group IIb-VIIa compounds*. Inorg. Chem., 1973. **12**(10): p. 2485-2487.
76. Seah, M.P. and W.A. Dench, *Quantitative electron spectroscopy of surfaces : A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids*. Surf. Interface Anal., 1979. **1**: p. 2-11.
77. Osterwalder, J., et al., *Electron trajectory analysis of the spherical-sector electrostatic spectrometer: focussing properties and multichannel detection capability*. J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom., 1989. **48**: p. 55-99.
78. Fujitani, T., et al., *The kinetics and mechanism of methanol synthesis by hydrogenation of CO₂ over a Zn-deposited Cu(111) surface*. Surf. Sci., 1997. **383**: p. 285-298.
79. Freund, H.-J. and W.W. Roberts, *Surface chemistry of carbon dioxide*. Surf. Sci. Rep., 1996. **25**: p. 225-273.
80. Davydov, A.A., *Infrared spectroscopy of adsorbed species on the surface of transition metal oxides*, ed. J.W.S. Ltd. 1990.

Références bibliographiques :

81. Nakamoto, K., *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part. A & B.* 5th ed. 1997: John Wiley & Sons.
82. Busca, G. and V. Lorenzelli, *Infrared spectroscopic identification of species arising from reactive adsorption of carbon oxides on metal oxide surfaces.* Mater. Chem., 1982. **7**: p. 89-126.
83. Lavalley, J.C., *Infrared spectrometric studies of the surface basicity of metal oxides and zeolites using adsorbed probe molecules.* Catalysis Today, 1996. **27**(3-4): p. 377-401.
84. Little, L.H., *Infrared spectra of adsorbed species*, ed. A. Press. 1986, London.
85. Kloprogge, J., et al., *Infrared and Raman study of interlayer anions CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} and ClO_4^- in Mg/Al hydrotalcite.* Am. Mineral., 2002. **87**: p. 623-629.
86. Legrand, L., et al., *Electrochemical formation of a new Fe(II)---Fe(III) hydroxy-carbonate green rust: characterisation and morphology.* Electrochimica Acta, 2001. **46**(12): p. 1815-1822.
87. Perez-Ponce, A., S. Garrigues, and M. de la Guardia, *Determination of carbonates in waters by on-line vapor generation FTIR.* Vibrational Spectroscopy, 1998. **16**(1): p. 61-67.
88. Arihara, K., et al., *Characterization of the adsorption state of carbonate ions at the Au(111) electrode surface using in situ IRAS.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 2001. **510**(1-2): p. 128-135.
89. Lavalley, J.C., *Use of probe molecules for characterization of the surface basicity of divided metal oxides.* Trends in Physical Chemistry, 1991. **2**: p. 305-326.
90. Saussey, J., J.C. Lavalley, and C. Bovet, *Infrared study of CO_2 adsorption on ZnO.* J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 1982. **78**: p. 1457-1463.
91. Keddam, M., et al., *The influence of a thin electrolyte layer on the corrosion process of zinc in chloride-containing solutions.* Corrosion Science, 1992. **33**(8): p. 1243-1252.
92. Stoilova, D., V. Koleva, and V. Vassileva, *Infrared study of some synthetic phases of malachite ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$)-hydrozincite ($\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$) series*1.* Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2002. **58**(9): p. 2051-2059.
93. Chauvin, C., et al., J. Catal., 1990. **121**: p. 56-69.
94. Driessen, M.D., T.M. Miller, and V.H. Grassian, *Photocatalytic oxidation of trichloroethylene on zinc oxide: characterization of surface-bound and gas-phase products and intermediates with FT-IR spectroscopy.* Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1998. **131**(1-3): p. 149-156.
95. Kasperek, J. and M. Lenglet, *Identification des films minces sur substrat de zinc par spectroscopie IRTF et Raman.* La Revue de Métallurgie-CIT/Science et Génie des Matériaux, 1997. **5**: p. 714-719.
96. Wijnja, H. and C.P. Schulthess, *ATR-FTIR and DRIFT spectroscopy of carbonate species at the aged $[\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{water}]$ interface.* Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 1999. **55**(4): p. 861-872.
97. Ogden, J.S. and S.J. Williams, *Matrix isolation studies on $\text{Cs}_2[\text{CO}_3]$, $\text{Rb}_2[\text{CO}_3]$, and $\text{K}_2[\text{CO}_3]$. The shape of molecular $\text{K}_2[\text{CO}_3]$.* J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1981: p. 456-462.
98. Harris, M.J. and E.K.H. Salje, *The incommensurate phase of sodium carbonate: an infrared absorption study.* J. Phys.: Condens. Matter, 1992. **4**: p. 4399-4408.
99. Shang, H., et al., *A Biomass-Supported Na_2CO_3 Sorbent for Flue Gas Desulfurization.* Environ. Sci. Technol., 2003. **37**(11): p. 2596-2599.
100. Neufeld, A.K., et al., *The initiation mechanism of corrosion of zinc by sodium chloride particle deposition.* Corros. Sci., 2002. **44**: p. 555-572.
101. Grant, J.T., *Methods for quantitative analysis in XPS and AES.* SIA, 1989. **14**: p. 271-283.
102. Johansson, L.I., H.I.P. Johansson, and K.L. Hakansson, *Surface-shifted N 1s and C 1s levels on the (100) surface of TiN and TiC.* Phys. Rev. B: Condens. Matter, 1993. **48**(19): p. 14520-14523.

Résumé

La corrosion automobile peut être classée en deux catégories : la corrosion cosmétique et la corrosion perforante. La corrosion cosmétique touche à l'aspect extérieur du véhicule, tandis que la corrosion perforante se produit lorsque de l'eau pénètre dans les corps creux du véhicule. Ce type de corrosion est particulièrement pernicieux puisqu'il aboutit à la perforation des tôles. L'objectif de ce travail est de comprendre les mécanismes régissant la corrosion perforante. Une cellule de corrosion a été développée afin de reproduire en laboratoire les conditions d'apparition de ce type de corrosion et permettre des mesures locales de pH dans un accostage. Le séchage des accostages et le développement de la corrosion ont été suivis par vidéo dans une enceinte climatique, les surfaces ont été caractérisées par XPS, IRRAS et MEB. Une enceinte couplée à un spectromètre PM-IRRAS a été développée pour suivre *in situ* la cinétique d'apparition des produits de corrosion du zinc en milieu humide.

Mots clés : corrosion perforante, corrosion automobile, zinc, tôle électrozinguée, surface confinée, test de corrosion, FTIR, PM-IRRAS, XPS, MEB, microélectrode de pH, analyse in situ, enceinte climatique.

Abstract

Corrosion patterns in automotive bodies can be classified into two categories: cosmetic corrosion and perforation corrosion. Cosmetic corrosion affects the outside appearance whereas perforation corrosion occurs in confined areas, (e.g. lap joints) in the presence of trapped water in holes. The severity of this type of corrosion is evidenced by perforation of body panels and chassis components. The aim of this study is a better understanding of perforation corrosion mechanisms. A corrosion cell has been developed to reproduce in laboratory the corrosion conditions, and to enable local pH measurements. The drying process of lap joints and the growth of corrosion products were monitored by video recording during climatic chamber tests; surfaces were characterised by XPS, IRRAS and SEM. A reaction chamber, interfaced with a PM-IRRAS spectrometer, was developed in order to follow *in situ* the kinetic of formation of corrosion products under wet conditions.

Keywords: perforation corrosion, automotive corrosion, zinc, electrogalvanized steel, confined surface, corrosion testing, FTIR, PM-IRRAS, XPS, SEM, pH microelectrode, climatic chamber, in situ measurements.