

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR UNIVERSITY –
ANNABA
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR
ANNABA



جامعة باجي مختار عنابة .

Faculté des Sciences
Département de Chimie

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de DOCTEUR
Option : Chimie physique

**Elaboration et caractérisation de revêtements
d'oxyde de cérium sur acier et acier électrozingué**

Par Youcef HAMLAOUI

DIRECTEUR DE THESE :

Lakhdar. TIFOUTI Professeur Université Badji Mokhtar-Annaba

CO-DIRECTEUR DE THESE :

Fernando PEDRAZA-DIAZ Maitre de conférences Université de La Rochelle-France

DEVANT LE JURY

Président :	Amar Ben Moussa	Pr.	Université Badji Mokhtar-Annaba
Rapporteur :	Lakhdar TIFOUTI	Pr.	Université Badji Mokhtar-Annaba
Rapporteur :	Fernando PEDRAZA-DIAZ	M.C.	Université de La Rochelle-France
Examineurs :	Abed Mohamed AFFOUNE	Pr.	Université 8 Mai 1945-Guelma
	Gilles BONNET	Pr.	Université de La Rochelle-France
	Rabeh CHATER	M.C.	Université Badji Mokhtar-Annaba

Année 2008

REMERCIEMENTS

Les travaux présentés dans ce mémoire, ont été effectués, en grande partie, au Laboratoire d'Etude des Matériaux en Milieux Agressifs de l'Université de la Rochelle. Une bourse d'allocation de recherche Algéro-Française (BAF) a été attribuée par le ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique algérien pour une période de 18 mois pour mener à bien ce projet.

Je tiens à adresser mes remerciements en premier lieu à monsieur **J. F. DINHUT** d'avoir pris ma demande de lettre d'accueil en considération. Je lui exprime toute ma gratitude et ma reconnaissance.

Je remercie également les deux directeurs du laboratoire monsieur **P. REFAIT** (l'ancien) et **X. Faugass** (l'actuel) de m'avoir accueilli dans ce labo. Encore merci.

Je tiens à remercier Monsieur **L. TIFOUTI** pour avoir assuré la direction de ma thèse, je le remercie vivement de la disponibilité et de la confiance qu'il m'a témoigné pour mener à bien ce travail de recherche.

J'exprime toute ma gratitude et ma reconnaissance à Monsieur **F. PEDRAZA** pour avoir dirigé ce travail. Il m'a grandement fait part de son expérience et a toujours répondu présent pour discuter des problèmes rencontrés et des résultats obtenus.

Je tiens particulièrement monsieur **A. B. MOUSSA** pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Je tiens à remercier messieurs **A. M. AFFOUNE, G. BONNET** et **R. CHATER** d'avoir accepté d'examiner mon travail de recherche et de participer à mon jury de thèse.

Mes remerciements vont également à Monsieur **J. CREUS** et **R. SABOT**, pour m'avoir aidé à mener à bien les analyses électrochimiques et pour ces précieux conseils.

Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance à Melle **C. REMAZEILLES, M. JEANNIN** et **S. TOUZAIN**, pour l'aide qu'ils m'ont apporté pour la réalisation de ce travail.

Un grand merci à **S. COHENDOZ, B. PERAUDEAU, C. REBERE** pour leur aide. Ils ont toujours été là pour répondre à des questions techniques et matérielles (ça fait plaisir !!!).

Je tiens à remercier Madame **M. BORDES** du Centre Commun d'Analyses de l'université de la Rochelle pour leur assistance au cours des observations au microscope électronique à balayage et des analyses par spectrométrie à dispersion d'énergie (SDE).

J'adresse mes sincères sentiments à tous mes collègues, **Abdelkader, David, Cédric, Serge, Cyril, Diouldé, Mouhamed, Narjes, Sylvain, Baptiste** ainsi que les nouveaux Docteurs qui ont tous contribué à effectuer ce travail dans une bonne ambiance.

J'exprime ma gratitude à l'ensemble du personnel du laboratoire qui m'a soutenu et encouragé tout au long de ce travail.

Enfin, je remercie de tout mon cœur mon entourage et tout particulièrement mes parents, mes frères et ma femme qui m'ont soutenu durant toutes ces années d'études et notamment durant la période de détachement.

Résumé

Les revêtements d'alliages de Zn possèdent une meilleure résistance à la corrosion que les revêtements de Zn pur. Cependant, ces dépôts nécessitent un traitement de passivation postérieur afin de réduire la formation de produits de corrosion. Les procédés de conversion de chromatisation montrent à cet égard les meilleurs résultats mais l'utilisation du Cr(VI) pose des problèmes environnementaux, le chrome hexavalent étant toxique et cancérigène. Un des traitements alternatifs de passivation utilise des oxydes de terres rares, notamment l'oxyde de cérium. Le traitement de passivation est réalisé par immersion dans des solutions de sels de cérium ou par déposition cathodique. Dans ce dernier cas, la formation des couches minces est généralement associée à la formation d'oxydes ou d'hydroxydes de cérium sur les sites cathodiques de la surface métallique.

Dans la continuité des travaux antérieurs, l'élaboration de revêtements d'oxyde de cérium par voie électrolytique (CELD) sur acier (bas carbone) et le même acier revêtu de zinc, à partir de solutions de nitrate de cérium relativement concentrées (0.1 M) a été étudiée. Ceci nous a permis de faire varier un ensemble important de paramètres, y compris ceux liés à la solution (concentration, pH, température et ajout d'additifs) et d'autres liés au processus d'électrodéposition (densité de courant et temps d'électrodéposition). Les techniques électrochimiques (potentiel d'abandon, voltampérométrie et chronopotentiométrie) nous ont permis d'étudier la faisabilité et la cinétique de formation des revêtements. La morphologie et la microstructure des dépôts obtenus ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage, par diffraction des rayons X, par microscopie Raman et FTIR et par analyse calorimétrique différentielle.

En premier lieu, les différentes méthodes d'analyse ont montré que le rinçage des dépôts à l'éthanol élimine plus de nitrate et d'eau piégée. De plus, le nombre important d'espèces présents dans les revêtements rend la détermination de leur composition un peu difficile voire impossible suite à leur évolution dans le temps. L'allure des courbes d'électrodéposition est intimement liée à la valeur du pH local et au mode de croissance des dépôts. La diffraction des rayons X nous a permis de déduire que la taille des cristallites diminue avec l'augmentation de la densité de courant et augmente avec l'augmentation de la température dans le cas où les revêtements sont obtenus sur acier. Cependant, sur acier électrozingué, la température influe peu la taille des particules. De plus dans les deux cas, l'augmentation de la température semble favoriser la formation de dépôts de structure rosette.

Les mesures de la variation de la masse en fonction du temps d'électrodéposition ont montré que les quantités d'hydroxyde de cérium dépendent, en plus des paramètres de l'électrodéposition, de la nature du substrat.

Durant l'étude de l'élaboration des revêtements sur les deux substrats dans les différentes conditions, il a été constaté que la formation des revêtements est accompagnée par une dissolution partielle du substrat dont les produits de corrosion rendent les dépôts instables dans le temps. A cet effet, il semble que l'ajout du PEG rend les revêtements très stables et résistants à la dégradation dans l'air.

L'étude de la dégradation des revêtements en conditions d'immersion de longue durée dans NaCl 0.5 M a montré la bonne efficacité des revêtements obtenus sur acier électrozingué. Cependant sur acier, leur efficacité se limite qu'à une période de l'ordre de deux jours.

Mots clés : Electrodéposition cathodique, Dépôts d'oxyde de cérium, Acier, Acier électrozingué, Corrosion.

Abstract

It's well known that the Cr(VI) baths from which the conversion layers are obtained are extremely toxic and carcinogenic, and their use is thus being banned from industrial applications. Thus, the rare earth metals salts have been quoted as an environmentally friendly alternative to the use of Cr(IV) based treatment. In particular, cerium oxides have raised much interest because of their good properties for inhibition against corrosion. The usual techniques for ceria powder or coating preparation are chemical or electrochemical deposition. In the cathodic electrolytic deposition, hydroxide ions are formed at an electrode surface by a cathodic process and metal ions or complexes are then hydrolysed by the electrogenerated base.

In the continuity of previous works, elaboration of ceria coating by CELD on low carbon steel and electrogalvanised steel from concentrated cerium nitrate has been studied. The aims of this of the study are to elaborate the ceria deposits from more concentrated solutions (0.25M) compared to the 0.1M ones. Further elaboration parameters like the current densities, bath temperature, pH of solution and deposition time are evaluated on the 0.1M solution through polarisation measurement, Raman spectroscopy, X-Ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC) and Scanning Electron Microscopy (SEM) coupled to Energy Dispersive Spectrometry (EDS). Moreover, the effect of PEG additions on the formation of the corrosion products, surface morphology and composition and the stability of the layers is also studied.

Initially, the different methods of analysis showed that rinsing deposits with ethanol eliminates more nitrates and trapped water. Moreover, the significant number of species present in the coatings returns the determination of their composition difficult following their evolution in time. The shape of the electrodeposition curves is closely related to the local pH value and to the deposits growth mechanism. XRD analysis showed that the crystallite size diminished with the current density and decreases with increasing bath temperature when the coatings are elaborated on steel. However, in the case of electrogalvanised steel, no effect was observed. Indeed in both cases, the SEM morphologies show that by increasing the bath temperature, the deposits shift from a needle-like structure with spherical particles to rod-like forms (edges of stacked platelets) and rosette morphologies. Also, it was shown that the thickness evolution with increasing time deposition is controlled by precipitation/acidic dissolution phenomena, experimental set up mainly by the applied current density and the nature of the substrate.

During the coatings formation on both electrodes, it was observed that the electrodeposition of cerium hydroxide is accompanied by a partial dissolution of the substrate which makes the coatings instable in time. Indeed, it was shown that the addition of 10 g/l of PEG increases the coatings more resistant against degradation and consequently stable in time.

Finally, the comparative study of coatings degradation in condition of immersion in NaCl 0.5 M exhibited good corrosion behaviour of deposits obtained on electrogalvanised steel. Conversely, on steel their protection efficiency strongly depends on the shape of the crack network and the adherence of the cerium oxide films.

Keywords: Cathodic electrodeposition, Cerium oxide films, Steel and electrogalvanised steel, Corrosion.

الخلاصة

تعتبر عناصر خلانط الزنك أفضل من الزنك النقي من حيث مقاومة التآكل. ومع ذلك، فإن هذه الأغلفة الرقيقة تتطلب علاجاً إضافياً للحد من تشكيل نواتج التآكل.

إن الكروم السداسي لديه سمية مصنفة موافقة لمادة السيانيد (الحد الأقصى المسموح به 10 مغ في اللتر في السوائل) كما أنه مسبب للسرطان. لذا فإن مقتضيات البيئة من حيث النفايات و التلوث أصبحت ضرورية وأصبح فرضاً على الصناعيين إيجاد حل بديل يعوض حمض الكروميك بكهروليت غير مضر بالبيئة.

إن أحد العلاجات البديلة تستخدم أكاسيد الأتربة النادرة (terres rares)، بما فيها أكسيد السيريوم. من جهة أخرى تعتبر طرق الانغماس في أحد محاليل ملح السيريوم أو الترسيب عن طريق القطب السالب (déposition cathodique) من أهم الطرق المستعملة في هذا المجال أي عن طريق إنشاء الأغلفة المعدنية الرقيقة. في هذه الحالة الأخيرة، عادة ما تكون الأغشية الرقيقة مشكلة من أكاسيد وهيدروكسيد السيريوم التي تترسب في مواقع الأقطاب السالبة من سطح المعدن.

في نفس سياق الأعمال العلمية السابقة، و من أجل تشكيل طبقات مؤلفة من أكسيد السيريوم د بطريقة القطب السالب (CELD) على سطح فولاذ منخفض الكربون ونفس الفولاذ مغطى بطبقة من الزنك الكهروليتي (الفولاذ المكلفن) انطلاقاً من محلول نترات السيريوم ذات التركيز العالي نسبياً (0,1 مول/ل) تمت دراستها. و قد سمح لنا هذا من دراسة تأثير جل العوامل بما فيها تلك المتعلقة بالمحلول (تركيز المحلول، pH، درجة الحرارة الوسط وتأثير المواد المضافة) وتلك المتصلة بعملية الترسيب الكهربائي (لكثافة التيار المطبق، ووقت العملية). إن التقنيات الكهروكيميائية (voltampérométrie, d'abandon potentiel, chronopotentiométrie) قد سمح لنا ذلك بدراسة إمكانية وحركته تشكيل الأغلفة المعدنية. زيادة على ذلك، مورفولوجيا و البنية ألمجهرية للأغلفة قد تمت دراسة خصائصها بالمجهر الإلكتروني (MEB)، بالأشعة السينية (DRX)، بالأشعة ما تحت الحمراء (FTIR) وأشعة رامان (RAMAN) وأخيراً بالتحليل الحراري (DSC).

أولاً، إن مختلف أساليب التحليل أظهرت أن غسل الطبقات الناتجة بالايثانول يزيل أكبر كمية من النترات والماء المحبوس بين الطبقات. علاوة على ذلك، فإن العدد الكبير من الأجسام المكونة للأغلفة يجعل تحديد تركيبها التكوينية صعباً قليلاً، إن لم يكن مستحيلاً و هذا أيضاً ناتج عن عدم استقرارها الفيزيائي و الكيميائي على مر الزمن. لقد أثبتنا أن سرعة المنحنيات الكهروكيميائية مرتبطة ارتباطاً وثيقاً بقيمة pH المحلية وطريقة تكوين الطبقات. إن انحراف الأشعة السينية أتاح لنا أن نستنتج أن حجم دقائق (جسيمات CeO_2) المكونة للطبقات يتناقص مع زيادة كثافة التيار و تزيد مع ارتفاع درجات الحرارة في حال يتم الحصول على أغلفة على الفولاذ الغير مكلفن. في حين يبدو أن درجة حرارة ليس لها إلا تأثير قليل على حجم جسيمات الطبقات الناتجة على أسطح الفولاذ المكلفن. في كلتا الحالتين، يبدو أن ارتفاع درجة الحرارة يساعد على تشكيل أغلفة ذات بنية وريدية. إن قياس تغير الكتلة بدلالة وقت الكهروترسيب قد أظهرت أن كميات هيدروكسيد السيريوم المترسبة، بالإضافة إلى عوامل التحليل الكهربائي، تتأثر بطبيعة سطح المعدن المستعمل.

خلال إعداد الطبقات على أسطح الفولاذ و الفولاذ المكلفن، تحت تأثير جميع العوامل التي تمت دراستها، قد تبين أن ترسب الطبقات يرافقه تأكسد جزئي للأسطح التي تشكل نواتج غير مستقرة على مر الزمن. وعليه و من أجل جعل الأغلفة المعدنية أكثر استقراراً، يبدو أن إضافة 10 غ/ل من PEG يجعل هذه الأخيرة مستقرة جداً ومقاومة للتأكسد في الهواء. إن دراسة لتآكل الأغلفة عن طريق الانغماس لمدة طويلة في وسط ملح كلوريد الصوديوم قد أظهرت الفاعلية الجيدة للأغلفة المطبقة على أسطح الفولاذ المكلفن. في حين يبدو أن الأغلفة المطبقة على أسطح الفولاذ لم تظهر إلا فعالية محدودة لمدة يومين.

كلمات مفتاح: كهر وترسيب بالقطب السالب، أكسيد السيريوم، الفولاذ و الفولاذ المكلفن، التآكل

III. 3. 1. 1. Montage expérimental	36
III. 3. 1. 2. Potentiel d'abandon	36
III. 3. 1. 3. Voltampérométrie ou voltamétrie cyclique	37
III. 3. 1. 4. Polarisation chronopotentiométrique	38
III. 3. 1. 5. Voltampérométrie	38
III. 3. 2. Méthodes de caractérisation non électrochimique	39
III. 3. 2. 1. Microscopie optique et microscopie électronique à balayage (MEB)	39
III. 3. 2. 2. Diffraction des rayons X (DRX)	40
III. 3. 2. 3. Spectroscopie Raman	42
III. 3. 2. 4. Spectroscopie IR (FTIR)	45
III. 3. 2. 5. L'analyse calorimétrique différentielle (DSC)	46
Références bibliographiques	47
CHAPITRE IV : Elaboration et caractérisation de revêtements d'oxyde de cérium sur acier	48
IV.1. Comportement électrochimique de l'acier dans $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	49
IV.2. Formation des revêtements électrolytiques.	53
IV.3. Caractérisation des dépôts grattés de la surface de l'électrode.	55
IV.4. Influence de la méthode de rinçage	59
IV.5. Influence de la densité de courant appliquée.	62
IV.6. Influence du temps de l'électrodéposition.	68
IV.7. Influence de la température du bain d'électrodéposition	73
IV.8. Vieillessement des revêtements.	77
IV.9. Ajout de l'acide acétique et variation du pH de la solution	81
IV.10. Electrodeposition à partir de solutions 0,25M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$.	87
IV.11. Ajout du Poly Ethylène Glycol (PEG).	94
IV.12. Conclusion	103
Références bibliographiques	106
CHAPITRE V : Elaboration et caractérisation de revêtements d'oxyde de cérium sur acier électrozingué.	109
V.1. Préparation de revêtements de zinc électrolytiques sur acier	110
V. 1. 1. Comportement électrochimique de l'acier dans la solution de chlorure de zinc.	110
V. 1. 2. Caractérisation analytique des revêtements	112

V. 1. 3. Conclusion.	116
V. 2. Elaboration et caractérisation de revêtements d'oxyde de cérium sur acier électrozingué.	117
V. 2. 1. Comportement électrochimique de l'acier électrozingué dans $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	117
V. 2. 2. Elaboration des revêtements d'oxyde de cérium dans $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0.1M	119
V. 2. 3. Influence de la densité de courant appliquée.	121
V. 2. 4. Caractérisations analytiques des dépôts grattés de la surface de l'électrode.	126
V. 2. 5. Influence du temps d'électrodéposition.	129
V. 2. 6. Influence de la température du bain d'électrodéposition	134
V. 2. 7. Ajout de l'acide acétique et influence du pH de la solution	138
V-2-8 Electrodeposition à partir de solutions 0,25M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$.	143
V. 2. 9. Ajout du Poly Ethylène Glycol (PEG)	148
V. 3. Conclusion	156
Références bibliographiques	160
CHAPITRE VI : Etude comparée des revêtements d'oxyde de cérium au cours d'immersion dans NaCl 0.5 M	162
VI. 1. Introduction	163
VI. 2. Suivi de la corrosion des échantillons	168
VI. 2. 1. Suivi de la corrosion des revêtements obtenus sur acier	168
VI. 2. 2. Suivi de la corrosion des revêtements obtenus sur acier électrozingué	172
VI. 3. Conclusion	177
Références Bibliographiques	178
Conclusion générale et perspectives	180

Liste des figures

Chapitre I

Figure I-1 :	Schéma du processus de déposition EPD et ELD montrant le mouvement électrophorétique des particules chargées positivement et les ions M^+ , suivi par l'hydrolyse des ions pour former les nanoparticules colloïdales et la coagulation des particules formant le dépôt EPD et ELD.	7
Figure I-2 :	a) Déposition électrolytiques et b) intercalation des polyélectrolytes cationique dans les dépôts.	9
Figure I-3 :	Variation de la masse des dépôts en fonction de la teneur en eau électrodéposée dans 0.005M $ZrOCl_2$ à 5mA/cm ² durant 5min dans un milieu mixte éthanol-eau.	14
Figure I-4 :	Représentation de la structure PVA, PDDA et PEI.	16
Figure I-5 :	Variation de la masse en fonction du temps de déposition pour des dépôts ZrO_2 préparés à partir de 0,005M $ZrOCl_2$ à 10 mA/cm ² a) sans PDDA et b) en présence de 0,2 g/l.	16
Figure I-6 :	Structure des esters de phosphates.	16

Chapitre II

Figure II-1 :	Représentation d'une structure fluorite : les cercles pleins représentent les cations et les cercles vides représentent l'oxygène.	24
Figure II-2 :	Diagramme de Pourbaix simplifié relative au cérium.	26
Figure II-3 :	pH d'équilibre pour le système Ce^{3+} en $Ce(OH)_4$ par O_2 dans une solution aérée $Po_2 = 0.2$.	27
Figure II-4 :	Diagramme E-pH modifié relatif au système $Ce-H_2O$.	28
Figure II-5 :	pH d'équilibre pour le système Ce^{3+} en $Ce(OH)_4$ par O_2 dans une solution aérée $Po_2 = 0.2$.	28

Chapitre III

Figure III-1 :	Schéma du montage électrochimique à trois électrodes.	36
Figure III-2 :	Signaux produits par l'interaction d'un électron primaire avec l'échantillon.	39
Figure III-3 :	Principe de la diffraction des rayons X.	41
Figure III-4 :	Montage ($\theta-2\theta$).	41
Figure III-5 :	Diffractogramme RX de l'acier A366.	42
Figure III-6 :	Diffractogramme RX du CeO_2 obtenu par précipitation.	42
Figure III-7 :	Les différentes transitions Rayleigh, Raman stokes et Raman anti-stokes. (ν_0 est la fréquence de la source excitatrice du spectre).	43
Figure III-8 :	Schéma de principe de la microsonde Raman.	44
Figure III-9 :	Diagramme Raman du CeO_2 obtenu par précipitation chimique.	45
Figure III-10 :	Principe de la réflexion diffuse.	45
Figure III-11 :	Schéma d'une cellule DSC.	46

Chapitre IV

Figure IV-1 :	Voltammogrammes enregistrés à partir de solutions de nitrate de cérium à différentes concentrations sur acier, à la vitesse $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$.	49
Figure IV-2 :	Voltammogrammes enregistrés sur acier à partir d'une solution de KNO_3 et de $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ sur acier, à la vitesse $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$.	51
Figure IV-3a :	Voltammogrammes enregistrés à partir d'une solution de $Ce(NO_3)_3$ 0.1M sur acier, à différentes vitesses de balayage.	51
Figure IV-3b :	Variation de la densité de courant du pic en fonction de la racine de la vitesse de balayage.	51
Figure IV-4 :	Voltammogrammes enregistré à partir d'une solution $Ce(NO_3)_3$ 0.1 M sur acier, à différents pH, à la vitesse $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$.	52
Figure IV-5 :	Transfert de masse et de charge au cours d'une électrolyse	53
Figure IV-6 :	Diagramme DSC d'un dépôt formé à partir de solutions $Ce(NO_3)_3$ 0.1 M à 3 mA/cm ² , rincé à l'éthanol et séché à l'air.	55
Figure IV-7 :	(a) Diagrammes Raman, (b) RX, (c) FTIR des dépôts obtenus à partir d'une solution de $Ce(NO_3)_3$ 0.1M à 0.5 mA/cm ² durant 20 min, grattés de la surface du substrat, rincés à l'éthanol et traités à différentes températures sous atmosphère azotée.	58
Figure IV-8 :	(a) Diffractogrammes RX, (b) Diagrammes FTIR, (c) DSC des dépôts obtenus à partir d'une solution $Ce(NO_3)_3$ 0.1 M grattés de la surface de l'électrode.	60

Figure IV-9 :	Courbes chronopotentiométriques enregistrées au cours de la formation d'un dépôt sur acier à partir d'une solution $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0.1 M à différentes densités de courant et à 21°C.	62
Figure IV-10 :	Image MEB des revêtements élaborés à partir d'une solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0.1 M à (a) 0.25, (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 1.5, (e) 3.0 mA/cm ² durant 20 min et à 21°C.	63
Figure IV-11 :	Images MEB d'un revêtement élaboré à partir d'une solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0.1 M à (a) 0.25, et (b) 3.0 mA/cm ² durant 20 min et à 21°C.	64
Figure IV-12 :	Image MEB d'un revêtement élaboré à partir d'une solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0.1 M à 1.5 mA/cm ² durant 20 min et à 21°C.	65
Figure IV-13 :	(a) Spectres Raman, et (b) Diffractogrammes RX des dépôts élaborés à partir d'une solution $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0.1 M à différentes densités de courant durant 20 min et à 21°C.	66
Figure IV-14 :	Variation du potentiel d'électrodéposition enregistré à 1200 sec en fonction du pH final de la solution.	67
Figure IV-15 :	Image MEB d'un revêtement élaboré à partir d'une solution $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0.1 M durant (a) 30 min, et (b) 240 min à 0.5 mA/cm ² et à 21°C.	68
Figure IV-16 :	photographies des dépôts obtenus à partir de solutions $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0.1 M à 0.5 mA/cm ² durant différents temps d'électrodéposition.	69
Figure IV-17 :	Variation de la masse des dépôts obtenus à partir d'une solution $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0.1 M à 0.5 mA/cm ² et à 21°C.	69
Figure IV-18 :	(a) Diagrammes Raman, et (b) Diffractogrammes RX des dépôts élaborés à partir d'une solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ à 0.5 mA/cm ² , 21°C et à différents temps d'électro déposition.	70
Figure IV-19a:	Variation de la LMH en fonction de l'inverse de la taille des particules.	72
Figure IV-19b:	Variation de la concentration en défaut en fonction de la taille des particules.	72
Figure IV-20 :	Courbes chronopotentiométriques enregistrées au cours de la formation d'un dépôt sur acier à partir d'une solution $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0.1 M à 0.5 mA/cm ² durant 20 min et à différentes températures du bain.	73
Figure IV-21 :	Images MEB des dépôts obtenus à partir de solutions de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0.1 M à 0.5 mA/cm ² à (a) 21°C, (b) 30°C, (c) 40°C, et (d) 60°C durant 20 min.	74
Figure IV-22 :	Variation de la masse des dépôts obtenus à partir d'une solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0.1 M à 0.5 mA/cm ² durant 20 min d'électrodéposition.	75
Figure IV-23 :	(a) Diffractogrammes RX, et (b) Diagrammes Raman des dépôts élaborés à partir de solutions de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0.1 M à 0.5 mA/cm ² durant 20 min et à différentes température du bain.	75
Figure IV-24 :	Photos présent par microscope optique (X200) d'un revêtement élaboré à partir d'une solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0.1M à 0.5 mA/cm ² durant 20 min et vieilli à l'air durant (a) 0 h, (b) 24 h, et (c) 72 h.	77
Figure IV-25 :	Image MEB en mode rétrodiffusé d'un revêtement élaboré à partir d'une solution $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0.1M à 0.5 mA/cm ² durant 20 min et vieilli à l'air durant 24 h.	77
Figure IV-26:	(a) Spectres Raman et (b) Diffractogrammes RX d'un dépôt élaborés à partir d'une solution $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0.1 M à 0.5 mA/cm ² durant 20 min, 21°C et vieilli à l'air.	78
Figure IV-27a:	Diagramme de Pourbaix du fer en présence de carbonates à 25°C.	80
Figure IV-27b:	Diagramme de Pourbaix simplifié du système Fer-H ₂ O à 25°C.	80
Figure IV-28 :	(a) Image MEB et (b) Diffractogramme RX d'un revêtement élaboré à partir d'une solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0.1 M + d'acide acétique 0.1 M à 0.5 mA/cm ² durant 20 min et à 21°C.	81
Figure IV-29 :	(a) Courbes chronopotentiométriques et (b) Spectres <i>Raman</i> d'un dépôt élaborés à partir d'une solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0.1M en présence HAC à 0.5 mA/cm ² durant 20 min et à 21°C.	82
Figure IV-30 :	Courbes chronopotentiométriques enregistrées au cours de la formation d'un dépôt sur acier à partir d'une solution $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0.1 M + HAC 0.01 M à différents pH, 0.5mA/cm ² et à 21°C.	83
Figure IV-31 :	Images MEB des dépôts obtenus à partir de solutions de (a) $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0.1 M au pH de la solution, (b) $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0.1M + HAC 0.01 M à pH 4, (c) pH 5.5,et (d) pH 6.8 à 0.5mA/cm ² durant 20 min et à 21°C.	84
Figure IV-32 :	Voltammogrammes enregistrés à partir de solutions $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0.1 M avec et sans acide acétique sur acier à la vitesse $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.	84
Figure IV-33 :	Diagrammes RX d'un dépôt élaboré à partir d'une solution $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0.1 M + M HAC 0.01 à différent pH, 0.5 mA/cm ² durant 20 min et à 21°C.	85
Figure IV-34 :	Spectre Raman d'un dépôt élaboré à partir d'une solution $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0.1 M + 0.01 M HAC à pH4, 0.5 mA/cm ² durant 20 min et à 21°C.	85
Figure IV-35 :	Photos prises par microscope optique des revêtements obtenus à partir d'une solution $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0.1 M et vieillis à l'air durant plusieurs jours.	86
Figure IV-36 :	Courbes chronopotentiométriques enregistrées au cours de la formation d'un dépôt sur acier à partir d'une solution $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0.25 M à différentes densités de courant et à 21°C.	87
Figure IV-37 :	Images MEB des dépôts obtenues à partir d'une solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0.25 M à (a) 0.5 (b) 1.0 (c) 1.5 (d) 3.0 mA/cm ² durant 20 min et à 21°C.	89

Figure IV-38 :	Diagrammes RX d'un dépôt élaborés à partir d'une solution $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0.25 M à différentes densités de courant durant 20 min et 21°C.	91
Figure IV-39 :	Diagrammes Raman des dépôts élaborés à partir d'une solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0.25 M à différentes densités de courant durant 20 min et à 21°C.	92
Figure IV-40 :	Photos prises par microscope optique des revêtements obtenus à partir d'une solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0.25 M durant 20 min et vieillies à l'air durant plusieurs jours.	93
Figure IV-41 :	Spectres Raman des dépôts élaborés à partir d'une solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0.25 M à 1 mA/cm^2 durant 20 min.	93
Figure IV-42 :	Voltammogrammes enregistrés à partir d'une solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0.1 M sans et avec ajout de PEG sur acier, à la vitesse $v = 20 \text{ mV sec}^{-1}$ et 21°C.	95
Figure IV-43 :	Courbes chronopotentiométriques enregistrées au cours de la formation d'un dépôt sur acier à partir d'une solution $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0.1M + PEG 10g/l à différentes densités de courant et à 21°C.	95
Figure IV-44 :	Images MEB des dépôts obtenus à partir d'une solution $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0.1M + PEG 10 g/l à (a) 0.25, (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 1.5 et, (e) 3.0 mA/cm^2 durant 20 min et à 21°C.	96
Figure IV-45 :	a) Spectres Raman et b) Diagrammes RX des dépôts élaborés à partir d'une solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0.1M + PEG 10 g/l durant 20 min et à 21°C.	97
Figure IV-46 :	Spectres Raman des dépôts élaborés à partir d'une solution $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0.1M + PEG 10 g/l et grattés de la surface du substrat après 1 h de l'électrodéposition.	97
Figure IV-47 :	(a) Diagrammes IR et (b) DSC des dépôts obtenus à partir d'une solution $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0.1 M avec et sans ajout de PEG, grattés de la surface de l'électrode et rincé à l'éthanol.	98
Figure IV-48 :	Photos prises par microscope optique des revêtements obtenus à 0.5 mA/cm^2 durant 20 min dans $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0.1 M avec et sans ajout de PEG.	101
Figure IV-49 :	Variation du potentiel abandon de l'électrode en acier à partir d'une solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0.1 M avec et sans ajout de PEG.	102

Chapitre V

Figure V-1 :	Voltammogrammes obtenus sur acier dans un bain de chlorure de zinc à 40°C et à la vitesse $v = 20 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$.	111
Figure V-2 :	Image MEB de dépôts de zinc réalisés sur acier à 40°C et à (a) 5×10^{-2} , (b) 6×10^{-2} , (c) 7×10^{-2} , et (d) $8 \times 10^{-2} \text{ A}/\text{cm}^2$ sous agitation.	112
Figure V-3 :	Diffractogrammes RX des dépôts de zinc électrolytique obtenus sur acier sous agitation, 40°C et à (a) 6×10^{-2} , (b) 7×10^{-2} , (c) $8 \times 10^{-2} \text{ A}/\text{cm}^2$, et (d) $8 \times 10^{-2} \text{ A}/\text{cm}^2$ et à température ambiante.	114
Figure V-4 :	Diagramme Raman d'un revêtement de zinc élaboré à $7 \times 10^{-2} \text{ A}/\text{cm}^2$ et 40°C durant 20 min dans un bain de chlorure de zinc avec et sans traitement de surface.	115
Figure V-5 :	Image MEB d'une coupe transversale d'un revêtement de zinc électrolytique obtenu sur acier à $7 \times 10^{-2} \text{ A}/\text{cm}^2$, 40°C durant 20 min.	116
Figure V-6 :	Voltammogrammes obtenus sur acier (a) à différentes concentrations en nitrates de cérium ($v = 20 \text{ mV sec}^{-1}$) et (b) dans $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0.1M à différentes vitesses de balayage.	118
Figure V-7 :	Variation du potentiel d'abandon de l'acier électrozingué à partir d'une solution de nitrate de cérium à différentes concentrations.	119
Figure V-8 :	Courbes chronopotentiométriques obtenues sur acier électrozingué à partir d'une solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0.1M durant 20 min et à 21°C.	121
Figure V-9 :	Diagrammes Raman des dépôts obtenus sur acier électrozingué à partir d'une solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0.1M durant 20 min et à 21°C.	122
Figure V-10 :	Diffractogrammes RX des dépôts obtenus sur acier électrozingué à partir d'une solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0.1M durant 20 min et à température ambiante.	123
Figure V-11 :	Images MEB des dépôts obtenus sur acier électrozingué à partir d'une solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0.1M à (a) 0.25, (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 1.5, et (e) 3 mA/cm^2 durant 20 min et à 21°C.	124
Figure V-12 :	Images MEB (agrandissement plus fin) des dépôts obtenus à partir d'une solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0.1M à (a) 0.5, et (b) 3.0 mA/cm^2 durant 20 min et à 21°C.	125
Figure V-13 :	Coupe transverse d'une électrode d'acier électrozingué revêtu d'un film obtenu à partir d'une solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0.1M, 0.5 mA/cm^2 durant 20 min et à 21°C.	125
Figure V-14 :	Diagrammes DSC des dépôts obtenus sur acier électrozingué dans $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0.1M, grattés, rincés à l'éthanol et séchés durant plusieurs jours à l'air.	126
Figure V-15 :	Diagrammes IR des dépôts obtenus sur acier électrozingué à partir d'une solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0.1M, grattés de la surface, rincés à l'éthanol et séchés durant 4 jours	128
Figure V-16 :	Variation de la masse de l'électrode en acier électrozingué en fonction du temps d'électrodéposition à 21°C.	129
Figure V-17 :	Diagrammes Raman des dépôts obtenus sur acier électrozingué à partir d'une solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0.1M à 0.5 mA/cm^2 et à différents temps d'électrodéposition.	130
Figure V-18 :	Diagrammes Raman des dépôts obtenus à partir d'une solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0.1 M à 1.5 mA/cm^2 durant différents temps d'électrodéposition.	131
Figure V-19 :	Diffractogrammes RX des dépôts obtenus à partir d'une solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0.1M à	132

	1.5 mA/cm ² , 21°C et à différents temps d'électrodéposition.	
Figure V-20 :	Images MEB des dépôts obtenus sur l'acier électrozingué à partir d'une solution de Ce(NO ₃) ₃ 0.1M à 0.5 mA/cm ² durant (a) 10, (b) 20, (c) 40, et (d) 60 min d'électrodéposition et à 21°C.	133
Figure V-21 :	Courbes chronopotentiométriques obtenues sur acier électrozingué à partir d'une solution de Ce(NO ₃) ₃ 0.1M à 0.5 mA/cm ² durant 20 min.	134
Figure V-22 :	Images MEB des dépôts obtenus sur acier électrozingué à partir d'une solution de Ce(NO ₃) ₃ 0.1 M et à (a) 23°C, (b) 30°C, (d) 40°C, (d) 50°C, et (e) 60°C et à 0.5 mA/cm ² durant 20 min.	136
Figure V-23 :	Diagrammes Raman des dépôts obtenus sur acier électrozingué à partir d'une solution Ce(NO ₃) ₃ 0.1M à 0.5 mA/cm ² durant 20 min.	136
Figure V-24 :	Diffractionogrammes RX des dépôts obtenus sur acier électrozingué à partir d'une solution de Ce(NO ₃) ₃ 0.1M et à 1.5 mA/cm ² durant 20 min.	137
Figure V-25 :	Courbes chronopotentiométriques obtenues sur acier électrozingué à partir d'une solution de Ce(NO ₃) ₃ 0.1M à 0.5 mA/cm ² durant 20 min, 21°C et à différents pH.	138
Figure V-26:	Images MEB des dépôts obtenus sur acier électrozingué à partir d'une solution Ce(NO ₃) ₃ 0,1M à 0.5 mA/cm ² à (a) pH solution, (b) pH 4, (c) pH 5, et (d) pH 6 durant 20 min et 21°C.	139
Figure V-27:	Diffractionogrammes RX des dépôts obtenus sur acier électrozingué à partir d'une solution de Ce(NO ₃) ₃ 0.1M + HAc 0.01M à 0.5 mA/cm ² durant 20 min et à différents pH.	140
Figure V-28 :	Diagrammes Raman des dépôts obtenus sur acier électrozingué à 0.5 mA/cm ² durant 20 min et à partir d'une solution (a) Ce(NO ₃) ₃ 0.1M avec et sans ajout de l'acide acétique, et (b) avec ajout d'acide acétique et à différents pH.	141
Figure V-29 :	Variation de la concentration en défauts en fonction de la taille des particules.	142
Figure V-30 :	Courbes chronopotentiométriques des dépôts obtenus sur acier électrozingué à partir d'une solution de Ce(NO ₃) ₃ 0.25 M durant 20 min et à 21°C.	143
Figure V-31 :	Images MEB des dépôts obtenus sur acier électrozingué à partir d'une solution de Ce(NO ₃) ₃ 0.25M à (a) 0,25, (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 1.5, et (e) 3 mA/cm ² durant 20 min et à 21°C.	144
Figure V-32 :	Variation des teneurs en Ce dans des dépôts obtenus sur acier électrozingué durant 20 min, 21°C et à différentes densités de courant.	146
Figure V-33 :	(a) Diagramme Raman, et (b) Diffractionogrammes RX des dépôts obtenus sur acier électrozingué à partir d'une solution de Ce(NO ₃) ₃ 0.25M à 21°C.	147
Figure V-34 :	Schéma (possible) montrant la substitution de l'eau par le PEG à la surface du zinc.	148
Figure V-35a:	Voltammogrammes obtenus sur acier électrozingué à 21°C et à vitesse $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.	149
Figure V-35b:	Courbes chronopotentiométriques obtenues sur acier électrozingué à partir d'une solution de Ce(NO ₃) ₃ 0.1M + PEG 10 g/l et à 21°C.	149
Figure V-36 :	Images MEB des dépôts obtenus sur acier électrozingué à partir d'une solution de Ce(NO ₃) ₃ 0.1M + PEG 10g/l à (a) 0.25, (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 1.5, et (e) 3.0 mA/cm ² durant 20 min et à 21°C.	150
Figure V-37 :	Variation du potentiel d'abandon de l'acier électrozingué dans différents milieux.	151
Figure V-38 :	(a) Diagrammes Raman et (b) Diagrammes RX des dépôts obtenus à partir d'une solution de Ce(NO ₃) ₃ 0.1M + PEG 10 g/l à 0.5 mA/cm ² durant 20 min et à 21°C.	151
Figure V-39 :	(a) Diagrammes DSC et (b) Diagrammes IR des dépôts obtenus sur acier électrozingué à partir d'une solution de Ce(NO ₃) ₃ 0.1M avec et sans ajout de PEG, grattés de la surface et rincés à l'éthanol.	153
Figure V-40 :	Modèle d'adsorption du PEG sur la surface de zinc.	155

Chapitre VI

Figure VI-1 :	Représentation schématique de la formation et de l'évolution des produits de corrosion du zinc dans la blessure.	165
Figure VI-2 :	Superposition des diagrammes E-pH à 25°C du fer et du zinc.	166
Figure VI-3 :	Domaine de prédominance des produits de corrosion du zinc en fonction du pH et de la concentration en chlorures.	166
Figure VI-4 :	Evolution de E_{corr} du substrat revêtu de CeO ₂ dans NaCl 0.5 M en fonction du temps d'immersion	169
Figure VI-5 :	Courbes de polarisation du substrat nu et revêtu d'oxyde de cérium (A1) en fonction du temps d'immersion	170
Figure VI-6 :	Variation de la résistance de polarisation des deux revêtements en fonction du temps d'immersion.	170
Figure VI-7 :	Aspect visuel des échantillons (A1) après immersion dans NaCl 0.5 M durant (a) 2, (b) 10, (c) 20 et (d) 30 jours.	171
Figure VI-8 :	Diffractionogrammes RX du revêtement A1 en fonction du temps d'immersion.	171
Figure VI-9 :	Evolution de E_{corr} dans NaCl 0.5 M en fonction du temps d'immersion pour les différents échantillons.	172

Figure VI-10 :	Courbes de polarisation des électrodes (B0) en fonction du temps d'immersion.	173
Figure VI-11 :	Diffractogrammes RX du revêtement B0 à différents temps d'immersion.	173
Figure VI-12 :	Résistances de polarisation des électrodes B0, B1 et B2 à différents temps d'immersion.	174
Figure VI-13 :	Courbes de polarisation des électrodes B0 et B1 à différents d'immersion.	175
Figure VI-14 :	Diffractogrammes RX des revêtements B1 à différents temps d'immersion.	176

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I-1:	Conditions expérimentales et caractéristiques de la déposition <i>EPD</i> et <i>ELD</i> .	6
Tableau I-2:	Conditions expérimentales de la déposition de quelques oxydes métalliques par <i>EPD</i> .	8
Tableau I-3:	Conditions expérimentales de la déposition de quelques oxydes métalliques par <i>ELD</i> .	10
Tableau I-4:	Exemple de solvants utilisés dans la déposition électrolytique.	14

Chapitre II

Tableau II-1:	Principales caractéristiques de l'oxyde de cérium.	23
Tableau II-2:	Potentiels standards de réactions de réduction par rapport à l'électrode standard à hydrogène.	25

Chapitre III

Tableau III-1:	Éléments de composition des plaques d'acier <i>Q-PanelTM type QD</i> .	35
-----------------------	---	-----------

Chapitre IV

Tableau IV-1:	Taille des grains pour le dépôt rincé à l'éthanol et traité à différentes températures sous atmosphère azotée.	58
Tableau IV-2:	Évaluation thermique des effets observés sur les dépôts rincés à l'eau et l'éthanol.	60
Tableau IV-3:	Pourcentage atomique d'éléments présents en surface.	65
Tableau IV-4:	Taille des particules calculée à différentes densités de courant.	66
Tableau IV-5:	pH de la solution $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0.1M après chaque électrodéposition à différentes densités de courant et durant 20min.	67
Tableau IV-6:	Taille des particules, distance corrélée et concentration des défauts estimées pour différents temps de déposition.	71
Tableau IV-7:	Taille des particules des dépôts obtenus à 0.5 mA/cm ² durant 20 min à différentes températures.	76
Tableau IV-8:	Position du pic de vibration Ce-O avec l'augmentation de la température.	76
Tableau IV-9:	Constante de formation de quelques organoacides.	81
Tableau IV-10:	Valeur des potentiels enregistrés après 20 min d'électrodéposition.	88
Tableau IV-11:	Analyse EDS du pourcentage atomique en Ce contenu dans les revêtements obtenus dans 0.25 M durant 20 min	89
Tableau IV-12:	Taille des particules (nm) des revêtements obtenus dans 0.1 et 0.25 M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$.	91
Tableau IV-13:	Évaluation thermique des effets observés sur les dépôts dans $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0.1M avec et sans ajout de PEG et rincés à l'éthanol.	99
Tableau IV-14:	Taille des particules (nm) des revêtements obtenus à 0.5 mA/cm ² durant 20 min dans $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0.1 M avec et sans ajout de PEG.	100

Chapitre V

Tableau V-1:	Coefficient de texture et texture relative des revêtements obtenus à différentes conditions.	113
Tableau V-2:	Valeurs des paramètres de maille des revêtements de zinc élaborés à différentes densités de courant et à 40°C.	115
Tableau V-3:	Taille des cristallites des dépôts d'oxyde de cérium calculée à différentes densités de courant dans 0.1M.	123
Tableau V-4:	Analyse chimique élémentaire (EDS) du Ce et Zn en pourcentage atomique dans les dépôts obtenus à différentes densités de courant.	124
Tableau V-5:	Évaluation thermique des effets observés sur les dépôts grattés de la surface des électrodes et rincés à l'éthanol.	127

Tableau V-6:	Evolution du pic du CeO ₂ dans les diagrammes Raman en fonction du temps d'électrodéposition.	131
Tableau V-7:	Analyse chimique élémentaire par EDS de la surface des dépôts obtenus dans Ce(NO ₃) ₃ 0.1 M à 0.5 mA/cm ² et à 21°C.	133
Tableau V-8:	Variation de la masse de l'électrode avant et après électrodéposition à 0.5 mA/cm ² durant 20min.	135
Tableau V-9:	Analyse chimique élémentaire de la surface des dépôts obtenus à 0.5 mA/cm ² durant 20 min et à différentes températures du bain.	135
Tableau V-10:	Taille de cristallites des dépôts obtenus à 1.5 mA/cm ² durant 20 min.	137
Tableau V-11:	Analyse chimique élémentaire par EDS de la surface des dépôts obtenus à 0.5 mA/cm ² durant 20 min et à différents pH.	139
Tableau V-12:	Distance réticulaire et angle de diffraction des dépôts obtenus à pH 4 et 5.	140
Tableau V-13:	Taille de grains des dépôts obtenus à 1,5mA/cm ² durant 20 min et à différents pH.	141
Tableau V-14:	Données relatives aux dépôts obtenus à 1.5 mA/cm ² durant 20 min et à différents pH de solution.	142
Tableau V-15:	Potentiels enregistrés après 20 min d'électrodéposition dans 0.1 M et 0.25 M Ce(NO ₃) ₃ .	144
Tableau V-16:	Potentiels enregistrés après 20 min d'électrodéposition à partir d'une solution de Ce(NO ₃) ₃ . 0.1 M et 0.25 M.	149
Tableau V-17:	Analyse élémentaire chimique des teneurs en Ce dans les revêtements obtenus à différentes densités de courant durant 20 min et à 21°C.	150
Tableau V-18:	Taille de cristallites des dépôts d'oxydes de cérium obtenus avec et sans présence de PEG calculée à différentes densités de courants.	152
Tableau V-19:	Evaluation thermique des effets observés sur les dépôts obtenus dans 0.1M Ce(NO ₃) ₃ avec et sans ajout de PEG, grattés de la surface des électrodes et rincés à l'éthanol.	154

Chapitre VI

Tableau VI-1:	Conditions de déposition des films d'oxyde de cérium sur les deux substrats.	168
Tableau VI-2:	Densités de courant de corrosion ($I_{corr} \times 10^{-5}$ en A/cm ²).	170
Tableau VI-3:	Densités de courant de corrosion ($I_{corr} \times 10^{-5}$ en A/cm ²).	174

Introduction

Les électrolytes de passivation et anti-corrosion à base de chrome sont utilisés essentiellement au niveau des lignes de traitements de surface, des circuits de refroidissement et de traitement des eaux...etc. Les procédés de conversion de chromatisation montrent à cet égard les meilleurs résultats mais l'utilisation du Cr(VI) pose des problèmes de pollution. En effet, le chrome hexavalent est une espèce toxique, cancérigène.

La législation relative à la protection de l'environnement est devenue de plus en plus exigeante concernant les rejets dans l'environnement et l'utilisation des produits nocifs. Par conséquent, il est devenu impératif d'éviter l'utilisation de solutions à base de Cr(VI). Un des traitements alternatifs de passivation utilise des oxydes de terres rares, notamment le CeO₂. Les premiers travaux remontent à ceux de Hinton en 1986. Par la suite, plusieurs auteurs ont testé la faisabilité de cette méthode sur différents substrats tels que l'acier inoxydable, les alliages de magnésium, le zinc et les aciers galvanisés à chaud et électrolytiques. Actuellement, Les revêtements sont élaborés principalement par des méthodes chimiques, hydrodynamiques, sol-gel ou physiques. Il s'agit de méthodes reconnues et élégantes, toutefois elles demeurent souvent contraignantes et onéreuses. L'emploi de nanomatériaux à l'échelle industrielle nécessite un procédé d'élaboration économiquement intéressant. En revanche, pour cette étude la méthode électrochimique (CELD : Cathodic electrolytic deposition) a été utilisée pour la formation de couches minces d'oxy-hydroxyde de cérium sur acier et acier électrozingué. L'électrodéposition possède plusieurs avantages, obtenir des dépôts sur des surfaces de géométries complexes, offrir une gamme de températures large, nécessiter un matériel peu onéreux. A cet effet, le transfert technologique vers l'industrie est facilement envisageable.

Peu de travaux se sont intéressés aux revêtements électrolytiques et encore moins à l'obtention de revêtements sur acier à bas carbone qui est largement utilisé comme substrat de base des aciers galvanisés. De plus, presque la totalité des travaux sont orientés vers l'obtention des revêtements à partir des solutions de sels de cérium de faible concentration (très inférieur à 0,1 M).

Notre étude est consacrée à l'élaboration de couches minces d'oxyde de cérium par électrodéposition cathodique sur acier et acier électrozingué. La formation des dépôts est effectuée en faisant varier les paramètres : la densité de courant, le temps d'électrodéposition, la température du bain, le pH de la solution, la concentration de la solution en sel de cérium. Ensuite, l'influence de l'ajout du polyéthylène glycol (PEG) sur la formation des dépôts a été examinée. La caractérisation des dépôts a été réalisée par des méthodes électrochimiques et des méthodes physico-chimiques (DRX, MEB, DSC, Raman et FTIR). Notre mémoire de thèse s'articule sur six (06) chapitres.

Le premier chapitre comprend une synthèse bibliographique succincte sur la déposition et l'électrodéposition des oxydes métalliques.

- Le chapitre II présente l'oxyde de cérium et certaines de ces caractéristiques principales (propriétés physiques, structure cristallographique et diagramme E-pH du cérium).
- Le chapitre III est consacré à la description des méthodes électrochimiques d'élaboration et de caractérisation des revêtements et des outils expérimentaux de caractérisations utilisés au cours de ce travail. Nous décrivons succinctement les principes des techniques d'analyse utilisées.
- Le quatrième chapitre présente, dans une première partie, le comportement électrochimique du substrat en acier dans les solutions de nitrate de cérium et la caractérisation non électrochimique des dépôts grattés de la surface de l'électrode et ceci afin de déterminer la nature et la composition des revêtements indépendamment de l'influence de la surface de l'électrode. Dans une seconde partie, l'influence des différents paramètres liés au processus de l'électrodéposition a été étudiée. Finalement, dans le but de réduire la dégradation des revêtements, l'influence de l'ajout du PEG dans la solution a été aussi étudiée.
- Le chapitre V est consacré à l'élaboration et la caractérisation des revêtements d'oxyde de cérium sur l'acier électrozingué. La même procédure décrite dans le chapitre précédent a été suivie. En plus, la préparation et la caractérisation des revêtements de zinc électrolytiques sur l'acier ont été réalisées.
- Au cours du sixième chapitre, une évaluation préliminaire de la dégradation des revêtements obtenus au cours d'immersion de longue durée dans NaCl 0,5 M a été réalisée. La durée de protection des dépôts a été suivie par la mesure de la variation du potentiel de corrosion. De plus, Le comportement et la cinétique de corrosion a été évaluée par la mesure de la résistance de polarisation, densité de courant de corrosion et diffraction des RX.
- Enfin, la conclusion générale comprend la synthèse et l'interprétation des résultats obtenus et discutés dans les conclusions des différents chapitres. De même que, les perspectives de cette étude sont présentées. Celles-ci envisagent la continuité de ce travail pour améliorer l'efficacité de ces revêtements.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

Ce chapitre présente dans un premier temps l'intérêt des revêtements d'oxydes métalliques et en particulier l'oxyde de cérium. Pour réaliser ce type de revêtements, plusieurs possibilités sont offertes parmi lesquelles la voie électrochimique. Après un bref aperçu sur leur méthode d'élaboration, le processus de déposition cathodique électrolytique (CELD) est traité en détails ainsi que les paramètres influençant les dépôts électrolytiques.

I. 1. Généralités sur l'électrodéposition d'oxydes métalliques

Depuis plusieurs décennies les revêtements de conversion à base de chrome ont été largement utilisés comme des traitements anticorrosion du zinc, de l'acier, de l'aluminium et les alliages d'aluminium. Actuellement, il est bien connu que le chrome hexavalent possède une haute toxicité et des effets cancérogènes [1]. Les effets rapportés dans la littérature relativement à l'exposition au chrome dans l'industrie métallurgique, mécanique et de l'électrodéposition sont principalement des ulcérations et des perforations de la cloison nasale, une irritation cutanée, une diminution de la capacité respiratoire et des cas de cancers broncho-pulmonaires après une longue durée d'exposition [2-4].

Les exigences de l'environnement en matière de rejets et de pollution sont devenues sévères, obligeant par conséquent les industriels à éviter les solutions contenant du chrome(VI). Ainsi, dans le but de réduire la charge polluante et le coût de traitement des effluents, plusieurs études ont été menées. Un intérêt particulier a été porté sur les ions lanthanides Ce^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Pr^{3+} et Nd^{3+} car ils forment des hydroxydes insolubles, et possèdent une faible toxicité, leur inhalation ne nuit pas à la santé humaine et sont considérés éco-environnemental [5]. De plus, ils sont économiquement compétitifs grâce à leur abondance dans la nature et en particulier le cérium [6]. Récemment, cette famille de composés a été largement étudiée dans le but de développer des revêtements protecteurs anticorrosion d'Al, de Zn, d'acier inoxydable et les alliages d'aluminium [7-9]. Actuellement, les bonnes propriétés physiques des oxydes de cérium et en particulier le CeO_2 ont permis son utilisation dans le domaine des piles à combustible (solide oxide fuel cell : SOFC) [10, 11] et dans le domaine des catalyseurs [12-14].

Les techniques usuelles de préparation de la poudre et des revêtements d'oxyde de cérium les plus utilisées sont : la déposition chimique en phase vapeur et électrochimique [15, 16], la précipitation chimique et hydrodynamique [17, 18], Sol-gel [19, 20] et l'électrodéposition (ELD et EPD) [21-25].

Les premiers travaux consistaient en l'immersion du substrat dans des solutions de nitrate ou de chlorure de cérium durant plusieurs jours [7, 26]. Deux approches ont été avancées pour expliquer la précipitation d'un mélange de Ce(III)/Ce(IV). La première considère que l'augmentation du pH local dû à la réaction de réduction d'oxygène favorise la précipitation de l'hydroxyde de cérium qui se transforme à son tour en oxyde amorphe [9, 27]. Cependant, Aldykiewicz *et al.* [28] postulent que la première étape de la déposition du film fait intervenir l'oxydation des Ce(III) en Ce(IV) dans la solution et ensuite l'augmentation du pH local provoque la précipitation du CeO_2 . La longue durée d'immersion rend cette méthode commercialement pas intéressante. A cet effet, plusieurs auteurs ont tenté de réduire le temps de déposition par l'élaboration des films d'oxyde de cérium par immersion dans un

bain à des températures plus élevées avec un prétraitement anodique de la surface dans Na_2MoPO_4 [29-31]. Malgré les résultats encourageants de cette procédure, sa mise en œuvre à l'échelle industrielle présente quelques difficultés liées à l'évaporation de la solution et le coût du chauffage. Une autre amélioration consistant à immerger le substrat dans un bain de sel de cérium (agent précurseur) en présence de peroxyde d'hydrogène a été brevetée par Wilson et Hinton [32]. La réduction de H_2O_2 contribue à l'augmentation du pH interfacial et par conséquent en même temps à la précipitation des hydroxydes de cérium et leur oxydation en oxydes cristallin et amorphes [33]. De plus, cette méthode a permis de résoudre le problème d'électrosynthèse des oxydes de titane où une précipitation chimique instantanée est observée [34].

Indépendamment, de la méthode de déposition, la formation des dépôts constitués d'hydroxyde de cérium $\text{Ce}(\text{OH})_3$ est un processus électrochimique qui fait intervenir les ions hydroxyde OH^- provenant de la réaction de réduction de l'eau et de l'oxygène dissout. Le mécanisme proposé par Aldykiewicz *et al.* [28] pour ce processus fait intervenir la réduction du peroxyde d'hydrogène comme intermédiaire réactionnel. D'autre part, plusieurs auteurs ont constaté que la présence des intermétalliques cathodiques dans la composition du substrat augmentent la vitesse de formation du film sur les sites cathodiques, cependant leur présence influencent peu la quantité du dépôt [29, 35-36]. Dans ce cas, Campestrini *et al.* [37] suggèrent que la formation du film prend lieu par la déposition et la coalescence des particules sphériques riches en oxydes de cérium. D'abord, une couche mince se dépose devenant plus épaisse sous forme de « boue » fissurée avec l'augmentation du temps d'immersion. De plus, l'auteur a montré que la nature cathodique des intermétalliques n'influence la vitesse de déposition que lorsqu'ils sont présents en quantité suffisante et/ou par un prétraitement adéquat de la surface.

L'électrodéposition des oxydes de cérium souvent appelée déposition électrolytique (*ELD*), imprégnation électrochimique (*ECI*) ou méthode de génération électrochimique de base (*EGBM*) est plus intéressante pour son faible coût et la possibilité de contrôle des caractéristiques des particules des dépôts [38]. En effet, l'électrodéposition offre l'avantage et la particularité dans le développement des matériaux nano-structurés. Durant les dix dernières années, un intérêt particulier a été manifesté pour l'électrodéposition des films minces de céramique. La faisabilité de l'électrosynthèse du CeO_2 [39], AgO [40], ZrO_2 [41], TiO_2 [42], CuO [43], complexe d'oxydes de titane [44, 45] et autres oxydes monométalliques et composites [46-50] a été démontrée. De plus, il a été rapporté que la composition et la morphologie des composites peuvent être façonnées selon les exigences demandées pour plusieurs applications électrochimiques, biomédicales et catalytiques [51-52]. Ceci peut être réalisé par la variation de la température du bain, des paramètres de déposition et les conditions de transport de masse des espèces organiques et inorganiques.

I. 2. Electrodeposition cathodique des oxydes métalliques

L'étude des films minces métalliques (quelques Å à 1000 Å d'épaisseur) a démarré il y'a plus d'une vingtaine d'années. Son essor a été considérable parce que les techniques de fabrication ont permis d'atteindre des degrés de précision élevés dans le contrôle des épaisseurs déposées. On distingue deux grandes catégories de méthodes d'élaboration des couches minces : les méthodes physiques telles que la pulvérisation ou l'évaporation, et les méthodes chimiques telles l'électrodeposition cathodique et la *CVD (chemical vapor deposition)*. Dans le domaine des films minces, il faut maîtriser des dépôts ayant des épaisseurs contrôlées et ceci est beaucoup plus facile à réaliser avec les méthodes se basant sur l'électrodeposition cathodique. En effet, l'électrodeposition cathodique offre un contrôle rigide de l'épaisseur des films, une bonne uniformité des films et une vitesse de déposition considérable. Et elle est intéressante pour le faible coût relatif des équipements. Cette technique est intéressante pour obtenir des dépôts sur des surfaces de substrat de forme assez compliquées, pour l'imprégnation de surfaces poreuses, et pour la déposition dans des aires bien spécifiques, comme dans le cas de l'électrolyse au tampon. De plus, elle est considérée comme une des méthodes les plus importantes dans les procédés d'élaboration des films en céramique. Pour la fabrication des films par électrodeposition cathodique, on utilise soit la déposition électrophorétique durant laquelle des suspensions de particules sont utilisées, soit la déposition électrolytique durant laquelle on utilise des solutions de sels métalliques. Les principales caractéristiques des deux méthodes d'électrodeposition cathodique, *EPD (electrophoretic deposition)* et *ELD (electrolytic deposition)*, sont regroupées dans le *Tableau I.1*.

Tableau I-1: Conditions expérimentales et caractéristiques de la déposition EPD et ELD des matériaux en céramique [51].

	Déposition électrophorétique	Déposition électrolytique
Milieu	Suspension	Solution
Espèces en mouvement	Particules	Ions ou complexes
Réactions d'électrode	Aucune	Génération des OH ⁻ et neutralisation des espèces cationiques
Solvant préférentiel	Organique	Aqueux ou mixte
Conductivité du solvant	Faible	Elevée
Vitesse de déposition	1-10 ³ µm/min	10 ⁻³ - 1 µm/min
Homogénéité des dépôts	Limitée par la taille des particules	A l'échelle nm
Stœchiométrie des dépôts	Contrôlée par la stœchiométrie de la poudre de départ	Peut être contrôlée par le précurseur

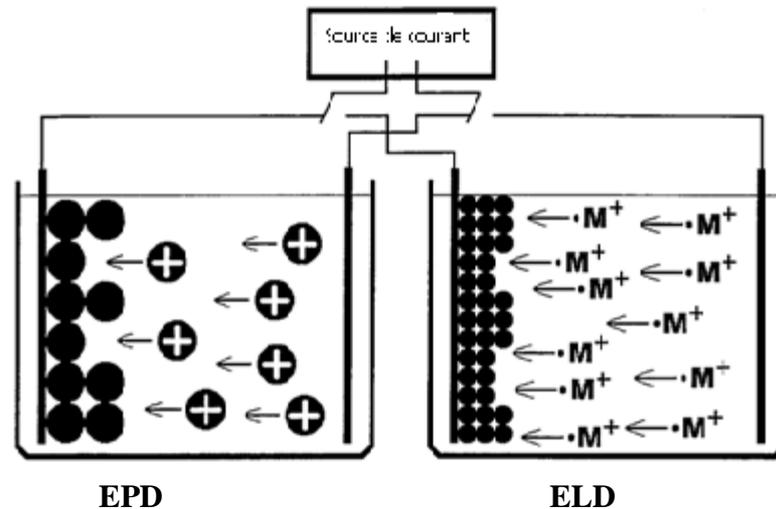


Figure I-1 : Schéma du processus de dépôt EPD et ELD montrant le mouvement électrophorétique des particules chargées positivement et les ions M^+ , suivi par l'hydrolyse des ions pour former les nanoparticules colloïdales et la coagulation des particules formant le dépôt EPD et ELD

1. 2. 1. Déposition cathodique Electrophorétique

La déposition électrophorétique est un processus durant lequel les particules de céramique suspendues dans un liquide migrent sous l'action d'un champ électrique en se déposant sur la surface de l'électrode (*Figure I-1*). Contrairement aux processus physiques, celui-ci offre l'avantage et la possibilité de déposition de plusieurs complexes métalliques. Le degré de stœchiométrie des dépôts obtenus est contrôlé par la stœchiométrie de la poudre de départ. La suspension est considérée comme un système complexe dont lequel chaque composé a un effet substantiel sur l'efficacité de la déposition. Les deux milieux les plus utilisés dans ce genre de processus sont l'eau et les solvants organiques. Cependant, l'utilisation de l'eau comme solvant est limitée à cause de la formation du gaz H_2 à partir de la réaction de réduction de l'eau.

La présence de particules chargées électriquement constitue la condition nécessaire pour la formation des dépôts électrophorétiques. Ainsi, l'origine de la charge des particules colloïdales provient de plusieurs sources comme l'adsorption d'ions organiques ou suite à la présence d'un dispersant. L'ajout d'additifs (coagulants) est généralement effectué dans le but d'augmenter l'adhérence et d'éviter la fissuration des dépôts.

La suspension est produite par effritement des agglomérats et la distribution uniforme de l'agent dispersant sur la surface des particules de céramique. Un traitement ultrasonique est parfois nécessaire pour la dispersion des particules. L'ajout du dispersant se fait généralement avant l'agglomérant et ceci afin d'éviter une adsorption compétitive. Plusieurs travaux [42, 44, 47] ont montré que le système ternaire Alcool-Ester de phosphates-

Polyvinylbutural (*PVB*) représente une combinaison intéressante et efficace pour la déposition électrophorétique de plusieurs oxydes métalliques (*Tableau I-2*).

Tableau I-2: Conditions expérimentales de la déposition de quelques oxydes métalliques par EPD.

Suspension	Conditions expérimentales				
	Matériaux	additifs	solvant	Température (°C)	Densité de courant (mA/cm ²)
SP1	100 g/l TiO ₂	2,2 g/l PVB + 2,5 g/l PE	alcool Ethylique	20	0,1
SP2	100 g/l YSZ	3 g/l PVB + 3,5 g/l PE	alcool Ethylique	20	0,3
SP3	100 g/l Al ₂ O ₃	2,3 g/l PVB + 2,7 g/l PE	alcool Ethylique	20	0,2

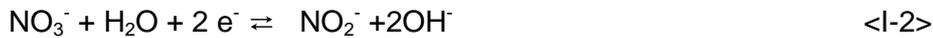
Pour réussir une déposition électrophorétique, il est impératif que la suspension ait une bonne stabilité et que la vitesse de déposition soit relativement élevée. Cette dernière dépend du champ électrique appliquée, de la concentration de la suspension et de la mobilité électrophorétique de la suspension. La distribution du potentiel à l'interface nécessite une géométrie adaptée de la cellule électrolytique [53-55].

L'amélioration de la distribution peut être achevée par l'ajout de quantités optimales d'un additif tel que les esters de phosphates [56]. En revanche, une surconcentration d'électrolyte conduit à une agglomération importante des particules colloïdales conduisant à leur sédimentation. La théorie *Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek* «*DVLO*» [57] préconise l'existence d'une concentration critique en électrolyte correspondant à la floculation des particules où au-dessus de cette valeur la suspension est stable, et en-dessous la suspension est instable. On note que, le point de floculation diminue avec l'augmentation de la valence des ions de l'électrolyte qui est de charge opposée à celle des particules colloïdales selon la règle de *Schulze et Hardey* [58].

L'application d'une densité de courant ou d'une tension stable ou stationnaire constitue une condition nécessaire pour la réussite et l'obtention d'un dépôt électrophorétique homogène. En effet, le champ électrique sert à conduire les particules vers la surface de l'électrode tout en exerçant une pression sur la couche formée. Ainsi, il est nécessaire de maintenir une différence de potentiel assez élevée entre l'anode et la cathode. De plus, l'application d'une tension assez élevée a l'avantage d'obtenir des dépôts d'une épaisseur importante dans des temps très courts. Dans le cas où la taille des particules des dépôts est élevée, l'agitation de la solution est indispensable pour prévenir le tassement des particules.

1. 2. 2. Dépôt cathodique électrolytique

En général, la déposition cathodique électrolytique fait intervenir les réactions d'électrogénération de base à la surface de l'électrode :



Les trois réactions consommant de l'eau, génèrent les ions hydroxydes, et par conséquent elles induisent une augmentation du pH interfacial. Les ions et les complexes métalliques s'hydrolysent par la base électrogénérée (OH^-) pour former des dépôts d'hydroxydes, oxydes ou peroxydes métalliques sur les sites cathodiques du substrat (*Figure I-2a*). Les hydroxydes et les peroxydes peuvent être convertis en oxydes correspondants par traitement thermique. Les réactions d'hydrolyse résultent en l'accumulation des particules colloïdales à l'interface. En se basant aussi sur la théorie de stabilité colloïdale «DLVO», il peut être conclu que la formation des dépôts est causée par la floculation introduite par l'électrolyte. La coagulation des particules près de la surface de l'électrode est peut être augmentée par le champ électrique, l'écoulement électrohydrodynamique et la pression résultant de la formation de nouvelles couches. On note que le processus d'électrodéposition électrolytique est gouverné par la loi de Faraday. Ainsi, la quantité déposée sera normalement contrôlée par la variation du temps de déposition et la densité de courant appliquée.

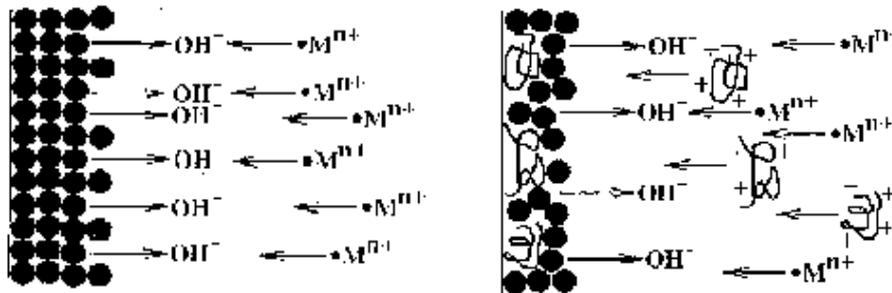


Figure I-2: a) Dépôt électrolytiques et b) intercalation des polyélectrolytes cationiques dans les dépôts.

L'usage d'espèces ioniques au lieu de particules (cas de *EPD*) permet un meilleur contrôle de la vitesse de déposition et plus d'homogénéité des dépôts obtenus. De plus, les dépôts obtenus par *ELD* sont caractérisés par des particules de faible taille et une meilleure agglomération comparée à ceux obtenus par *EPD*. Contrairement aux processus basés sur *EPD*, le solvant utilisé dans la déposition électrolytique est aqueux ou mixte (Alcool-Eau).

Cependant, la présence d'une quantité d'eau pour l'électrogénération de base et la prévention de la formation des oxydes non-stœchiométriques est nécessaire [42].

La méthode dite peroxy-précurseur a été mise en œuvre dans le but de résoudre les problèmes associés à la déposition électrolytique des oxydes de titane et de niobium à partir des sels métalliques dans les solutions aqueuses où ces derniers réagissent immédiatement avec l'eau pour former un précipité [34, 59]. De plus, l'électrodéposition de composés complexes tels que $ZrTiO_4$ a été réalisée avec succès en présence de peroxyde d'hydrogène alors qu'elle était pratiquement impossible sans ajout. Le *Tableau I-3* résume les conditions nécessaires pour la déposition électrolytique de quelques oxydes et complexes d'oxydes métalliques. D'un autre côté, il a été montré que les vitesses de déposition des hydroxydes monométalliques sont égales permettant la formation d'un dépôt d'hydroxydes de stœchiométrie souhaitée. Cependant un traitement thermique à des températures égales ou supérieures à 600°C est indispensable pour la cristallinité des dépôts.

Tableau I-3: Conditions expérimentales de la déposition de quelques oxydes métalliques par ELD.

Solution	Conditions expérimentales				
	précurseur	additifs	solvant	Température (°C)	Densité de courant (mA/cm ²)
SL1	5 mM TiCl ₄	0,02 M H ₂ O ₂	Méthanol-Eau (3:1) _v	1	20
SL2	5 mM ZrOCl ₂	-----	Eau	20	20
SL3	5 mM Al(NO ₃) ₃	-----	Ethanol-Eau (19:1) _v	20	5
SL4	2,5 mM TiCl ₄ + 2,5 mM ZrOCl ₂	0,02 M H ₂ O ₂	Méthanol-Eau (3:1) _v	1	20
SL5	0,02 mM SnCl ₄	0,02 M H ₂ O ₂	Ethanol-Eau (19:1) _v	20	10

La fissuration et la craquelure des revêtements se manifestant essentiellement durant la période du séchage constituent un problème commun des dépôts obtenus par *EPD* ou *ELD* et notamment quand l'épaisseur dépasse 0,3 µm [60, 61]. A cet effet, les additifs (agglomérant, coagulant ou liant) les plus utilisés dans le but de réduire les fissures et les craquelures des dépôts obtenus par *EPD* sont de types non-ioniques comme l'alcool polyvinyle (*PVA*), polyvinylebutyral (*PVB*) et polyacrylamide. Les molécules du polymère s'adsorbent sur la surface des particules céramiques chargées positivement pour être transportées par électrophorèse vers l'interface où le revêtement se forme sur les sites

cathodiques du substrat. Cependant dans le cas où la déposition se réalise en mode électrolytique, l'utilisation de tel type de polymère est partiellement inefficace car l'électrodéposition s'achève juste à l'interface. Ainsi, l'intercalation électrochimique des polyélectrolytes chargés peut se réaliser par l'utilisation de polymères chargés tels que le polydimethyldiallyammonium (*PDDA*) et polyéthylénimine (*PEI*) (*Figure 1-2b*). On note que plusieurs nanocomposites organocéramiques tels que $Y(OH)_3$ -*PDDA*, $Zr(OH)_4$ -*PDDA* et $Y(OH)_3$ -*PEI* peuvent être obtenus par *ELD*. L'intercalation des particules du polymère est réalisée par leur adsorption sur la surface des particules colloïdales produites à l'interface. Durant la déposition *ELD*, le pH de la solution est faible, cependant à l'interface le pH est très alcalin due au déroulement des réactions <I-1> à <I-3>. Ainsi, la formation des particules colloïdales de charges négatives peuvent exister selon :



D'un autre côté, le champ électrique donne lieu à un mouvement électrophorétique du polyélectrolyte cationique vers la cathode. Dans ce cas, l'adsorption peut s'achever à travers l'attraction électrostatique des particules céramiques chargées et du polyélectrolyte.

La présence d'un surfactant dans le bain d'électrolyse peut améliorer l'efficacité du processus *ELD* par la compression de la double couche des particules céramiques et de retarder la diffusion des OH^- loin de la région cathodique [34].

La résistivité des revêtements constitue un facteur limitant pour le développement des films épais. Avec la progression de la formation du revêtement, une couche isolante se forme empêchant la continuité du processus par la prévention de l'électrogénération des OH^- . Plusieurs oxydes monométalliques tels que RuO_2 , IrO_2 , SnO_2 et Cr_2O_3 et composites comme RuO_2 - TiO_2 et Al_2O_3 - Cr_2O_3 nécessitent une conductivité élevée [60, 61].

1. 2. 3. Application

Durant cette dernière décennie, l'intérêt porté à l'électrodéposition cathodique des films de céramiques ne cesse de croître. En effet, l'électrodéposition est utilisée pour la préparation des films ferroélectriques [45, 62], piézoélectriques [63], matériaux magnétiques [64, 65] semi et supraconducteurs [66] d'une épaisseur mince par *ELD* [67] ou épaisse par *EPD* [68]. La méthode de déposition par *ELD* et *EPD* dans le domaine biomédicale est très appliquée, et ceci grâce au degré de pureté et la stœchiométrie contrôlée des dépôts obtenus [69], ce qui est difficilement atteint par d'autres méthodes de déposition. L'électrodéposition électrolytique et électrophorétique est considérée comme une méthode spécialement attractive pour la conception des cellules solaires [70], les applications microélectroniques [67], la préparation des composites à fibres renforcés et les batteries [68]. Des revêtements de protection contre la corrosion ont été aussi obtenus par *ELD* [36, 38]. Les oxydes de Ti,

Ru, Sn et Nb et d'autres films composites obtenus par déposition électrolytique sont considérablement intéressants pour la fabrication des anodes stables et autres applications électrochimiques et catalytiques [71]. Une caractéristique importante de cette méthode est l'habilité à l'imprégnation des particules dans les substrats poreux et la consolidation des composites. De plus, la déposition cathodique électrolytique est considérée comme un outil performant pour la formation des matériaux nanostructurés [59]. D'autres applications sont discutées dans [72].

I. 3. Facteurs influençant le processus d'électrodéposition

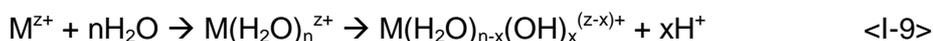
Durant le déroulement d'un processus de déposition électrolytique, le pH au sein de la solution est acide, cependant les réactions cathodiques conduisent à l'augmentation du pH interfacial. Les réactions de <I-1> à <I-3> provoquent une augmentation appréciable du pH local, cependant les réactions chimiques consommant des H^+ contribuent également à l'augmentation du pH local même légèrement:



Plusieurs espèces cationiques peuvent réagir avec la base électrogénérée pour donner lieu à la formation de particules colloïdales d'oxydes, d'hydroxydes et de peroxydes [73, 22].

Dans les solutions contenant des cations métalliques M^{z+} et des anions A^{r-} , la formation des espèces mononucléaires ($\alpha = 1$) ou polynucléaires ($\alpha > 1$) « $M_\alpha(OH)_\beta O_\gamma(H_2O)_\delta A_\chi^{r+}$ » est suspectée. La structure des espèces polynucléaires est fortement influencée par le pH, la concentration des cations métalliques et la nature des anions et des additifs.

Les cations métalliques se solvatent par les molécules d'eau et par la suite auront tendance à céder des protons selon:



On note que la formation des espèces polynucléaires se fait par polymérisation. A titre d'exemple, les espèces chargées positivement Y^{3+} , $Y(OH)^{2+}$ et $Y_2(OH)_2^{4+}$ existent dans la solution des sels d'yttrium, cependant les ions Y^{3+} peuvent être considérés comme majoritaires à pH neutre et acide. En se référant aux travaux d'Aldykiewcs et Davenport [9,28] l'état de valence du cérium peut changer dans les solutions alcalines contenant H_2O_2 ou saturées en air, ainsi la formation des espèces $Ce(OH)_2^{2+}$ peut être suspectée. Ceci va être discuté ultérieurement. Ainsi, il a été montré que la cinétique de formation des particules et la composition des dépôts est influencée par la nature du solvant et des additifs, la température du bain et la densité de courant appliquée [28, 74-76].

I. 3. 1. Solvants

Un solvant agit comme un milieu portant des ions de la solution. De plus, il doit dissoudre les sels inorganiques et les additifs organiques. Il existe deux principaux types de solvant: l'eau et les liquides organiques. Dans le cas de l'électrodéposition cathodique, le milieu doit

contenir de l'eau pour que la solution génère des ions OH^- [28]. Le *Tableau I-4* résume quelques exemples de solvants utilisés dans les bains de la déposition électrolytique.

Tableau I-4: Exemple de solvants utilisés dans la déposition électrolytique.

Solvant	Matériau déposé
Eau	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ [55], ZnO [71]
Diméthylformamide	Y_2O_3 [73], TiO_2 [54]
Méthanol-eau	TiO_2 [54], $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ [61]
Ethanol-eau	CeO_2 [51], SnO_2 [24]
Isopropanol (faible teneur en eau)	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [66]

Durant l'électrodéposition de l'oxyde de zirconium, *Zhitomirsky* [77] a montré que la masse déposée augmente avec l'augmentation de la teneur en eau ajoutée au bain d'éthanol jusqu'à l'obtention d'un maximum de masse déposée correspondant à 2% en eau, après cette valeur aucune influence n'est observée (*Figure I-3*). Cependant, l'incorporation ou l'adsorption de l'eau favorise la fissuration des dépôts durant la période de séchage.

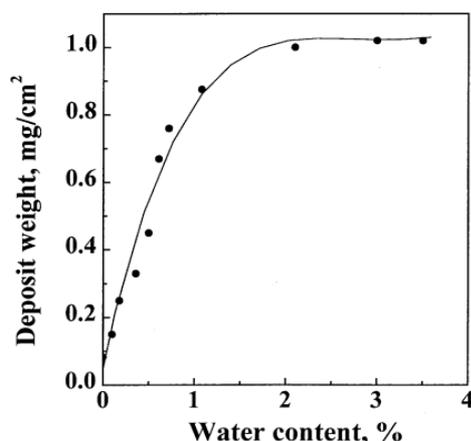


Figure I-3: Variation de la masse des dépôts en fonction de la teneur en eau électrodéposée dans 0,005M ZrOCl_2 à 5mA/cm^2 durant 5min dans un milieu mixte éthanol-eau [77]

Il est bien connu que les alcools tels que le méthanol et l'éthanol sont capables d'extraire les groupements hydroxyles non liés et l'eau libre [78]. De plus, l'ajout d'alcool à la solution aqueuse réduit la constante diélectrique totale du milieu et donc la solubilité des dépôts. C'est avec cette considération que les expériences menées dans un milieu mixte montrent une augmentation considérable de la vitesse de déposition [59]. Les forces de répulsion entre les particules colloïdales formées à l'interface sont liées à la charge de la couche diffuse. Ainsi, l'épaisseur de la double couche diminue avec la diminution de la constante

diélectrique du solvant et favorise la coagulation des particules. A cet effet, les solvants mixtes constituent des milieux favorables pour réduire les fissures et la porosité des revêtements [34]. Lors des essais d'électrodéposition de l'oxyde de cérium sur acier E24 dans 0,01M CeCl₃, Creus *et al.* [79] ont montré que l'obtention d'un revêtement dans un milieu aqueux est difficile voir impossible sans ajout de précurseur tel que le peroxyde d'hydrogène. En revanche, la formation du film semble être favorable à partir du milieu mixte éthanol-eau. La réduction de l'alcool selon la réaction <I-10> en générant des ions OH⁻ nécessaires à la formation du film d'oxyde de cérium peut expliquer la faisabilité de la déposition dans les milieux mixtes.



L'écart entre le pH local et celui de la solution augmente avec l'augmentation de la densité de courant appliquée et diminue avec l'augmentation de la température du bain [80]. Ainsi, il a été montré que l'agitation de la solution ne fait que retarder la formation de la zone alcaline [80].

1. 3. 2. Additifs

Dans le but d'augmenter l'adhérence, le compactage de la couche d'oxydes électrodéposée et de prévenir la fissuration des dépôts, des additifs jouant le rôle de coagulant ou agglomérant sont ajoutés dans le bain d'électrodéposition. On note que la taille et la surface spécifique des particules des dépôts dépendent de la quantité d'additifs ajoutée.

Les polyélectrolytes peuvent être scindés en deux groupes : les polyélectrolytes forts dont le degré d'ionisation est indépendant du pH de la solution et les polyélectrolytes faibles où leur degré d'ionisation est déterminé par le pH de la solution. A titre d'exemple, les polyéthylénimine (*PEI*) sont des électrolytes faibles. En revanche, poly(diméthylallylammonium) (*PDDA*) et grâce à la présence des groupes quaternaires d'ammonium sont considérés comme des polycations forts, ainsi leur degré d'ionisation est indépendant du pH dans un large domaine.

L'utilisation des polyélectrolytes cationiques tels que l'alcool polyvinyle (*PVA*), *PDDA* et *PEI* (*Figure I-4*) contribue énormément à la diminution des phénomènes de fissuration des dépôts d'oxydes métalliques obtenus par *ELD* [77, 79]. De plus, plusieurs nanocomposites organocéramiques peuvent être obtenus par électrodéposition cathodique.

L'intercalation des particules du polymère s'achève par leur adsorption sur la surface des particules colloïdales produites à l'interface. A titre d'exemple, la *Figure I-5* montre la variation de la masse des dépôts ZrO₂ avec et sans ajout de *PDDA*. A des temps de déposition supérieurs à 8 min, la faible adhérence des dépôts obtenus sans ajout de *PDDA* conduit à une diminution de la masse. En revanche, en présence de *PDDA* la variation est linéairement croissante.

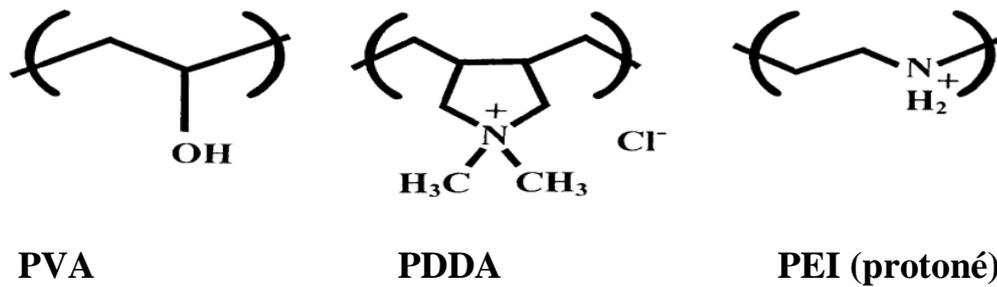


Figure I-4: Représentation de la structure PVA, PDDA et PEI

Les dispersants peuvent être aussi à l'origine de la charge des particules colloïdales. Mikeska *et al.* [81] ont étudié la stabilité des titanates de baryum dans un milieu organique en présence de dispersant. Parmi approximativement 70 dispersants, les auteurs ont montré que les esters de phosphates (PE) (Figure I-6) sont les plus efficaces. En effet, ces composés sont considérés comme de forts stabilisateurs électrostatiques et aussi comme un dispersant stérique, agissant par ancrage de sa longue chaîne moléculaire aux particules de la surface.

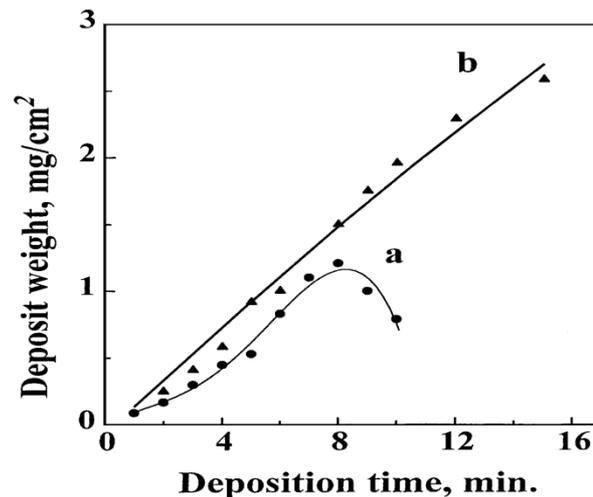


Figure I-5: Variation de la masse en fonction du temps de déposition pour des dépôts ZrO_2 préparés à partir de 0,005M $ZrOCl_2$ à 10 mA/cm² a) sans PDDA et b) en présence de 0,2 g/l [79].

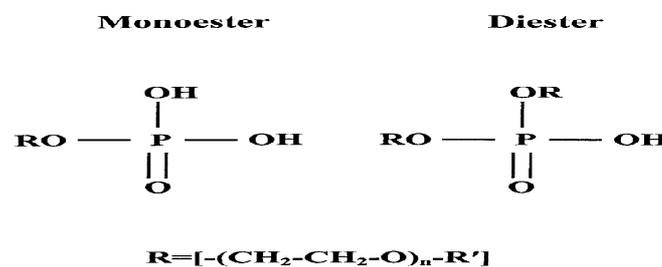


Figure I-6: Structure des esters de phosphates

1. 3. 3. Influence des paramètres d'électrodéposition

Les travaux relatifs à la formation des films d'oxydes de cérium par électrodéposition cathodiques publiés sont peu nombreux [9, 21-22, 25, 28, 33, 38-39, 74, 79, 82-84], et

encore moins sur l'influence des paramètres d'électrodéposition (concentration, température du bain, temps d'électrolyse et densité de courant appliquée) sur la morphologie et la composition des dépôts.

Tous les travaux publiés dans ce sens ont montré que les films obtenus par électrodéposition cathodique sont composés, en premier temps, d'un mélange d'hydroxydes-oxydes Ce(III) et Ce(IV). Ainsi sous l'influence de l'oxygène dissout dans la solution et/ou du peroxyde d'hydrogène additionné dans la solution ou formé suite à la réduction d'oxygène, le Ce(III) s'oxyde en Ce(IV).

L'analyse in-situ par microscopie à force atomique (AFM) des dépôts obtenus sur aluminium par *ELD* a montré que la première étape de déposition des revêtements consiste à la formation d'un gel transitoire suivie d'un processus de nucléation permettant la création d'unités cristallines microscopiques [74, 83]. Ainsi, il a été conclu que les noyaux formés agissent comme étant des centres actifs représentant la condition nécessaire pour la formation des dépôts. La formation d'un gel translucide a été aussi observée par Arurault *et al.* [38] sur des substrats en acier inoxydable dans 0,1M Ce(NO₃)₃ à température élevée (60°C). Le gel est essentiellement composé de Ce(OH)₂²⁺ [74]. Un autre phénomène observé par plusieurs auteurs concerne la dissolution partielle du substrat durant les premiers instants du déroulement du processus [79, 84-85]. Vertanen [84] a rapporté que la couche d'oxyde s'enrichit de plus en plus en chrome, issu de la dissolution du substrat, avec la température du bain et l'acidité du milieu.

La taille des cristallites des dépôts électrolytiques calculée par diffractométrie RX ou évaluée par microscope à transmission électronique (MET) est peut être contrôlée par le changement de la température du bain et/ou de la densité de courant appliquée. Zhou *et al.* [22] ont montré que la taille des grains augmente avec l'augmentation de la température du bain et diminue avec l'augmentation de la densité de courant. En effet, sur acier inox ou monocristal de silicone, la taille des cristallites des dépôts passe de 6 à 16 nm quand la température augmente de 26 à 80°C et diminue de 18 à 6 nm quand la densité de courant augmente de 0,5 à 3 mA/cm². Contrairement aux dépôts obtenus à des températures ambiantes ou basses, il a été observé que l'augmentation de la température favorise la formation de dépôts caractérisés par une orientation cristalline préférentielle. En revanche, elle influence peu la masse déposée.

Généralement pour des temps d'électrolyse assez longs, les dépôts obtenus sont caractérisés par des fissures et des craquelures assez larges dues aux tensions internes créées entre le revêtement et le substrat [77]. D'un autre côté, plusieurs travaux ont montré que la variation de la masse des dépôts en fonction du temps d'électrolyse est caractérisée par une augmentation linéaire au début suivie d'une stabilisation pour des temps élevés due au caractère isolant de la surface du revêtement.

Références bibliographiques.

- [1] L. Friberg, G.F. Nordberg, V.B. Vouk, Handbook of Toxicology of Metals, II, Elsevier, Amsterdam, 1986.
- [2] K. Ashley, A. M. Howe, M. Demange, O. Nygren, Sampling and analysis considerations for the determination of hexavalent chromium in workplace air. *J. Environ. Monit.*, 5 (2003) 707-716.
- [3] BIT. Bureau international du travail, Le traitement de surface des métaux, Encyclopédie de sécurité et de santé au travail. 3^{ème} édition, Genève, BIT, 49(2002) 42-82.
- [4] Blair, Mortality among workers in the metal polishing and plating industry. *J. Occup. Med.*, 22(1980) 158-162.
- [5] T. J. Haley, *J. Pharm. Sci.*, 54 (1965) 633-670.
- [6] G. K. Muecke, P. Moller, *Sci. Am.*, 258 (1988) 72-77.
- [7] B. R. W. Hinton, D.R. Arnott, N.E. Ryan, *Mater.*, Forum 9 (1986) 162.
- [8] H. Ardelean, C. Fiaud, P. Marcus, *Mater. Corros.*, 52 (2001) 889.
- [9] A. J. Davenport, H.S. Isaacs, M.W. Kendig, *Corr. Sci.*, 32 (1991) 653-663.
- [10] D. L. Marricle, T. E. Sawrr, S. Karavolis, *Solid State Ion*, 52 (1992) 172-182.
- [11] Y. Xiong, K. Yamaji, N. Sakai, H. Negishi, T. Horita, H. Yokokawa, *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001) E489-E492
- [12] S. Sharma, S. Hilaire, J.M. Vohs, R.J. Gorte, H.W. Jen, *J. Catal.*, 190 (2000) 199-204.
- [13] S. Enzo, F. Delogu, R. Frattini, A. Primavera, A. Trovarelli, *J. Mater. Res.*, 15 (2000) 1538-1545.
- [14] M. Ozawa, *J. Alloys Compd.*, 275 (1998) 886-890.
- [15] J. F. Jue, J. Jusko, A.V. Virkar, *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992) 2458-2465.
- [16] M. J. Capitan, A. Paul, J. L. Pastol, J. A. Odriozola, *Oxid. Met.*, 52 (1999) 447-450.
- [17] P. L. Chen, I. W. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 (1993) 1577-1583.
- [18] M. Hirano, E. Kato, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 (1996) 777-780.
- [19] N. Ozer, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, 68 (2001) 391.
- [20] C. Agrafiotis, A. Tsetsekou, C.J. Stournaras, A. Julbe, L. Dalmazio, C. Guizard, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22 (2002) 15-25.
- [21] P. Stefanov, G. Atanasova, D. Stoychev, T.S. Marinova, *Surf. Coat. Technol.*, 446 (2004) 180–181.
- [22] Y. Zhou, J. A. Switzer, *J. Alloys Compd.*, 237 (1996) 1-5.
- [23] I. Zhitomirsky, A. Petric, *Ceram. Int.*, 27 (2001) 149-155.
- [24] I. Zhitomirsky, A. Petric, *Mater. Lett.*, 40 (1999) 263-268.
- [25] M. Balasubramaniam, C.A. Melendres, A.N. Mansour, *Thin Solid Films*, 347 (1999) 178-183.
- [26] F. Mansfeld, S. Lin, S. Kim, H. Shih, *Corr. Sci.*, 27 (1987) 997-1000.
- [27] S. Böhm, R. Greef, H.N. McMurray, S.M. Powell, D.A.Worsley, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000) 3286-3293.
- [28] A. J. Aldykiewicz Jr, A.J. Davenport, H.S. Isaacs, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 147-154.
- [29] M. Dabala, L. Armelao, A. Buchberger, I. Calliari, *Appl. Surf. Sci.*, 172 (2001) 312-322.
- [30] F. Mansfeld, Y. Wang, H. Shih, *Electrochim. Acta.*, 37 (1992) 2277-2282.
- [31] F. Mansfeld, Y. Wang, *Mater. Sci. Eng.*, A198 (1995) 51-61.
- [32] L. Wilson, B.R.W. Hinton, A Method of Forming a Corrosion Resistant Coating, Patent WO 88/6639, 1988.
- [33] A. E. Hughes, R.J. Taylor, B.R.W. Hinton, L. Wilson, *Surf. Interface Anal.*, 23 (1995) 540-550.
- [34] I. Zhitomirsky, *Materials Letters*, 35(1998)188–193.
- [35] D. R. Arnott, N.E. Ryan, B.R.W. Hinton, B.A. Sexton, A.E. Hughes, *Appl. Surf. Sci.*, 236 (1985) 22-23.
- [36] M. A. Arenas, M. Bathencourt, F.J. Botana, J. de Damborenea, M. Marcos, *Corr. Sci.*, 43 (2001) 157-170.

- [37] P. Campestrini, H. Terryn, A. Hovestad, J.H.W. de Wit, *Surface and Coatings Technology*, 176 (2004) 365–381.
- [38] L. Arurault, P. Monsang, J. Salley, R.S. Bes, *Thin Solid Films*, 466 (2004) 75–80.
- [39] J. A. Switzer, *Bull. Am. Ceram. Soc.*, 66 (1987) 1521.
- [40] B.E. Breyfogle, C.J. Hung, M.G. Shumsky, J.A. Switzer, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 2741-2746.
- [41] L. Gal-Or, I. Silberman, R. Chaim, *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) 1939-1942.
- [42] I. Zhitomirsky, L. Gal-Or, A. Kohn, H.W. Henniscke, *J. Mater. Sci.*, 30 (1995) 5307-5312.
- [43] A. E. Rakhshani, J. Varghese, *Thin Solid Films*, 157 (1988) 87-96.
- [44] I. Zhitomirsky, L. Gal-Or, S. Klein, *J. Mater. Sci. Lett.*, 14 (1995) 60-62.
- [45] I. Zhitomirsky, A. Kohn, L. Gal-Or, *Mater. Lett.*, 25 (1995) 223-227.
- [46] L. Indira, M. Dixit, P.V. Kamath, *J. Power Sources*, 52 (1994) 93-97.
- [47] I. Zhitomirsky, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19 (1999) 2581-2587.
- [48] G. H. A. Therese, P.V. Kamath, *Chem. Mater.*, 12 (2000) 1195.
- [49] I. Zhitomirsky, *Bull. Am. Ceram. Soc.*, 79 (2000) 57.
- [50] R. Chaim, G. Stark, L. Gal-Or, H. Bestgen, *J. Mater. Sci.*, 29 (1994) 6241-6248.
- [51] I. Zhitomirsky, A. Petric, *Bull. Am. Ceram. Soc.*, 80 (2001) 41.
- [52] I. Zhitomirsky, A. Petric, M. Niewczas, *JOM.*, 54 (2002) 31.
- [53] I. Zhitomirsky and L. Gal-Or, *J. Mater. Sci., Mater. in Medicine*, 8 (1997) 213-219.
- [54] I. Zhitomirsky and L. Gal-Or, *Mater. Lett.*, 38 (1999), 10-17
- [55] I. Zhitomirsky, *Mater. Lett.*, 37 (1998), 72-78.
- [56] J. Mizuguchi, K. Sumi, and T. Muchi, *J. Electrochem. Soc.*, 130 (1983), 1819-1825.
- [57] B.V. Derjaguin and L. Landau, *Acta Physicochim. USSR*, 14 (1941). 633-652.
- [58] E. J. W. Verwey, J. Th. G. Overbeek, *Theory of Stability of Lyophobic Colloid* (Amsterdam, Netherlands, (1948) 35.
- [59] I. Zhitomirsky, *NanoStructured Materials*, 8 (1997) 521-528.
- [60] I. Zhitomirsky, *J. Mat. Sci.*, 34 (1999) 2441-2447.
- [61] I. Zhitomirsky, *Mater. Lett.*, 33 (1998) 305-310.
- [62] M. Okutomi, *Surface Engineering*, 13 (1997) 66-70.
- [63] S. Sugiyama, A. Takagi, and K. Tsuzuki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30 (1991) 2170-2173.
- [64] G. Zotti, *J. Electrochem. Soc.*, 145 (1998) 385-389.
- [65] N. Koura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34 (1995) 1643-1647.
- [66] S. B. Abolmaali and J.B. Talbot, *J. Electrochem. Soc.*, 140 (1993) 443-445.
- [67] M. S. J. Gani, *Industrial Ceramics*, 14 (1994) 163-174.
- [68] I. Zhitomirsky, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 18 (1998) 849-856.
- [69] K. J. Stevenson, G.J. Hurtt, J. T. Hupp, *Electrochemical and Solid-State Lett.*, 2 (1999), 175-177.
- [70] K. Kuwabara, K. Sugiyama, and M. Ohno, *Solid State Ionics*, 44 (1991) 313-318.
- [71] S. Peulon and D. Lincot, *J. Electrochem. Soc.*, 145 (1998) 864-874.
- [72] P. Sarkar and P.S. Nicholson, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 (1996) 1987-2002.
- [73] Y. Matsumoto, H. Adachi, J. Hombo, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76(1993) 769.
- [74] F.-B. Li, R. C. Newman, G. E. Thompson, *Electrochim. Acta.*, 42(1997)2455-2464.
- [75] Y. Matsumoto, H. Ohmura, T. Goto, *J. Electroanal. Chem.*, 399(1995)91.
- [76] M. Izaki, *J. Electrochem. Soc.*, 146(1999)4517-
- [77] I. Zhitomirsky, *Advanced in colloid and interface science*, 97(2002)279-317.
- [78] S. L. Jones, C.J. Norman, *J. Am. Ceram. Soc.*, 71(1988) C190-C196.
- [79] J. Crous, F. Brezault, C. Rebere, M. Gadouleau, *Surf. Coat. Tech.*, 200(2006)4636-4645.
- [80] A.T. Kuhn, C.Y. Chan, *J. Appl. Electrochem.*, 13(1983)189.
- [81] K. Mikeska, W. R. Cannon, in: J.A. Mangels, G.L. Messing, *Advances in Ceramics, Forming of Ceramics*, Vol. 9, The American Ceramic Society, Inc, Columbus, Ohio., 1984. p. 164.
- [82] I. Zhitomirsky, A. Petric, *Ceram. Int.*, 27 (2001) 149-155.
- [83] Feng-Bin Li, G. E. Thompson, *J. Electrochem. Soc.*, 146 (1999) 1809-1815.

[84] S. Virtanen, M. B. Ives, G. I. Sproule, P. Schmuki, M. J. Graham, *Corr. Sci.*, Vol. 39 (1997) 1897-1913.

[85] M.A. Arenas, J. de Damborenea, *Corr. Sci.*, 48 (2006) 3196–3207.

Chapitre II

Terres rares et oxyde de cérium

Dès les années 1980, les terres rares et notamment l'oxyde de cérium, ont fait leur apparition dans le domaine de la protection contre la corrosion de certains métaux et alliages. Dans ce contexte, le présent chapitre, décrit cette classe de matériaux qui possèdent diverses applications. L'électrodéposition de l'hydroxyde de cérium s'effectue à travers la génération des OH^- à l'interface électrochimique par la réaction de réduction de plusieurs espèces (l'oxygène, l'eau et, éventuellement les nitrates). A cet effet, une attention particulière est portée sur le diagramme E-pH du Ce dans l'eau.

II. 1. Généralités sur les terres rares et l'oxyde de cérium

L'histoire de la découverte des terres rares est l'une des plus anciennes et des plus compliquées de toutes celles qui concernent les sciences physico-chimiques. Le premier minerai de terre rare Cérîte a été trouvé en 1750, mais considéré d'abord comme un composé de tungstène. Il fallut plus de cinquante ans pour que, simultanément, Klaproth et Berzelius mettent en évidence un oxyde encore inconnu, la cérine. En 1794, Johan Gadolin avait découvert le premier minerai de terre rare, dénommée d'abord ytterbia, puis yttria. L'étude de la céria et de l'yttria montra par la suite qu'en réalité ces substances étaient des mélanges complexes de plusieurs éléments inconnus, mais chimiquement identiques.

Les terres rares forment une série de quinze éléments métalliques de propriétés chimiques très semblables. Dans la classification périodique des éléments, les terres rares sont classées dans le groupe des lanthanides et occupent, avec le lanthane, une seule et même période du Tableau périodique; cette particularité résulte de leur structure électronique, qui est identique pour les couches extérieures et ne diffère d'un élément au suivant que par addition d'un électron dans la couche profonde 4f [1-2].

La prédominance dans les minéraux, soit des lanthanides légers, soit de l'yttrium et des lanthanides lourds, de même que l'évolution des propriétés chimiques et de la structure électronique, avec une certaine discontinuité au centre de la série, ont conduit à subdiviser la famille en un groupe cérique (du lanthane au gadolinium) et un groupe yttrique (du gadolinium au lutétium). Néanmoins, la similitude des propriétés chimiques des lanthanides, comme par exemple, la trivalence uniforme en solution, a constitué longtemps l'obstacle majeur au développement de leur étude et de leur utilisation industrielle. À l'exception de quelques éléments pouvant présenter des valences anormales, principalement le cérium, facilement oxydable à la valence +4, les lanthanides sont restés, jusque vers les années 40, des curiosités de laboratoire et n'étaient obtenus à l'état relativement pur que par des séparations chimiques extrêmement longues et laborieuses, comme par exemple, la cristallisation ou des précipitations fractionnées.

Les minéraux de lanthanides sont très nombreux. On en a décrit plus de deux cents, de compositions très diverses, avec prédominance, soit du groupe cérique, soit du groupe yttrique. Parmi les principaux, citons les carbonates et fluorcarbonates (lanthanite, bastnaésite, parisite), les phosphates (monazite et xénotime). Mais deux d'entre eux seulement forment des gisements importants exploités industriellement : la monazite, à la fois minerai de terres rares et de thorium, que l'on rencontre en dépôts de sables au Brésil, en Inde, aux États-Unis, en Afrique du Sud, Australie, Malaisie, Corée, Indonésie, et surtout la bastnaésite, dont il existe en Californie et en Chine des gisements qui constituent sans doute la plus grande réserve naturelle de terres rares du monde [3].

II. 2. Oxyde de cérium

Le cérium a été découvert par Jöns Jakob Berzelius et Wilhelm Hisinger (Suède) en 1803 et indépendamment par Martin Heinrich Klaproth (Allemagne). Le nom de l'astéroïde Cérès, découvert en 1801, deux ans avant cet élément, lui a été donné. Le cérium est très abondant dans les terres rares. On le trouve dans plusieurs minerais, par exemple dans le sable monazite $[\text{Ce}(\text{PO}_4)]$. Le cérium est un métal gris-fer, malléable et ductile. Il ternit au contact de l'air et réagit facilement avec l'eau. Il réagit avec les acides. Lorsqu'il est chauffé il s'enflamme. C'est également un réducteur fort et possède donc une forte tendance thermodynamique à apparaître sous forme oxydée. C'est d'ailleurs les oxydes de cérium qui trouve une importante application industrielle dans le domaine des catalyseurs, des piles à combustibles, comme inhibiteurs et revêtements anticorrosion pour plusieurs métaux et alliages métalliques. Ses principales propriétés physiques se trouvent résumées dans le *Tableau II-1*.

Tableau II-1: Principales caractéristiques de l'oxyde de cérium.

Oxyde de cérium	CeO_2
Masse volumique (g/dm^3)	8240 (25°C)
Volume molaire (cm^3/mol)	17 (25°C)
Résistivité électrique ($\mu\Omega\text{cm}$)	75 (20°C)
Conductibilité thermique ($\text{W}/\text{m K}$)	11,4
Point de fusion (°C)	798
Point d'ébullition (°C)	3443
Enthalpie d'évaporation (KJ/mol)	398

II. 2. 1. Structure cristallographique

L'oxyde de cérium possède, sous des conditions de température et de pression normale, une structure cristalline de symétrie cubique à face centré (CFC) appartenant au groupe d'espace $\text{Fm}3\text{m}$ et se cristallise dans la structure fluorite cubique. La structure fluorite consiste en une matrice à face centrée de cations avec des interstices remplies d'ions d'oxygène. Il existe quatre cations et huit oxygènes par unité de cellule primitive (*Figure II-1*). La structure fluorite est très stable avec une possibilité de départ ou de déplacement d'oxygène. A cet effet, il est très facile d'observer un remplacement de 20% des cations dans le système par des accepteurs triple-chargés et qui peuvent être compensés par la formation de lacunes d'oxygène double-chargés. De plus, Il a été reporté que CeO_2 maintient la structure fluorite cubique même avec 10% d'insuffisance dans la teneur en oxygène [4-5].

Dans le CeO₂ pur, les ions cérium peuvent être réduits en Ce³⁺ par la diminution de la pression partielle d'oxygène. Ainsi, dans des conditions réductrices, la formation de plusieurs phases intermédiaires possédant autres structures cristallines est peut être suspectée.

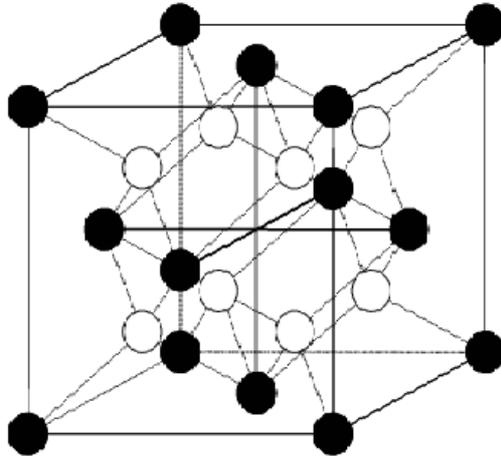


Figure II-1: Représentation d'une structure fluorite : les cercles pleins représentent les cations et les cercles vides représentent l'oxygène.

Les informations structurales relatives à la diffraction des rayons-X sont données par les fiches PDF (Powder diffraction file) du JCPDS (Joint Committee for powder diffraction standard).

Pattern : 00-004-0593		Radiation = 1.540600		Quality : Deleted			
<p>CeO₂</p> <p>Cerium Oxide Ceriaite-(Ce), syn</p>		<p><i>d</i> (Å)</p> <p>1.12400 2.24800 1.91700 1.83200 1.56200 1.35200 1.24100 1.21700 1.10400 1.04100 0.98900 0.94800 0.90100 0.86700 0.82600 0.81580</p>		<p><i>I</i></p> <p>100 20 61 44 8 15 8 12 6 5 11 7 4 5</p>		<p><i>h</i></p> <p>1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1</p>	
<p>Lattice : Face-centered cubic</p> <p>S.G. : Fm3m (225)</p> <p>a = 5.41100</p>		<p>Mol. weight = 172.12</p> <p>Volume [CC] = 158.43</p> <p>Dx = 7.215</p>		<p><i>k</i></p> <p>1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1</p>			
<p>Z = 4</p>		<p>Deleted and rejected by: Deleted by 34-0394.</p> <p>Data collection flag: Ambient.</p>		<p><i>l</i></p> <p>1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1</p>			
<p>Swanson and Tatge, Natl. Bur. Stand. Report (1949)</p>							
<p>Radiation : Cu</p> <p>Lambda : 1.54056</p> <p>SS/PDM : F16= 86(0.0116,16)</p>		<p>Filter : Not specified</p> <p>d-sp : Not given</p>					

Fiche JCPDS de l'oxyde de cérium CeO₂ (004-0593).

II. 2. 2. Diagramme E-pH du système Ce-H₂O

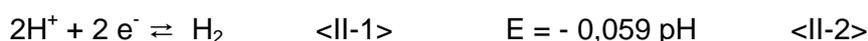
Dans la pratique la formation d'un revêtement de conversion à base de Ce nécessite un contrôle parfait de certains paramètres et en particulier la modification du pH local (interfacial). L'examen du diagramme E-pH relatif au système Ce-H₂O établi par Pourbaix [6] et récemment actualisé par Golden et Wang [7] et par Yu *et al.* [8] permet une bonne évaluation et compréhension des régions de stabilité des différentes espèces mises en jeu. Plusieurs travaux ont montré que la quantité d'oxygène dissout dans la solution peut significativement affecter la précipitation de l'oxy-hydroxyde de Ce et l'oxydation des Ce³⁺ en Ce⁴⁺. Le *Tableau II-2* résume les valeurs du potentiel standard des réactions redox mises en jeu.

Tableau II-2: Potentiels standards de réactions de réduction par rapport à l'électrode standard à hydrogène [5-6].

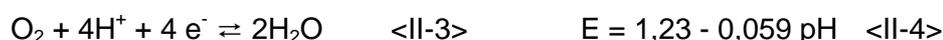
Couple Ox/Red	Potentiel standard /ESH
O ₂ /H ₂ O	1,229
Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺	1,743
Ce(OH) ³⁺ /Ce ³⁺	1,698
Ce(OH) ₂ ²⁺ /Ce ³⁺	1,741
Ce(OH) ₄ /Ce ³⁺	1,987
CeO ₂ (précip)/Ce ³⁺	1,660

On note que :

- Les diagrammes ont été établis pour une concentration des espèces ioniques dissoutes égale 10⁻⁶ M (*Figure II-2*)
- Ce(III) et Ce(IV) représentent la totalité des espèces sous toute forme.
- [Ce³⁺] représente la concentration des ions Ce³⁺.
- P_{O₂} est la pression partielle de l'oxygène aux sites réactionnels.
- Les lignes en pointillé dans les deux diagrammes représentent le potentiel réversible de l'électrode à hydrogène (a) :



et de l'électrode à oxygène (b) :



ou en d'autre terme ils délimitent le domaine de stabilité de l'eau.

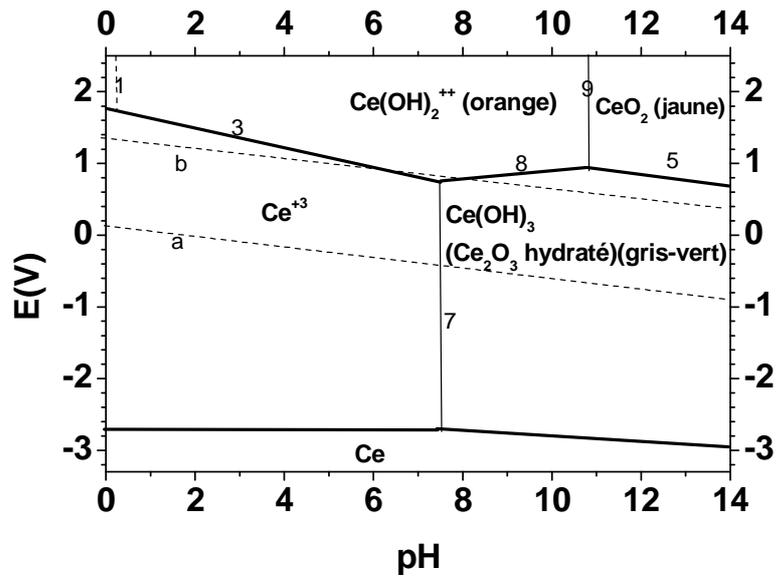
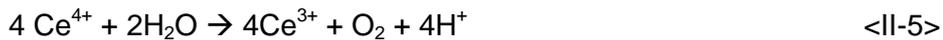


Figure II-2 : Diagramme de Pourbaix simplifié relative au cérium [6]

Pour des valeurs de pH très faibles, l'eau réduit les espèces Ce(IV) et notamment Ce^{4+} et $Ce(OH)^{3+}$ en Ce^{3+} . Ainsi, la réduction du Ce(IV) par H_2O ou OH^- se fait selon :



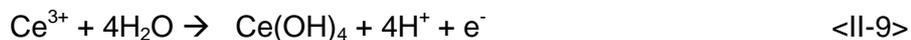
Les équations associées aux deux réactions précédentes sont respectivement :

$$\text{Log} \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]} = \text{pH} + 8,69 - \frac{1}{4} \text{Log} P_{O_2} \quad <II-7>$$

$$\text{Log} \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce(OH)^{3+}]} = 7,93 - \frac{1}{4} \text{Log} P_{O_2} \quad <II-8>$$

Cependant la réaction de formation des ions Ce^{3+} est cinétiquement lente [9]

A pH élevé, l' O_2 tend à oxyder Ce^{3+} en Ce(IV) ($Ce(OH)_4$, $Ce(OH)_2^{2+}$ et $CeO_2 \cdot xH_2O$). Cependant, à $pH > 4$, l'espèce la plus dominante est $Ce(OH)_4$.



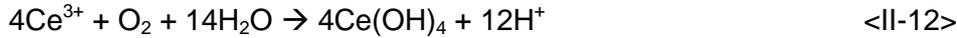
$$E = 1,987 + \left(\text{Log} \frac{[Ce(OH)_4]}{[Ce^{3+}]} - 4\text{pH} \right) \quad <II-10>$$

La demi-réaction de réduction de l'oxygène et son potentiel standard décrit par l'équation de Nernst sont données respectivement par l'équation <II-11> et <II-12>:



$$E = 1,229 + 0,059 \left(\frac{1}{4} \text{Log} P_{O_2} - \text{pH} \right) \quad <II-11>$$

Ainsi, la combinaison de l'équation <II-10> et <II-11> permettra de calculer le pH d'équilibre selon l'équation <II-13> :



$$\left(\text{Log} \frac{\text{Ce}(\text{OH})_4}{[\text{Ce}^{3+}]} = \text{pH} - 12,81 + \frac{1}{4} \text{LogPo}_2 \right) \quad \text{<II-13>}$$

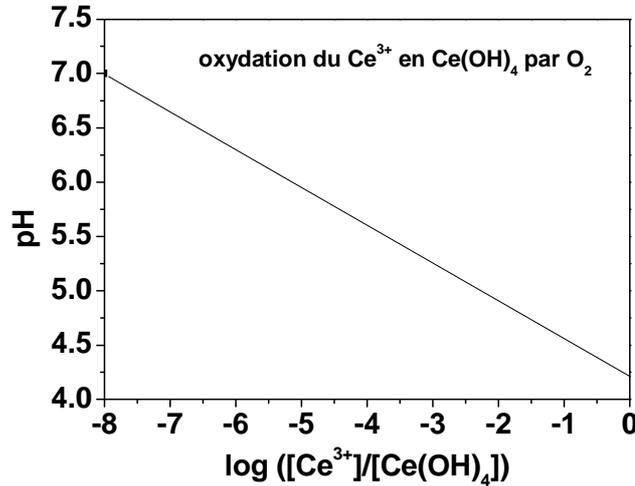
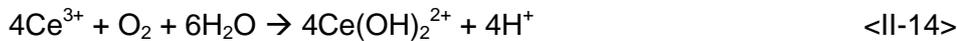


Figure II-3: pH d'équilibre pour le système Ce³⁺ en Ce(OH)₄ par O₂ dans une solution aérée Po₂ = 0.2

L'équation <II-13> et la *Figure II-3* montrent que la concentration des espèces Ce³⁺ dans la solution diminue avec l'augmentation du pH (il y a plus de conversion d'espèces Ce³⁺ en Ce(OH)₄ et par conséquent la solution devient chimiquement moins stable. On note que le pH de précipitation du Ce(OH)₄ est 4,66 si la concentration du [Ce³⁺] égale à 0,1M (Po₂ = 0,2).

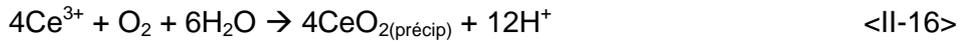
Il est aussi important de noter que l'oxydation des ions Ce³⁺ en Ce(OH)₄ peut faire intervenir plusieurs espèces intermédiaires notamment Ce(OH)₂²⁺.



$$\text{Log} \frac{\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}}{[\text{Ce}^{3+}]} = \text{pH} - 8,65 + \frac{1}{4} \text{LogPo}_2 \quad \text{<II-15>}$$

A titre de comparaison, les rapports $\left(\frac{\text{Ce}(\text{OH})_4}{[\text{Ce}^{3+}]} \right)$ et $\left(\frac{\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}}{[\text{Ce}^{3+}]} \right)$ calculés par les équations <II-13> et <II-15> à pH 4 et Po₂ = 0,2 valent respectivement 10^{-0,985} et 10^{-4,82}. Ceci montre clairement que la concentration des Ce(OH)₂²⁺ pouvant exister est très faible comparée à celle relative au Ce(OH)₄. A cet effet, on peut conclure que l'un des facteurs principaux qui conditionne l'oxydation de Ce³⁺ et la précipitation du Ce(OH)₄ est la concentration et le

transport de l'oxygène dissout vers l'interface électrochimique. D'un autre côté, Il sera aussi intéressant d'étudier le comportement d'autres espèces telles que le CeO_2 ou le $CeO_2 \cdot 2H_2O$.



$$\text{Log} \frac{CeO_{2(\text{précip})}}{[Ce^{3+}]} = -\text{Log}[Ce^{3+}] = 3pH - 7,288 + \frac{1}{4} \text{Log}P_{O_2} \quad <II-17>$$

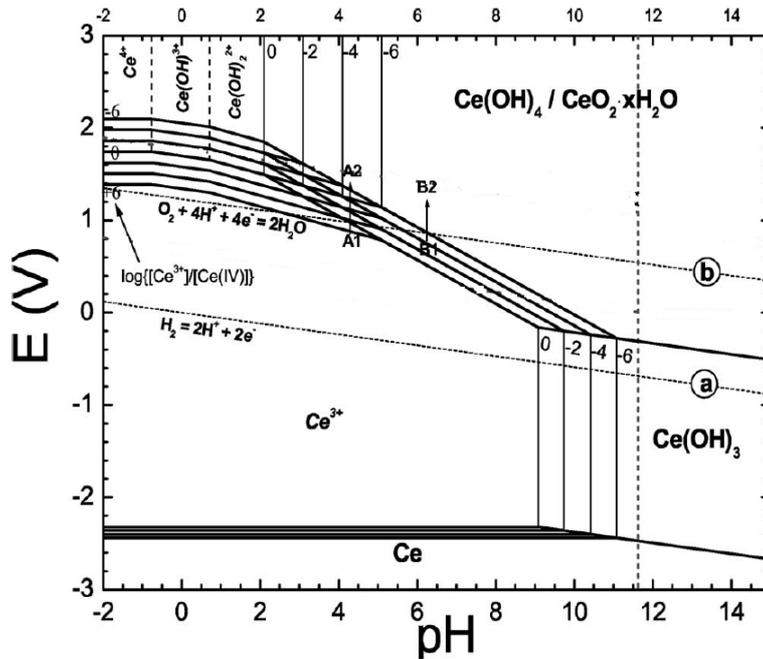


Figure II-4: Diagramme E-pH modifié relatif au système Ce-H₂O [9]

En comparant l'expression <II-13> relative au $Ce(OH)_4$ et l'expression <II-17> relative au CeO_2 , on constate que pour une concentration en Ce^{3+} égale à 0,1M et $P_{O_2} = 0,2$ (solution aérée) le pH calculé est de l'ordre de 4,66 et 2,82 respectivement.

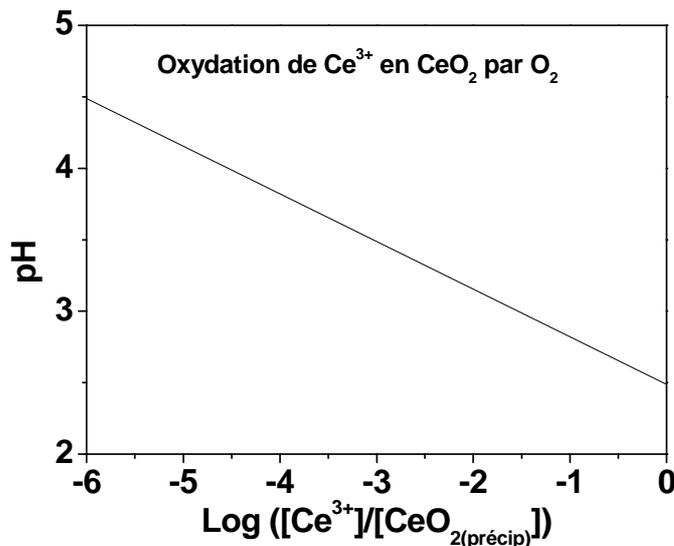


Figure II-5: pH d'équilibre pour le système Ce^{3+} en CeO_2 par O_2 dans une solution aérée $P_{O_2} = 0,2$

Références bibliographiques

- [1] L. Eyring, K. A. Gschneider, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths." 15, Elsevier Science, New York, 1979.
- [2] F. Bourion, Traité de Chimie Minérale, Tome VIII, Masson et Cie, Paris, 1933.
- [3] A. Leveque, P. Maestro, Terres Rares, J 6630, (1992)1-16.
- [4] T. H. Etsel and S. N. Flengas, the electrical properties of solid electrolytes, Chem. Rev., 70(1970) 339-376.
- [5] D. J. M. Bevan and E. Summerville, Mixed rare earth oxides, In handbook on the physics and chemistry of rare earths, Edited by K. A. Gschneider and L. Eyring, North Holland (Amsterdam), (1979) p 401.
- [6] M. Pourbaix, Atlas électrochimique, Gautiers-Villars & cie Editeurs, Paris, 1963, p184.
- [7] T. D. Goldenz and Adele Qi Wang, J. Electrochem. Soc., 150 (2003) C621-C624.
- [8] Pu Yuz and Thomas J. O'Keefe, J. Electrochem. Soc., 153 (2006) C80-C85.
- [9] S. A. Hayes, Pu Yu, T. J. O'Keefe, M. J. O'Keefe, J. O. Stoffer, J. Electrochem. Soc., 149 (2002), C623-C630.
- [10] Pu Yu, S. A. Hayes, T. J. O'Keefe, M. J. O'Keefe, J. O. Stoffer, J. Electrochem. Soc., 153 (2006)C74-C79.
- [11] A. Q. Wang and T. D. Golden, J. Electrochem. Soc., 150 (2003).C616-C620.

Chapitre III

Méthodologie et techniques expérimentales

Ce chapitre introduit en premier temps quelques notions d'électrochimie relatives à l'électrodéposition des revêtements. Ensuite, nous présentons une description du matériau utilisé, la procédure de préparation des échantillons (enrobage, polissage,...) et du protocole expérimental. En dernier lieu, on décrit les techniques électrochimiques (potentiel d'abandon, voltamétrie cyclique et galvanostatique) employées pour caractériser le matériau d'étude puis les techniques d'observation et de caractérisation des revêtements (MEB, DRX, Raman, FTIR et DSC).

III. 1. Méthode d'élaboration de revêtements

III. 1. 1. Introduction

Les voies physiques ou chimiques exploitables pour la synthèse de nanomatériaux sont diverses et variées. Les méthodes courantes telles que la pulvérisation cathodique et l'évaporation sous vide permettent la réalisation des structures de grande pureté ainsi qu'une croissance lente favorisant l'épitaxie. Elles présentent aussi l'avantage de pouvoir suivre in situ la croissance du dépôt et d'effectuer des synthèses sur des substrats non conducteurs. Pour la réalisation de certaines nanostructures, l'électrodéposition s'avère plus adéquate et moins onéreuse que les techniques physico-chimiques faisant appel à des vides poussés. Depuis quelques années déjà, l'électrodéposition a connu un développement accéléré pour la réalisation de composés dont au moins une de leurs dimensions est de taille nanométrique. Aussi, pour réaliser nos dépôts, cette voie qui présente plusieurs avantages par rapport aux techniques d'élaboration sous vide, a été retenue :

- Technologie de mise en œuvre peu coûteuse;
- Gamme de vitesses de synthèse importante ;
- Formes et dimensions du substrat variées.

III. 1. 2. Notions élémentaires d'électrochimie

III. 1. 2. 1. Rappels

L'électrodéposition peut être mise en œuvre par différentes techniques de polarisation d'une électrode : potentiostatique, galvanostatique et ce en mode pulsé ou continu. Plusieurs types de milieux sont envisageables (aqueux, organique, sel fondu.), mais en général, on utilise une phase aqueuse. L'électrolyte est par définition le milieu d'immersion de l'électrode contenant l'espèce à oxyder ou à réduire qui constituera le dépôt.

Si une électrode métallique est plongée dans un bain contenant un de ses sels, un échange électronique peut s'établir entre les orbitales des atomes de l'électrode et celles des ions contenus dans l'électrolyte <III-1>.



Cette réaction traduit un équilibre électrochimique, la relation de Nernst [1] <III-2> détermine le potentiel d'équilibre E_{eq} du métal dans l'électrolyte :

$$E_{eq} = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} \quad \text{<III-2>}$$

avec E_0 : le potentiel standard de la réaction par rapport à une électrode à hydrogène (V)

$a_{M^{n+}}$: l'activité de l'ion M^{n+}

n : le nombre d'électrons mis en jeu lors de la réaction

F : la constante de Faraday ($96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$)

T : la température absolue (K)

et R : la constante des gaz parfaits ($8.31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

Lorsque l'électrode est polarisée de manière à engendrer une réaction, elle prend alors un potentiel E_l différent de son potentiel d'équilibre E_{eq} . La réaction (III-1) se déplace dans le sens 1 s'il s'agit d'une réduction, et dans le sens 2 pour une oxydation. On définit ainsi une surtension d'électrode η :

$$\eta = E_l - E_{eq} \quad \text{<III-3>}$$

Expérimentalement, nous mesurons une surtension d'électrode ($\eta_{mesurée}$) qui diffère de cette valeur propre η par un terme de chute ohmique « $I \times R_s$ » selon l'équation <III-4> :

$$\eta_{mesurée} = \eta + I \times R_s \quad \text{<III-4>}$$

où R_s : la résistance de solution comprise entre l'électrode de travail et celle de référence.

I : le courant d'électrolyse.

III. 1. 2. 2. Mécanismes d'électrodéposition

Si un électrolyte contient un sel du métal de l'électrode, il est alors envisageable à un potentiel donné de déposer ce métal. Le processus d'électrocristallisation peut être décrit de manière simplifiée par les trois étapes suivantes :

- *Le transfert de masse*

Ce transfert correspond à l'apport des ions hydratés du sein de la solution jusqu'à l'interface métal-solution.

Trois facteurs conjugués déterminent ce phénomène :

1. La migration des ions sous l'effet du champ électrique résultant de la différence de potentiel entre l'anode et la cathode ;
2. La diffusion liée au mouvement d'espèces due au gradient de concentration au voisinage de l'interface électrode-solution tendant à compenser la consommation de matière à l'électrode ;
3. La convection de la solution (agitations mécanique, thermique...).

- *Le transfert de charge*

Depuis plusieurs décennies de divergences relatives au transfert de charge aux électrodes demeurent et deux courants se confrontent, la plus ancienne datant des années 50 [2]. Cette théorie classique stipule que les ions contenus dans la double couche (zone très proche de l'électrode inférieure à 300 Å, considérée comme un condensateur) se dirigent directement sur la surface de l'électrode où ils se désolvatent, s'adsorbent et se réduisent (perdent leur charge). Cette neutralisation peut aussi s'effectuer par l'intermédiaire de plusieurs étapes élémentaires. L'atome ainsi obtenu diffuse superficiellement à la surface et se fixe sur un site d'incorporation. Durant l'électrolyse, les atomes peuvent, soit venir consolider l'édifice cristallin en construction favorisant ainsi la croissance de gros cristaux, soit donner naissance à de nouveaux cristallites. Si la vitesse de croissance des germes est inférieure à celle de germination, le dépôt se présentera alors sous la forme de petits cristaux.

L'autre théorie, plus majoritairement retenue, fut développée durant les années 60 par Bockris [3,4]. Elle précise que l'ion solvaté vient s'adsorber sur la surface, et diffuse alors superficiellement sous la forme d'adion vers un site d'incorporation où il se réduit. La plus grande mobilité de l'adion devant celle de l'adotome, renforce le point de vue des partisans de cette théorie plus récente.

Par ailleurs, les transferts de charge s'effectuent le plus fréquemment en plusieurs réactions élémentaires faisant intervenir des espèces intermédiaires. La vitesse globale de décharge est alors déterminée par l'interdépendance de toutes ces réactions élémentaires.

• *La cristallisation*

Le développement du réseau cristallin à partir des adions dépend maintenant substantiellement des aspects de la surface de l'électrode (nature, état de surface, contaminations, additifs, température, surtension.). L'adion se développant préférentiellement sur une surface plane, il diffuse alors vers une imperfection du réseau cristallin afin de s'y intégrer.

En plus des trois étapes du processus d'électrodéposition détaillées ci-dessus, la formation d'un dépôt électrolytique nécessite aussi l'utilisation d'un bain de bonne conductivité et d'une satisfaisante stabilité. Les choix des potentiels de réduction, des gammes de température, des densités de courant et des vitesses d'agitation, constituent autant de paramètres à déterminer et à maîtriser afin d'obtenir des dépôts correspondant aux caractéristiques recherchées.

L'adjonction de certaines substances dans l'électrolyte peut engendrer des modifications de cinétique et de croissance des dépôts. Ces additifs métalliques ou organiques permettent de modifier sensiblement les propriétés physico-chimiques des dépôts et de contrôler certaines caractéristiques (taille des cristallites, absence de produits de corrosion ...) [5].

III. 1. 2. 3. Loi de Faraday et rendement faradique d'une réaction

Soit un dépôt électrochimique effectué à un potentiel permettant la réduction du métal souhaité. Si aucune autre contribution ne génère un courant à ce potentiel, l'analyse de la réponse $I = f(t)$ enregistrée au cours d'une déposition permet de calculer par intégration la quantité de charges q qui traversent la cellule et d'en déduire la masse et l'épaisseur du dépôt <III-5> :

$$q = \int_0^t I dt \quad \text{<III-5>}$$

Considérons la réaction de réduction suivante :



D'après la loi de Faraday, la quantité de charges s'exprime par :

$$q = nNF \quad \text{<III-7>}$$

où n : nombre d'électrons échangés pour la réaction considérée,

N : nombre de moles réduites au cours de la réaction,

F : constante de Faraday.

Le paramètre N peut également s'écrire de manière suivante :

$$N = \frac{m}{M} = \frac{\rho V}{M} = \frac{\rho S e}{M} \quad \text{<III-8>}$$

où m : masse déposée (g)

M : masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

ρ : masse volumique ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)

V : volume déposé (cm^3)

S : surface de déposition (cm^2)

e : épaisseur du dépôt (cm).

Des équations (III-7) et (III-8) on obtient :

$$q = \frac{nF\rho S e}{M} \quad \text{<III-9>}$$

De cette dernière on déduit ainsi l'expression de l'épaisseur :

$$e = \frac{qM}{nF\rho S} \quad \text{<III-10>}$$

Il est à noter que ces équations sont valables en supposant un rendement faradique de 100% pour la réaction <III-6>. Il s'agit donc d'épaisseur et de masse théoriques.

III. 2. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

III. 2. 1. Composition chimique des échantillons

En vue d'élaborer des revêtements d'oxydes de cérium, un substrat acier commun a été choisi. Les plaques d'acier utilisées sont fabriquées à partir d'un acier à faible teneur en carbone, laminé à froid, conforme aux normes SAE 1010, ASTM A-366 et QQS-698. Il s'agit de panneaux *Q-Panel™* type *QD* de *Q-Panel Lab products*. Le tableau indique la composition chimique des panneaux de dimension initiale 305 mm x102 mm x 0.5 mm.

Tableau III-1: Teneurs principales (% massique) en éléments d'alliage des plaques d'acier *Q-Panel™* type *QD*.

Carbone (%)	Manganèse (%)	Phosphore (%)	Soufre (%)
0,08-0,13	0,30-0,60	0,04	0,05

III. 2. 2. Préparation des échantillons

Des disques de surface de base $S = 1.4 \text{ cm}^2$ ont été découpés à partir des plaques. Un contact électrique est assuré par soudure d'un fil conducteur sur l'une des surfaces de base, puis les échantillons sont enrobés dans une résine de type époxy permettant d'isoler complètement cette surface et la surface latérale du milieu étudié.

Les échantillons sont ensuite polis au papier abrasif de carbure de silicium (de grade 350 au grade 4000). Un bain dans une cuve à ultrasons permet de supprimer les impuretés liées au polissage, notamment les grains de SiC. Les échantillons sont enfin rincés soigneusement à l'eau déminéralisée puis séchés à l'air comprimé pur. L'état de l'homogénéité de surface est contrôlé à la loupe binoculaire et au microscope optique.

III. 2. 3. Milieu réactionnel

Tous les produits chimiques utilisés sont des produits de pureté analytique de 99 à 99,5%. Notre choix s'est orienté vers une solution à base nitrate de cérium ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0.1 M et 0,25M. Les solutions de travail ont été préparées par dissolution dans l'eau ultra pure Milli-Q (18,2 M Ω) des cristaux de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Lors de l'étude électrochimique des bains d'électrodéposition, le volume des solutions étudiées est de 250 mL.

Après une étude de l'influence des différents paramètres de l'électrodéposition dans 0.1M de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, l'influence des ajouts tels que l'acide acétique et polyéthylèneglycol (PEG) a été également étudiée. L'étude de la dégradation des différents échantillons (substrats nus et revêtus) consiste à les immergés en milieu NaCl 0,5 M aéré et à température ambiante. La surface exposée à l'électrolyte est 1,4 cm². Trois échantillons sont réalisés pour chaque type d'électrode de façon à s'assurer de la reproductibilité des mesures.

III. 3. Techniques expérimentales [6]

III. 3. 1. Méthodes de caractérisation électrochimiques

La présentation des techniques expérimentales employées comprend deux parties : la première partie concerne les méthodes électrochimiques permettant la caractérisation du substrat dans la solution de passivation (potentiel d'abandon, voltamétrie cyclique) et l'élaboration des revêtements (chronopotentiométrie,..) tandis que la deuxième partie décrit les techniques de microanalyse utilisées lors de l'identification des produits de corrosion

III. 3. 1. 1. Montage expérimental ou montage à trois électrodes

La caractérisation des électrodes de travail et l'électrodéposition des dépôts sur des surfaces planes ont été réalisées à l'aide d'un montage classique à trois électrodes (*Figure III-1*).

Selon l'électrolyte retenu, l'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturée en KCl. Elle est située à proximité de l'électrode de travail dans le but de minimiser la résistance de la solution. Une contre électrode de platine est placée en face de l'électrode de travail afin d'assurer une répartition aussi homogène que possible des lignes de courant. Finalement, l'électrode de travail d'une surface approximative de 1,4 cm² est ouverte à l'électrolyte. Ce dispositif d'électrodéposition est immergé dans une cellule thermostatée contenant l'électrolyte.

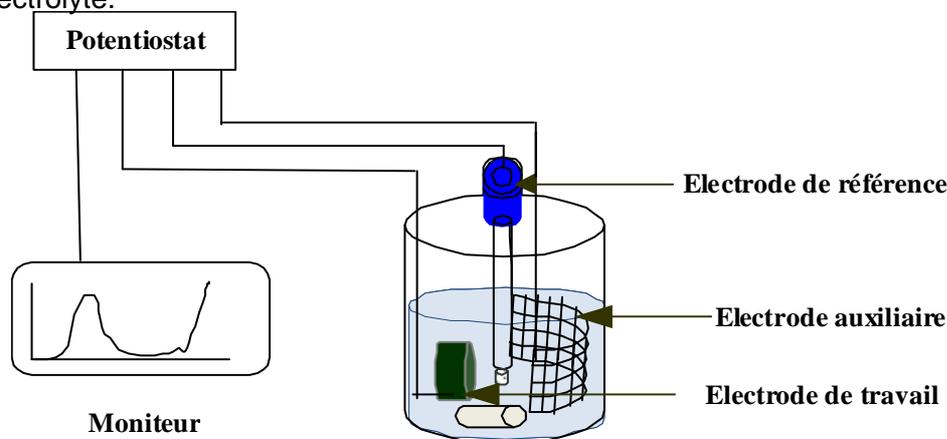


Figure III-1: Schéma du montage électrochimique à trois électrodes

Les trois électrodes sont reliées aux bornes d'un potentiostat-galvanostat (Princeton Instruments EGG 273 ou Autolab). Il est alors possible d'appliquer soit l'intensité de courant entre l'électrode de travail et la contre électrode, soit une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Via ces instruments, diverses méthodes électrochimiques sont accessibles (chronoampérométrie, chronopotentiométrie, voltampérométrie, ...).

III. 3. 1. 1. Potentiel d'abandon

Lorsqu'une électrode métallique est plongée dans un électrolyte, la différence de potentiel mesurée entre cette électrode et une électrode de référence est appelée potentiel

d'abandon, potentiel de corrosion ou potentiel en circuit ouvert. Sa valeur dépend des conditions expérimentales, en particulier de la concentration des réactifs et de l'état de surface du matériau.

Bien qu'il s'agisse d'un potentiel mixte, sa valeur peut être interprétée par les diagrammes de Pourbaix (potentiel-pH). Néanmoins, ce potentiel reste une grandeur thermodynamique qui n'a aucun lien avec la cinétique avec laquelle évolue le système étudié. Le suivi du potentiel d'abandon renseigne sur l'évolution des réactions électrochimiques intervenant dans le processus mixte responsable de la dissolution et sur l'établissement des conditions stationnaires, indispensables avant toute autre mesure électrochimique.

III. 3. 1. 2. Voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique (voltampérométrie cyclique) est une méthode qualitative principalement utilisée pour les études cinétiques électrochimiques. En effet, elle permet d'élucider certains mécanismes réactionnels à l'électrode en mettant en évidence les étapes intermédiaires en précisant si ces étapes sont chimiques ou électrochimiques, d'apprécier le degré de réversibilité des réactions (transfert de charge, diffusion...), et de déterminer l'état physique à l'interface (phénomène d'adsorption et de désorption ...). Elle peut aussi servir de technique analytique (dosage des ions inorganiques, d'espèces organiques en solution aqueuse).

La méthode consiste à imposer à l'électrode de travail deux balayages de potentiels en sens contraire en fonction du temps et à mesurer simultanément l'intensité du courant résultant des réactions électrochimiques.

Le potentiel varie linéairement en fonction du temps entre deux limites E_i (potentiel initial) et E_f (potentiel final ou d'inversion) avec v la vitesse de balayage.

Le voltammogramme courant-potentiel, ($I = f(E, v)$), illustre sur le tracé aller tous les phénomènes cathodiques (déposition métallique, réduction de l'eau...) alors qu'au cours du balayage retour, nous observons la dissolution des composés formés au balayage aller, ainsi que tout autre phénomène d'oxydation.

Le choix des limites du potentiel dépend de la nature de l'électrode de travail (dans notre étude, l'acier et l'acier électrozingué) ainsi que la composition de l'électrolyte. Une mesure préalable du potentiel d'abandon est indispensable afin de ne pas risquer de dissoudre le substrat et de polluer ainsi la solution en imposant un potentiel initial E_i supérieur, en valeur absolue, au potentiel d'abandon. Pour une électrode de travail en acier et acier électrozingué, dans la plupart des électrolytes utilisés, la valeur du potentiel d'abandon expérimental se situe entre -0,4 et -0,5 V/ECS et entre -0,8 et -0,9 V/ECS respectivement. A cet effet, nous avons donc choisi d'effectuer les balayages à partir de -0,6 et -1,0 V/ECS pour l'acier et l'acier électrozingué respectivement. Sauf indication contraire, le potentiel final

est -2,0 V/ECS, la vitesse de balayage en potentiel de 20 mV/ECS.

Lors de cette étude, la méthodologie que nous avons appliquée consiste à enregistrer des voltammogrammes en faisant varier divers paramètres tels que la vitesse de balayage, pH de la solution, l'agitation, la concentration et la nature du milieu. L'influence de ces paramètres sur les potentiels et/ou les densités de courant des différents pics enregistrés sur les voltammogrammes sont autant d'indices permettant l'identification des différentes réactions se produisant à l'électrode.

III. 3. 1. 3. Polarisation galvanostatique (Chronopotentiométrie)

Une densité de courant I est imposée à la cathode pendant un temps (t) durant lequel l'évolution du potentiel est enregistrée. Cette technique a été appliquée à la réalisation des dépôts d'oxyde de cérium et de zinc.

III. 3. 1. 4. Voltampérométrie

L'analyse des courbes intensité-potential, ou courbes de polarisation, constitue la base des techniques de la cinétique électrochimique. Le courant fournit, grâce à la loi de Faraday, la vitesse d'un processus électrochimique. Ses variations en fonction du potentiel appliqué entre l'échantillon et une électrode de référence peuvent permettre de déterminer la nature des réactions mises en jeu et les facteurs limitant la cinétique.

La détermination par un procédé électrochimique indirect de la valeur de I_{corr} est donnée par la méthode dite de Stern et Geary, technique calquée sur la détermination du courant d'échange d'un couple rédox en cinétique électrochimique. Au potentiel d'équilibre correspond le potentiel de corrosion E_{corr} et au courant d'échange, le courant de corrosion I_{corr} . L'impossibilité de calculer I_{corr} à l'aide de la seule valeur du potentiel E_{corr} conduit à exploiter la forme de la courbe courant-potential au voisinage de ce point, là où les constantes anodiques et cathodiques contribuent de manière appréciable au courant global. La méthode de Stern repose sur la forme analytique des relations élémentaires $I=f(E)$ exprimée par la loi de Tafel.

Ainsi, la quasi-linéarité de la courbe courant-potential au voisinage du potentiel de corrosion E_{corr} permet de déterminer la résistance de polarisation R_p (Ω) <III-11>

$$R_p = \frac{\Delta E}{I_{\text{mes}}} \quad \text{<III-11>}$$

Lorsque la variation ΔE est faible (10 à 20 mV), le processus de corrosion n'est pas perturbé. R_p est convertie en courant de corrosion I_{corr} par application de la relation de Stern et Geary selon l'équation <>

$$I_{\text{corr}} = \frac{1}{R_p} \frac{b_a b_c}{2,303(b_a + b_c)} \quad \text{<III-12>}$$

b_a : constante de temps de Tafel anodique.

b_c : Constante de temps de Tafel cathodique.

La technique de polarisation linéaire ne fournit aucune information sur les valeurs des constantes de Tafel, qui doivent être obtenues séparément à partir de balayages potentiodynamiques sur des surfaces exemptes de produits de corrosion.

III. 3. 2. Méthodes de caractérisation non électrochimique

III. 3. 2. 1. La microscopie électronique à balayage (MEB).

La microscopie électronique est une technique très utilisée depuis son invention en 1933 par E. Ruska [7]. Elle permet l'observation de la matière à des grossissements (de $\times 35$ à $\times 300\,000$) qu'on ne peut pas atteindre en microscopie visible, avec une profondeur de champ importante ce qui permet l'observation d'échantillons rugueux. Le grandissement est donné par le rapport de la taille de l'image fournie par le microscope sur la taille de l'aire balayée.

En outre, une image MEB est une image construite point par point où la brillance de chaque point est associée à l'intensité du signal détecté lors de l'interaction entre un faisceau très fin d'électrons et la surface de l'échantillon. Le MEB repose sur l'irradiation de l'échantillon par un faisceau d'électrons focalisé d'énergie de quelques keV (5 à 20 keV) et la détection d'électrons ré-émis par l'échantillon (voir la *Figure III-2*). Le faisceau d'électrons étant très facilement arrêté, l'analyse doit être menée dans une chambre sous vide avec tous les inconvénients que cela peut comporter: limitation de la taille d'échantillon, problèmes de charge avec les échantillons isolants.

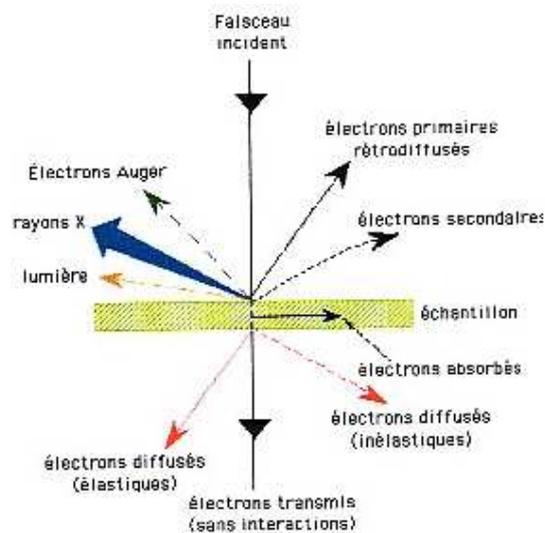


Figure III-2: Signaux produits par l'interaction d'un électron primaire avec l'échantillon

Dans notre étude, nous avons travaillé avec une tension accélératrice de 20 kV. Les trois signaux principaux utilisés en MEB sont les émissions d'électrons dits « secondaires », d'électrons rétro-diffusés et de rayons X. Deux appareils ont été utilisés durant cette étude. Le premier modèle (utilisé) est un *JEOL-5410 Low Vacuum* équipé en microanalyse EDS

(Energy Dispersive Spectrometry) *Oxford Link Isis 300* et le deuxième est un microscope FEI Qanta 200 Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM[®]) avec un canon à émission de champ (FEG) couplé à un détecteur Rontec pour les analyses EDS. La microsonde qui permet une analyse semi quantitative des éléments présents à la surface de l'échantillon. Les échantillons sont observés en deux modes "électrons secondaires", qui permettront de mieux imager la topographie des surfaces ou en mode "électrons rétrodiffusés" qui permettra de mieux déceler les différences de composition chimique avec un contraste plus sombre pour les éléments les plus légers et un contraste plus clair pour les éléments les plus lourds.

III. 3. 2. 2. La diffraction des rayons X (DRX).

La diffraction des rayons X est une technique de base largement utilisée pour la caractérisation des matériaux cristallins [8]. Lorsqu'un atome de l'échantillon est frappé par un rayonnement X, il vibre et émet à son tour un rayonnement. Ce phénomène est répété sur l'ensemble des atomes constituant l'échantillon. Lorsque les ondes générées par les différents atomes de l'échantillon sont en phase, une diffraction peut avoir lieu, diffraction régie par des conditions géométriques strictes (*Figure III-3*). En effet W.L Bragg proposa dès 1913 une explication simple des angles observés pour les faisceaux diffractés. Si l'on suppose que les plans parallèles d'atomes, distants de d_{hkl} , agissent comme des surfaces réfléchissantes, alors on obtient des rayons diffractés que lorsque les rayons réfléchis par ces plans parallèles interfèrent de façon additive. La différence de marche entre les rayons réfléchis par deux plans consécutifs est de $2 d_{hkl} \sin\theta$. L'interférence est additive lorsque la différence de marche est un multiple de la longueur d'onde λ , soit : **$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$** ($n \in \mathbb{N}$) connue sous la loi de Bragg avec: θ : angle d'incidence des rayons X par rapport à la surface de l'échantillon.

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

λ : longueur d'onde du rayonnement X incident.

n : nombre entier caractérisant l'ordre de diffraction.

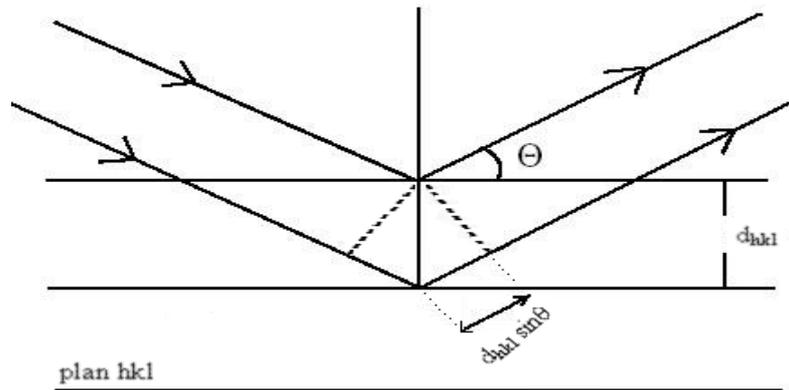


Figure III-3: Principe de la diffraction des rayons X

Le diffractomètre utilisé est un BRUKER D8 Advance équipé d'une source à rayons X avec anticathode en cuivre ($\lambda_{Cu} = 0,15406 \text{ nm}$), opérant sous les conditions (40 KV, 40 mA), d'un porte échantillon, possédant un mouvement de rotation, qui permet de fixer l'angle d'incidence et d'un détecteur avec monochromateur arrière qui supprime l'émission K_{β} et la fluorescence du fer. Le système d'acquisition des données est réalisé à l'aide du logiciel *Diffrac+*. Un montage Bragg-Brentano (θ - 2θ) schématisé sur la Figure III-4 a été utilisé lors des essais d'analyses.

Dans la méthode des poudres permettant la caractérisation d'un matériau polycristallin, il est supposé que le faisceau incident sonde une quantité de matière suffisante pour que, quelque soit la famille de plans (hkl) considérée, il y ait toujours suffisamment de cristaux dont les plans hkl font un angle θ avec le faisceau incident. De ce fait, l'analyse est globale alors que par le biais de la microsonde Raman, une analyse très locale des produits de corrosion peut être envisagée.

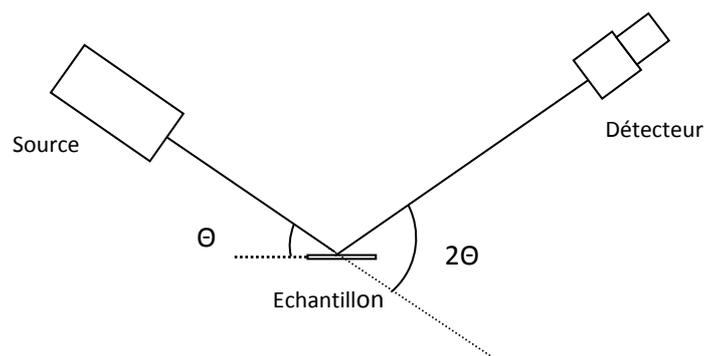


Figure III-4: Montage (θ - 2θ)

Les diffractogrammes donnant l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ sont enregistrés dans la gamme 2θ allant de 10° à 90° avec un pas en 2θ de $0,04^\circ$ et un temps de comptage de 4 à 10 secondes par pas pour les dépôts obtenus sur acier et acier électrozingué

respectivement. Les phases présentes ont été déterminées par comparaison avec des diffractogrammes de références, issus soit de la base de données JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standard) soit des différents articles publiés ces dernières années. Les *Figures III-5* et *III-6* montrent respectivement les diffractogrammes de l'acier utilisé comme électrode de travail (A366) et du CeO_2 préparé au laboratoire par précipitation chimique à partir de $0,1\text{M Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ avec ajout de 1M NaOH .

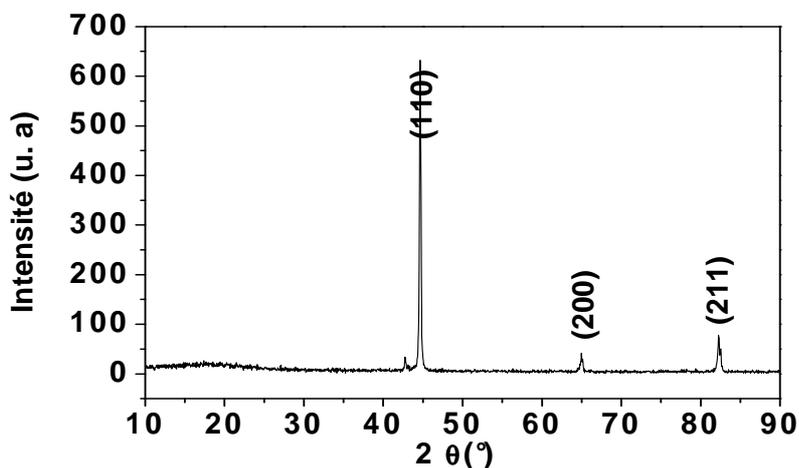


Figure III-5: Diffractogramme RX caractéristique du substrat (acier A366) non traité

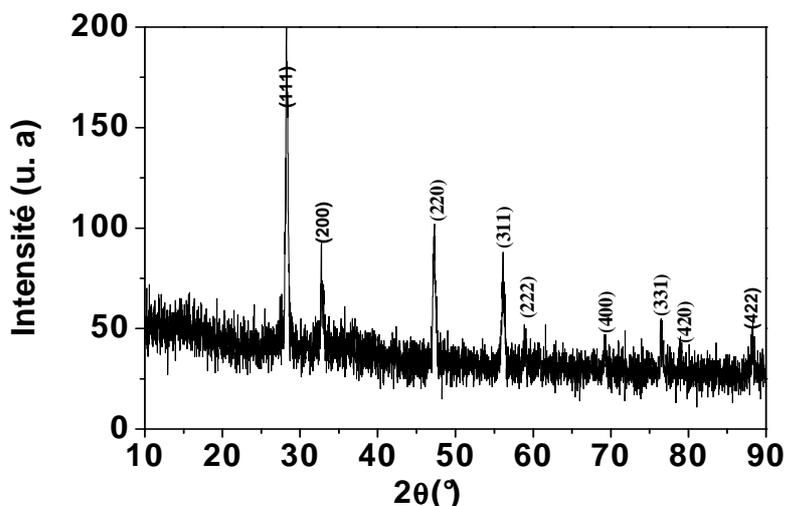


Figure III-6: Diffractogramme RX caractéristique du CeO_2 obtenu par précipitation chimique

III. 3. 2. 2. La spectrophotométrie Raman.

La spectroscopie Raman est une spectroscopie vibrationnelle basée sur l'effet Raman, découvert en 1928 par Raman Krishnan lors de l'étude de la diffusion de la lumière par les liquides et par Landsberg et Mandelstam dans des travaux sur les solides [9]. Cet effet résulte de l'interaction d'une onde monochromatique de fréquence ν avec une vibration spécifique d'une molécule de fréquence ν_v . En effet, lorsqu'on soumet un échantillon à une

lumière monochromatique de fréquence ν , une fraction des photons incidents est réfléchiée ou absorbée et une fraction bien plus faible est diffusée dans toutes les directions de l'espace (*Figure III-7*). Parmi les photons diffusés, la plupart ont la même fréquence que les photons incidents. Il s'agit d'un phénomène de diffusion élastique ou diffusion Rayleigh. Une infime partie (moins d'un millièème des photons diffusés) est diffusée inélastiquement. Ce sont ces photons qui sont analysés en spectroscopie Raman. Cette diffusion est appelée diffusion Raman. On distingue :

- La diffusion Raman Stokes, qui correspond à la diffusion des photons de fréquence $(\nu - \nu_v)$
- La diffusion Raman anti-Stokes, qui correspond à la diffusion des photons de fréquence $(\nu + \nu_v)$.

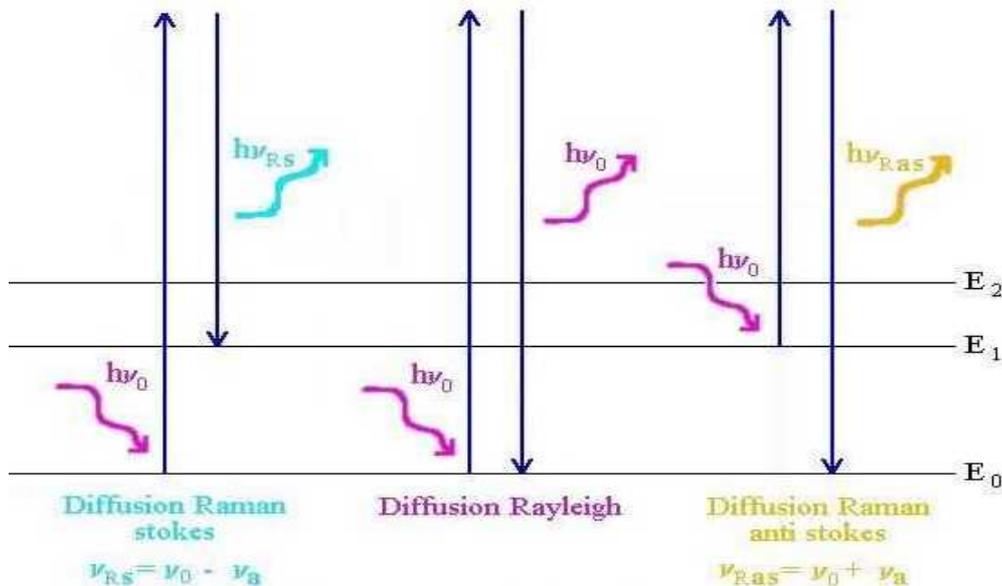


Figure III-7: Les différentes transitions Rayleigh, Raman stokes et Raman anti-stokes. (ν_0 est la fréquence de la source excitatrice du spectre)

Parmi les photons diffusés, la plupart ont la même fréquence que les photons incidents. Il s'agit d'un phénomène de diffusion élastique ou diffusion Rayleigh. Une infime partie (moins d'un millièème des photons diffusés) est diffusée inélastiquement. Ce sont ces photons qui sont analysés en spectroscopie Raman. Cette diffusion est appelée diffusion Raman. On distingue :

- La diffusion Raman Stokes, qui correspond à la diffusion des photons de fréquence $(\nu - \nu_v)$
- La diffusion Raman anti-Stokes, qui correspond à la diffusion des photons de fréquence $(\nu + \nu_v)$.

Les fréquences des deux rayonnements sont centrées autour de la fréquence du rayonnement incident (Rayleigh) et leur intensité est très faible par rapport à celle du

rayonnement incident. Des sources de lumière intenses telles que les lasers sont donc nécessaires.

La mesure des intensités du rayonnement diffusé conduit à des spectres reliant l'intensité du rayonnement diffusé au nombre d'onde $\nu_v = 1/\lambda = \nu/c$ exprimé en cm^{-1} .

La spectroscopie Raman est une technique non destructive qui permet une identification chimique rapide des produits analysés et qui n'exige pas une préparation préalable des échantillons. Elle permet aussi une analyse in situ, des matériaux cristallins ou amorphes, en solution aqueuse.

Les analyses Raman ont été effectuées sur une microsonde Raman Jobin-Yvon Horiba (Lab Ram HR800) constituée de trois parties principales (*Figure III-8*) :

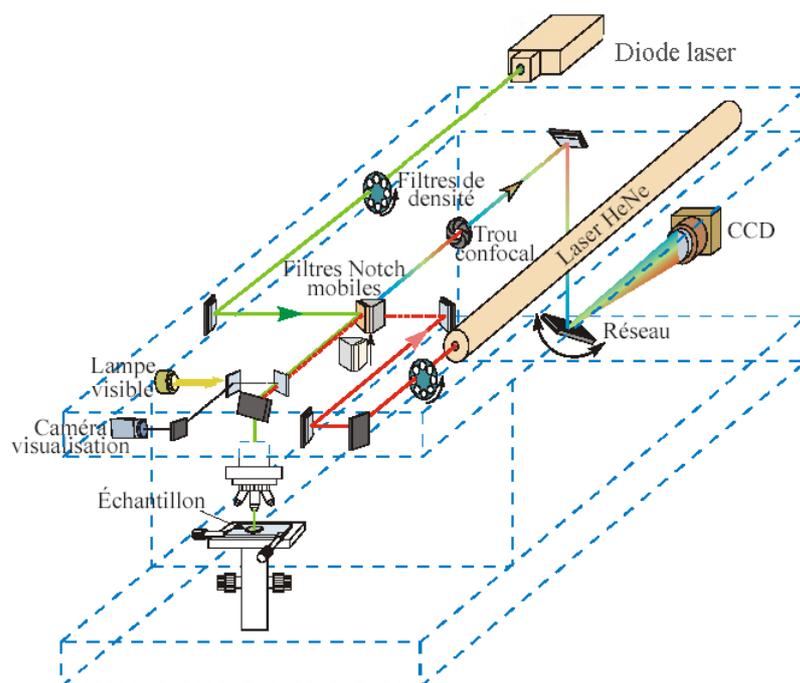


Figure III-8: Schéma de principe de la microsonde Raman

Un microscope optique Euromex et une caméra CCD sont intégrés au spectromètre permettant le repérage et la focalisation sur l'échantillon en utilisant trois objectifs classiques X10, X50 X100 et un objectif longue focale X50LWD. La configuration de l'ensemble permet une diffusion Raman à 180° (en rétrodiffusion) : le faisceau laser est focalisé sur l'échantillon par l'intermédiaire de l'un des objectifs, puis la lumière Raman diffusée est collectée par ce même objectif dans le sens inverse.

La *Figure III-9* montre le spectre Raman du CeO_2 obtenu par précipitation chimique.

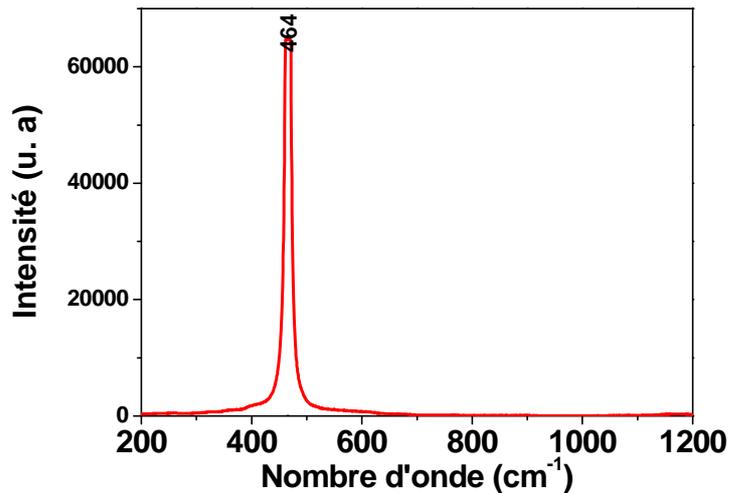


Figure III-9: Diagramme Raman du CeO₂ obtenu par précipitation chimique

III. 3. 2. 4. La spectrophotométrie infra-rouge (IR).

Basée sur l'absorption de radiations lumineuses par la matière, la spectrophotométrie IR a été utilisée pour caractériser la poudre des dépôts obtenus et grattés de la surface du substrat en mode réflexion diffuse [10]. Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Dans la réflexion diffuse, le rayon proche IR est réfléchi de la surface de l'échantillon et l'énergie qui pénètre une ou plusieurs particules est réfléchié dans toutes les directions (*Figure III-10*). Ce mode est très adapté pour l'analyse des poudres (solides, polymères), de surfaces mates, ou de solides intraitables (durs).

L'appareil utilisé pour la caractérisation en IR est un spectrophotomètre à transformée de Fourier NEXUS6700 de Nicolet Series, muni d'un microscope CONTINUM utilisant une technologie laser. La source est une tête laser à hélium néon (HeNe) avec une longueur d'onde $\lambda = 632,8$ nm et la puissance maximale en sortie de tête laser est de 1,2 mW. Les dépôts sous forme d'une poudre ont été dispersés dans une pastille de KBr et analysée avec un montage à transmission.

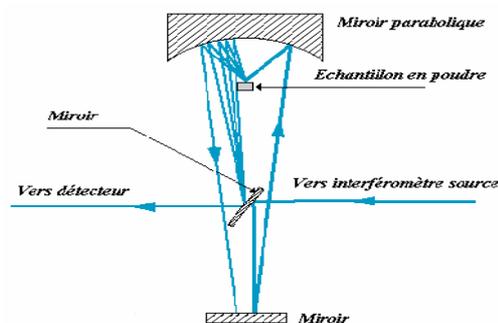


Figure III-10: Principe de la réflexion diffuse en spectroscopie infrarouge [10].

III. 3. 2. 5. L'analyse calorimétrique différentielle (DSC).

L'analyse DSC (*Differential Scanning Calormetry*) est une technique calorimétrique différentielle, dont le principe repose sur la mesure des variations de l'énergie thermique fournie à l'échantillon à analyser, par rapport à celle apportée à un corps inerte appelé témoin [11]. La DSC reste la technique la plus répandue pour la caractérisation des dépôts du fait qu'elle permet une analyse quantitative des transitions en terme énergétique. En effet, l'appareil mesure le flux de chaleur (ou encore la puissance électrique) que l'échantillon doit recevoir en plus (ou en moins) par rapport à la référence (inerte) pour suivre le même programme de température, malgré les phénomènes dont il est le siège. Cette mesure s'effectue soit dans des conditions isothermes, soit en imposant une montée en température. La *Figure III-11* représente le schéma de la cellule DSC. Cette technique nous permet d'obtenir des informations sur les transitions ou les transformations de phase et les chaleurs de réactions.

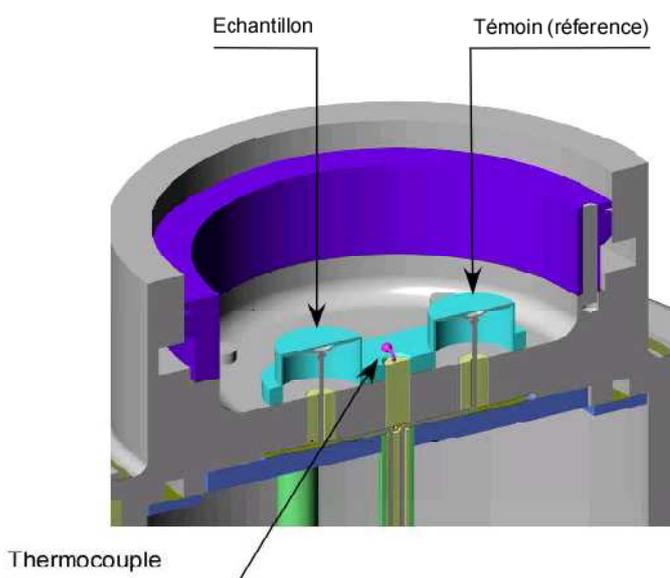


Figure III-11 : Schéma d'une cellule DSC [document *TA instrument*].

L'appareil utilisé pour l'analyse est un Q100® de *TA Instrument* qui permet une analyse DSC conventionnelle ainsi qu'une DSC modulée plus performante pour détecter les faibles transitions. Cet appareil est doté d'un thermocouple qui contrôle la température du four et un système de refroidissement à l'azote permettant un refroidissement rapide et des lignes de base stables. Le balayage thermique (cycle de chauffage et refroidissement) est réalisé à 10°C par minute entre 30 et 550°C (température limite de l'appareil) sous atmosphère azotée.

Références bibliographiques

- [1] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochimie. Principes, Méthodes et Applications*", Masson, Paris (1983).
- [2] W. Lorenz, *Z. Naturforsch, Kinetics* 9a (1954)716.
- [3] J. Bockris, G. A. Razumney, *Fundamental aspects of electrocrystallization*, Plenum press, New-York (1967) 27.
- [4] J. Bockris, B. E. Conway, *Electrochim. Acta*, **3** (1961) 340-352.
- [5] J. W. Dini, *Electrodeposition, The materials science of coatings and substrat*, Noyes Publications (1992) 195.
- [6] J. P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, *Cinétique électrochimique*, Editions Hermann, collections méthodes, Paris, 1996.
- [7] <http://www.mssmat.ecp.fr/materiaux/meb/meb.html>.
- [8] F. Mathis, *Croissance et propriétés des couches d'oxydation à la surface d'alliages cuivreux d'intérêt archéologique ou artistique*. Thèse, Université Paris 11, Orsay, 2005.
- [9] J. Barbillat, D. Bougeard, G. Buntinx, M. Delhaye, P. Dhamelincourt, F. Fillaux, *Spectrométrie Raman, Techniques de l'ingénieur*, 1999.
- [10] M. Dalibart, L. Servant, *Spectroscopie dans l'infrarouge, Techniques de l'ingénieur*, 2000.
- [11] L. Elegant, J. Rouquerol, *Application des microcalorimètres aux mesures thermiques, Techniques de l'ingénieur*, 1996.

Chapitre IV

Elaboration et caractérisation des revêtements d'oxyde de cérium sur acier

Le présent chapitre vise à élaborer des revêtements électrolytiques d'oxyde de cérium sur acier à bas carbone à partir de solutions de nitrate de cérium relativement concentrées car ce type de bain est moins polluant vis-à-vis de l'environnement [1, 2] et moins agressif envers le substrat que les bains de chlorure de cérium. En plus de l'élaboration et la caractérisation des dépôts obtenus, l'objectif principal de cette partie est de mieux comprendre l'influence des différents paramètres tels que la densité de courant, le temps d'électrodéposition, la température du bain, la concentration et le pH de la solution sur la morphologie ainsi que la composition des dépôts obtenus. A cet effet, plusieurs techniques électrochimiques (voltampérométrie cyclique, chronopotentiométrie et potentiel d'abandon) et non électrochimiques (MEB, EDS, DRX, Raman, IR et DSC) ont été employées. Cependant, le vieillissement des revêtements à l'air durant plusieurs jours a mis en évidence la dégradation des dépôts par le développement de plusieurs produits de corrosion. A cet effet, et dans le but d'améliorer la stabilité des revêtements, l'influence de l'ajout du polyéthylène glycol « PEG » dans la solution a été étudié.

La majorité des résultats présentés dans ce chapitre a fait l'objet de la soumission de trois articles dans les revues : Materials Chemistry and Physics et Corrosion Science

VI. 1. Comportement électrochimique de l'acier dans $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Afin d'étudier la possibilité de l'électrodéposition du cérium à partir d'une solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans un milieu aqueux sur acier, des courbes de polarisation cyclique ont été établies à différentes concentrations 0,01, 0,1 et 0,25 M. Le balayage est réalisé entre -0,6 et -2,5 V/ECS avec une vitesse de balayage de 20 mV s^{-1} .

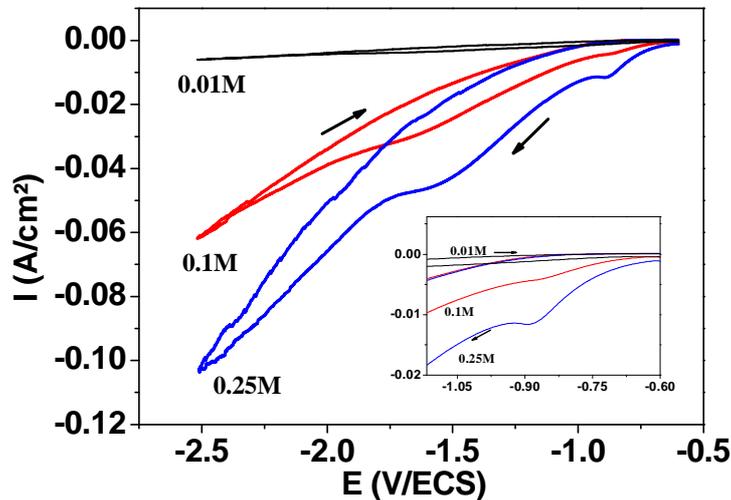


Figure IV-1 : Voltammogrammes enregistrés à partir de solutions de nitrate de cérium à différentes concentrations sur acier, à la vitesse $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$

Les voltammogrammes obtenus dans 0,1 et 0,25 M présentent des hystérésis assez larges, ce qui se traduit par une importante possibilité de déposition cathodique du cérium. En partant du potentiel d'abandon vers des valeurs cathodiques, nous observons un faible palier de diffusion associé à la réduction d'oxygène, suivi d'une chute du courant assez importante correspondant à la réduction d'eau. A pH égal à 4,5, 3,8 et 3,3 (pH de la solution 0,01, 0,1 et 0,25 M respectivement), le potentiel thermodynamique d'équilibre de la réaction de réduction de l'eau (équation <IV-1>) est égal à -1,06, -1,01 et -0,96 V/ECS respectivement.

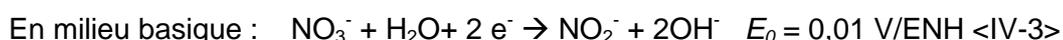


Cependant, l'allure des courbes montre des potentiels décalés vers des valeurs moins cathodiques. La valeur de cette surtension est de 200 mV. Ceci est dû à une réduction plus rapide.

En augmentant la concentration en $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ les densités de courant enregistrées sont plus importantes et par conséquent un dégagement d'hydrogène plus grand. En revanche, les densités de courant correspondant au balayage « retour » sont plus faibles. L'adsorption des bulles de gaz, dégagées durant le balayage « aller » sur la surface de l'électrode fait diminuer la surface active et par conséquent le courant. De plus, durant le balayage « aller », on observe un pic sous forme de vague électrochimique. Ce dernier n'est pas observé à 0,01 M, et devient très visible à 0,25 M. Le potentiel relatif au pic est égal à -0,86 et -0,89 V/ECS pour 0,1 et 0,25 M respectivement. Comme première hypothèse nous avons relié sa présence à une réaction de réduction du nitrate.

Dans une solution de $K_2P_2O_4$ en présence d'hydroxylamine (NH_2OH), Sylla [3] a observé la présence d'un pic à un potentiel de $-1V/ECS$ sur les voltammogrammes enregistrés sur une électrode en acier E24. L'auteur a attribué sa présence à une réaction de réduction de l'hydroxylamine ou à un phénomène plus complexe. Ruiz *et al.* [4] ont attribué le signal électrochimique observé sur les voltammogrammes obtenus dans $SmCl_3$ aux ions Sm^{+3} libres dans la solution. D'autre part, Morales *et al.* [5] ont relié sa présence à une réaction catalytique du solvant accélérée par les ions Sm^{+3} .

La réduction cathodique des nitrates dans un milieu acide ou basique se produit plus efficacement sur une électrode à faible adsorbabilité à hydrogène [6] selon les équations <IV-2> et <IV-3>:



Près de la surface de l'électrode, la production des OH^- due à la réduction de l'oxygène favorise la réduction des nitrates en milieu basique. Le potentiel de réduction thermodynamique de cette réaction ($-0,231 \text{ V/ECS}$) nous laisse croire effectivement qu'il s'agit bien d'une réduction des nitrates. A cet effet, un test électrochimique a été réalisé dans une solution de KNO_3 $0,75M$ et à pH égal à 4. Ce choix est fixé afin de se rapprocher des conditions opératoires de l'établissement du voltammogramme dans $Ce(NO_3)_3$ $0,25 \text{ M}$. Les courbes obtenues (*Figure IV-2*) ne montrent aucune présence du pic. Cependant, dans une solution de $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ $0,1 \text{ M}$, la présence du signal électrochimique est claire à $-0,93 \text{ V/ECS}$. Ce comportement indique que le pic ne correspond pas à une réaction de réduction de nitrate.

Ensuite afin de s'assurer qu'il ne s'agisse pas d'une deuxième vague de réduction d'oxygène, cette réduction en milieu basique peut se produire en une seule étape, accompagnée d'un transfert de 4 électrons ou en deux étapes avec 2 électrons transférés dans chaque étape:



Ainsi, en tout cas, on a un transfert global de 4 électrons. Cette réaction est cinétiquement lente car elle est gérée par le transport de l'oxygène dissous vers la surface de l'électrode [7].

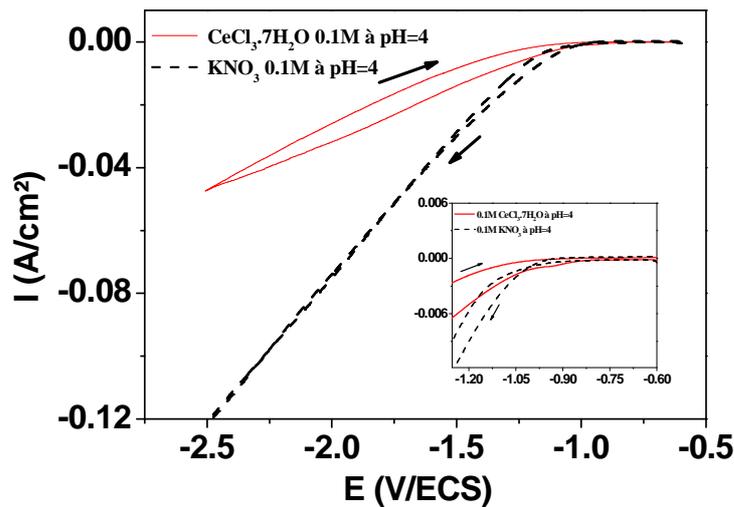


Figure IV-2: Voltammogrammes enregistrés sur acier à partir d'une solution de KNO_3 et de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sur acier, à la vitesse $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$

Pour mieux comprendre ce phénomène, une série de tests a été réalisée dans 0,1M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ en faisant varier la vitesse de balayage : 5, 10 et 20 mV s^{-1} (Figure IV-3a).

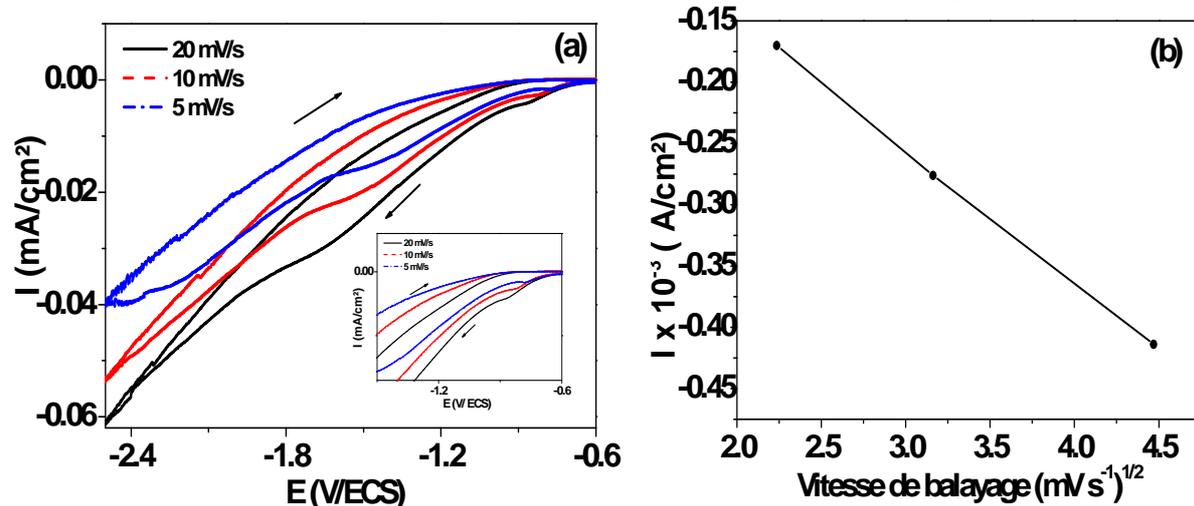


Figure IV-3a : Voltammogrammes enregistrés à partir d'une solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,1M sur acier, à différentes vitesses de balayage

Figure IV-3b : Variation de la densité de courant du pic en fonction de la racine de la vitesse de balayage.

Les courbes obtenues montrent que les densités de courant augmentent avec la vitesse de balayage. Ceci est expliqué par moins de blocage de la surface et par conséquent une réduction de H_2O favorisée. De plus, avec l'augmentation de la vitesse de balayage le potentiel de réduction du pic se déplace vers des valeurs plus cathodiques. La relation reliant la densité de courant en fonction de la racine de la vitesse est linéaire caractérisée par une pente de $-1,1 \times 10^{-3}$ (coefficient de régression $R = 0,999$). A cet effet, on peut dire que le processus est effectivement contrôlé par le transport de masse vers la surface.

La Figure IV-4 montre l'influence du pH de la solution 0,1 M sur les voltammogrammes obtenus à la même vitesse de balayage (20 mV s^{-1}).

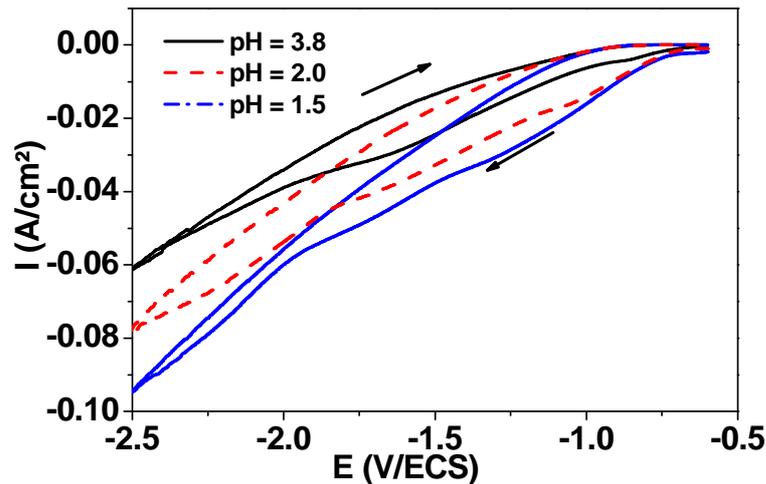
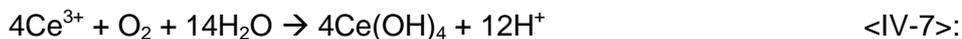


Figure IV-4 : Voltammogrammes enregistrés à partir d'une solution $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,1 M sur acier, à différents pH, à la vitesse $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Les potentiels de réduction du pic « E_r » enregistrés sont -0,85, 1,05 et -1,37 V/ECS à pH égal à 3,8, 2,0 et 1,5 respectivement. On note qu'à pH égal à 1,5 le deuxième pic tend à se confondre avec le premier pic. Aucune relation linéaire n'a été observée entre E_r et le pH ce qui rend difficile la prédiction du nombre d'électrons transférés. En revanche, le potentiel thermodynamique de la réaction de réduction d'oxygène est inversement proportionnel au pH. Dans notre cas, on observe pratiquement l'inverse, ce qui nous permet de conclure que le pic n'est attribué ni à la réduction des nitrates ni à la réduction de l'oxygène comme deuxième vague électrochimique. De plus à pH élevé, l'oxygène dissout tend à oxyder Ce^{3+} en Ce^{4+} sous forme de $\text{Ce}(\text{OH})_4$, $\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$ et $\text{CeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [8, 9]. Pour le système O_2 -Ce-Ce(IV), à $\text{pH} > 4$ l'espèce la plus dominante durant l'oxydation est $\text{Ce}(\text{OH})_4$ [7]:



A cet effet, le pH d'équilibre est calculé par l'équation suivante :

$$\text{Log} \frac{[\text{Ce}(\text{OH})_4]}{[\text{Ce}^{3+}]} = 3\text{pH} - 12,1 + \frac{1}{4} \text{Log} p_{\text{O}_2} \quad \text{<IV-8>}$$

L'équation <IV-8> montre que la concentration en Ce^{3+} libre dans la solution diminue avec l'augmentation du pH et par conséquent la solution devient chimiquement plus stable à pH inférieur à celui de la solution. On note qu'en solution aérée ($P_{\text{O}_2} = 0,2$), le pH de précipitation du $\text{Ce}(\text{OH})_4$ est 4,66 si la concentration des Ce^{3+} égale à 0,1 M.

La forte solubilité des nitrates et des chlorures de cérium dans l'eau et la conductivité du milieu favorise l'apparition de ce pic électrochimique. En effet, d'une part l'absence de ce pic dans les voltammogrammes établis en milieu mixte (éthanol/eau) sur le même substrat et d'autre part le relation linéaire reliant (E_r et $\text{Log}(\text{Ce}^{3+})$), caractérisée par une pente de -0,07 (indice d'un transfert de un électron), et enfin la déposition du cérium qui est contrôlée par le transfert de matière [10] permet conclure que le pic n'est dû qu'à une interaction entre le substrat et les ions Ce^{4+} libres dans la solution.

IV. 2. Formation des revêtements électrolytiques

En général, l'électrodéposition cathodique de l'hydroxyde de cérium fait intervenir deux étapes à savoir le transport de matière et le transfert de charge. La première étape correspond à l'apport des ions hydratés de la solution jusqu'à la surface de l'électrode par diffusion et/ou par migration. Ainsi les ions contenus dans la double couche se dirigent directement sur la surface où ils se solvatent, s'adsorbent et se réduisent. D'après la théorie classique [11, 12] l'adotome obtenu diffuse superficiellement à la surface et se fixe sur un site cristallin en construction favorisant ainsi la croissance de gros cristaux ou il donne naissance à de nouvelles cristallites. L'autre théorie [13] stipule que la diffusion s'effectue sous forme d'adion vers un site d'incorporation où il se réduit. La plus grande mobilité de l'adion devant celle de l'adotome, renforce le point de vue des partisans de cette théorie (*Figure IV-5*). D'après Dini *et al.* [11] les systèmes M^{z+}/M cinétiquement lents exigent l'application d'une densité de courant notable et par conséquent un dépôt avec de faibles tailles de grains (fins) plutôt que des dépôts cristallisés (cas des systèmes rapides). La croissance du film se fait soit couche par couche ou croissance bidimensionnelle (*modèle de Frank-van Der Merwe*), soit croissance par îlots ou croissance tridimensionnelles (*modèle de Volmer-Weber*), ou bien en croissance de couche puis îlots (*modèle Stranski-Krastanov*) [14, 15].

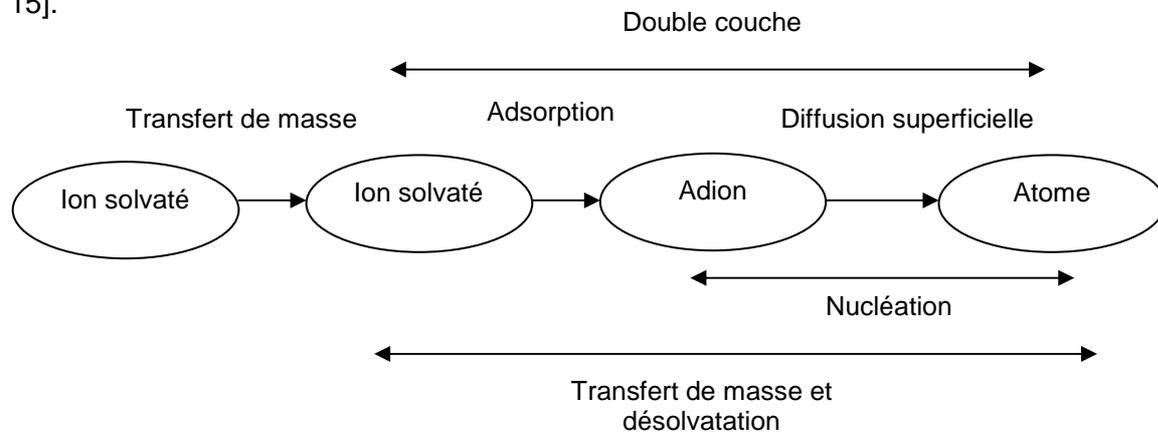
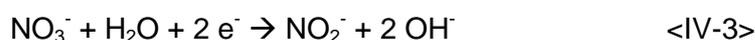
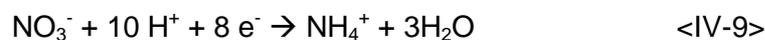


Figure IV-5: Transfert de masse et de charge au cours d'une électrolyse

Plusieurs auteurs [16] ont montré que le mécanisme électrochimique faisant intervenir l'électrogénération d'une base induit la formation de particules colloïdales près de la surface de l'électrode.

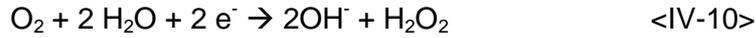
Dans le cas des bains de nitrate de cérium où l'anion participe dans les réactions cathodiques selon les équations <IV-3> et <IV-9> :



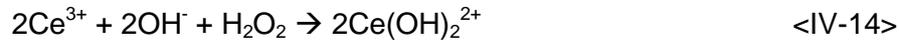
A cet effet, les ions hydroxydes peuvent être produits par les trois réactions de réduction à savoir l'oxygène dissout, l'eau et les nitrates :



La réaction de réduction d'oxygène dissout peut aussi se faire en deux étapes en faisant intervenir comme composé intermédiaire H_2O_2 :

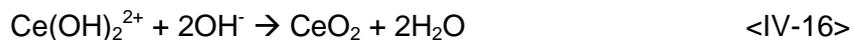
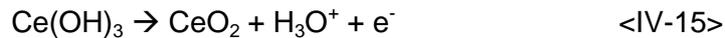


Ainsi la production des ions OH^- favorise la formation d'un précipité d'hydroxyde de cérium sous forme de $\text{Ce}(\text{OH})_3$ et ou $\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$.



Les deux dernières réactions sont peu probables à cause du nombre d'espèces réactives misent en jeu.

Finalement la formation de l'oxyde de cérium CeO_2 se fait par l'intermédiaire de l'oxydation de $\text{Ce}(\text{OH})_3$ et/ou l'hydrolyse de $\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$



IV. 3. Caractérisation des dépôts grattés de la surface de l'électrode

Vu le nombre d'espèces présentes dans le revêtement, aucune composition chimique exacte des dépôts d'oxyde de cérium électrolytique n'a été donnée dans la littérature. Cependant, beaucoup d'auteurs ont montré que le dépôt obtenu par *CELD* est constitué d'un mélange d'oxy-hydroxyde de cérium.

L'analyse calorimétrique par *DSC* des revêtements de CeO_2 obtenu par précipitation alcaline à partir d'une solution de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,1 M n'a montré qu'un seul pic endothermique intense à 100°C relatif à la déshydratation du film [17]. Cependant, sous atmosphère oxygénée les dépôts obtenus par la même méthode à partir d'une solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,1 M ont mis en évidence la présence de deux pics situés à 84° et 330°C caractérisés par une chaleur endothermique égale à 1,82 et 3,41 KJ/mol respectivement [18]. Le premier pic a été attribué au départ de l'eau, cependant le deuxième a été lié à la formation d'une structure fluorite cristalline de CeO_2 à partir des oxydes amorphes. Chen *et al.* [19] ont montré que les groupes hydroxyle sont fortement impliqués dans le processus de précipitation des hydroxydes de cérium en affectant la solubilité du précipité et l'oxydation du Ce^{+3} vers Ce^{+4} . De plus, Zhou *et al.* [20, 21] ont montré que l'oxydation des hydroxydes de cérium se fait par l'intermédiaire de l'oxygène dissout.

Dans le but d'en savoir plus sur la nature et la composition des revêtements, des dépôts ont été récupérés de la surface, séchés durant 24 h dans le dessiccateur, analysés par *DSC* sous atmosphère azotée entre 30° et 550°C à un flux thermique de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (Figure IV-6). On note que le traitement thermique sous atmosphère azotée confère au dépôt un meilleur ordre microstructural et un temps d'oxydation plus long que dans une atmosphère oxygénée [22]. Le grattage du dépôt se fait au moins 1 heure après de la déposition et ceci afin d'éviter une expansion des paramètres de maille due à une transformation rapide des oxydes non-stœchiométriques ou à l'évacuation des tensions internes emmagasinées entre le substrat et le revêtement [23].

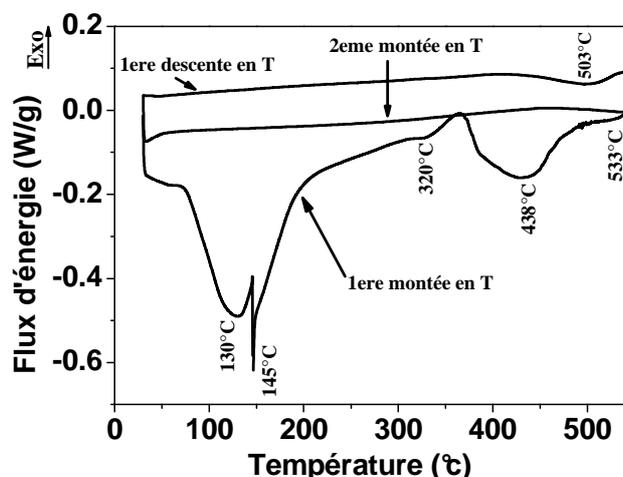


Figure IV-6 : Diagramme DSC d'un dépôt formé à partir de solutions $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,1 M à $3 \text{ mA}/\text{cm}^2$, rincé à l'éthanol et séché à l'air.

Au départ du balayage, le diagramme *DSC* présente un pic endothermique situé à 130 °C suivi d'un autre pic de forte intensité à 145°C. Le premier est attribué à la déshydratation du dépôt (départ de l'eau non liée) [24], cependant le deuxième pic est lié à l'oxydation de la portion amorphe composée essentiellement de $\text{Ce}(\text{OH})_4$ en oxyde de cérium. Les pics endothermiques situés au-dessus de 300°C (330, 438 et 533 °C) sont liés à la transformation des oxydes non stœchiométriques donnant lieu à formation d'une structure fluorite cristalline de CeO_2 appartenant au groupe cristallographique cubique à face centrée (*CFC*) [22]. Aucun signal entre 200 et 300°C relatif à la décomposition des nitrates [18] n'a été enregistré. Ceci s'explique par la faible chaleur de décomposition des nitrates et/ou à leurs faibles teneurs renfermées dans le dépôt. La présence d'un pic de faible intensité situé à 503°C durant le balayage « retour », nous laisse croire que la transformation du $\text{Ce}(\text{OH})_4$ en $\text{CeO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et/ou les transformations de phases sont incomplètes à 550°C.

Pour vérifier les conclusions des essais de la *DSC*, plusieurs échantillons élaborés dans les mêmes conditions ont été séchés à 200, 300, 400 et 500°C durant 1 heure sous atmosphère azotée puis analysés par Diffractométrie des *RX*, spectroscopie *Raman* et *IR*.

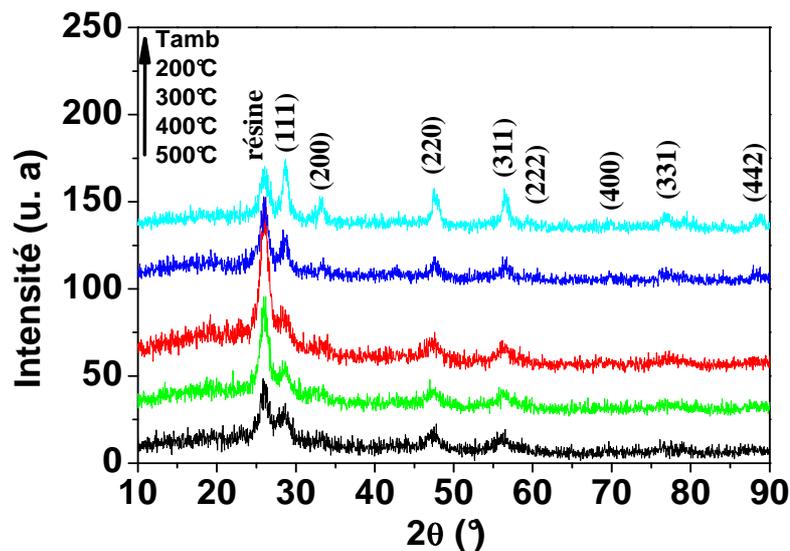
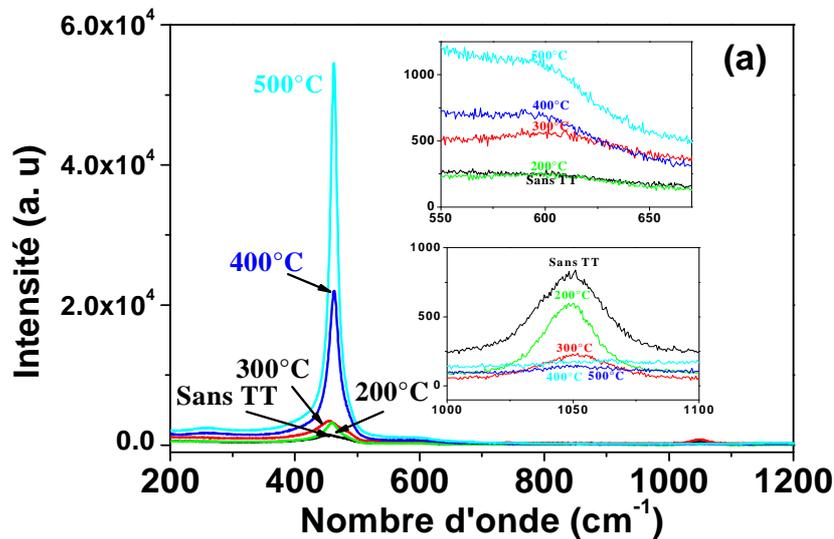
Avant le traitement thermique les échantillons présentaient une couleur grise verte, cependant après traitement à des températures égales ou supérieures à 300°C, leur couleur devenait jaune pâle indiquant une forte présence de CeO_2 [18]. Dans les spectres *Raman* (*Figure IV-7a*), l'intensité des pics situés à 1059 cm^{-1} , attribués à la vibration des nitrates décroît avec l'augmentation de la température du traitement thermique. L'amortissement du signal à $T > 300^\circ\text{C}$ indique que leur décomposition est complète à 300°C. Ainsi, l'absence du signal de décomposition des nitrates sur le diagramme *DSC* est certainement due à leur faible chaleur de décomposition masquée par la décomposition d'autres espèces et non pas à leur absence.

Le pic situé à 600 cm^{-1} dont l'intensité croît avec l'augmentation de la température est associé à la fraction molaire des lacunes d'oxygène dans les motifs cristallins. Cette augmentation est liée à l'augmentation de la taille des grains. Le même phénomène a été observé par d'autres auteurs [25, 26] et sur d'autres terres rares [27]. D'autre part, le pic du cérium situé à 454 cm^{-1} sur les spectres relatifs aux échantillons traités à 200°C subit un léger déplacement vers 460 et 464 cm^{-1} pour les échantillons traités à 300 °C et les échantillons traités entre 400 et 500°C respectivement. Ce déplacement est lié au mode de vibration symétrique du Ce-O influencé par la taille des particules [27, 28-29]. Les diffractogrammes (*Figure IV-7b*) des échantillons traités à différentes températures montrent que la cristallinité du dépôt s'améliore avec l'augmentation de la température par l'augmentation de l'intensité des raies du CeO_2 se rapprochant de la structure fluorite cubique à face centrée (*CFC*) appartenant au groupe spatial *Fm3m* [18, 30-32]. Ceci

concorde avec les résultats calorimétriques où on a observé une déshydratation du dépôt suivie d'une oxydation des hydroxydes Ce(III) et des oxydes amorphes en oxyde cristallin.

La taille des particules du CeO₂ pour les différents revêtements obtenus a été calculée à l'aide de l'équation de Scherrer « $D_{app} = K\lambda / \beta \cos\theta$ » appliquée à la ligne de diffraction correspondant au plan cristallographique (111) dont :

$K=0,9$, λ : longueur d'onde de la radiation X ($Cu K\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$), β : largeur du pic à demi hauteur et θ l'angle de diffraction. La largeur spectrale n'ayant pas été corrigée, les valeurs indiquées par la suite sont semi-quantitatives mais permettent de déceler l'évolution de la taille avec la température. On peut observer (*Tableau IV-1*) que la taille des dépôts rincés à l'éthanol augmente avec l'augmentation de la température du traitement thermique. Ceci est dû à la diminution des hydroxydes en faveur des oxydes de cérium comme il a été aussi rapporté par *Chen et al.* [33].



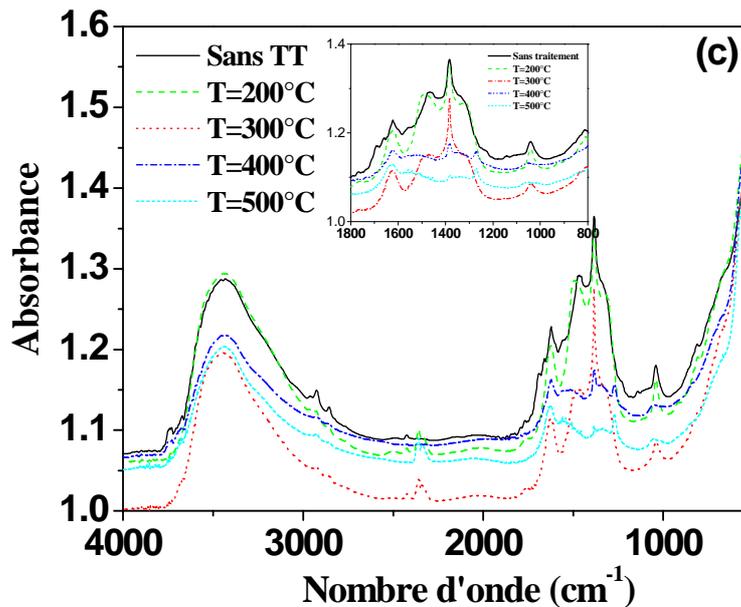


Figure IV-7 : (a) Diagrammes Raman, (b) RX, (c) FTIR des dépôts obtenus à partir d'une solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,1M à 0,5 mA/cm² durant 20 min, grattés de la surface du substrat, rincés à l'éthanol et traités à différentes températures sous atmosphère azotée.

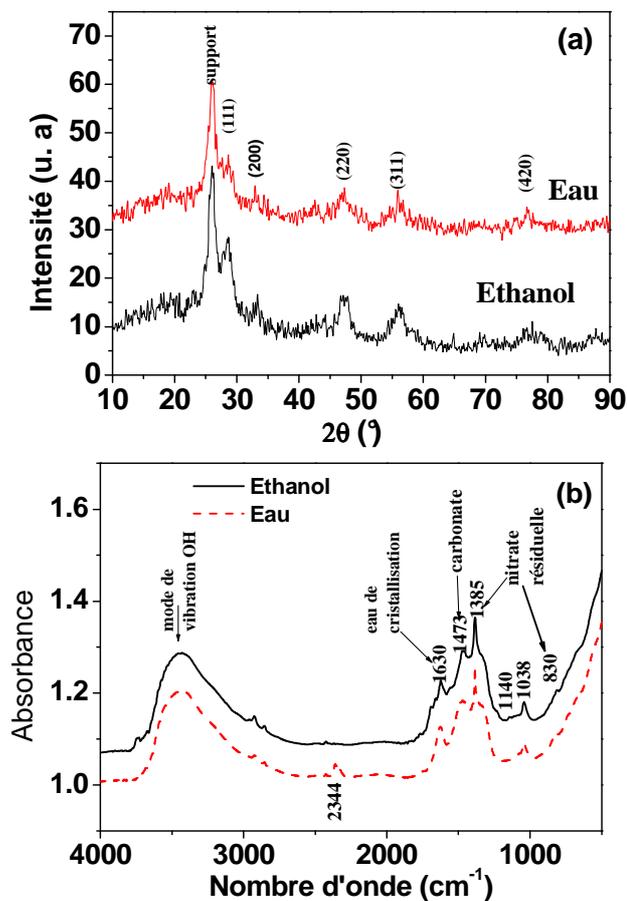
Tableau IV-1: Taille des grains pour le dépôt rincé à l'éthanol et traité à différentes températures sous atmosphère azotée.

Température de traitement (°C)	23	200	300	400	500
Taille (nm)	4,00	4,79	5,60	6,38	10,16

Pour une meilleure caractérisation de la composition des dépôts obtenus, des spectres *IR* ont été réalisés entre 500 et 4000 cm⁻¹ (Figure IV-7c). Le pic situé à 3430 cm⁻¹ associé à la vibration des groupements hydroxyles de l'eau indique qu'une portion amorphe subsiste dans le dépôt même après traitement à 500°C. D'autre part, les pics observés à 1385 et 1630 cm⁻¹ attribués respectivement aux nitrates résiduaire et à l'eau deviennent moins intenses en augmentant la température de traitement thermique, et disparaissent complètement à T > 400°C. Ces résultats concordent bien avec les résultats de la DRX. Le pic situé à 1473 cm⁻¹ dont l'intensité diminue progressivement avec l'augmentation de la température est lié à la vibration des ions carbonates. En revanche, le pic de faible intensité situé à 2344 cm⁻¹ correspond au CO₂ de l'air. La présence des ions carbonates est probablement due soit à la réaction du CO₂ dissout dans la solution avec le substrat au cours de l'électrodéposition et/ou à la réaction du CO₂ de l'air avec l'eau piégée dans le dépôt durant la période de séchage (voir plus loin).

IV-4. Influence de la méthode de rinçage

Peu de travaux ont été consacrés à l'étude de l'influence du milieu de rinçage sur la composition et le comportement des revêtements électrolytiques en oxyde de cérium, notamment que le milieu de rinçage conditionne la morphologie et le compactage des revêtements [34]. Andreescu *et Al.* [35] ont montré que l'oxyde de cérium obtenu par précipitation chimique à partir d'une solution d'acétate de cérium et rincé à l'eau présente une structure plus cristalline que celui qui a été rincé à l'éthanol. Dans le même contexte, Rane *et al.* [18] ont montré que le rinçage des dépôts à l'eau élimine plus de nitrate que le rinçage à l'éthanol. A cet effet, dans le but de voir l'influence du milieu de rinçage sur le comportement de notre dépôt, des échantillons ont été préparés et rincés à l'eau et à l'éthanol. La spectroscopie *Raman* n'a montré aucune différence entre les deux dépôts. En revanche, les diffractogrammes *RX* (Figure IV-8a) des dépôts rincés à l'éthanol montrent par une majorité des raies cristallographiques relatives au CeO_2 , ce qui indique probablement une meilleure cristallinité. Ceci est peut être dû à la faible quantité d'eau piégée dans le dépôt. En revanche, le rinçage à l'eau semble offrir des dépôts de faible taille de grain, comparativement à ceux rincés à l'éthanol. En effet, la taille des grains du dépôt rincé à l'eau et à l'éthanol, sans traitement thermique, est de l'ordre de 2,74 et 4,00 nm respectivement.



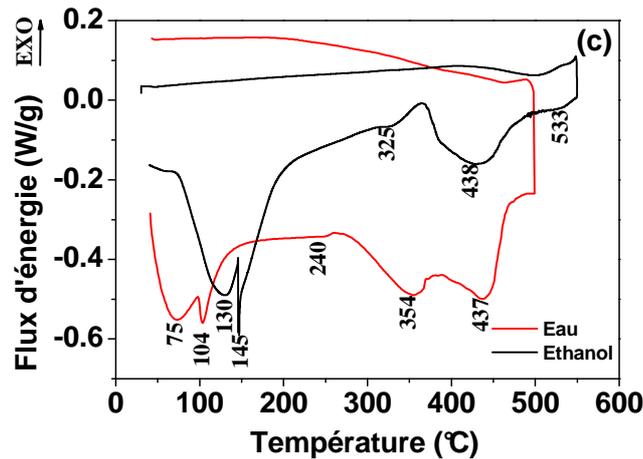


Figure IV-8 : (a) Diffractogrammes RX, (b) Diagrammes FTIR, (c) DSC des dépôts obtenus à partir d'une solution $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,1 M grattés de la surface de l'électrode.

La seule différence révélée par la spectroscopie *IR* (Figure IV-8b) réside dans la présence du pic situé à 2340 cm^{-1} dans le spectre relatif au dépôt rincé à l'eau et son absence dans le cas de l'éthanol. Ceci indique que le milieu de rinçage conditionne la quantité de CO_2 adsorbée dans le revêtement (l'effet des carbonates et le CO_2 vont être discutés dans les parties suivantes). L'évaluation thermique (Figure IV-8c et Tableau IV-2) des dépôts rincés à l'eau et à l'éthanol montre les mêmes effets thermiques avec une différence de grandeur. La différence d'énergie de déshydratation des deux dépôts est certainement due aux résidus d'éthanol dans le revêtement. D'un autre côté, la présence d'un faible pic situé à 240 °C dans le diagramme *DSC* relatif au dépôt rincé à l'eau et son absence dans le diagramme relatif à l'éthanol indique clairement que le rinçage à l'eau élimine moins de nitrates que le rinçage à l'éthanol.

Tableau IV-2: Evaluation thermique des effets observés sur les dépôts rincés à l'eau et l'éthanol.

Nature de la transformation	Rinçage à l'eau			Rinçage à l'éthanol		
	T_{max} (°C)	ΔT (°C)	ΔH (J/g)	T_{max} (°C)	ΔT (°C)	ΔH (J/g)
Déshydratation	1)- 73	[61-87]	3,493	1)- 130	[110-141]	5,62
Oxydation des oxydes amorphes	2)- 103	[100-110]	1,546	2)- 45	[150-159]	6,61
Décomposition des nitrates	249	[242-256]	0,126	-----	-----	-----
Oxydation Ce^{3+} en Ce^{4+}	354	[340-367]	1,93	330	[324-336]	0,097
Conversion des oxydes non stœchiométriques en CeO_2	438	[419-448]	2,91	430	[418-451]	2,17
Balayage retour (refroidissement)	533	[530-538]	0,05	503	[481-521]	1,33

Dans le cas des films d'yttrium obtenus par électrodéposition cathodique, Holcombe [36] a montré que la composition du dépôt est de type $Y_2(OH)_{6-x}(NO_3)_x \cdot 0.99H_2O$. Ainsi, l'analyse calorimétrique du dépôt fait intervenir 3 étapes essentielles liées respectivement au départ de l'eau, décomposition des nitrates et cristallisation du dépôt. En comparant le comportement thermique du film à base d'Y et de Ce, en considérant la différence de valence entre Y et Ce, on constate que les deux premières étapes sont communes. Cependant, avant la cristallisation du dépôt de Ce, une transformation des hydroxydes en oxyde intervient, suivie normalement d'une transformation des oxydes non stœchiométriques en CeO_2 . A cet effet, on peut conclure que la composition des dépôts électrolytiques préparée à partir d'une solution de nitrate de cérium avant évolution se rapproche de celle rapportée par Sioukou et Djuricica [25, 37] où ils ont montré que les revêtements électrolytiques sont de type $CeO_{2-y-z}OH_y \cdot zH_2O$ dont y est le degré d'hydroxylation et z est le degré d'hydratation du CeO_2 et en tenant compte de l'incorporation des nitrates. Après évolution, le revêtement sera composé essentiellement d'oxydes (stœchiométrique, non stœchiométrique et amorphe) de cérium.

IV. 5. Influence de la densité de courant

Afin d'étudier l'influence de la densité de courant sur la morphologie et l'épaisseur des films, des courbes d'électrodéposition en mode chronopotentiométrique (galvanostatique) ont été obtenues avec un bain de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,1M à température ambiante (21°C) durant 20 min d'électrodéposition (Figure IV-9).

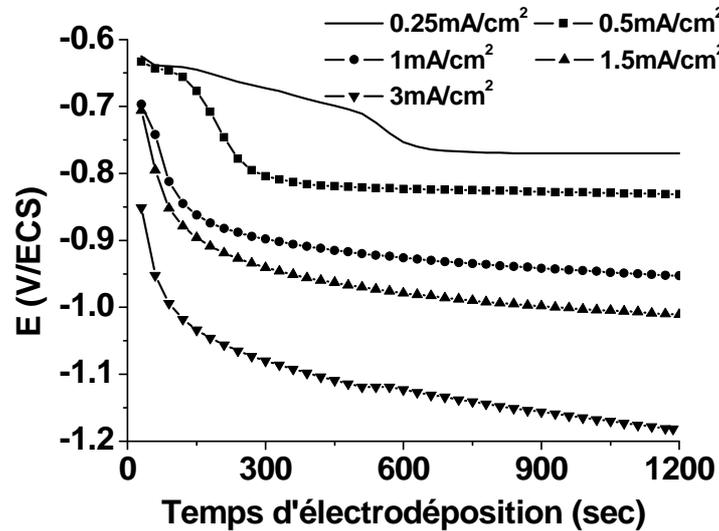


Figure IV-9 : Courbes chronopotentiométriques enregistrées au cours de la formation d'un dépôt sur acier à partir d'une solution $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,1 M à différentes densités de courant et à 21°C.

L'allure des courbes temporelles nous ont permis de les classer dans deux catégories différentes : à des densités de courant inférieures ou égales à $0,5 \text{ mA/cm}^2$ l'électrodéposition passe par plusieurs stades avant que le potentiel ne se stabilise. Le temps nécessaire pour la stabilisation du potentiel est 600 et 300 s pour une densité de courant de 0,25 et $0,5 \text{ mA/cm}^2$ respectivement. Cependant, à des fortes densités de courant l'allure des courbes est caractérisée par une décroissance monotone et rapide du potentiel vers des valeurs très cathodiques suivie d'une pseudo-stabilité caractérisée par une faible variation. Le changement de l'allure des courbes de polarisation avec la densité de courant appliquée est essentiellement lié aux réactions de réduction se déroulant à l'interface. Une variation monotone du potentiel avec le temps est le signe de déroulement d'une seule réaction, cependant des changements brutaux indiquent la compétition de plusieurs réactions de réduction misent en jeu à l'interface jusqu'à ce que une seule réaction prédomine [38]. A cet effet, il apparaît qu'à des faibles densités de courant appliquées l'électrogénération de base est due à la réaction de réduction des nitrates et à la réaction d'évolution d'hydrogène «REH» au premier stade de la déposition ($t < 200 \text{ s}$), puis la REH devient prédominante. En revanche, à des densités de courant plus fortes, à priori la seule réaction responsable de l'électrogénération de base est la REH.

Selon les mécanismes cités dans la littérature (voir paragraphe IV-2), on peut dire que durant les premiers stades de déposition, la nucléation et la croissance des (noyaux) se déroulent en même temps. Dans le cas des fortes densités de courant la vitesse de génération est élevée, ainsi la vitesse de nucléation dépasse celle de la croissance des noyaux, cependant à des faibles densités de courant la vitesse de croissance des noyaux contrôle le processus de formation du film [39]. A cet effet, on peut conclure qu'à fortes densités de courant, la première période ($t < 200$ s) est attribuée à la formation d'un dépôt de grain de taille fine, recouvrant toute la surface et par conséquent une rapide stabilisation du potentiel. La deuxième période est alors liée à la superposition de nouvelles couches. En revanche, à de faibles densités de courant, la formation de gros cristaux retardent le recouvrement total de la surface jusqu'à 600 s dans le cas de $0,25 \text{ mA/cm}^2$. Juste après l'électrodéposition, les différents échantillons sont rincés à l'éthanol, séchés sous jet d'air chaud pendant quelques secondes et finalement séchés au dessiccateur durant 24 h. Le choix de l'éthanol comme milieu de rinçage a été retenu, afin d'absorber la quantité maximale d'eau piégée et de chasser les nitrates libres dans le revêtement comme discuté dans la section précédente. De plus, le séchage des échantillons au dessiccateur s'est avéré la méthode la plus adéquate comparée au séchage à l'air ou à haute température.

Pour comparer la morphologie et la composition des dépôts de cérium obtenus à partir du bain de nitrate de cérium $0,1 \text{ M}$, les échantillons ont été observés au microscope optique et au MEB (*Figure IV-10*).

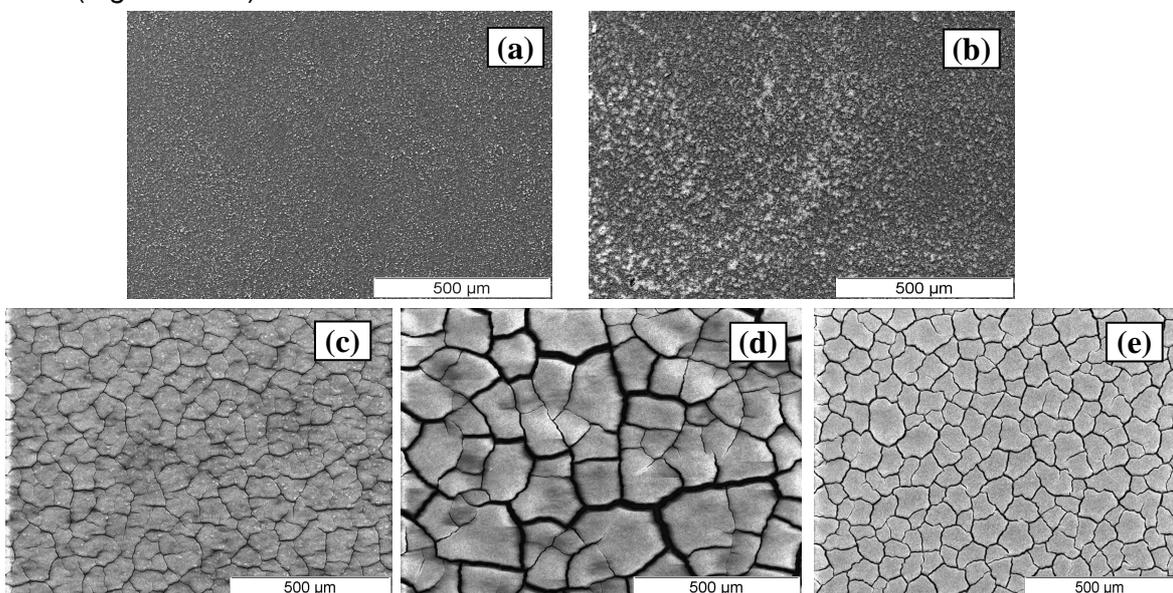


Figure IV-10: Image MEB des revêtements élaborés à partir d'une solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ $0,1 \text{ M}$ à (a) $0,25$, (b) $0,5$, (c) $1,0$, (d) $1,5$, (e) $3,0 \text{ mA/cm}^2$ durant 20 min et à 21°C .

Tous les revêtements obtenus sont homogènes et recouvrent toute la surface de l'électrode. En revanche, à partir de 1 mA/cm^2 , l'augmentation de l'épaisseur rend les dépôts denses et fissurés. La dense agglomération des particules du revêtement est due à la présence des

liaisons H et la forte force de capillarité durant la période de séchage [34]. On note qu'à des faibles densités de courant et notamment à $0,25 \text{ mA/cm}^2$, la surface de l'électrode contient de nombreux produits de corrosion. L'épaisseur du dépôt obtenu à forte densité de courant les rend invisibles alors qu'ils peuvent exister sous le dépôt. De plus, les images *MEB* (Figure IV-11) montrent que la morphologie de surface ne change pas avec la densité de courant appliquée. En effet, la morphologie des dépôts est sous forme d'aiguilles «needle-like» avec la présence de nodules sphériques adhérant à la surface. La forme needle-like est due essentiellement à la forte présence des liaisons hydrogène [40]. En effet, les dépôts d'oxyde de cérium obtenu par *CELD* sont constitués d'oxy-hydroxyde de cérium et d'oxyde amorphe. De plus, la présence de molécules d'eau piégées au sein du revêtement favorise la présence de ce type de liaison et retarde l'oxydation des dépôts. Les diffractogrammes obtenus à différentes densités de courant et températures de traitement thermique montrent bien la non cristallinité du film même après traitement à 500°C .

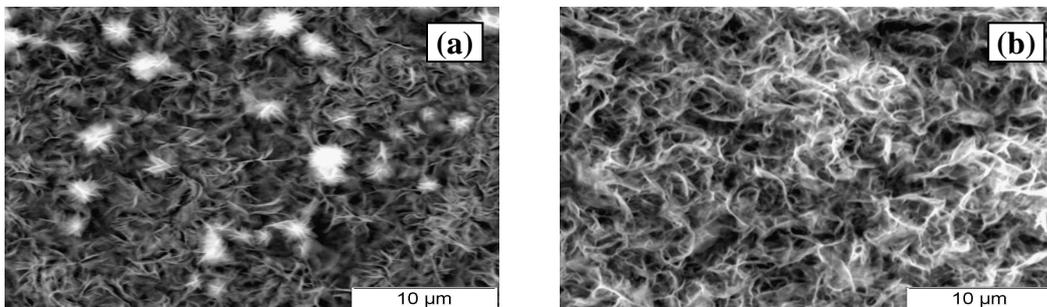


Figure IV-11: Images MEB d'un revêtement élaboré à partir d'une solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,1 M à (a) 0,25, et (b) $3,0 \text{ mA/cm}^2$ durant 20 min et à 21°C .

Les résultats des analyses élémentaires chimiques réalisées par *EDS* (Tableau IV-3) ont montré que le pourcentage atomique en Ce est de 7, 12 et 21% correspondant à 0,25, 0,5 et 1 mA/cm^2 respectivement. Cette dernière teneur ne change pratiquement pas en augmentant la densité de courant. Ceci s'explique par l'établissement d'un d'équilibre entre la formation et la dissolution acide de la couche superficielle du revêtement en contact de la solution aussi bien que sur la formation des composés à stœchiométrie fixe et définie (cf. p. 69 : $\text{CeO}_{2-y-z}\text{OH}_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$). Egalement, les analyses EDS montrent qu'au fur et à mesure que la densité de courant augmente, les dépôts recouvrent et s'épaississent car le pourcentage de fer du substrat devient nul. Bien que la technique EDS ne soit pas très appropriée pour la détermination des éléments légers, il est à noter que la teneur en azote quand à elle diminue ou reste constante.

Tableau IV-3 : Pourcentage atomique d'éléments présents en surface.

Densité de courant (mA/cm ²)	%Fe	%N	%O	%Ce
0,25	37,10	5,58	49,85	7,40
0,5	11,02	4,90	66,91	17,16
1,0	1,89	4,24	72,60	21,28
1,5	3,98	3,99	71,94	20,09
3,0	0,00	3,95	74,40	21,64

L'image *MEB* (Figure IV-12) d'un revêtement fissuré obtenu à 1,5 mA/cm² montre que le substrat est passivé entre les rives (bords) d'une fissure. L'analyse *EDS* a mis en évidence un pourcentage atomique en Ce réparti entre 4 et 16%. Ceci nous laisse croire que le dépôt se détache partiellement lors de sa propre formation laissant à nu la surface et par la suite une nouvelle couche se forme.

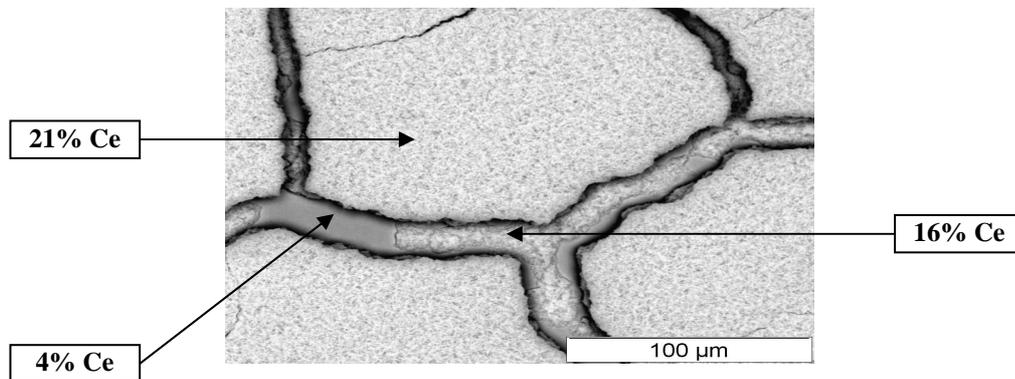


Figure IV-12: Image MEB d'un revêtement élaboré à partir d'une solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,1 M à 1,5 mA/cm² durant 20 min et à 21°C.

La Figure IV-13a montre les diagrammes Raman des dépôts obtenus à différentes densités de courant appliquées. Tous les spectres sont caractérisés par la présence d'une bande intense située à 449 cm⁻¹ attribuée au mode de vibration symétrique *F_{2g}* du Ce-O. Cette bande observée entre 453 et 457 cm⁻¹ sur Aluminium et l'oxyde d'étain [25], 454 cm⁻¹ sur l'acier [17], 463 cm⁻¹ sur Si(110) [41] et 466 cm⁻¹ sur le substrat en saphir [28] est fortement influencée par la taille des particules et les lacunes d'oxygène dans le motif cristallin du CeO₂. Dans notre cas, la position du pic observée à 454 cm⁻¹ est probablement due à une fraction importante de lacune d'O₂ dans la maille du CeO₂ du film formé. Cette hypothèse est coordonnée par l'évolution de la bande située à 600 cm⁻¹, et la forte dissymétrie du pic de vibration du CeO₂. Les pics situés à 1049 et 740 cm⁻¹ sont attribués à la vibration des NO₃⁻ [42, 43].

Pour confirmer ces résultats, les différents dépôts ont été analysés par *DRX*. Tous les diffractogrammes (Figure IV-13b) obtenus ont mis en évidence la présence de l'oxyde de cérium. Les pics correspondant aux plans (111), (200), (220), (311) et (222) sont localisés à

$2\theta = 28,49, 33,05, 47,45, 56,18$ et $59,03^\circ$ respectivement. *Zhou et al.* [44] ont montré que la largeur du pic correspondant au plan cristallin (111) augmente avec l'augmentation du courant et diminue avec l'augmentation de la température. De plus, des pics larges correspondent à la formation de grains de petite taille. Les résultats de la diffraction des RX sont en parfait accord avec les résultats des analyses Raman. On note que le spectre associé au dépôt obtenu à 3 mA/cm^2 ne montre aucun pic associé au substrat, ceci est la conséquence directe de l'augmentation de l'épaisseur de la couche formée (Voir aussi résultats EDS).

Le calcul de la taille des particules des films obtenus à différentes densités de courant à l'aide de la relation de Scherrer « $D_{app} = K\lambda / \beta \cos\theta$ » à partir de la ligne de diffraction correspondant au plan cristallographique (111) est donné dans le *Tableau IV-4*.

D'après les valeurs obtenues on remarque que la taille des grains diminue avec l'augmentation des densités de courant. Cependant, en comparant la taille des particules d'un dépôt gratté du substrat et un autre sur le substrat on trouve une différence de l'ordre de 19 \AA . Ceci nous laisse croire que le temps (1 h) entre la déposition et le grattage du dépôt est court pour que le dépôt soit physiquement stable.

Tableau IV-4: Taille des particules calculée à différentes densités de courant.

Densité de courant (mA/cm^2)	0,25	0,5	1,0	1,5	3,0
Taille (nm)	10,84	5,88	5,48	4,82	4,21

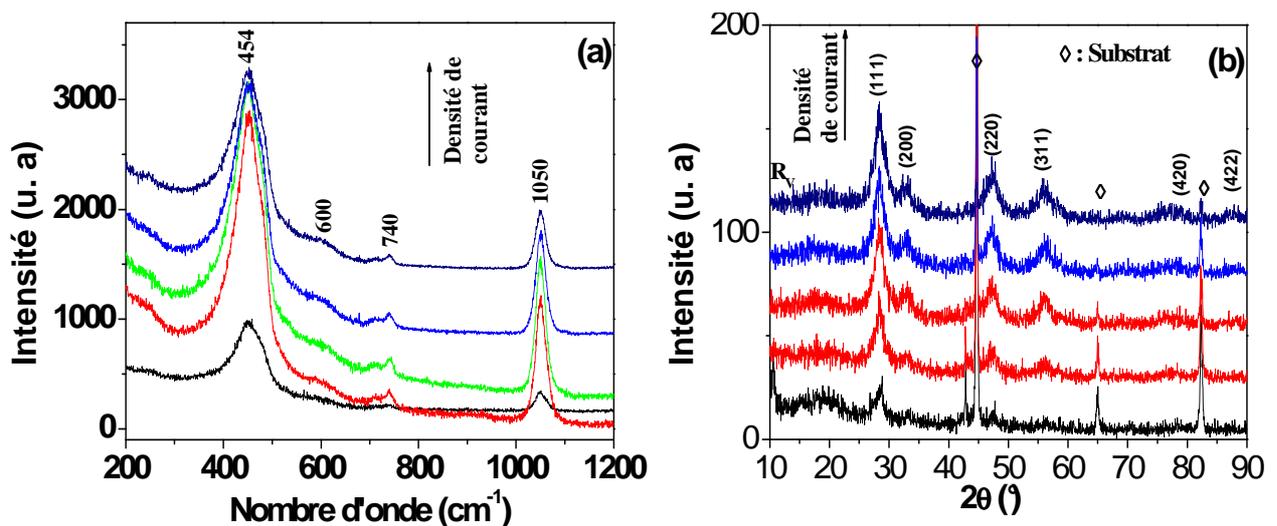


Figure IV-13 : (a) Spectres Raman, et (b) Diffractogrammes RX des dépôts élaborés à partir d'une solution $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,1 M à différentes densités de courant durant 20 min et à 21°C .

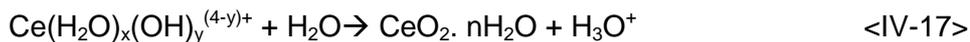
De fois, la non reproductibilité des dépôts a été liée à l'instabilité chimique du bain et en particulier à la variation du pH de la solution due au vieillissement de la solution [17]. En

effet, le pH mesuré d'une solution $Ce(NO_3)_3$ fraîchement préparée et d'une solution vieillie à l'air durant une semaine est de l'ordre de 3,8 et 2,4 respectivement. Cependant, la mesure du pH de la solution après chaque test d'électrodéposition (*Tableau IV-5*) a mis aussi en évidence une diminution du pH de la solution.

Tableau IV-5: pH de la solution $Ce(NO_3)_3$ 0,1M après chaque électrodéposition à différentes densités de courant et durant 20min

	Solution fraîche	Densité de courant appliquée (mA/cm ²)				
		0,25	0,5	1,0	1,5	3,0
pH de la solution	3,85	3,80	3,70	3,57	3,40	3,21
E final (V/ECS)	-----	-0,77	-0,83	-0,95	-1,014	-1,18

En plus du vieillissement du bain, la diminution du pH observée est due à la génération des ions OH^- nécessaires à la formation du $Ce(OH)_3$ et à leur oxydation en Ce(IV) en produisant des ions H_3O^+ selon l'équation <IV-17> [45]



On remarque que le potentiel final calculé à 20min varie linéairement avec le pH final de la solution (pente = 0,683 avec un coefficient de régression R = 0,993). Cette relation nous permet au moins de porter les corrections nécessaires pour la reproductibilité des dépôts.

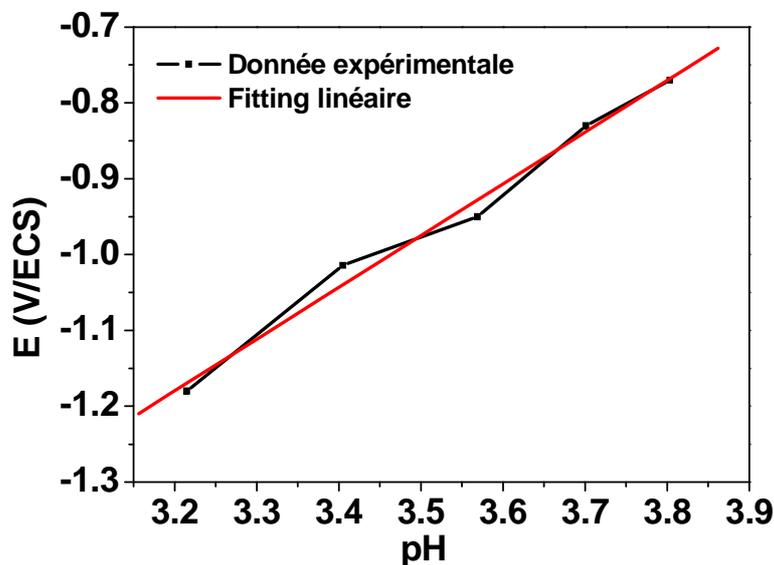


Figure IV-14 : Variation du potentiel d'électrodéposition enregistré à 20 min en fonction du pH final de la solution.

IV. 6. Influence du temps de l'électrodéposition

Le mode de croissance est conditionné par la valeur de l'énergie interfaciale entre le film et le substrat, cette énergie augmente avec l'augmentation de l'épaisseur du film. Il existe un seuil d'énergie pour lequel le mode de croissance passe d'une croissance 2D vers une croissance 3D (*Stranski-Krastanov*). La *Figure IV-15* montre l'image MEB de deux dépôts élaborés à 30 min et 240 min d'électrodéposition à une densité de courant constante de 0.5 mA/cm^2 . La surface du film obtenu à 30min semble être rugueuse, caractérisée par une croissance sous forme d'aiguilles sur lesquelles des particules de forme sphérique sont fixées. Cependant, le dépôt obtenu à 240 min est dense, recouvrant et homogène, caractérisé par une surface lisse de même niveau et contenant de fissures plus marquées. Ceci nous laisse conclure que le mode de croissance passe d'une croissance couche par couche ou modèle 2D vers une croissance ST ou modèle 3D pour le dépôt élaboré à 30 et 240 min respectivement. En effet, l'augmentation du temps réactionnel fait augmenter la fraction des particules de grande taille et diminue la fraction des particules de faible taille due à l'effondrement des nano-aiguilles [40].

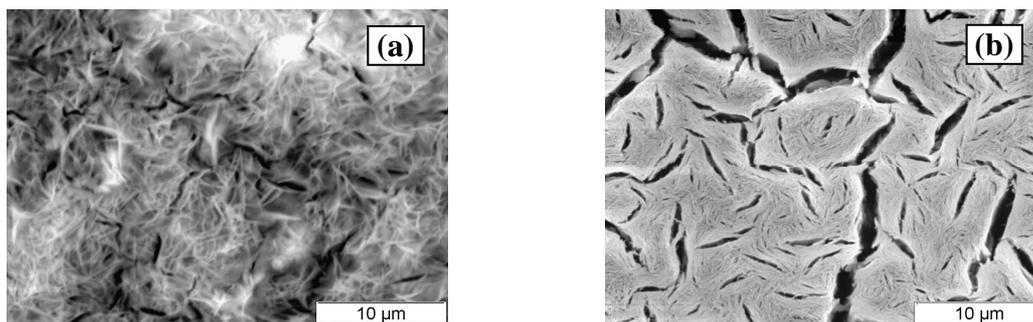


Figure IV-15: Image MEB d'un revêtement élaboré à partir d'une solution $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,1 M durant (a) 30 min, et (b) 240 min à $0,5 \text{ mA/cm}^2$ et à 21°C .

D'autre part, il a été constaté que le film change d'aspect et de couleur (*Figure IV-16*). En effet, le film passe d'une couleur grise blanchâtre pour des temps inférieurs à 60 min vers une couleur marron de plus en plus foncée avec l'augmentation du temps de déposition. Ceci s'explique soit par l'augmentation continue de l'épaisseur du film comme il a été rapporté par Nazeri *et al.* [46], soit par l'augmentation des teneurs de $\text{Ce}(\text{OH})_3$ dans le film [47] où leur oxydation est favorisée par la forte présence des groupements hydroxyles [19] et/ou par l'oxygène dissout dans la solution [20, 21]. De plus, l'analyse de surface montre que les films commencent à se fissurer à des temps d'électrodéposition supérieurs à 20 min due à l'augmentation de l'épaisseur du film qui est en accord avec les résultats plusieurs travaux [17, 30, 44].

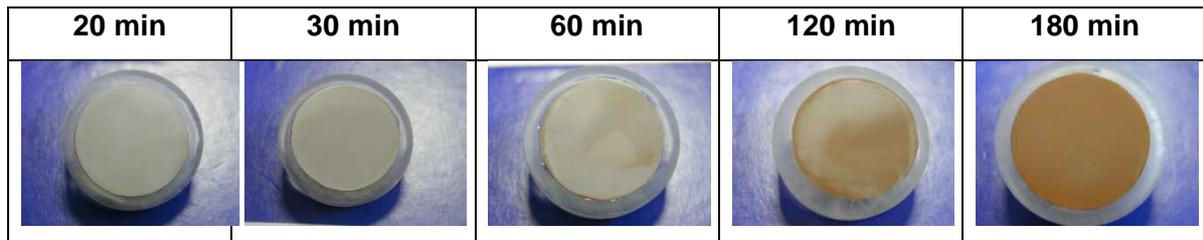


Figure IV-16 : Photographies des dépôts obtenus à partir de solutions $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0.1 M à 0.5 mA/cm² durant différents temps d'électrodéposition.

La *Figure IV-17* montre l'évolution de la masse du dépôt obtenue à 0,5 mA/cm² à température ambiante et en fonction du temps d'électrodéposition. L'allure de la courbe est loin d'obéir à la relation d'Elovitch comme il a été observé par Arurault [48] pour les revêtements électrolytiques électrodéposés sur acier inoxydable à 5 mA/cm². Dans notre cas, la variation de la masse du dépôt suit une variation polynomiale précédée d'une variation quasi-linéaire à des temps inférieurs à 40 min. Dans le premier domaine ($t < 40$ min) la quantité d'oxy-hydroxyde de cérium déposée est proportionnelle à la quantité d'électricité fournie en accord avec la loi de Faraday.

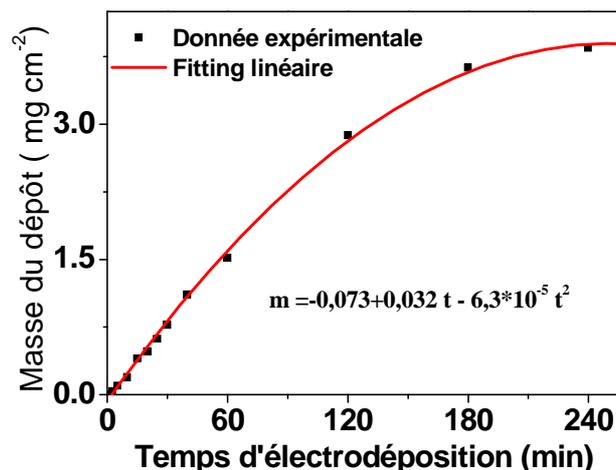


Figure IV17: Variation de la masse des dépôts obtenus à partir d'une solution $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,1 M à 0,5 mA/cm² et à 21°C.

Cependant, le ralentissement de la variation de la masse jusqu'à stabilisation progressive à des temps assez longs est expliqué par l'isolation de la surface, notamment que les dépôts en cérium sont électriquement isolants [49] ou/et à l'établissement d'équilibre entre les phénomènes de position de l'électrode et la dissolution acide du film à l'interface dépôt/solution.

La masse d'un dépôt obtenu à 0,5 mA/cm² durant 60 min était 1,71 mg/cm², cependant après séchage la masse se stabilise à 1,52 mg/cm². A cet effet, la variation de l'ordre 0,19 mg/cm² représente 0,105 mol/m² H₂O. En revanche 15,2 g/m² représente 0,0883

mol/m² de CeO₂. Ainsi le taux d'hydratation « x » du revêtement pourrait être de l'ordre de 1,2 ± 0,3 (CeO₂ x H₂O).

La caractérisation par spectroscopie *Raman* des différents échantillons a montré que le pic de vibration du Ce-O situé à 455 cm⁻¹ est asymétrique et que ce dernier augmente en intensité et est mieux défini avec l'augmentation du temps de déposition (*Figure IV-18a*). La vibration du Ce-O est sensiblement affectée par le désordre d'oxygène dans le sous réseaux d'oxygène résultant de la variation de la taille des grains. Cette variation de la taille a été calculée à partir des diffractogrammes *RX* (*Figure IV-18b*). L'influence de la microstructure du CeO₂ est observée par la largeur à mi-hauteur du pic de l'oxyde de cérium dans les diagrammes *Raman*. Une augmentation de la dissymétrie pourrait être attribuée à la durée de vie du phonon dans le régime nanocristallin comme il a été rapporté par plusieurs auteurs [50-53].

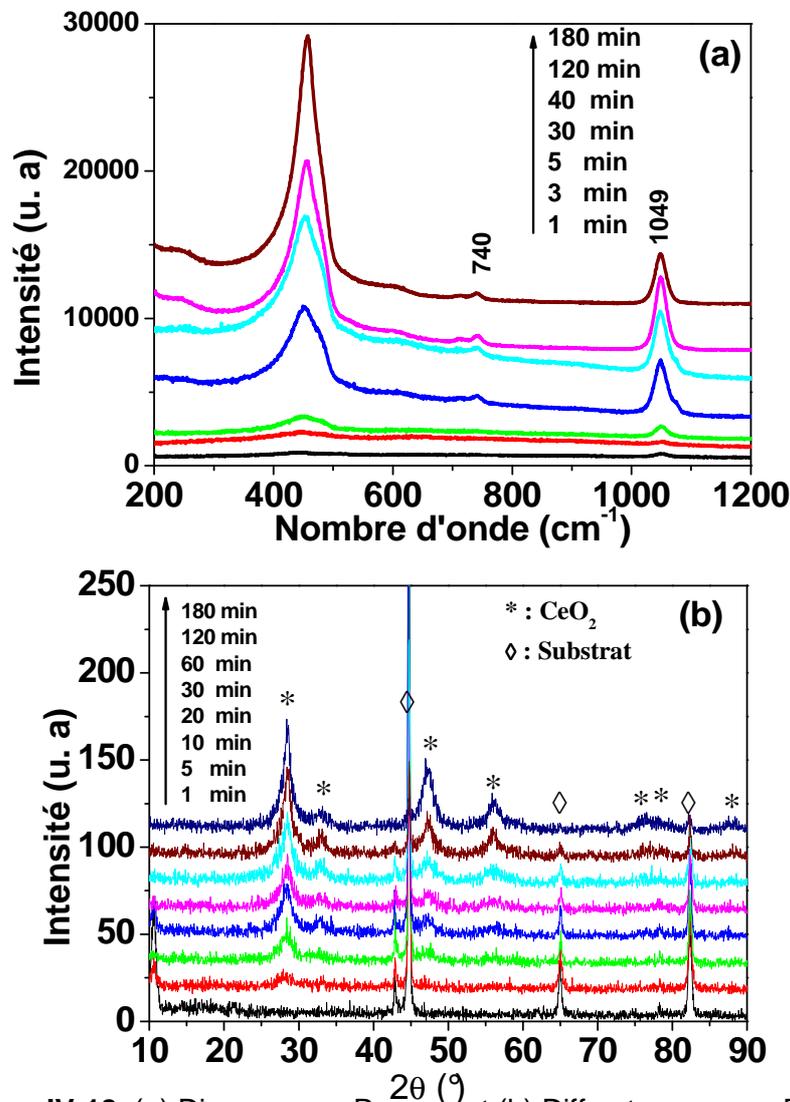


Figure IV-18: (a) Diagrammes Raman, et (b) Diffractogrammes RX des dépôts élaborés à partir d'une solution de Ce(NO₃)₃ à 0,5 mA/cm², 21°C et à différents temps d'électrodéposition.

Egalement, l'analyse de la forme ou de la déformation du pic a été réalisée par l'intermédiaire d'un modèle de corrélation spatial [51]. Ce modèle a été proposé pour décrire la qualité cristalline en introduisant un paramètre appelé distance corrélée «correlation length» définie comme étant la taille moyenne de la région homogène de la matière.

$$L = \sqrt[3]{\left(\frac{\alpha^2}{2d_g}\right)^2 [(d_g - 2\alpha)^3 + 4d_g^2\alpha]} \quad \langle\text{IV-18}\rangle \quad \text{et } N = \frac{3}{4\pi L^3} \langle\text{IV-19}\rangle$$

L : Distance corrélée (Å)

α : Rayon de la molécule de CeO₂ (0,34 nm)

d_g : Taille des particules

N : Concentration de défauts (cm⁻³)

L'asymétrie observée se confirme à travers de l'augmentation de l'intensité en fonction du temps de déposition du pic situé à 600 cm⁻¹ attribué aux lacunes d'oxygène. A cet effet, la taille des particules calculée à partir des diffractogrammes RX est reliée à la concentration des défauts estimée à partir des spectres Raman. Le *Tableau IV-6* résume tous ces résultats.

Tableau IV-6: Taille des particules, distance corrélée et concentration des défauts estimées pour différents temps de déposition

Temps (min)	(LMH) Γ (cm ⁻¹)	d_g (nm)	Distance corrélée L (Å)	Concentration de défauts N (cm ⁻³)x10 ²⁰
5	63,97	4,12	4,77	22,00
10	54,92	5,32	5,21	16,88
400	56,20	5,52	5,27	16,31
60	52,07	5,79	5,36	15,51
120	47,98	7,26	5,80	12,20

La relation linéaire $\Gamma = \frac{153,7}{d_g} + 26,7$ $\langle\text{19}\rangle$ (*Figure IV-19a*) reliant la largeur à mi-hauteur avec l'inverse de la taille des particules semble être en accord avec plusieurs travaux consacrés aux matériaux comme Si, Ge et le diamant [50, 54]. Ainsi cette relation peut être utilisée pour la détermination de la taille des grains et nous pouvons conclure que la faible variation de concentration des défauts est liée à la faible variation de la taille des grains.

De plus, on observe que la taille des particules augmente avec l'augmentation du temps de réaction. Ceci est dû à l'effondrement de la structure nano-aiguilles et la formation d'une structure dense plus riche en Ce⁴⁺ que de Ce³⁺ [33].

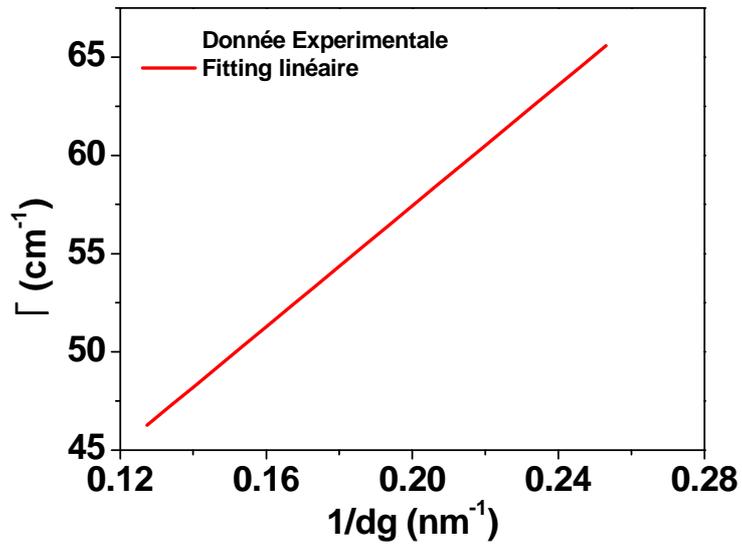


Figure IV-19a: Variation de la LMH en fonction de l'inverse de la taille des particules.

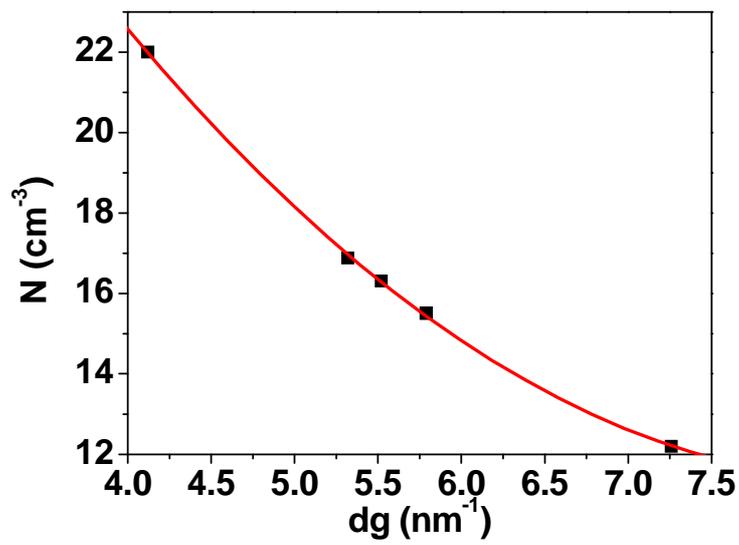


Figure IV-19b: Variation de la concentration en défaut en fonction de la taille des particules.

IV. 7. Influence de la température du bain d'électrodéposition

Chang [40] a montré que la forme finale du CeO_2 obtenu par précipitation est fortement dépendante de la température de la réaction. Dans le même contexte, Fan *et al.* [55] ainsi que Wen *et al.* [55] ont rapporté que le changement de morphologie d'une structure en feuillet du $\text{Cu}(\text{OH})_2$ vers une forme d'aiguilles «rod-like» du CuO se fait par l'intermédiaire des interactions des liaisons hydrogène. Yamashita *et al.* [57] ont indiqué que le mécanisme de formation du CeO_2 obtenu par précipitation à partir d'une solution de CeCl_3 peut avoir lieu soit par dissolution/recristallisation ou par un mécanisme topotactique dépendant de la température du milieu. De plus, l'auteur a mis en évidence que la valeur du pH durant l'oxydation du Ce^{3+} en Ce^{4+} joue un rôle majeur dans la détermination du mécanisme mis en jeu. La même conclusion a été rapportée par Arurault *et al.* [48] concernant les revêtements électrolytiques d'oxyde de cérium.

Afin d'étudier l'influence de la température du bain (21, 30, 40 et 60°C) sur la composition, la morphologie et la masse des dépôts, une série de tests a été réalisée à différentes températures durant 20 min et à 0,5 mA/cm². La *Figure IV-20* montre les courbes électrochimiques obtenues. La courbe relative au dépôt obtenu à 21 °C est caractérisée par une chute de potentiel continue jusqu'à 250 s suivie d'un palier où le potentiel se stabilise à -0,82 V/ECS. En revanche, à des températures plus élevées, la chute de potentiel observée au début de l'électrodéposition est suivie d'une augmentation puis d'une diminution jusqu'à stabilisation. Pour une température de 60°C le potentiel se stabilise à -0,71 V/ECS à partir de 700 s. Cette différence de comportement est peut être liée au mode de croissance de la couche formée.

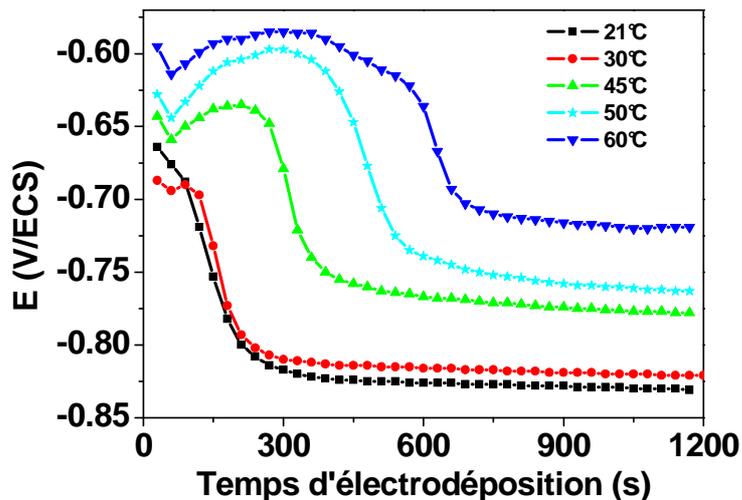


Figure IV-20 : Courbes chronopotentiométriques enregistrées au cours de la formation d'un dépôt sur acier à partir d'une solution $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,1 M à 0,5 mA/cm² durant 20 min et à différentes températures du bain.

Pour vérifier l'influence de la température sur la morphologie des dépôts obtenus, des images *MEB* ont été effectuées sur des revêtements obtenus à différentes températures

(Figure IV-21). En augmentant la température, la morphologie des dépôts passe d'une forme d'aiguille sur lesquelles des particules (nodules) sphériques sont attachées à la surface des aiguilles vers la formation d'une structure rosette. Ce changement normalement lié à l'enchevêtrement des plaques est essentiellement dû à l'oxydation de Ce^{3+} et la déshydratation des revêtements accompagnée par la destruction des groupes OH^- et des liaisons H [57]. Cette conclusion est supportée par l'estimation des taux d'hydratation des revêtements. En effet, le taux d'hydratation des revêtements obtenus à 60°C est de l'ordre de $0,9 \pm 0,2$, valeur faible comparée à celle obtenue à 23°C .

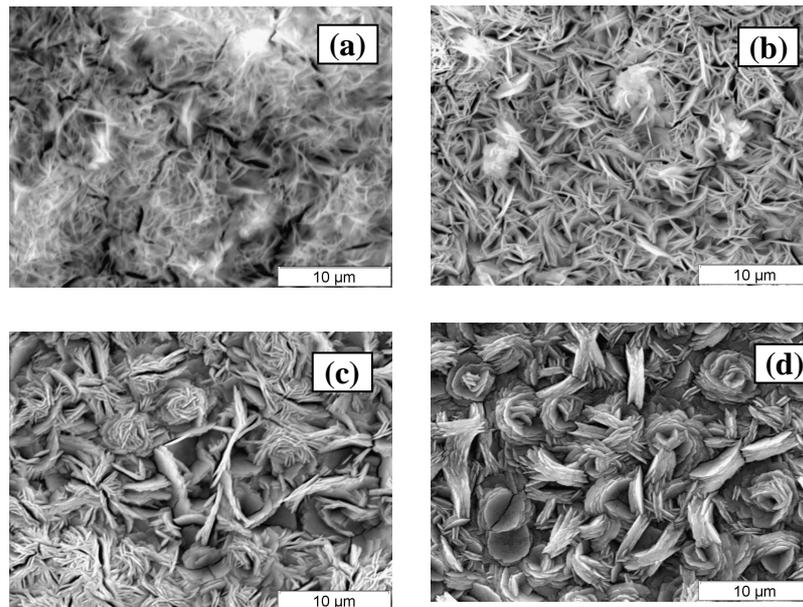


Figure IV-21 : Images MEB des dépôts obtenus à partir de solutions de $Ce(NO_3)_3$ 0,1 M à 0,5 mA/cm² à (a) 21°C, (b) 30°C, (c) 40°C, et (d) 60°C durant 20 min.

La Figure IV-22 montre l'évolution de la masse du dépôt obtenu en fonction de la température du bain. La masse en CeO_2 augmente avec l'augmentation de la température indiquant une meilleure efficacité faradique. Cependant, les diffractogrammes des RX (Figure IV-23a) relatifs aux différents films obtenus montrent que les dépôts obtenus entre 30 et 40°C sont moins cristallins que les autres dépôts. En effet, les dépôts obtenus à 21, 50 et 60°C présentent une bonne cristallinité par la présence de la majorité des raies relatives au CeO_2 et avec une orientation cristalline préférentielle selon le plan cristallographique (111). La mauvaise cristallinité des dépôts obtenus entre 30 et 40°C est peut être associée à la phase de transition entre les deux modes de croissance. De plus, l'augmentation de la taille en fonction de la température est peut être associée au changement du nombre de noyaux formés. En effet, à 60°C la croissance du dépôt s'orienterait beaucoup plus vers des îlots sphériques plus denses (Figure IV-21). Ainsi, on peut relier la structure en rosette à l'enrichissement du revêtement en oxyde de cérium et l'augmentation de la taille des particules (Tableau IV-7). La présence du pic situé à $2\theta = 10,67^\circ$ sera être discutée ultérieurement.

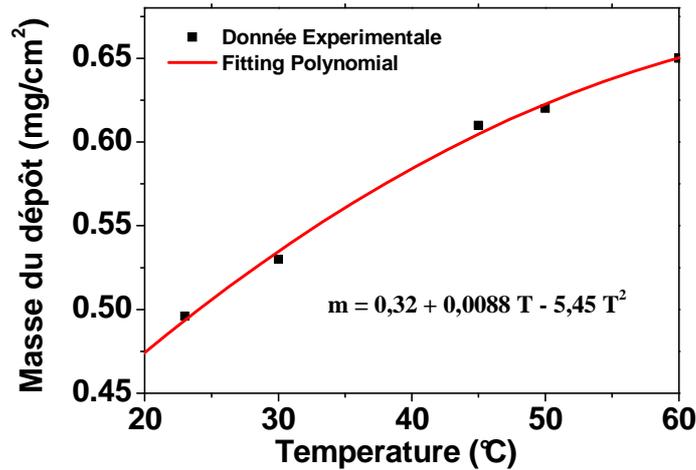


Figure IV-22: Variation de la masse des dépôts obtenus à partir d'une solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,1 M à 0,5 mA/cm² durant 20 min d'électrodéposition.

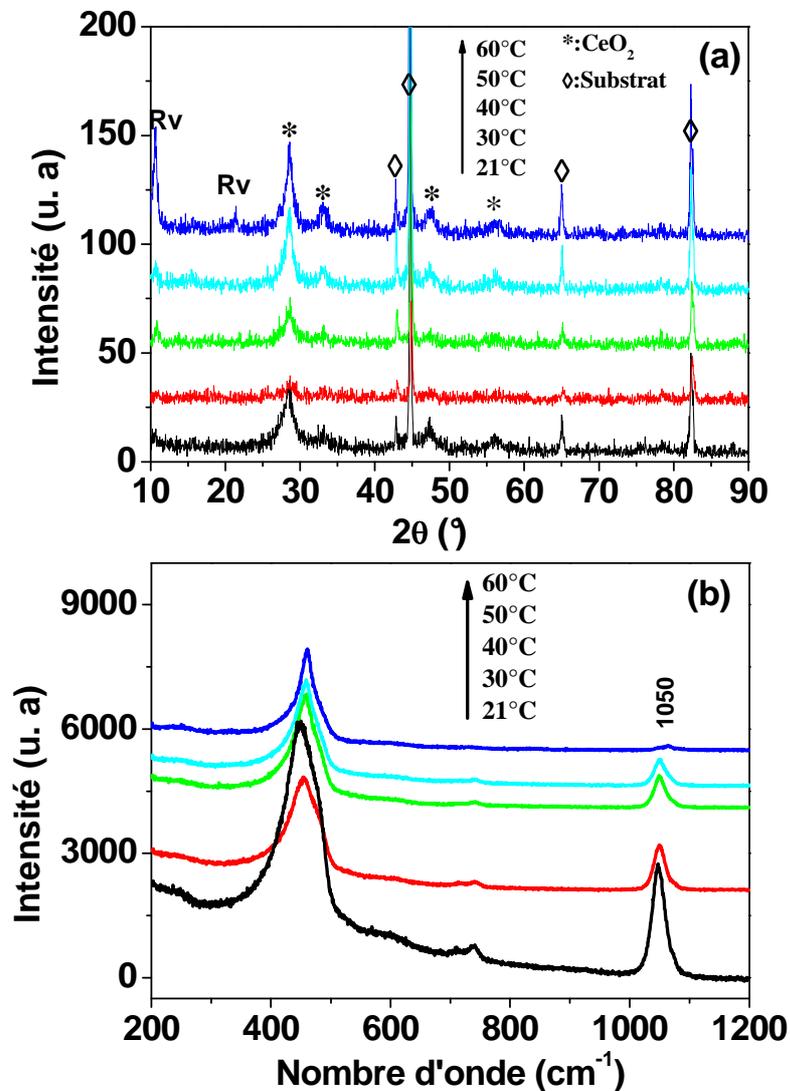


Figure IV-23: (a) Diffractogrammes RX, et (b) Diagrammes Raman des dépôts élaborés à partir de solutions de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,1 M à 0,5 mA/cm² durant 20 min et à différentes température du bain.

Tableau IV-7: Taille des particules des dépôts obtenus à 0,5 mA/cm² durant 20 min à différentes températures.

Température du bain (°C)	21	30	45	50	60
Taille (nm)	5,88	6,65	7,23	7,37	8,09

L'analyse des différents dépôts obtenus par spectroscopie *Raman* a mis en évidence une diminution progressive du pic situé à 1049 cm⁻¹ relative au nitrate avec l'augmentation de la température du bain indiquant peut être une diminution des quantités des ions nitrate incorporées dans le film. Le pic situé à 740 cm⁻¹ est le résultat d'une vibration secondaire des nitrates ou d'un composé dérivé [42]. Cependant, le pic relatif à la vibration du Ce-O subit un léger déplacement vers des longueurs d'ondes plus élevées. Le *Tableau IV-8* résume les valeurs observées.

Tableau IV-8: Position du pic de vibration Ce-O avec l'augmentation de la température.

Température du bain (°C)	21	30	40	50	60
Situation du pic à son max (cm ⁻¹)	449	454	458	459	461

L'évolution du pic attribué à la vibration Ce-O de 449 à 461 cm⁻¹ avec l'augmentation de la température du bain est associée à la variation des lacunes d'oxygène, elle-même très influencée par la taille des particules [25] et par conséquent par la température du bain. La disparition progressive du pic situé à 600 cm⁻¹ et la diminution de l'asymétrie du pic relatif au Ce-O avec l'augmentation de la température indique moins de lacune d'oxygène dans les mailles CeO₂ et ainsi moins de désordre dans la structure cristalline [28]. A cet effet, on peut dire que l'augmentation de la température favorise la formation d'une structure cristalline plus stœchiométrique

IV. 8. Vieillessement du dépôt

L'objectif principal de la passivation de matériaux est élaboration d'un film de protection conférant à l'acier un pouvoir de protection durable contre la corrosion. De plus, l'évolution des revêtements électrolytiques élaborés sur acier n'a pas été étudiée auparavant. A cet effet, une série de dépôts à été laissée « vieillir » en contact de l'air durant plusieurs jours. Ensuite, ces dépôts sont observés par le microscope optique, et analysés par spectroscopie *Raman* et diffraction des *RX*. Dans la littérature on signale que l'oxyde de cérium présente un pic intense à 461 cm^{-1} correspondant à la vibration (Ce-O) [17, 28] et dont la largeur augmente avec la diminution de la taille de grains [28]. Dans le cas présent, les spectres obtenus à différentes densités de courant montrent un pic situé aux alentours de 1049 cm^{-1} correspondant à la vibration des nitrates et un autre pic à 454 cm^{-1} présentant un épaulement dans sa partie gauche qui est attribué à la vibration (Ce-O). L'épaulement observé est peut être dû au chevauchement ou à la superposition de deux pics c. à. d. à la vibration de plusieurs éléments. Pour mieux vérifier cette hypothèse et pouvoir identifier chaque élément, le vieillissement est prolongé de plusieurs jours.

Après 24 h de vieillissement à l'air, les produits de corrosion apparaissent sur toute la surface de l'échantillon. Cette dégradation prend la forme d'une corrosion localisée (*Figure IV-24*). Les zones noires sur l'image *MEB* (*Figure IV-25*) prise en mode d'électrons rétrodiffusés (*backscattered electron image*) sont relatives à l'élément le plus léger qui est dans notre cas l'oxygène.

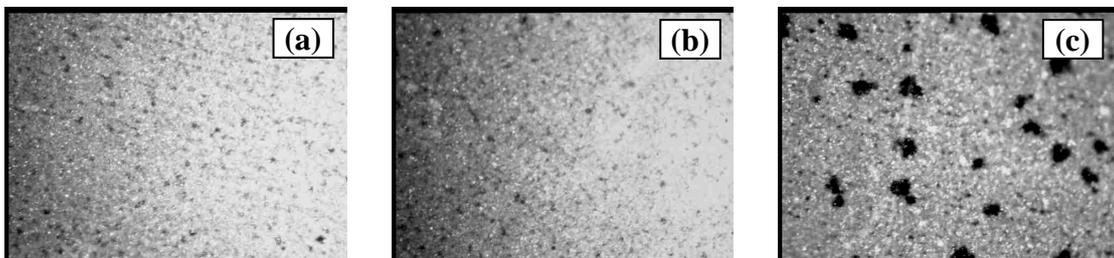


Figure IV-24: Photos prises par microscope optique (X200) d'un revêtement élaboré à partir d'une solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,1M à $0,5\text{ mA/cm}^2$ durant 20 min et vieilli à l'air durant (a) 0 h, (b) 24 h, et (c) 72 h.

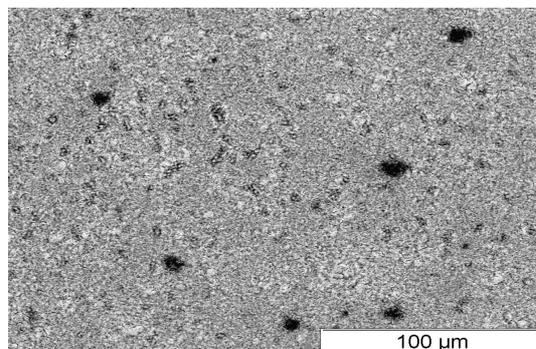


Figure IV-25 : Image MEB en mode rétrodiffusé d'un revêtement élaboré à partir d'une solution $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,1M à $0,5\text{ mA/cm}^2$ durant 20 min et vieilli à l'air durant 24 h.

L'analyse par spectroscopie Raman d'une zone contenant des produits de corrosion (*Figure IV-26a*) a mis en évidence l'existence de deux pics intenses et bien définis situés à 443 et 510 cm^{-1} . D'après [58-61] la rouille verte carbonatée (type I), de structure rhomboédrique et de composition chimique stœchiométrique $[\text{Fe}^{\text{II}}_4 \text{Fe}^{\text{III}}_2 (\text{OH})_{12} \text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ est plus stable comparée au type II, et caractérisée par un rapport $R = \text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ égal à 0,6. D'après le diagramme de Pourbaix, cette $\text{Rv}(\text{CO}_3^{2-})$ est stable à pH compris entre 7 et 12, et le potentiel entre -0,74 et -0,34 V/ECS (*Figure IV-27*) [62].

La composition de la ferrihydrite ou oxyde de fer hydraté amorphe correspond à plusieurs formules dont la plus répandue est $5\text{FeOOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [63, 64]. En spectroscopie Raman, elle présente deux bandes situées à 415 et 705 cm^{-1} [65]. D'autre part, la lépidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$) cristallise dans le système orthorhombique du groupe spatial Cmcm. Le spectre Raman de la lépidocrocite est composé de plusieurs bandes de vibration situées à 252, 378, 527, 652 et 1300 cm^{-1} [66].

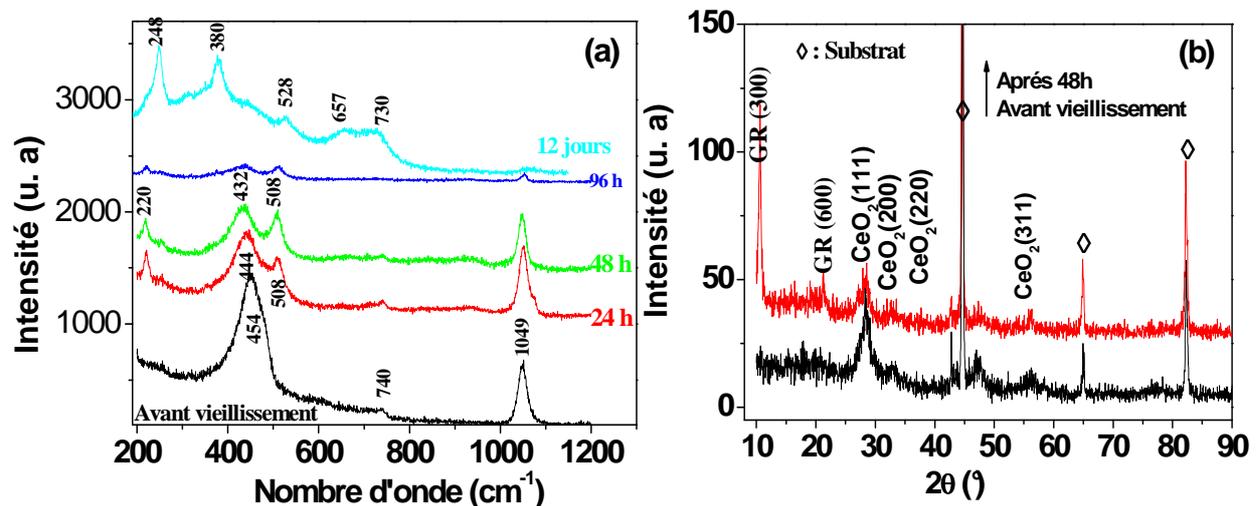


Figure IV-26 : (a) Spectres Raman et (b) Diffractogrammes RX d'un dépôt élaborés à partir d'une solution $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,1 M à 0,5 mA/cm^2 durant 20 min, 21°C et vieilli à l'air.

En spectroscopie Raman, la $\text{Rv}(\text{CO}_3^{2-})$ présente deux pics situés à 433 cm^{-1} et le deuxième entre 509 et 511 cm^{-1} . De plus, dans les diffractogrammes RX, elle présente un pic intense situé à $2\theta = 11,8^\circ$ associé au plan cristallographique (300) et un autre pic de faible intensité à $23,8^\circ$ lié au plan (600) [67]. D'autre part, Sioko u *et al.* [25] ont montré que la carbonatation du film du CeO_2 est inévitable en contact de l'air. Le domaine de stabilité de $\text{Rv}(\text{CO}_3^{2-})$ dans les conditions standards coïncident avec nos conditions opératoires de formation des revêtements. En effet, la formation de l'hydroxyde de cérium à l'interface s'effectue à un pH alcalin, et à un potentiel entre -0,5 V/ECS (début de déposition) et -0,8 V/ECS (fin de l'électrodéposition). Ces deux conditions coïncident parfaitement avec le domaine de stabilité de la $\text{Rv}(\text{CO}_3^{2-})$ (*Figure IV-27a*).

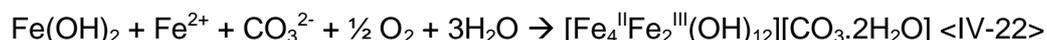
Après 24 h de vieillissement à l'air le pic relatif à la vibration du Ce-O se déplace vers des faibles longueurs d'ondes (444 cm^{-1}) et d'autre part, deux nouveaux pics apparaissent à 508 et 220 cm^{-1} . Cependant, après 48 h de vieillissement le spectre Raman est constitué de 2 pics intenses situés 432 et 508 cm^{-1} correspondant à la vibration Fe(II)-OH et Fe(III)-OH de la Rv(CO₃)⁻². La bande secondaire située à 200 cm^{-1} a été aussi observée par Simard *et al.* [61]. Ceci est confirmé par la diffractométrie à RX (*Figure IV-15*) où les diagrammes obtenus sur des dépôts vieillis durant 48 h à l'air montrent la présence de la rouille verte carbonatée à travers les deux raies relatives aux plans cristallins (003) et (006). La valeur de la distance réticulaire d_{003} calculée (0,800 nm) est légèrement supérieure à la valeur mentionnée dans la littérature (0,750 nm) [62] et pourrait correspondre à l'incorporation de nitrates qui substitueraient les carbonates dans les feuillettes. L'analyse d'un dépôt après 12 jours de vieillissement a mis en évidence la présence de la lépidocrocite.

Nous pensons que la première étape de la formation de la rouille verte est l'oxydation partielle du substrat due à l'acidité de la solution des nitrates de cérium, produisant les ions Fe⁺² selon la réaction globale <IV-21> :



Ainsi, l'augmentation du pH local par l'électrogénération de base favoriserait la formation des hydroxydes de cérium et en même temps la formation des hydroxydes ferreux.

La coexistence des ions Fe⁺², Fe(OH)₂ et les ions carbonates CO₃²⁻ provenant du CO₂ de l'air dissout dans la solution donne lieu à la formation de la rouille verte carbonatée selon la réaction <IV-22> :



Tenant compte de l'instabilité de ce type de composé [63], elle s'est transformée en lépidocrocite après 96 h de vieillissement comme il est montré sur le diagramme Raman à travers les bandes situées à 251 , 346 , 379 et 525 cm^{-1} .

A cet effet, on peut conclure que l'épaule et le décalage du pic observé dans les spectres Raman avant vieillissement n'est dû qu'à un chevauchement du pic de CeO₂ avec ceux de la rouille verte carbonatée.

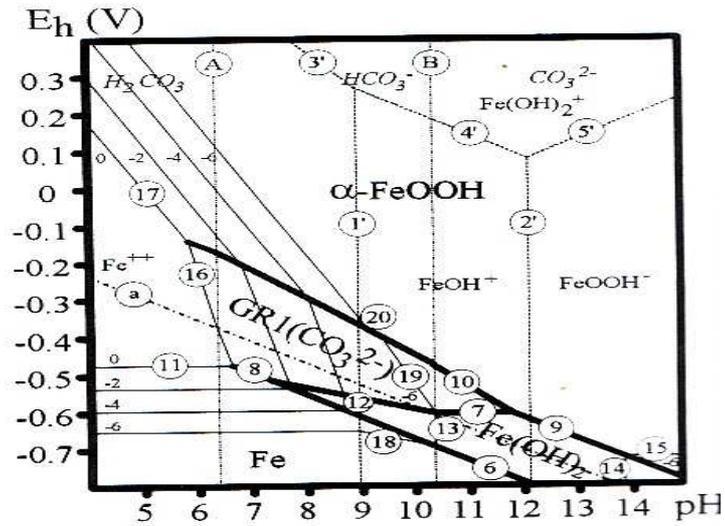


Figure IV-27a: Diagramme de Pourbaix du fer en présence de carbonates à 25°C [63].

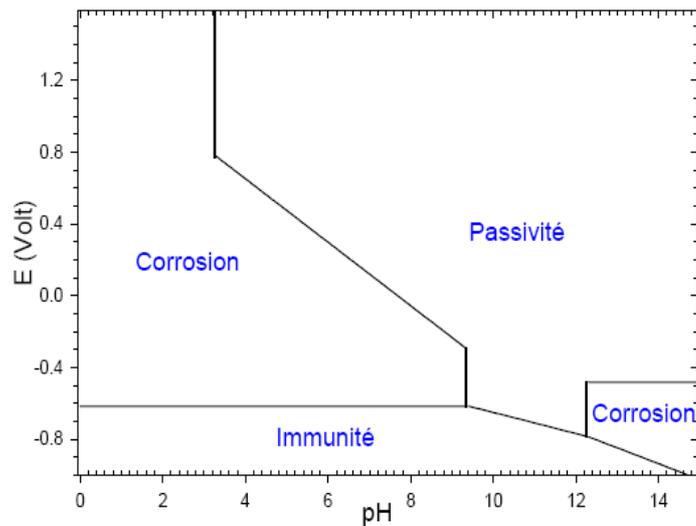


Figure IV-27b : Diagramme de Pourbaix simplifié du système Fer-H₂O à 25°C [68].

IV. 9. Ajout de l'acide acétique (HAc) et variation du pH de la solution

Plusieurs travaux ont montré que la présence d'un ion complexant et le pH de la solution sont deux facteurs cruciaux pour la réussite de la déposition d'un film sur le substrat [8, 10 et 69]. Afin de stabiliser les ions Ce^{3+} et prévenir la précipitation chimique du $Ce(OH)_3$, plusieurs organoacides tels que l'acide lactique, l'acide citrique et EDTA jouant le rôle de liant ont été utilisés. Golden et Wang [10] ont montré que l'acide acétique présentait les meilleurs résultats à cause de sa faible constante de formation et par conséquent la facilité de formation d'un complexe avec le Ce(III) en solution.

Tableau IV-9: Constante de formation de quelques organoacides.

Constante de formation	Ac/Acétique (HAc)	Ac / Lactique	Ac / Citrique	EDTA
Log K_f	1,68	2,76	6,18	16,8

Afin d'éviter ou de limiter la précipitation chimique de l'hydroxyde de cérium dans la solution en augmentant le pH de la solution, une série de tests d'électrodéposition a été réalisée dans un bain contenant un mélange de 0,1 M $Ce(NO_3)_3$ et 0,1 M acide acétique dans les mêmes conditions opératoires (0,5 mA/cm², 20 min et température ambiante). On note que le pH de la solution après ajout de l'acide acétique (HAc) passe de 3,87 à 2,23. Cette valeur reste inchangée même après plusieurs essais d'électrodéposition. L'image *MEB*, l'analyse *EDS* et *DRX* (Figure IV-28) de la surface des échantillons élaborés dans les conditions opératoires citées ci-dessus ont mis en évidence la présence de très faibles quantités d'oxyde de cérium déposées.

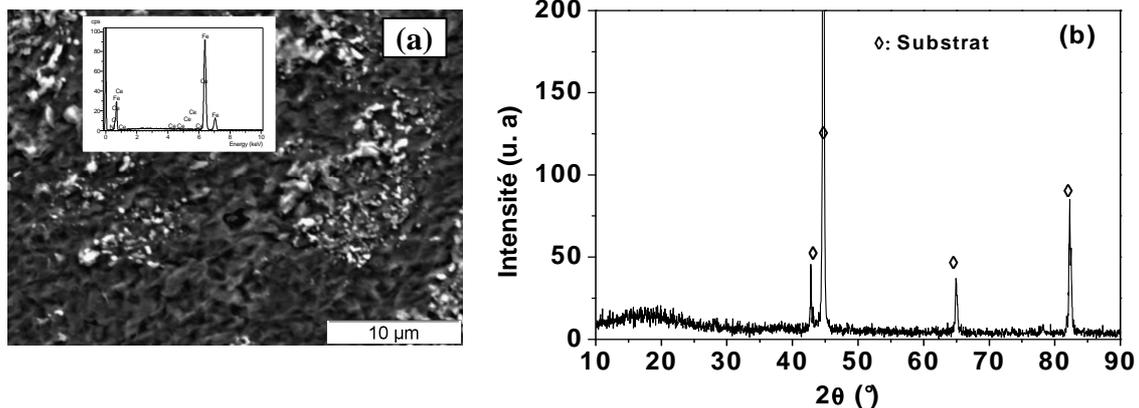


Figure IV-28: (a) Image MEB et (b) Diffractogramme RX d'un revêtement élaboré à partir d'une solution de $Ce(NO_3)_3$ 0,1 M + d'acide acétique 0,1 M à 0,5 mA/cm² durant 20 min et à 21°C.

Ainsi, on peut conclure que la couche formée sur le substrat n'est qu'un état de passivation de surface par l'acide acétique par la formation des acétates de fer [70, 71]. Ceci permettrait aussi d'expliquer la stabilité de la valeur du pH durant l'électrodéposition.

A cet effet, nous avons pensé que l'ajout de faibles quantités en HAc (< 0,1M) peut ne pas empêcher la déposition du cérium. Pour cela différentes concentrations en acide acétique inférieures à 0,1M ($C_1=0,008$, $C_2= 0,01$, $C_3= 0,03$ et $C_4=0,06M$) ont été introduites dans une solution $Ce(NO_3)_3$ 0,1 M. Les courbes d'électrodéposition (*Figure IV-29a*) obtenues montrent qu'en diminuant la concentration en acide, la chute du potentiel est plus importante indiquant certainement une meilleure déposition de l'oxyde de cérium. Ceci a été vérifié par spectroscopie Raman. En effet, L'analyse *Raman* (*Figure IV-29b*) des dépôts obtenus a montré que l'intensité du pic relatif à la vibration du Ce-O diminue avec l'augmentation de la concentration en acide. De plus, on constate qu'à la concentration C_2 , aucun pic relatif aux ions nitrates n'a été observé montrant peut être une faible incorporation des nitrates dans le film. Pour ces deux dernières raisons, la concentration C_2 en acide a été retenue pour continuer les essais avec la variation du pH de la solution.

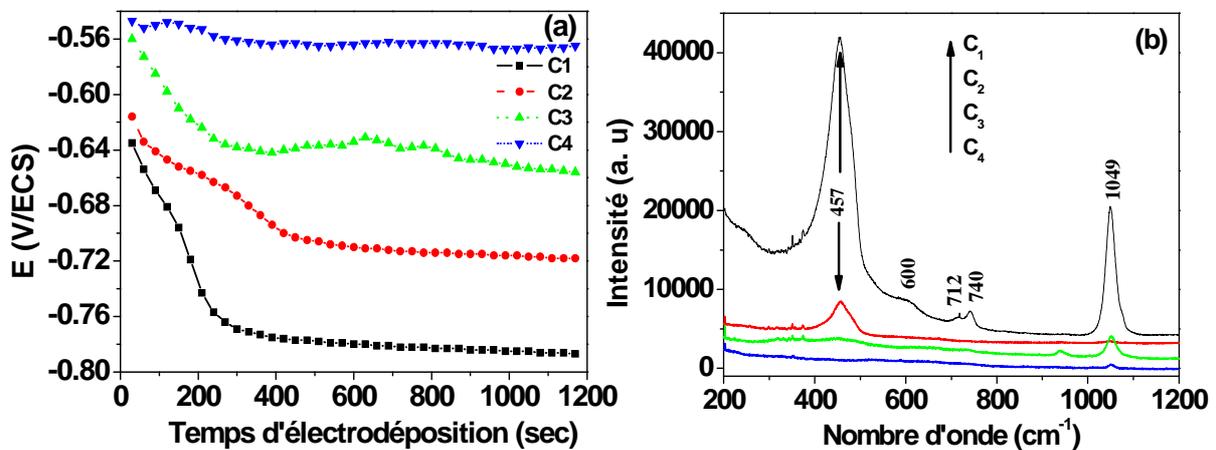


Figure IV-29 : (a) Courbes chronopotentiométriques et (b) Spectres *Raman* d'un dépôt élaborés à partir d'une solution de $Ce(NO_3)_3$ 0,1M en présence HAc à 0,5 mA/cm² durant 20 min et à 21°C.

L'ajustement du pH de la solution a été fait par ajout de NaOH 2 M par un incrément de 0,1 mL chaque 5 min, temps nécessaire pour la stabilisation du pH. Le pH initial du mélange étant 2,9. Nous nous sommes limités à un pH maximal de 6,5 et ceci afin d'éviter la précipitation du $Ce(OH)_3$ qui se produit selon l'équation <IV-23>:



$$\text{Log } [Ce(OH)_3] = 22,15 - 3 \text{ pH} \quad <IV-24>$$

On note que si on considère une conversion totale des Ce^{3+} dans la solution 0,1M, le pH de saturation est alors de l'ordre de 7,71.

Les courbes électrochimiques en mode galvanostatique (*Figure IV-30*) montrent l'évolution du potentiel en fonction du temps de déposition à différents pH de la solution. En augmentant le pH de la solution, les potentiels enregistrés tendent vers des valeurs plus cathodiques indiquant une meilleure électrodéposition de $Ce(OH)_3$. D'un autre côté, l'allure

des courbes semble être indépendante du pH et par conséquent, on peut prédire que la variation du pH influence peu le mécanisme de croissance du film.

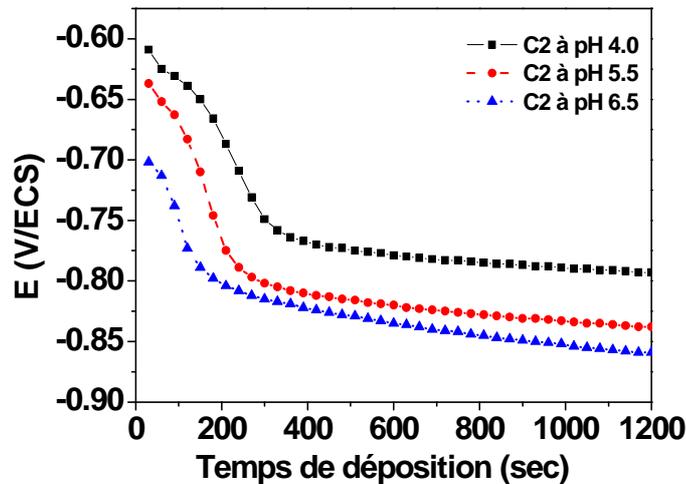


Figure IV-30: Courbes chronopotentiométriques enregistrées au cours de la formation d'un dépôt sur acier à partir d'une solution $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,1 M + HAc 0,01 M à différents pH, 0,5mA/cm² et à 21°C.

Afin de vérifier cet aspect, une étude MEB a été réalisée sur les différents dépôts obtenus (Figure IV-31). La morphologie de surface des différents dépôts présente une structure aciculaire avec formation de plaquette ou feuilles devenant plus abondantes et de taille plus importante avec l'augmentation du pH. En revanche, à pH proche du neutre (6,5) on observe le début de formation de feuilles entre les aiguilles indiquant que la structure tend à passer d'une forme de croissance en « aiguille » vers une croissance feuilletée. De plus, l'aspect visuel des revêtements est marqué par la présence de plusieurs fissures dont la taille augmente avec l'augmentation du pH de la solution indiquant peut être une augmentation des tensions internes entre le revêtement et la surface du substrat se manifestant probablement durant la période d'électrodéposition. En effet, le voltamogramme obtenu dans un bain contenant 0,1 M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ et 0,1 M HAc (Figure IV-32) est caractérisé par des fluctuations dont les amplitudes et les fréquences augmentent en allant vers des potentiels plus cathodiques. Ceci est dû à l'adsorption des bulles d'hydrogène sur la surface de l'électrode observable à l'œil nu. De plus, on constate que l'hystérésis observée est moins importante comparée à celle obtenue en présence de 0,01M indiquant peu de quantités $\text{Ce}(\text{OH})_3$ déposées.

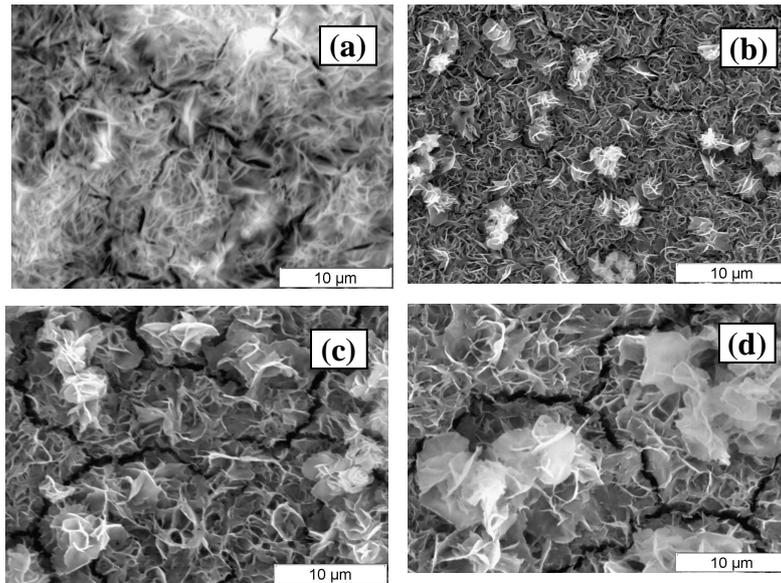


Figure IV-31 : Images MEB des dépôts obtenus à partir de solutions de (a) $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,1 M au pH de la solution, (b) $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,1M + HAc 0,01 M à pH 4, (c) pH 5,5, et (d) pH 6,8 à $0,5\text{mA}/\text{cm}^2$ durant 20 min et à 21°C .

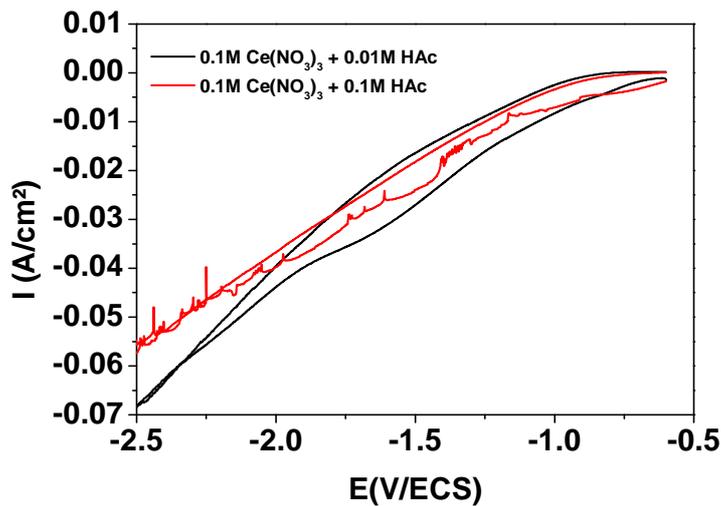
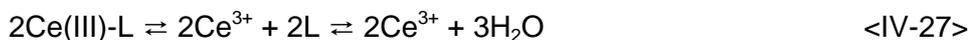


Figure IV-32: Voltammogrammes enregistrés à partir de solutions $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,1 M avec et sans acide acétique sur acier à la vitesse $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

La présence d'HAc à relative forte concentration favorise l'adsorption de l'hydrogène sur la surface de l'électrode et par la suite il donne lieu un dégagement gazeux provoquant la fissuration des films <IV-25> et <IV-26>:



Cependant à faible concentration d'acide acétique, le cérium et les acétates forment un complexe qui se dissocie avant l'électrodéposition selon le mécanisme suivant [10, 72] :



L: étant le ligand qui est dans ce cas l'acide acétique.

Les diffractogrammes *RX* (Figure IV-33) des dépôts obtenus à différents pH montrent la présence d'une raie située à $2\theta = 27,5^\circ$ relative au plan cristallin (110) du $\text{Ce}(\text{OH})_3$ indiquant la présence de teneurs importantes en hydroxyde de cérium non oxydés. On note qu'au pH de la solution cette raie n'a pas été observée.

Les pics observés à $2\theta = 10,6$ et $21,4^\circ$ correspondant respectivement au plan cristallin (003) et (006) sont attribués à la présence de la rouille verte carbonatée $\text{Rv}(\text{CO}_3^{2-})$. Ceci a été confirmé par l'analyse d'une zone noire contenant des produits de corrosion sur la surface d'un dépôt obtenu à pH égal 4 par spectroscopie *Raman* (Figure IV-34). En effet, le déplacement du pic normalement relatif à la vibration Ce-O vers des basses fréquences (450 au lieu de 457 cm^{-1} sur une zone exempte de produits de corrosion) d'une part, et d'autre part la présence des deux pics situés à 220 et 510 cm^{-1} confirme bien la présence d'un tel type de produit de corrosion.

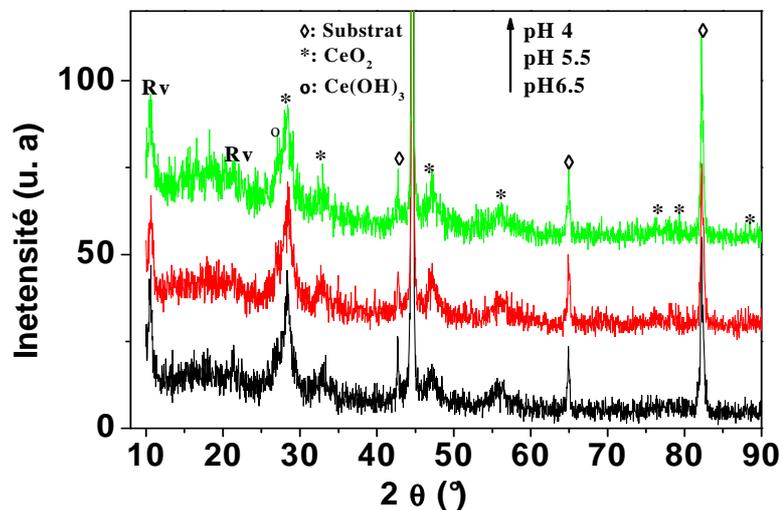


Figure IV-33: Diagrammes *RX* d'un dépôt élaboré à partir d'une solution $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,1 M + M HAc 0,01 à différent pH, 0,5 mA/cm² durant 20 min et à 21°C.

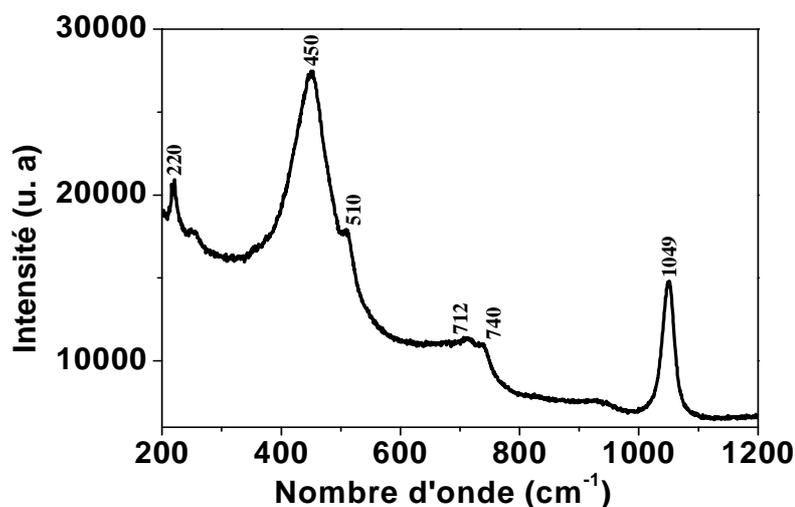


Figure IV-34: Spectre *Raman* d'un dépôt élaboré à partir d'une solution $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,1 M + 0,01 M HAc à pH4, 0,5 mA/cm² durant 20 min et à 21°C.

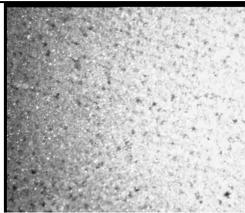
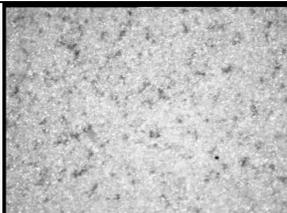
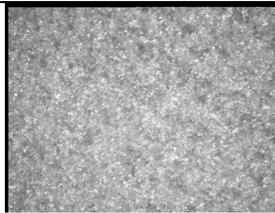
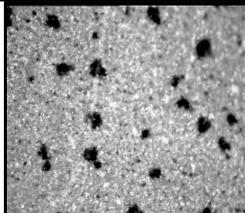
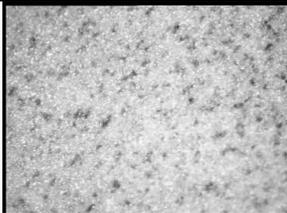
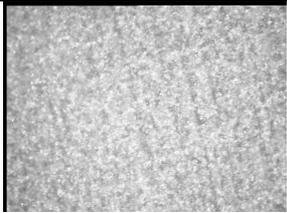
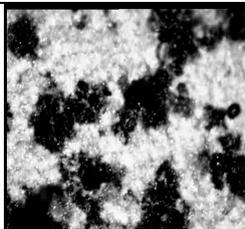
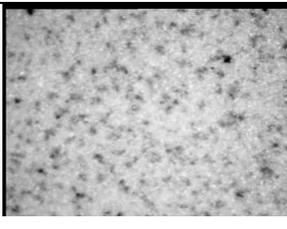
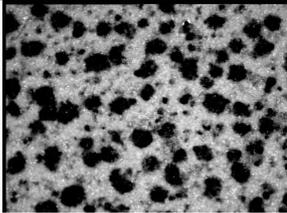
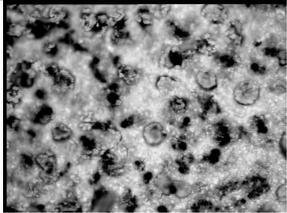
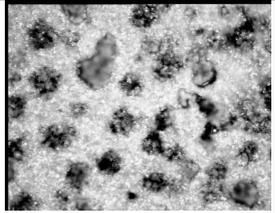
Durée	Ce(NO ₃) ₃ 0,1M	0,1M Ce(NO ₃) ₃ + 0,01 M HAc à pH 4	0,1 M Ce(NO ₃) ₃ + 0,01 M HAc à pH 5,5	0,1 M Ce(NO ₃) ₃ + 0,01 M HAc à pH 6,5
48 h				
72 h				
15 jours				
1 mois	Dégradation totale			

Figure IV-35: Photos prises par microscope optique des revêtements obtenus à partir d'une solution Ce(NO₃)₃ 0,1 M et vieillis à l'air durant plusieurs jours.

En revanche, ceux qui sont obtenus à pH égal à 5,5 et 6,5, la dégradation n'est prononcée qu'à partir de 1 mois. Ceci s'explique peut être par l'augmentation de l'épaisseur du film comme il a été montré pour les revêtements obtenus à 3 mA/cm² à partir d'un bain Ce(NO₃)₃ 0,1 M au pH de la solution. En effet, l'analyse chimique élémentaire de la surface des revêtements obtenus à pH élevé a mis en évidence une teneur en Ce de l'ordre de 22%, valeur plus élevée que à celle obtenue au pH de la solution (17,5%). A cet effet, on pense que l'élévation du pH de la solution en présence d'organocides tels que l'acide acétique ne fait que retarder l'attaque du substrat en acier.

IV. 10. Electrodeposition à partir de solutions concentrées (0,25 M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$)

Jusqu'à présent, la plupart des travaux antérieurs ont été consacrés à l'étude de l'électrodeposition du Ce à partir d'un bain des nitrates de cérium de faible concentration ($< 0,1\text{M}$), aussi très peu de travaux ont été consacrés à l'électrodeposition à partir de concentrations relativement fortes. Dans le but d'étudier la qualité et la morphologie des revêtements obtenus à partir de concentrations relativement élevées, une série de tests a été réalisée à partir d'un bain de concentration $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,25 M. La large hystérésis observée sur le voltammogramme (*Figure IV-1*) établi à 0,25 M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ et les densités de courant cathodiques atteintes lors du balayage aller sont le signe d'une modification importante de la surface et indiquant ainsi une meilleure électrodeposition par rapport à l'électrodeposition à partir des solutions 0,1 M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. Contrairement à ce qui est attendu, les courbes temporelles (*Figure IV-36*) montrent que la variation du potentiel enregistré lors de l'électrodeposition à une densité de courant égale ou inférieure à $0,5 \text{ mA/cm}^2$ durant 20 min est insignifiante ce qui indique une très faible déposition. L'observation visuelle et les images obtenues par microscopie optique des dépôts obtenus dans cette gamme de densité de courant a montré que la couche formée ne recouvrerait pas toute la surface et en particulier les bords de l'échantillon.

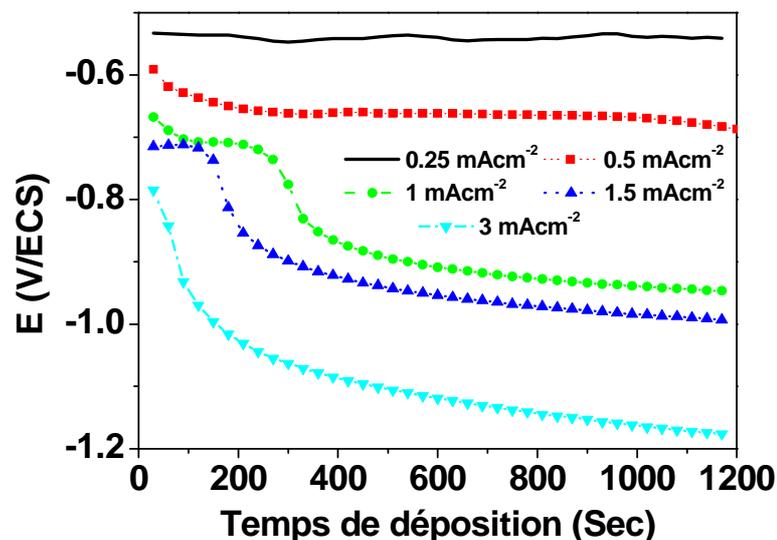


Figure IV-36 Courbes chronopotentiométriques enregistrées au cours de la formation d'un dépôt sur acier à partir d'une solution $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,25 M à différentes densités de courant et à 21°C.

Cependant, les dépôts obtenus à une densité de courant comprise entre 1 et 3 mA/cm^2 sont homogènes, adhérents, et recouvrent toute la surface exposée. En dépassant cette densité de courant, les dépôts deviennent épais et sont caractérisés par de larges fissures et craquelures. On note que le dépôt obtenu à 6 mA/cm^2 est comparable à celui obtenu à 3 mA/cm^2 dans 0,1 M. Contrairement aux dépôts obtenus dans 0,1 M qui étaient de couleur grise foncée, les dépôts obtenus dans 0,25M sont très blanchâtres. Ceci indique

probablement que les dépôts contiennent des quantités importantes d'hydroxyde de cérium non oxydé.

Malgré l'augmentation de la concentration en cérium dans le bain, les potentiels d'électrodéposition enregistrés à des densités de courant égales ou supérieures à 1 mA/cm² sont égaux aux potentiels enregistrés dans un bain de concentration 0,1 M à l'exception de 0,5 mA/cm² où le potentiel de déposition relatif au bain 0,1 M se stabilise à une valeur légèrement plus cathodique (*Tableau IV-10*).

Ceci est certainement lié à la différence de pH des deux solutions qui est égal à 3,8 et 3,3 pour 0,1 et 0,25 M respectivement. A cet effet, une partie de la densité de courant appliquée ne servira alors qu'à vaincre cet écart d'acidité.

Tableau IV-10: Valeur des potentiels enregistrés après 20 min d'électrodéposition.

Milieux	Potentiel (V/ECS) à 1200 s			
	0,5 mA/cm ²	1,0 mA/cm ²	1,5 mA/cm ²	3,0 mA/cm ²
Ce(NO ₃) ₃ 0,1 M	-0,83	-0,95	-1,01	-1,18
Ce(NO ₃) ₃ 0,25 M	-0,68	-0,95	-1,00	-1,17

De plus, on a constaté que l'allure des courbes obtenues à 0,25 M est différente de celle obtenue à une concentration 0,1 M. En effet, les courbes caractérisées par une chute du potentiel au départ suivie d'une stabilisation au cours du temps ne sont observées qu'à partir de 3 mA/cm² alors que le même type de courbes a été observé à partir de 1 mA/cm² pour les bains contenant 0,1M Ce(NO₃)₃. De même pour les courbes obtenues dans 0,1 M, le changement d'allure des courbes est lié aux réactions de réduction se manifestant à l'interface influençant le mode de croissance du film. En effet, les clichés de la microscopie électronique (*Figure IV-37*) montrent qu'à des faibles densités de courant appliquées, l'électrodéposition est hétérogène et caractérisée par la croissance de quelques nodules sphériques composés essentiellement d'oxyde de cérium. Ceci s'explique par une oxydation complète des hydroxydes en oxyde de cérium. En appliquant des densités de courant égales ou supérieures à 1 mA/cm², les revêtements deviennent recouvrant et denses. De plus, les particules sphériques observées sur la surface des revêtements tendent à disparaître avec l'augmentation de la densité de courant indiquant une oxydation plus homogène du revêtement. Cette hypothèse est corroborée par la morphologie aciculaire des dépôts. A cet effet et d'après la structure des dépôts obtenus à température élevée, on peut conclure que la morphologie en rosette ou en feuillet (sous forme de plaque) est riche en oxyde de cérium cependant, la structure aciculaire est riche en hydroxyde de cérium.

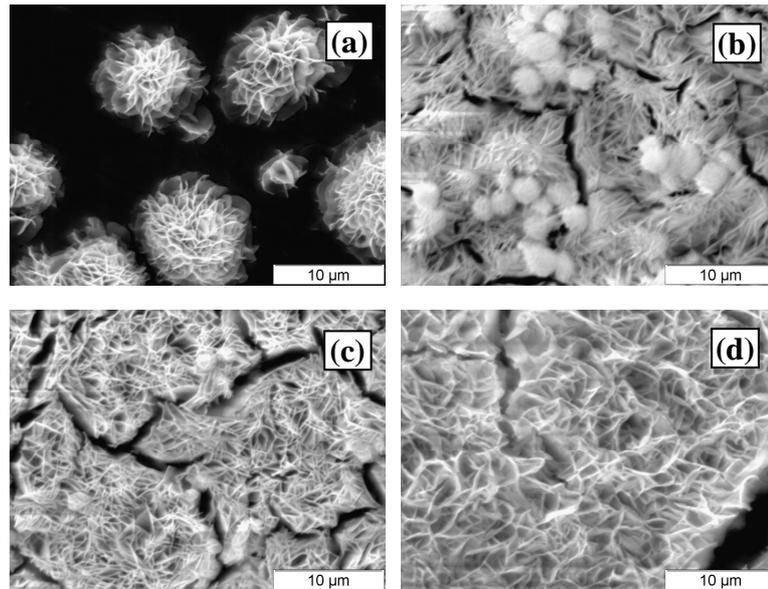


Figure IV-37: Images MEB des dépôts obtenues à partir d'une solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,25 M à (a) 0,5 (b) 1,0 (c) 1,5 (d) 3,0 mA/cm^2 durant 20 min et à 21°C.

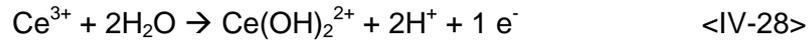
Tableau IV-11: Analyse EDS du pourcentage atomique en Ce contenu dans les revêtements obtenus dans 0,25 M durant 20 min

	Densité de courant (mA/cm^2)			
	0,5	1,0	1,5	3,0
pourcentage atomique en Ce	4,33	26,70	30,22	32,22

De plus, d'après les résultats électrochimiques, les observations micrographiques et les analyses EDS (Tableau IV-11), on peut dire que la concentration en précurseur influence le mode de croissance du film et notamment son épaisseur et les caractéristiques obtenues. Ceci concorde avec les travaux d'Edington *et al.* [47] consacrés aux revêtements obtenus par immersion.

L'analyse par diffraction des RX des dépôts obtenus à différentes densités de courant (Figure IV-38) a mis en évidence en plus de la présence de l'oxyde de cérium, des pics spécifiques à l'hydroxyde de cérium. Les principaux pics dans les diffractogrammes RX du $\text{Ce}(\text{OH})_3$ situées à $2\theta = 15,8, 27,5, 39,8$ et $49,1^\circ$ correspondant au plan cristallin (100), (110), (201) et (211) respectivement. Dans notre cas, les diffractogrammes montrent un pic de faible intensité aux alentours de $2\theta = 27,5^\circ$ relatif au plan cristallin (110) du $\text{Ce}(\text{OH})_3$ non oxydé [33]. Sur les diffractogrammes RX des dépôts obtenus dans 0,1M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ et avec les paramètres opératoires (densité de courant, temps, température et pH) étudiées, les raies caractéristiques du $\text{Ce}(\text{OH})_3$ n'ont pas été observées. Ceci laisse croire que l'augmentation de la concentration défavorise l'oxydation des hydroxydes de cérium. Plusieurs auteurs [73-74] ont rapporté que la valence du Ce dans les dépôts est extrêmement sensible au pH et au niveau d'aération (quantité d' O_2 à l'interface).

En se référant aux travaux d'Aldykiewicz [73], la précipitation du CeO_2 se fait par oxydation du Ce^{3+} en $\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$ selon les équations <IV-28> et <IV-30>:



$$E^\circ = 1,731 - 0,1182 \text{ pH} + 0,0295 \text{ Log} \frac{[\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} \quad \text{<IV-29>}$$



$$[\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}] = 19,22 - 2 \text{ pH} \quad \text{<IV-31>}$$

Ainsi l'espèce oxydante peut être soit O_2 ou/et H_2O_2



$$E^\circ = 1,229 - 0,059 \text{ pH} + 0,0148 \text{ Log}(p_{\text{O}_2}) \quad \text{<IV-33>}$$



$$E^\circ = 1,776 - 0,059 \text{ pH} + 0,0295 \text{ Log}[\text{H}_2\text{O}_2] \quad \text{<IV-35>}$$

A partir des équations <IV-29> et <IV-33> on trouve que le pH nécessaire pour l'oxydation des Ce^{3+} en Ce^{4+} est de l'ordre de 7,4. La forte valeur du pH local comprise entre 10 et 11 rend l'oxydation très favorable.

Tant que l'oxydation est contrôlée par l'oxygène dissout ceci nous ramène à dire qu'elle dépend de la cinétique de réduction de l'oxygène. Ainsi, la réaction globale d'oxydoréduction peut s'écrire sous la forme <IV-36> ou <IV-37>, si le nombre d'électron mis en jeu est 2 ou 4 respectivement.



Cependant, la différence entre les deux chemins réside dans la nature et la position de l'oxydant. Dans le cas où la réaction met en jeu 4 e^- (le chemin le plus probable) les deux espèces réactives à savoir O_2 et OH^- se trouvent en direction opposée tel que O_2 est au sein de la solution et les OH^- se créent à l'interface. A cet effet, l'oxydation a tendance à se dérouler plus au moins loin de l'interface. Dans le deuxième cas (le moins probable ou moins dominant) les deux espèces se repèrent juste à l'interface où se déroule l'oxydation.

D'après les analyses *EDS*, il semble que la formation du film à partir de 0,25 M se manifeste dans des temps très courts avec la déposition de quantités importantes de $\text{Ce}(\text{OH})_3$ notamment à des densités de courant élevées. Ainsi, l'augmentation importante de l'épaisseur du revêtement dans des temps très courts limite ou freine l'oxydation des hydroxydes se trouvant dans les couches internes. Ceci laisse conclure que l'oxydation du revêtement se réalise loin de l'interface et que le revêtement est composé d'une couche externe riche en oxyde et d'une couche interne riche en hydroxyde de cérium.

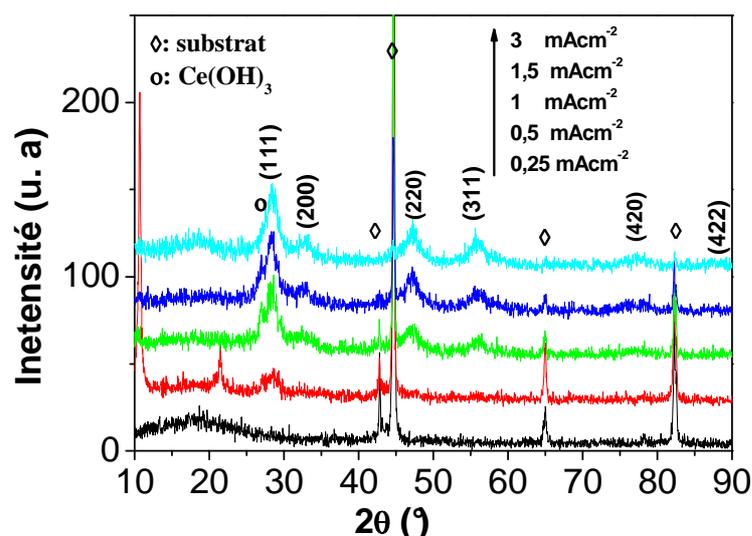


Figure IV-38 : Diagrammes RX d'un dépôt élaborés à partir d'une solution $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,25 M à différentes densités de courant durant 20 min et 21°C.

A nouveau, les pics de forte intensité observés à $2\theta = 10,7^\circ$ et $21,5^\circ$ sont relatives à la rouille verte carbonatée indiquant la dégradation du substrat lors du processus d'électrodéposition. La taille de grain calculée à partir des données des diffractogrammes RX à l'aide de l'équation de Scherrer diminue avec l'augmentation de la densité de courant appliquée. La même constatation a été observée dans 0,1 M. Cependant, la taille des particules des dépôts obtenues dans 0,25 M à une densité de courant comprise entre 1 et 1,5 mA/cm² est plus grande comparée à celles des dépôts obtenus dans 0,1 M. En revanche, à 3 mA/cm² la taille est pratiquement la même. A cet effet, on peut conclure que les faibles concentrations en précurseur tendent à produire des cristallites plus fins [75] dans une gamme de densité de courant donnée (dans notre cas inférieure à 1,5 mA/cm²), dépassant cette valeur, la concentration n'a plus d'effet.

Tableau IV-12: Taille des particules (nm) des revêtements obtenus dans 0,1 et 0,25 M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$.

Concentration	Densité de courant appliquée (mA/cm ²)		
	1,0	1,5	3,0
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,1 M	5,48	4,82	4,21
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,25 M	5,89	5,49	4,20

L'analyse de surface des films obtenus à 0,5 mA/cm² par spectroscopie Raman (Figure IV-39) a mis en évidence la présence d'une raie de faible intensité à 1049 cm⁻¹ correspondant à la vibration des nitrates et une autre assez large composée probablement de deux pics situés à 444 et 490 cm⁻¹. La présence de la rouille verte carbonatée indiquée par deux bandes de vibration principales (430 et 510 cm⁻¹) et l'oxyde de cérium indiqué par une bande

de vibration principale située à 460 cm^{-1} explique cet élargissement lié probablement au chevauchement des 3 pics. Les principaux résultats des analyses *Raman* et *DRX* sont donc en parfait accord. Sur les spectres *Raman*, on observe que les dépôts obtenus à densité plus forte que $0,5\text{ mA/cm}^2$ sont caractérisés par un pic très intense situé à 450 cm^{-1} lié à la vibration Ce-O. La même fréquence avait été observée pour les dépôts obtenus dans $0,1\text{M}$. La position du pic de vibration du Ce-O observé par plusieurs auteurs entre $453\text{ et }457\text{ cm}^{-1}$ [25], 461 cm^{-1} [17], 463 cm^{-1} [41] et 466 cm^{-1} [28] est très influencé par le désordre créé par les lacunes d'oxygène qui sont à leur tour affectées par la température du traitement thermique, la taille des particules et la présence de cations étrangers dans les dépôts. Une augmentation de la dissymétrie de raie relative au Ce-O associée aux lacunes d'oxygène est souvent expliquée par la réduction de la durée de vie des phonons dans le régime nanocristallin [28]. Dans notre cas, le déplacement du pic vers des faibles fréquences est dû certainement aux lacunes d'oxygène et non pas à la taille des grains car malgré la variation de cette dernière entre $5,9\text{ et }4,2\text{ nm}$ aucun déplacement n'a été observé. La présence du pic à 600 cm^{-1} lié directement à la fraction de lacunes d'oxygène dans la maille du CeO_2 renforce cette conclusion.

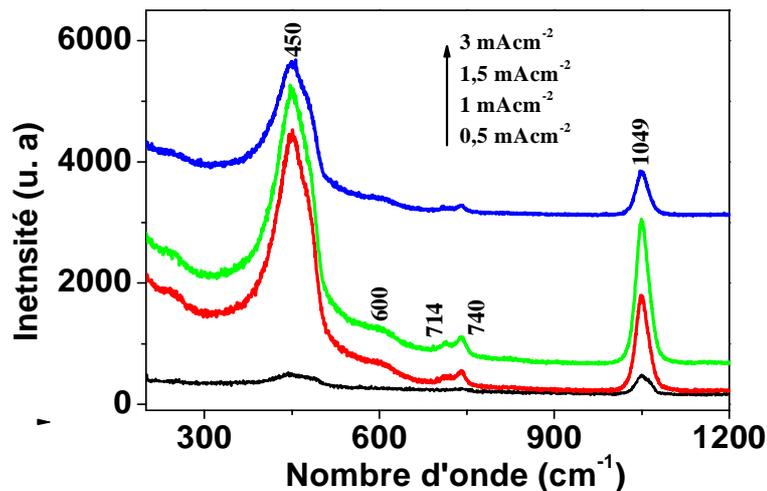


Figure IV-39: Diagrammes Raman des dépôts élaborés à partir d'une solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ $0,25\text{ M}$ à différentes densités de courant durant 20 min et à 21°C .

Les images optiques (*Figure IV-40*) obtenues à partir des échantillons laissés au contact de l'air montrent que seul le dépôt élaboré à 3 mA/cm^2 résiste bien à la corrosion atmosphérique. En effet, après 1 mois de vieillissement aucun produit de corrosion n'a été détecté. Cependant, dans le cas où les dépôts sont obtenus à des densités de courant inférieures à 3 mA/cm^2 (*Figure IV-41*), les produits de corrosion sont constitués de la rouille verte type II carbonatée caractérisée par deux pics principaux situés à $430\text{ et }510\text{ cm}^{-1}$ et un pic secondaire à 220 cm^{-1} .

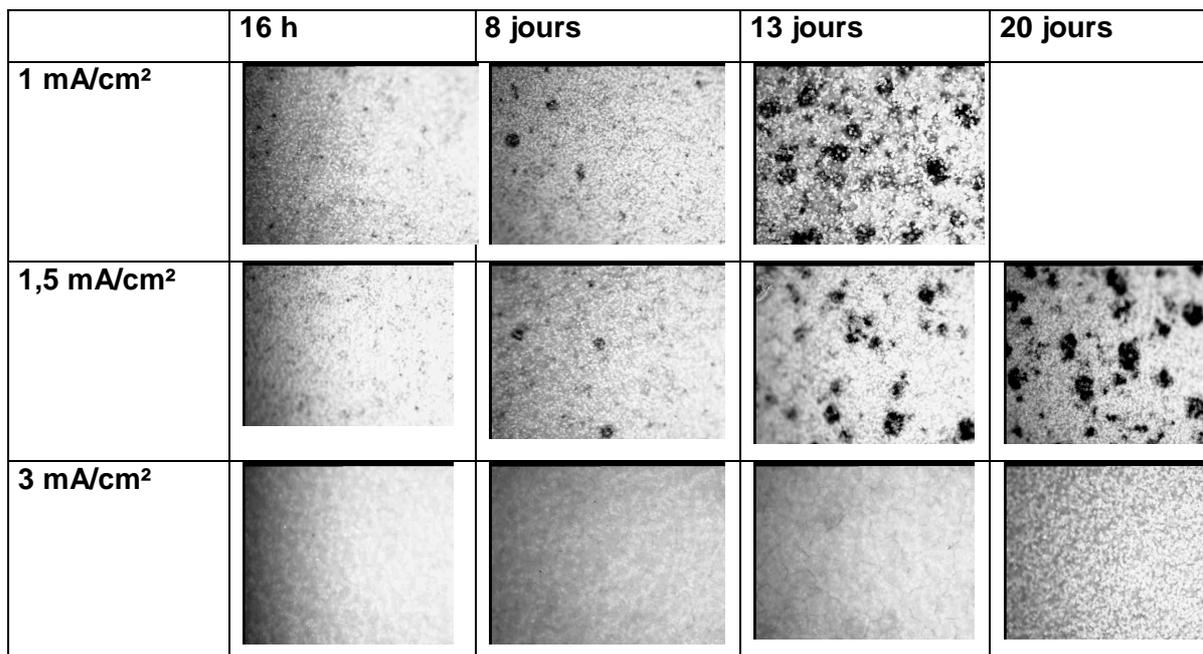


Figure IV-40: Photos prises par microscope optique des revêtements obtenus à partir d'une solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,25 M durant 20 min et vieillies à l'air durant plusieurs jours.

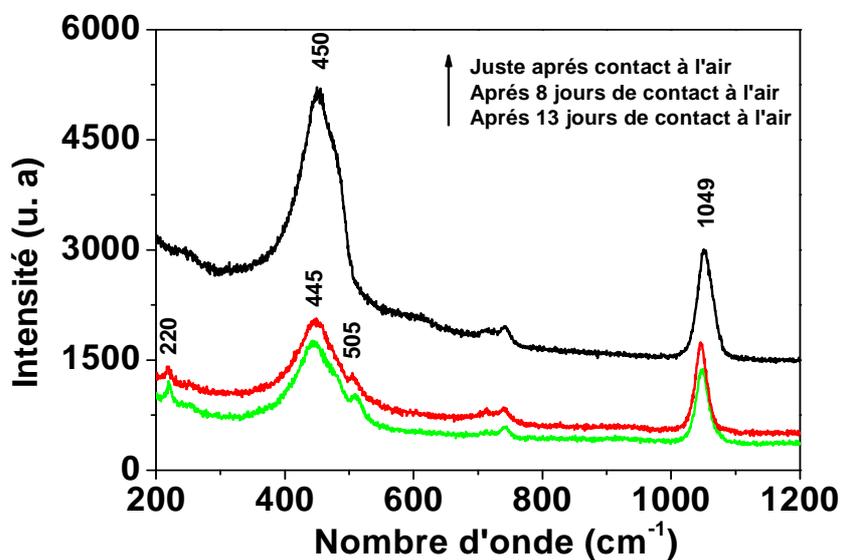


Figure IV-41: Spectres Raman des dépôts élaborés à partir d'une solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,25 M à 1 mA/cm² durant 20 min.

IV. 11. Ajout du Poly Ethylène Glycol (PEG)

Le poly éthylène glycol (PEG) a été souvent mentionné comme un inhibiteur de corrosion qui augmente la résistance à la corrosion par piqûres du Cd et Zn où l'adsorption du polymère fait déplacer le potentiel de piqûration vers des valeurs plus nobles [76-77] ou par la chute du courant d'oxydation. Dans la cas de l'acier l'adsorption d'un adsorbat organique à l'interface est peut être représentée par un processus de substitution entre les molécules organiques dans la solution aqueuse et l'eau adsorbée sur la surface métallique [78-79].

Le phénomène de complexation du PEG et Fe dépend de la concentration du PEG dans l'eau. Une forte concentration implique une faible mobilité ionique et par conséquent une faible adsorption. Chen et Chang [79] ont montré que la présence du PEG n'affecte pas le chemin réactionnel de la précipitation par voie chimique du CeO_2 mais beaucoup plus les propriétés physiques du milieu. De plus, les particules les plus fines sont obtenues en présence de l'éthylène glycol comparée à l'eau, méthanol/eau ou éthanol/eau car les polyalcools agissent comme des solvants et agents réducteurs en même temps [80-81]. D'autres auteurs ont montré que la concentration et la masse moléculaire du PEG affecte directement la forme des particules de CeO_2 produites par précipitation chimique. Ainsi une faible ou très forte concentration peut donner lieu à des nanoparticules dispersées alors qu'une concentration modérée donne lieu à une forme structurale type nano-aiguilles [82]. La taille des particules et l'épaisseur du film constituent deux facteurs importants dans la protection des substrats métalliques contre la corrosion. Une faible taille des particules et le minimum d'épaisseur augmentent la résistance à la corrosion comme il a été mentionné par Li *et al.* [83].

Afin de profiter des caractéristiques physique du PEG et de ces effets bénéfiques notamment de son pouvoir d'inhibition de la corrosion, réduction de la taille des particules et d'autre part de voir l'influence de son addition dans le bain sur les caractéristiques du film obtenu par *CELD*, une série de tests a été réalisée dans un bain contenant du PEG. La masse moléculaire du PEG utilisé dans nos tests est de l'ordre de 15000 g/mol ce qui signifie une chaîne composée de 33 à 34 unités monomères. La *Figure IV-42* montre les voltammogrammes obtenus à partir d'un bain de nitrate de cérium 0,1M avec et sans ajout de PEG.

Les voltammogrammes obtenus en présence de PEG sont caractérisés par de faibles hystérésis et densités de courant comparés à ceux obtenus sans PEG. Ceci s'explique par la diminution de la quantité d'oxygène dissout dans la solution suite à l'ajout de PEG [78]. Par rapport à 5 g/l, l'ajout de 10 g/l semble améliorer l'électrodéposition. Nous nous sommes limités à cette concentration en PEG et ceci afin de ne pas trop augmenter la viscosité de la solution et ainsi la réduction de la solubilité de l'oxygène dissout. Les mesures ont montré que l'ajout du PEG à la solution de nitrate de Ce fait diminuer le pH et la conductivité du

mélange ce qui explique aussi la faible hystérésis observée. Des constatations similaires ont été faites par d'autres auteurs [78].

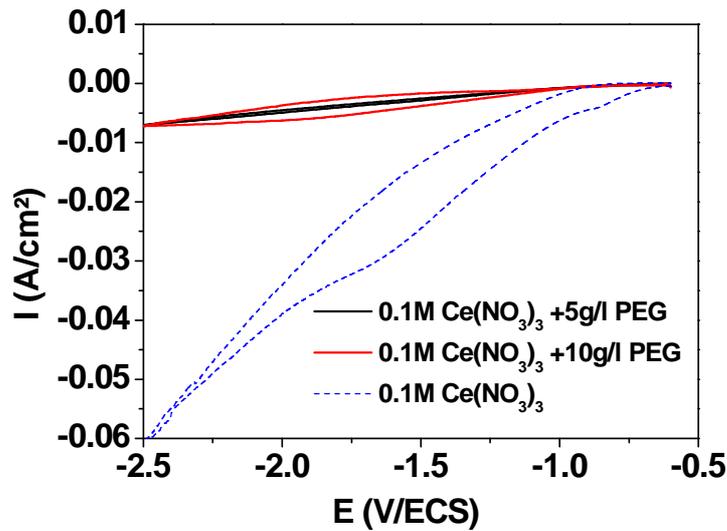


Figure IV-42: Voltammogrammes enregistrés à partir d'une solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,1 M sans et avec ajout de PEG sur acier, à la vitesse $v = 20 \text{ mV sec}^{-1}$ et 21°C .

L'allure des courbes temporelles (Figure IV-43) obtenues lors des essais d'électrodéposition, caractérisées par une chute monotone du potentiel, est pratiquement similaire à celles obtenues dans un bain sans PEG. Ceci laisse croire que l'ajout du PEG influence peu le mode de croissance du film.

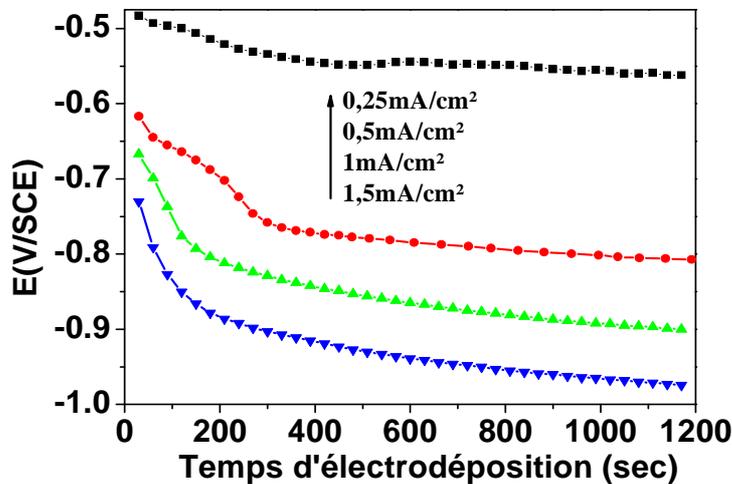


Figure IV-43: Courbes chronopotentiométriques enregistrées au cours de la formation d'un dépôt sur acier à partir d'une solution $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,1M + PEG 10 g/l à différentes densités de courant et à 21°C .

L'épaisseur des dépôts obtenus à des densités de courant inférieures à $0,25 \text{ mA/cm}^2$ durant 20 min est très fine, ni la spectroscopie Raman ni la diffraction des RX n'ont mis en évidence la présence de l'oxyde de Ce. En revanche, les dépôts obtenus à une densité de courant comprise entre $0,25$ et 1 mA/cm^2 sont compacts, recouvrant toute la surface exposée et sans produits de corrosion. De plus, la diminution des fissures des dépôts est peut être liée au

faible dégagement d'hydrogène au cours de l'électrodéposition. Au dessus de cette valeur (1 mA/cm²), les films deviennent fissurés (*Figures IV-44c, d et e*). On note que les revêtements obtenus entre 0,5 et 1 mA/cm² dans un bain de nitrate de cérium sans PEG contenaient plusieurs produits de corrosion.

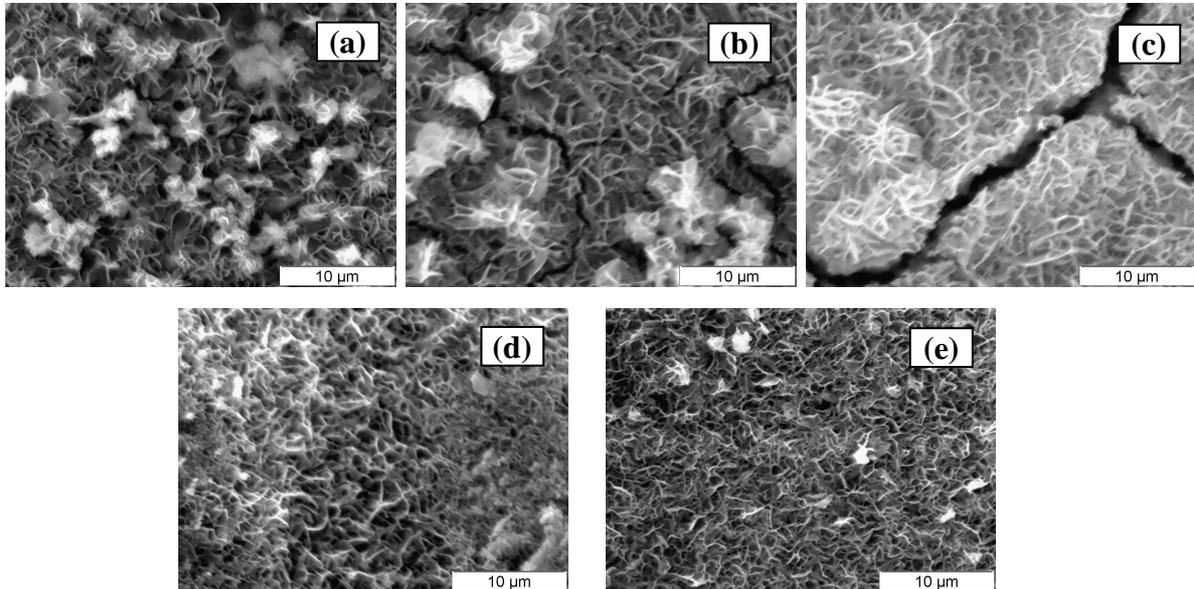


Figure IV-44: Images MEB des dépôts obtenus à partir d'une solution $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,1M + PEG 10 g/l à (a) 0,25, (b) 0,5, (c) 1,0, (d) 1,5 et, (e) 3,0 mA/cm² durant 20 min et à 21°C.

Au contraire des dépôts obtenus à des densités de courant inférieures à 0,25 mA/cm² où aucun pic du CeO₂ n'a été observé, les spectres *Raman* (*Figure IV-45a*) des différents dépôts obtenus à des densités de courant comprises entre 0,5 et 1,5 mA/cm² indiquent bien la présence du CeO₂ à travers le pic situé à 452 cm⁻¹ relatif à la vibration du Ce-O. Le déplacement du pic vers des faibles fréquences et l'augmentation de sa dissymétrie en fonction de la densité de courant s'explique par la présence de forte densité des lacunes d'oxygène dans les mailles d'oxyde de cérium. Le pic relatif au nitrate à 1049 cm⁻¹ trouve son maximum d'intensité dans le dépôt obtenu à 1 mA/cm².

En comparant les diffractogrammes *RX* obtenus dans un bain de cérium 0,1 M avec et sans PEG, on constate que les dépôts obtenus à partir d'un bain sans PEG sont plus cristallins par la présence de la majorité des raies relatives au CeO₂. Ceci concorde avec les résultats d'autres travaux [35, 84]. D'autre part, la présence et l'augmentation des raies situés à $2\theta = 27,5$ et $49,1^\circ$ correspondant respectivement aux plan cristallins (110) et (211) du Ce(OH)₃ indique que les dépôts obtenus renferment de l'hydroxyde de cérium non oxydé. Ceci est probablement dû à la diminution de l'oxygène dissout dans la solution. Au contraire à nos attentes, aucune raie relative au PEG n'a été détectée. Les principaux pics caractéristiques du PEG sont situées à $2\theta = 19,6$ et $23,32^\circ$ [85]. Ceci nous laisse dire que les dépôts renferment peu de PEG ou sont totalement exempts.

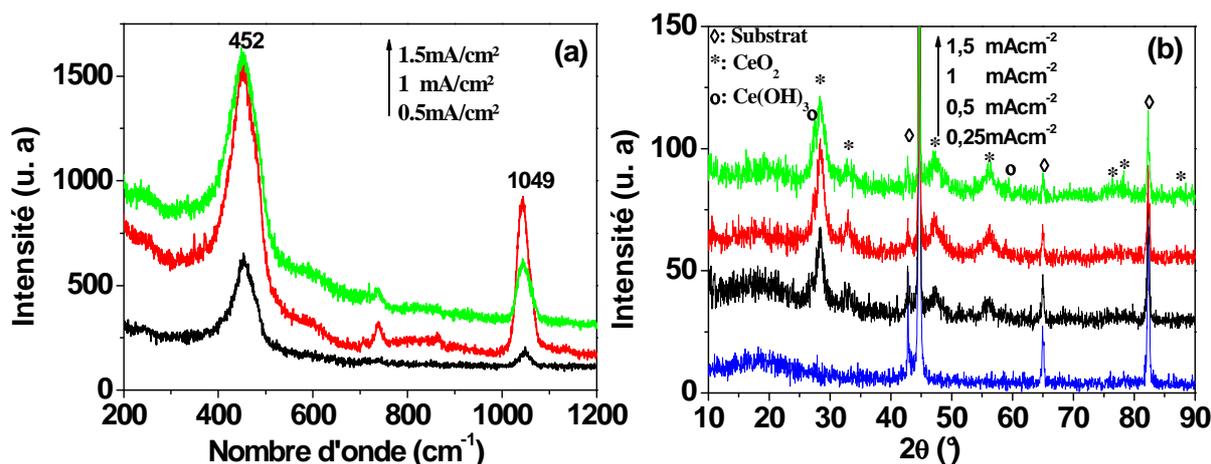


Figure IV-45: a) Spectres Raman et b) Diagrammes RX des dépôts élaborés à partir d'une solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,1M + PEG 10 g/l durant 20 min et à 21°C.

Afin de vérifier la composition et la nature du film déposé, des échantillons du dépôt élaboré dans les mêmes conditions opératoires ont été grattés soigneusement de la surface puis soumises à une série d'analyse *IR*, *Raman* et *DSC* comme indiqué précédemment. Le grattage du dépôt de la surface du substrat se fait au moins une heure après l'électrodéposition, et ceci afin d'éviter l'expansion (gonflement) de la maille des particules et une transformation de phase provoquée par l'évacuation de la tension emmagasinée à l'intérieur du revêtement et/ou par la transformation des oxydes de cérium non stœchiométriques [23].

Malgré les précautions prises durant le grattage du dépôt, il semble que le temps (1 h) est insuffisant pour la stabilité physique et mécanique du dépôt. Ceci a été vérifié par le déplacement du pic relatif au CeO_2 vers des hautes fréquences (458 cm⁻¹) en se rapprochant de la fréquence de vibration du Ce-O mentionnée dans la littérature (*Figure IV-46*). Ceci est peut être dû à l'oxydation des hydroxydes de Ce en oxyde et/ou à la transformation partielle des oxydes non stœchiométriques en CeO_2 [86].

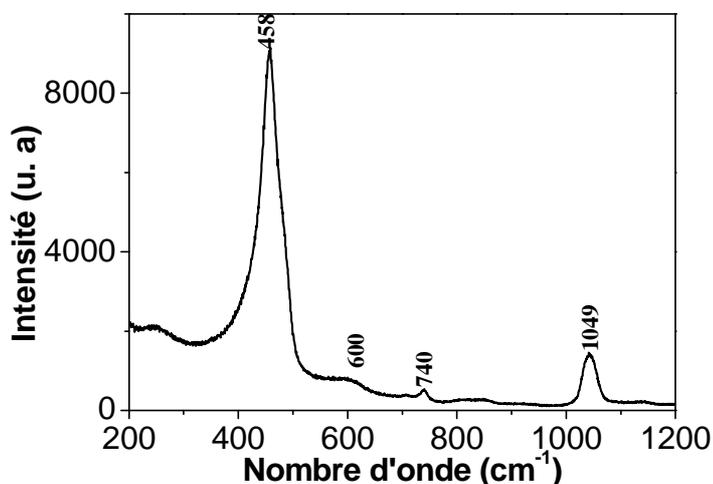


Figure IV-46: Spectres Raman des dépôts élaborés à partir d'une solution $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,1M + PEG 10 g/l et grattés de la surface du substrat après 1 h de l'électrodéposition.

L'analyse *IR* du dépôt obtenu (*Figure IV-47a*) dans les conditions opératoires citées ci-dessus et rincé à l'éthanol montre la présence de traces du PEG. En effet, en plus des pics existant déjà dans le spectre obtenu sans PEG, les pics situés à 956, 1094 et entre 1346-1400 cm^{-1} sont attribués à la vibration ($-\text{CH}_2-$), ($-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$) et à la bande de déformation dans le plan du $\delta(-\text{C}-\text{O}-\text{H})$ respectivement [78, 87-89]. La forte intensité du pic situé à 3600 cm^{-1} est due à la contribution de la vibration $\nu(\text{OH})$ de l'eau et du PEG en même temps [87].

Le comportement thermique des dépôts obtenus dans 0,1M rincé à l'éthanol et à l'eau et dans 0,1M en présence de 10 g/l de PEG et rincé à l'éthanol est représenté dans la *Figure IV-47b*. Les températures maximales reliées aux transformations de phase et de structure ou au changement thermique ainsi que les enthalpies associées sont représentées dans le *Tableau IV-13*.

Au départ du balayage thermique, le diagramme *DSC* relatif au dépôt obtenu en présence de PEG est caractérisé par un seul pic associé au départ de l'eau non liée. Aucun pic relatif à la transformation des oxydes amorphes n'a été observé. Ceci concorde bien avec les résultats de la diffractométrie des *RX* montrant la bonne cristallinité des dépôts obtenus en présence de PEG. De plus, Le pic endothermique situé à une température entre 326 et 330°C dans les deux cas de préparation est attribué à l'oxydation du $\text{Ce}(\text{OH})_3$ en CeO_2 et $\text{CeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [18]. La forte concentration du $\text{Ce}(\text{OH})_3$ présent dans les dépôts préparés en présence de PEG rend leurs oxydation plus énergétique (7,71 J/g contre 0,097 J/g pour les dépôts préparés sans PEG).

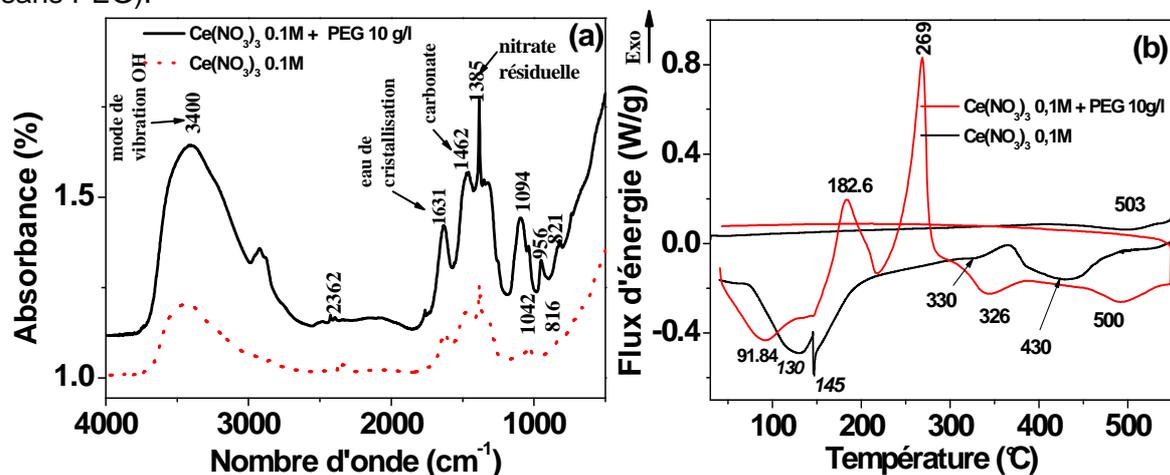


Figure IV-47 : (a) Diagrammes IR et (b) DSC des dépôts obtenus à partir d'une solution $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,1 M avec et sans ajout de PEG, grattés de la surface de l'électrode et rincé à l'éthanol.

Tableau IV-13: Evaluation thermique des effets observés sur les dépôts dans $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,1M avec et sans ajout de PEG et rincés à l'éthanol.

Nature de la transformation	Sans PEG			Avec PEG		
	Tmax (°C)	ΔT (°C)	ΔH (J/g)	Tmax (°C)	ΔT (°C)	ΔH (J/g)
Départ de l'eau non liée	- 130	[110-141]	5,62	91,84	[70-118]	13,45
	- 45	[150-159]	6,61	-----	-----	-----
Oxydation des oxydes amorphes	-----	-----	-----	182,6	[166-206]	38,29
Décomposition des nitrates	-----	-----	-----	218	[207-237]	15,15
				269	[257-274]	29,75
Ce^{3+} vers Ce^{4+}	330	[324-336]	0,097	326	[342-367]	7,71
Transformation des oxydes non stœchiométriques en CeO_2	430	[418-451]	2,17	500	[475-517]	5,27
Balayage retour (refroidissement)	503	[481-521]	1,33	-----	-----	-----

Le pic observé entre 430 et 550°C est normalement lié à la cristallisation du dépôt et/ou à la formation du CeO_2 à partir des oxydes non stœchiométriques. Cette transformation semble être complète dans le cas du dépôt élaboré en présence de PEG. La même constatation a été observée par Brzysha sur des particules de CeO_2 préparées en présence d'acide dichlorobenzoïque [90]. Cependant, l'existence d'un pic endothermique durant le processus de refroidissement caractérisé par une enthalpie de l'ordre 1,33 J/g relatif au dépôt préparé sans ajout de PEG indique que la cristallisation du dépôt est incomplète. Les résultats des analyses calorimétrique mettant en évidence la présence d'une teneur significative en $\text{Ce}(\text{OH})_3$ et l'absence de la portion amorphe dans les dépôts préparés avec ajout de PEG concorde bien avec les résultats de la Diffractométrie des RX.

Le pic de nature exothermique situé à 269°C caractérisé par un dégagement de chaleur intense est certainement associé à la présence d'un résidu de PEG lié soit à l'eau à travers des liaisons hydrogène ou adsorbé aux particules du CeO_2 à travers des liaisons de Van der Waals [91]. Le PEG libre montre un faible pic exothermique aux alentours de 140 et 180°C. L'intensité et la position du pic lié à la décomposition du PEG dépend de sa masse moléculaire et de sa concentration [88, 92]. L'air nécessaire pour l'oxydation est peut être

introduit lors de la préparation de la capsule en aluminium. Dans notre cas l'intense dégagement de chaleur est peut être dû à la coexistence de l'éthanol et le PEG résiduel.

Plusieurs auteurs ont montré que la taille des particules du CeO_2 obtenues par précipitation chimique à partir d'un bain mixte (eau/ élément organique) est plus fine que celles obtenues en milieu aqueux.

Au contraire des résultats des travaux consacrés à l'obtention des particules de CeO_2 par simple précipitation, le calcul de la taille de grain à partir des diffractogrammes RX (*Tableau IV-14*) a montré que la variation de taille des particules de CeO_2 formant le dépôt électrolytique dépend fortement de la densité de courant appliquée. En effet, à $0,5 \text{ mA/cm}^2$ la présence du PEG donne lieu à un dépôt dont la taille des particules est nettement plus grande que celles obtenus sans PEG. Cependant, elles sont égales à 1 mA/cm^2 puis elles deviennent plus faibles à $1,5 \text{ mA/cm}^2$.

Tableau IV-14: Taille des particules (nm) des revêtements obtenus à $0,5 \text{ mA/cm}^2$ durant 20 min dans $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ $0,1 \text{ M}$ avec et sans ajout de PEG.

Milieux	Densité de courants appliquée (mA/cm^2)		
	0,5	1,0	1,5
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ $0,1\text{M}$ sans PEG	5,88	5,48	4,82
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ $0,1\text{M}$ avec PEG	7,69	5,49	4,20

Malgré l'état de fissuration observé sur les films obtenus à forte densité de courant dans $0,1 \text{ M}$ en présence de PEG, leur comportement vis à vis de la corrosion semble être bien meilleur que ceux obtenu sans PEG. Les images du microscope optique prises durant 1 mois de vieillissement dans l'air montrent une stabilité parfaite des revêtements (*Figure IV-48*). Cependant, les tâches noires correspondant aux produits de corrosion observées sur les films obtenus à faible densité de courant sont dues à la dissolution partielle du substrat où les Fe^{2+} se transforment après polarisation en hydroxyde ferreux à l'interface. Cette transformation est favorisée par la forte valeur du pH local. Sans PEG, les $\text{Fe}(\text{OH})_2$ en contact de CO_3^{2-} provenant du CO_2 dissout dans la solution se transforment en rouille verte $\text{Rv}(\text{CO}_3^{2-})$ comme discuté précédemment. Ainsi, la présence d'eau piégée dans le revêtement et d'autre part la forte affinité de l'oxyde de cérium au CO_2 de l'air permet l'avancement de cette réaction. En contact prolongé à l'air, la Rv se transforme en lépidocrocite. En revanche, l'ajout du PEG dans la solution semble inhiber l'étape de transformation des hydroxydes ferreux en $\text{Rv}(\text{CO}_3^{2-})$ par la substitution des molécules d'eau adsorbées à la surface par les molécules PEG (phénomène de complexation du fer par PEG) selon l'équations <IV-38>:



Cette hypothèse est confirmée par les courbes montrant l'évolution du potentiel d'abandon du substrat dans les 0,1M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ sans et avec ajout de PEG (*Figure IV-49*).

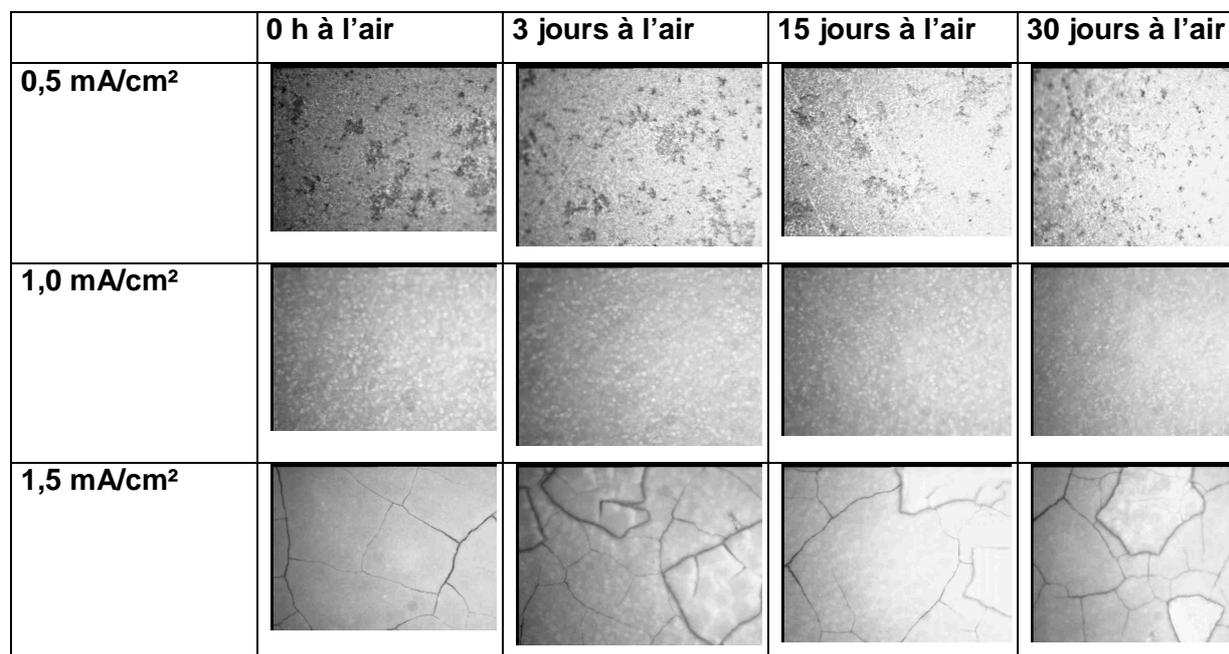


Figure IV-48: Photos prises par microscope optique des revêtements obtenus à 0,5 mA/cm² durant 20 min dans $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,1 M avec et sans ajout de PEG.

Au contraire du comportement électrochimique du substrat dans la solution des nitrates de cérium exempte de PEG, l'allure de la courbe en présence de PEG au début d'immersion montre une chute de potentiel due à la passivation du substrat suite à la déposition de l'oxyde de cérium [93]. Ce changement du comportement de l'électrode est le caractère d'un phénomène de complexations provoqué par l'ajout du PEG [94].

De plus, les fluctuations observées sur la courbe obtenue à partir d'une solution $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,1 M exempte de PEG sont probablement liées un état d'une corrosion localisée. Cependant, l'ajout du PEG dans la solution élimine les fluctuations du potentiel indiquant une inhibition de la dissolution du substrat.

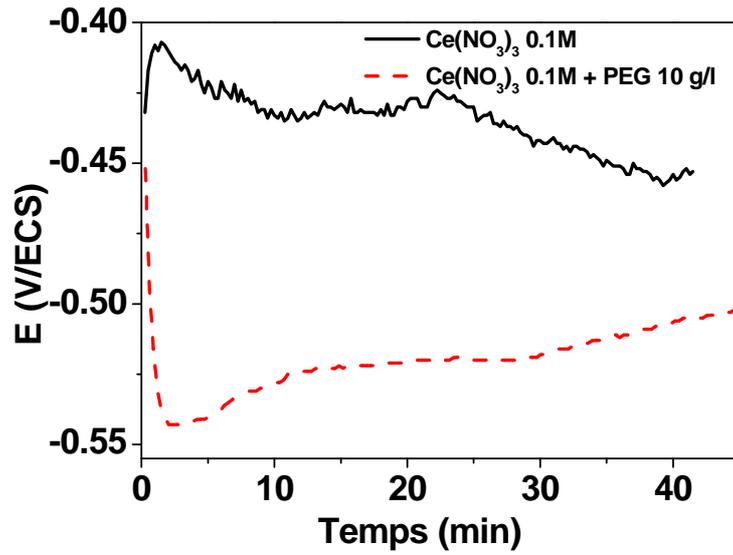


Figure IV-49 : Variation du potentiel abandon de l'électrode en acier à partir d'une solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,1 M avec et sans ajout de PEG.

V. 12. Conclusion

Cette première partie de l'étude a été consacrée à l'élaboration, la caractérisation physique et analytique des revêtements d'oxydes de cérium élaborés sur un acier à bas carbone « A366 » à partir d'une solution de nitrate de cérium de concentration relativement élevée (0,1M).

Les voltammogrammes obtenus ont montré que les réactions de réduction de l'oxygène et de l'eau se déroulent d'une façon rapide accompagnées d'un dégagement d'hydrogène important. Les densités de courant enregistrées durant le balayage retour sont la conséquence d'un blocage de surface important. Ceci indique certainement un processus d'électrodéposition favorable notamment en augmentant la concentration en précurseur. Au départ du balayage cathodique, la vague électrochimique observée sur les courbes de la voltamétrie cyclique est associée à une simple interaction ou réduction des ions Ce^{4+} libres dans la solution sur la surface de l'électrode.

Nous avons montré, en premier lieu, que le milieu de rinçage des dépôts influence la composition et non pas ou peu la morphologie des revêtements. En effet, les dépôts rincés à l'eau renferment plus d'ions nitrate piégés que les dépôts rincés à l'éthanol. De plus, d'après les résultats de la *DSC* les dépôts rincés à l'eau sont plus susceptibles à l'adsorption du CO_2 de l'air. Le traitement thermique des dépôts arrachés du substrat à des températures allant jusqu'à 550°C a montré qu'une portion amorphe subsiste toujours dans les dépôts. Ceci nous laisse croire que la cristallisation totale des revêtements nécessite des températures supérieures à 550°C. De plus, la cristallinité des dépôts rincés à l'éthanol est meilleure que celle des dépôts rincés à l'eau.

Les résultats des différentes méthodes d'analyses ont montré que la composition des revêtements obtenus est un mélange d'hydroxyde et oxydes amorphes, non stœchiométriques et stœchiométriques de cérium. De plus, les revêtements renferment des quantités non négligeables de nitrates piégées et non piégées. La présence d'un tel nombre d'espèces explique d'une part l'évolution physique des revêtements, et d'autre part la difficulté d'avoir une composition chimique précise.

La densité de courant appliquée joue un rôle important dans la formation et le mode de croissance des dépôts. D'un autre côté, il a été constaté que le changement des allures des courbes temporelles influencé par les réactions de réduction des nitrates, O_2 et H_2O est directement lié au mode de croissance du revêtement. En effet, à faibles densités de courant la nucléation et la croissance des cristallites se manifestent en même temps. En revanche, à des densités de courant plus élevée, la vitesse de croissance semble être plus rapide donnant lieu à la formation d'un film recouvrant toute la surface indiqué par la valeur stable

du potentiel. Le calcul de la taille des particules a mis en évidence que l'augmentation de la densité de courant favorise la formation de fines particules.

Ajouté au vieillissement de la solution, la production des OH^- nécessaire pour la formation des hydroxydes de cérium et H_3O^+ lors de l'oxydation du revêtement sont trois facteurs déterminant la diminution du pH de la solution.

L'augmentation des fissures observées sur les revêtements avec l'augmentation de la densité de courant est due soit aux facteurs liés au processus d'électrodéposition (dégagement H_2) soit à des facteurs reliés aux méthodes de rinçage et de séchage des dépôts.

La masse des dépôts en fonction du temps de déposition varie d'une façon polynomiale jusqu'à l'établissement d'un état d'équilibre entre le processus d'électrodéposition et la dissolution acide de la couche externe du revêtement. En se référant aux travaux antérieurs on conclut que la variation dépend de plusieurs facteurs (densité de courant appliquée, nature du substrat, concentration en précurseur)

L'analyse de la dissymétrie du pic de vibration du CeO_2 dans des diagrammes Raman relatifs aux dépôts obtenus à différents temps de déposition relié aux lacunes d'oxygène a montré que la concentration des défauts est directement liée à la variation de la taille des particules. L'augmentation de cette dernière avec le temps de réaction est due à l'effondrement de la structure nano-aciculaire vers une structure plus dense.

En augmentant la température du bain, la morphologie des dépôts obtenus passe d'une structure aciculaire vers une structure en rosette. De plus, on observe une augmentation de la taille des particules et une diminution des lacunes d' O_2 avec l'augmentation de la température indiquant moins de désordre dans la maille du CeO_2 .

Les dépôts obtenus dans 0,1 et 0,25 M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, en particulier à faibles densités de courant conduisent au développement de la rouille verte carbonatée qui se transforme après 48 h d'exposition à l'air en lépidocrocite. La coexistence des ions Fe^{+2} , $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et les ions carbonates CO_3^{2-} provenant du CO_2 de l'air dissout dans la solution donne lieu à la formation de la rouille verte carbonatée. Les conditions thermodynamiques de formation de ce type de produit de corrosion coïncident parfaitement avec les conditions d'électrodéposition à partir de notre bain. L'augmentation du pH de la solution n'a fait que retarder son apparition.

Les résultats électrochimiques, les observations micrographiques et les analyses *EDS*, nous ont permis de conclure que la concentration en précurseur influence le mode de croissance du film et notamment l'épaisseur et la qualité du film obtenu.

De plus, les diffractogrammes *RX* ont montré que les dépôts obtenus à partir de 0,25 M renferment une portion importante d'hydroxyde de cérium non oxydée. Ceci n'a pas été observé sur les dépôts obtenus à partir de 0,1M. Ceci laisse conclure que l'oxydation du

revêtement se réalise loin de l'interface et que le revêtement est composé d'une couche externe riche en oxyde et d'une couche interne riche en hydroxyde de cérium.

L'ajout du PEG dans la solution des nitrates de cérium semble inhiber la première étape qui consiste à la dissolution du substrat et ainsi la formation de la rouille verte à travers un processus de substitution entre l'eau et les molécules de PEG à l'interface. Le suivi des dépôts obtenus en présence de PEG a montré une parfaite stabilité physique. D'autre part, ceci a été vérifié par l'évolution du potentiel d'abandon.

Au contraire des dépôts obtenus dans une solution sans de PEG, l'ajout du PEG fait diminuer la portion de la phase amorphe dans les revêtements ce qui rend la cristallisation des dépôts pratiquement complète après traitement thermique à 550 °C sous atmosphère azotée.

Références bibliographiques.

- [1] K. Aramki, *Corr. Sci.*, 43 (2000) 2201-2215.
- [2] M. Bethencourt, F. G. Botana, M. Marcos, N. A. Arenas, J. de damborenea, *Proceeding 9th European symposium on corrosion inhibitors*, vol 1, University of ferrara, Ferrara 2000, p 83
- [3] D. Sylla, *Electrodéposition d'alliages Zn-Mn en milieu alcalin*, Thèse La Rochelle, 2004
- [4] E. J. Ruiz, R. Ortega-borges, L. A. Godinez, T. Chapman, Y. Meas-Vong, *Electrochemical Acta*, 52(2006)914-920.
- [5] U. Morales, Y. Meas, A. Becerril, *Memorias del IX Congreso Nacional de Electroquímica*, Morelos, Mexico, 1994, p92.
- [6] T. Ohmori, M. S. El-deab, M. Osawa, *J. Electroanalytical Chem.*, 470(1999)46-52.
- [7] L. Huaixiang, X. Chengshan, Z. Huizhao, C. Wentian, *Rare Metals*, 19(2000)70-75.
- [8] S. A. Hayes, Pu Yu, T. J. O'Keefe, M. J. O'Keefe, and J. O. Stoffer, *J. Electrochem. Soc.*, 149(2002) C623-C630.
- [9] P. Yuz and T. J. O'Keefe, *J. Electrochem. Soc.*, 153(2006)C80-C85.
- [10] T. D. Golden and adeli Qi Wang, *J. Electrochem. Soc.*, 150(2003)C621-C624.
- [11] J. W. Dini, "Electrodeposition, the materials science of coatings and substrat", Noyes Publications, (1992) p195.
- [12] W. Lorenz, *Z. Naturforsch.*, 9A(1954)p716.
- [13] J. Bockris, G.A. Razumney, "Fundamental Aspects of Electrocrystallization", Plenum press, New-York, (1967) p27,
- [14] D. Q. Shi, M. Ionescu, T. M. Silver, S. X. Dou, *Physica*, C384(2003) 475-481.
- [15] Stephane Andrieu, *Les surfaces solides : concepts et méthodes*, Savoirs actuels, EDP Sciences/CNRS- Edition (2005) pp 421-426.
- [16] Feng-Bin Li, R. C. Newman and G. E. Thompson, *Electrochimica Acta*, 42(1997) 2455-2464.
- [17] J. Crous, F. Brezault, C. Rebere, M. Gadouleau, *Surface and Coatings Technology*, 200(2006)4636-4645.
- [18] N. Rane, H. Zou, G. Buelna, Jerry Y.S. Lin, *Journal of Membrane Science*, 256 (2005) 89-97.
- [19] Huey-Ing Chen, Hung-Yi Chang, *Ceramics International*, 31 (2005) 795-802.
- [20] X. D. Zhou, W. Huebner, H. U. Anderson, *chem. Mat.*, 15(2003)378,
- [21] X. D. Zhou, W. Huebner, H. U. Anderson, *App. Lett.*, 80(2002)3814.
- [22] R. C. Korosec, I. K. Škofic, N. Bukovec, *Thermochimica Acta*, 411 (2004) 211-217.
- [23] A. Kossoy, J. P. Nair, E. Wachtel, I. Lubomirsky, J. Fleig and O. Maier, *Journal of Electroceramics*, 13(2004)605-608.
- [24] B. N. Sivasankar, J.R. Sharmila, R. Saratha, S. Govindarajan, *Thermochimica Acta*, 417 (2004) 107-113.
- [25] A. Siokou, S. Ntais, V. Dracopoulos, S. Papaefthimiou, G. Leftheriotis, P. Yianoulis, *Thin Solid Films*, 514 (2006) 87-96.
- [26] J. R. Mc-Bride, K. C. Hass, B. D. Poindexter, W.H. Weber, *J. Appl. Phys.*, 76 (1994) 2435.
- [27] B. M. Reddy, A. Khan, Y. Yamada, T. Kobayashi, S. Loidant, J.-C. Volta, *J. Phys. Chem.*, B 107 (2003) 475.
- [28] I. Kosacki, T. Suzuki, H. U. Anderson, P. Colomban, *Solid State Ionics*, 149 (2002) 99-105.
- [29] J. E. Spanier, R. D. Robinson, F. Zhang, S. W. Chan, I. P. Herman, *Phys. Rev.*, B 64 (2001) 245.
- [30] M. Balasubramanian, C. A. Melendres, A. N. Mansour, *Thin solid films*, 347(1999) 178-183.
- [31] M. Mogensen, Nigel M. Sammes, Geoff A. Tompsett, *Solid State Ionics*, 129 (2000) 63-94.
- [32] S. Nakane, T. Tachi, M. Yoshinaka, K. Hirota, O. Yamaguchi, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 (1997) 3221.

- [33] Huey-Ing Chen, H. Yi Chang, *Solid State Communications*, 133 (2005) 593-598.
- [34] H. S. Kang, Y.C. Kang, H.Y. Koo, S.H. Ju, D.Y. Kim, S.K. Hong, J.R. Sohn, K.Y. Jung, S.B. Park, *Mat. Sci. Eng.*, 127B (2006) 99-104.
- [35] D. Andreescu, E. Matijevic, D. V. Goia, *Colloids and surfaces A : physicochem. Eng. Aspects*, 291(2006) 93-100.
- [36] C. E. Holcombe Jr, *J. Am Ceram. Soc.*, 61(1978)481.
- [37] B. Djuricica, S. Pickering, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19 (1999) 1925-1934.
- [38] G. H. A. Therese, P.V. Kamath, *J. Appl. Electrochem.*, 28 (1998) 539.
- [39] Y. Matsumoto, J. Hombo, *J. Electroanal. Chem.*, 279 (1990) 331.
- [40] Hang-Yi. Chang, Huey-ing, Chen, *Journal of crystal growth*, 283(2005)457-468
- [41] S. Wang; W. Wang, J. Zuob, Y. Qian, *Materials Chemistry and Physics*, 68 (2001) 246-248.
- [42] M. I. Cabac, M. I. de Barros Marques, M. A. Marques, A. M. Gaspar, M. L. de Almeida, *Journal of Molecular Liquids*, 117 (2005) 69-76.
- [43] M. K. Marchewka, A. Pietraszko, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66 (2005) 1039-1048.
- [44] Y. Zhou, J. A. Switzer, *J. Alloy and compounds*, 237(1996)1-5.
- [45] X. D. Zhou, W. Huebner, H. U. Anderson, *Appl. Phys. Lett.*, 80(2002)139-144.
- [46] A. Nazeri, P. P. Trzaskoma-Paulette, D. Bauer, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 10 (1997) 317-331.
- [47] J. Edington, M. J. O'Keefe, T. J. O'Keefe, *Surface & Coatings Technology*, 200 (2006) 5733-5737.
- [48] L. Arurault, P. Monsang, J. Salley and R. S. Bes, *Thin Solid Films*, 466(2004)75-80.
- [49] B. Elidrissi, M. Addou, M. Regragui, A. Bougrine, *Thin Solid Films*, 379(2000) 23-17.
- [50] W. H. Weber, K. C. Hass, J. R. McBride, *Phys. Rev. Lett.*, B 48(1993)178.
- [51] P. Parayanthal, F. H. Pollak, *Phys. Rev. Lett.*, 52(1984)1822.
- [52] H. Richter, Z. P. Wang, L. Ley, *Solid State communication*, 39(1981)625.
- [53] M. Fuji, S. Hayashi, K. Yamamoto, *Appl Phys Lett.*, 57(1990)2692.
- [54] J. W. Ager, D. K. Veris, G. M. Rosenblatt, *phys. Rev.*, B 43(1991) 6491-6499.
- [55] H. M. Fan, L. T. Yang, W. S. Hua, X. F. Wu, *Nanotech.*, 15(2004)37.
- [56] X. Wen, W. Zhang, S. Yang, Z. R. Dai, Z. L. Wang, *Nano. lett.*, 2(2002)1397-1401.
- [57] M. Yamashita, K. Kameyama, S. Yabe, S. Yoshida, Y. Fujishiro, *Journal of matter science*, 37(2002)683.
- [58] N. Boucherit, A. Hugot-Le Goff, S. Joiret, *Materials science forum*, 112(1992)581.
- [59] P. M. Bonin, W. Jedral, M. S. Odziemkowski, R. W. Gillham, *Corr. Sci.*, 42(2000) 1921-1930.
- [60] L. Legrand, G. Sagan, S. Lecomte, A. Chaussé, R. Messina, *Corr. Sci.*, 43(2001)1739-1749.
- [61] S. Simard, M. S. Odziemkowski, D. E. Irich, L. Brossard, H. Menard, *J. Applied. Electrochem.*, 31(2001) 913-920.
- [62] S. H. Drissi, Ph. Refait, M. Abdelmoula, J. M. Jénin, *Corr. Sci.*, 37(1995)2005.
- [63] B. Drits, B. A. Sakharov, A. L. Salyn, A. Manceau, *Clays Clay Miner*, 28(1993)185.
- [64] A. Manceau, W. P. Gates, *Calys Clay Miner*, 45(1997) 448.
- [65] S. Loyaux-lawniczak, Ph. Refait, J. J. Ehrhandt, J. M-R. Jenin, *Hydrol and Earth Syst Science*, 3(1999)593.
- [66] D. Thiery, D. Person, N. Boucherit, A. Hugot-Legoff, *Corr. Sci.*, 32(1991)273.
- [67] Ph. Refait, M. Reffass, J. Landoulsi, R. Sabot and M. Jeannin, *Colloids and Surfaces*, 299(2007)29-37.
- [68] M. Pourbaix, *Atlas électrochimique*, Gautiers-Villars & cie Editeurs, Paris, 1963, p184
- [69] D. Terribile, A. Trovarelli, J. Liorca, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, *Journal of Catalysis*, 178(1998) 299–308.
- [70] M. A. Veloz, I. Gonzales, *Electrochemica Acta*, 48(2002)135-144.
- [71] M. M. singh, A gupta, *Corrosion*, 56(2000)371.
- [72] L. Aries, *J. appl. Electrochem.*, 25(1994)554-558.

- [73] A. J. Aldykiewicz, A. J. Davenport, H. S. Isaacs, *J. Electrochem. Soc.*, 143, (1996) 147-154.
- [74] S. Virtanen, M. B. Ives, G. I. Sproule, P. Schmuki, M. J. Graham, *Corr. Sci.*, 39, (1997) 1897-1913.
- [75] M. Wei, K. L. Choy, *Journal of Crystal Growth*, 284 (2005) 464–469.
- [76] J. Dobryszycski, S. Bialozor, *Corr. Sci.*, 43(2001)1390-1319.
- [77] S. Abd el wanees, A. Abd el aal, E. E. Abd el aal, *Br. Corrosion. J.*, 28(1993)222.
- [78] E. Guilminot, F. Dalard, C. Degrigny, *Corr. Sci.*, 44 (2002) 2199–2208.
- [79] H. Ashassi-Sorkhabi, S. A. Nabavi-Amri, *Electrochimica Acta*, 47 (2002) 2239-2244.
- [80] Hey-Ing Chen, Hung-Yi Chang, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 242 (2004) 61–69.
- [81] D. V. Goia, E. Matijeric, Preparation of monodispersed metal particles, *New journal of chemistry*, 22(1998)1203-1215.
- [82] N. Uekawa, M. Ueta, Y. J. Wu, K. Kakegawa, *chemistry letters*, 8(2002)854-855.
- [83] Feng-Bin Lia, and G. E. Thompson, *J. Electrochem. Soc.*, 146 (1999) 1809-1815
- [84] H. Zou, Y. S. Lin, N. Rane, T. He, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 43(2004) 3019-3025.
- [85] Wei-Wei Yao, T. Bai , J. Sun, C. Zhu, J. Hu, H. Zhang, *Thermochimica Acta*, 437 (2005) 17-20.
- [86] S. Tsunekawa, R. Sahara, Y. Kawazoe, K. Ishikawa, *Applied Surface Science*, 152 (1999) 53-56.
- [87] M. Rozenberg, A. Loewenschuss, Y. Marcus, *Spectrochimica Acta, Part A* 54 (1998) 1819-1826.
- [88] S. Anguiano-Igea, F.J. Otero-Espinar, J.L. Vila-Jato, J. Blanco-Mhdez, *Pharmaceutics Acta Helvetiae*, 70 (1995) 57-66.
- [89] S. Nagarajan, S. Sudhakar, K. S. V. Srinivasan, *Pure & App. Chem.*, 70(1998)1245-1248.
- [90] W. Brzyska, E. Swita, *Thermochimica Acta*, 255 (1995) 191-200.
- [91] X. Yin, L. Hong, Z. Liu, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25 (2005) 3097-3107.
- [92] M. J. Arias, J. R. Moyano, J.M. Gine, *Thermochimica Acta*, 321 (1998) 33-41.
- [93] M. F. Montemor, A. M. Simões, M. G. S. Ferreira, *Progress in Organic Coatings*, 44 (2002) 111-120.
- [94] D. Landolt, *Traité des matériaux* 12, Presses Polytechniques et Universitaires romandes, Lausanne, 1993.

Chapitre V

Elaboration et caractérisation des revêtements d'oxyde de cérium sur acier électrozingué

Ce chapitre est scindé en deux parties : la première correspond à la préparation des électrodes de travail en acier électrozingué à partir d'un bain électrolytique à base de chlorure de zinc. Contrairement à l'acier galvanisé à chaud, l'acier électrozingué présente l'avantage de contrôler l'épaisseur et les caractéristiques (morphologie et composition) de la surface du revêtement à l'échelle laboratoire. C'est pourquoi une étude électrochimique du substrat vis-à-vis du bain électrolytique et de caractérisation de l'état de surface des revêtements est indispensable. La seconde partie est consacrée à l'élaboration et la caractérisation des revêtements d'oxyde de cérium sur l'acier électrozingué. Ainsi, le même protocole opératoire décrit dans le chapitre précédent sera suivi dans cette partie.

V-1. Préparation de revêtements de zinc électrolytiques sur acier

V. 1. 1. Comportement électrochimique de l'acier dans la solution de chlorure de zinc

Les revêtements en zinc sont largement utilisés comme matériaux de protection des aciers contre la corrosion. L'intérêt positif de ce genre de revêtement est attribué à sa nature sacrificielle, à son faible coût d'élaboration et à la facilité de son application [1]. De plus, l'efficacité faradique élevée et sa nature éco-environnementale rend les bains acides à base de chlorure de zinc les plus utilisés par rapport aux bains sulfatés ou alcalins [1-5]. A cet effet, il a été choisi d'élaborer les revêtements en zinc à partir d'un bain acide de chlorure de zinc dans les conditions suivantes [1]:

ZnCl₂: 50 g/L, **H₃BO₃**: 63 g/L, **KCl**: 240 g/l

pH: 4,5 (ajustement du pH se fait par ajout de KOH 1M)

Température du bain = 40°C

Le potentiel d'abandon de l'acier dans ce bain est de -0,565 V/ECS. Le léger déplacement vers -0,570 V/ECS (potentiel initial de balayage) est effectué afin d'éviter la réaction d'oxydation de l'acier qui polluerait le bain en introduisant des ions Fe²⁺. La *Figure V-1* montre les voltammogrammes obtenus avec et sans agitation du milieu entre -0,57 et -2,0 V/ECS. Du côté cathodique se produisent les réactions de réduction à la surface métallique. La réaction de réduction de l'oxygène se déroule entre -0,7 à -1,1 V/ECS. En revanche, la réduction des H⁺ au-delà de -1,8 V/ECS conduisant au dégagement d'H₂ visible à la surface de l'électrode. Le pic observé à -1,45 V/ECS correspond à la réduction des Zn²⁺. En effet, un dépôt de zinc a été observé sur l'électrode de travail. La diminution du courant cathodique est due au blocage de la surface activée par le zinc électrodéposé. A la suite de cette diminution, une augmentation de courant intervenant après la déposition du zinc est associée à la réduction de l'eau. A pH égal à 4,5 le potentiel d'équilibre du couple redox H₂O/H₂ est égal à 1,07 V/ECS. Le potentiel de réduction de l'eau sur l'électrode en acier électrozingué est légèrement déplacé vers des valeurs plus cathodiques. Le décalage enregistré illustre bien le fait qu'une surtension est nécessaire pour produire un dégagement d'H₂. Lors du balayage retour l'hystérésis observée laisse présager la formation d'un dépôt bloquant la surface de l'électrode. Le potentiel d'équilibre standard du couple Zn²⁺/Zn vaut -1,01V/ECS. Le potentiel d'équilibre calculé à partir de l'équation de Nernst pour une concentration en Zn²⁺ de 0,367 mol L⁻¹ est égal à -1,023 V/ECS. Le potentiel expérimental de réduction des espèces Zn(II) à partir de la solution du zinc acide est pratiquement identique au potentiel d'équilibre théorique. Sur les voltammogrammes obtenus dans les mêmes conditions et sous agitation nous constatons des oscillations qui doivent provenir du mode d'agitation entraînant des perturbations dans les mesures. Malgré ces perturbations, on peut

facilement distinguer le pallier mais à des densités de courant plus importantes. Celui-ci traduit des réactions limitées par la vitesse de transport de matière à l'interface.

Dans le sens retour, on observe une hystérésis assez large résultant de la formation du dépôt et à la cristallisation du zinc qui induit un blocage de la surface et par conséquent des densités de courant plus faibles.

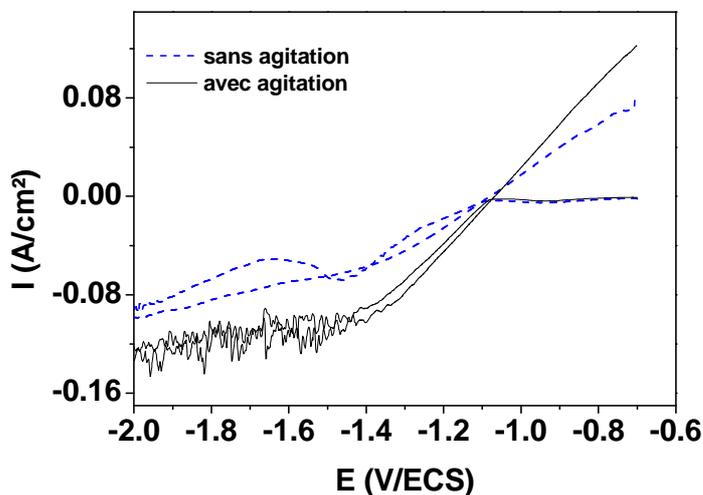


Figure V-1: Voltammogrammes obtenus sur acier dans un bain de chlorure de zinc à 40°C et à la vitesse $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$

Ces voltammogrammes nous permettent de choisir les densités de courant pour l'élaboration des revêtements en zinc. La partie intéressante se situe du côté cathodique donc, avec des densités de courant négatives.

V. 1. 2. Caractérisation analytique des revêtements

Les images MEB des revêtements de zinc électrodéposé à des densités de courant comprises entre 5×10^{-2} et 8×10^{-2} A/cm² sont montrées sur la *Figure V-2*. Les dépôts obtenus à densité de courant cathodique $< 6 \times 10^{-2}$ A/cm² sont discontinus et ne recouvrent pas toute la surface de l'échantillon, cependant, les dépôts obtenus entre 6×10^{-2} et 8×10^{-2} A/cm² sont continus, recouvrant, de même orientation et caractérisés par des gros cristaux hexagonaux à facette orientés vers le substrat. Ceci est en accord avec les résultats des travaux de Yim *et al.* [6]

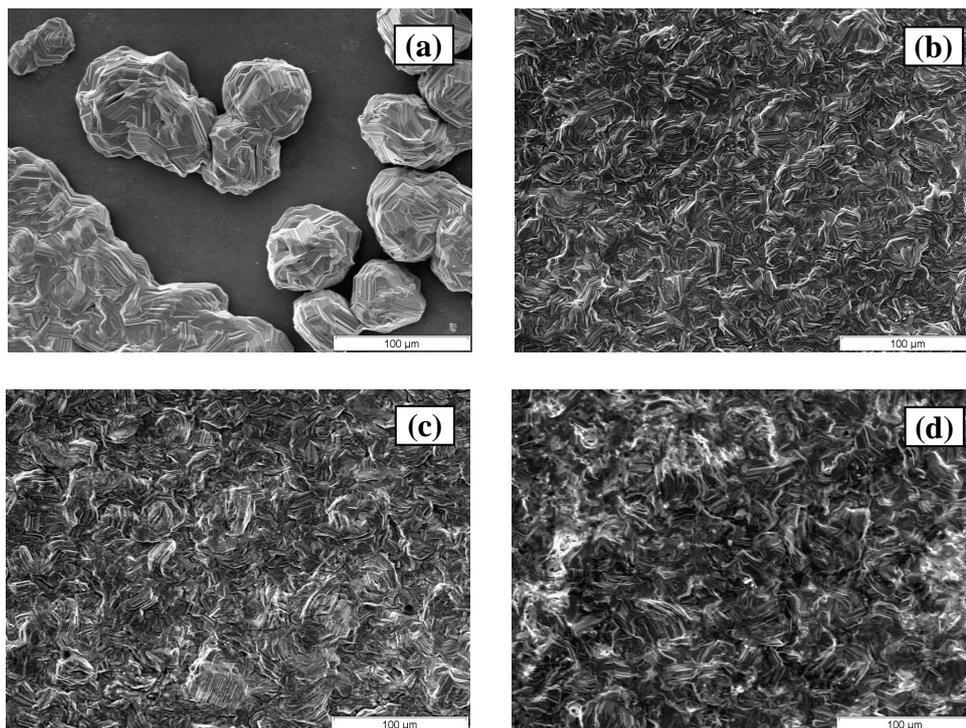


Figure V-2: Image MEB de dépôts de zinc réalisés sur acier à 40°C et à (a) 5×10^{-2} , (b) 6×10^{-2} , (c) 7×10^{-2} , et (d) 8×10^{-2} A/cm² sous agitation.

Pour le zinc électrodéposé il a été montré que la texture et la morphologie des grains dépendent de la densité de courant appliquée durant l'électrodéposition [7]. De plus, plusieurs auteurs ont montré que les propriétés anti-corrosion des revêtements de zinc dépendent non seulement de leur composition chimique mais aussi de leur orientation cristallographique [8-9]. A cet effet, les dépôts obtenus ont été caractérisés par diffraction des RX. Les diagrammes sont comparés aux données standard de diffraction de la poudre du zinc JCPDS 004-0831. Les diffractogrammes obtenus sont identiques à celui de la poudre de zinc, mais l'intensité des pics diffère, ce qui suggère probablement une orientation cristalline différente. Les pics observés sont ceux du zinc identifiés sur la *Figure V-3* par les indices de Miller. Ils ne sont accompagnés que du pic principal du fer associé au substrat (Fe α). La raie la plus intense des dépôts obtenus entre 6×10^{-2} et 7×10^{-2} A/cm² et 40°C est

relative au plan (112). En revanche à 8×10^{-2} A/cm² la raie la plus intense identifiée sur le diagramme RX correspond au plan cristallographique (101).

L'analyse quantitative par diffraction des RX est souvent utilisée pour la mesure du degré de texture du dépôt électrodéposé. Le coefficient de texture «*Tc*» est défini [10-12] par l'équation <V-1>:

$$Tc(hkl) = \frac{R_1(hkl)}{R_2(hkl)} < V-1 > \quad R_1 = \frac{I(hkl)_s}{\sum I(hkl)_s} \times 100 < V-2 > \quad R_2 = \frac{I(hkl)_p}{\sum I(hkl)_p} \times 100 < V-3 >$$

L'indice S dans l'équation <V-2> représente les pics relatifs aux dépôts, cependant l'indice p dans l'équation <V-3> est lié aux pics de référence. Une valeur de *Tc* dépassant l'unité indique une orientation préférentielle selon le plan considéré. De plus, le coefficient «*RTC*» exprime l'intensité d'une orientation (*hkl*) donnée relative à la poudre de zinc en pourcentage des intensités de toutes les orientations parallèles à la surface de l'échantillon étudié :

$$RTC(hkl) = \frac{Tc(hkl)}{\sum Tc(h_i k_i l_i)} < V-4 >$$

Le *Tableau V-1* résume les valeurs de *Tc* et *RTC* des dépôts de zinc obtenus à différentes densités de courant et 40°C. De plus, à titre de comparaison, les valeurs des mêmes paramètres pour un dépôt élaboré à 8×10^{-2} A/cm² et température ambiante (21°C) sont aussi données dans le *Tableau V-1*.

Tableau V-1: Coefficient de texture et texture relative des revêtements obtenus à différentes conditions.

Plan Cristallographique	Conditions d'électrodéposition							
	6x10 ⁻² A/cm ² et à 40°C		7x10 ⁻² A/cm ² et à 40°C		8x10 ⁻² A/cm ² et à 40°C		8x10 ⁻² A/cm ² et à 21°C	
	<i>Tc</i>	<i>RTC</i>	<i>Tc</i>	<i>RTC</i>	<i>Tc</i>	<i>RTC</i>	<i>Tc</i>	<i>RTC</i>
(002)	0,151	0,88	0,124	0,67	0,166	1,02	0,104	0,56
(100)	0,361	2,10	0,330	1,80	0,410	2,54	0,114	0,62
(101)	0,676	3,93	0,580	3,15	0,698	4,32	0,625	3,39
(102)	1,278	7,44	1,480	8,03	1,540	9,54	2,728	14,79
(103)	1,157	6,73	1,070	5,80	1,840	11,40	3,071	16,65
(110)	2,015	11,73	1,600	8,68	2,700	16,73	2,863	15,52
(004)	2,215	12,89	2,720	14,76	1,450	9,00	0,000	0,00
(112)	6,920	40,27	8,190	44,44	4,840	30,00	2,740	14,85
(200)	0,000	0,00	0,000	0,00	0,00	0,00	1,641	8,90
(201)	0,708	4,12	3,150	3,15	0,460	2,85	0,278	1,51
(104)	1,702	9,90	9,550	9,55	2,030	12,58	4,280	23,20

Pour le dépôt obtenu à 40°C et 6×10^{-2} A/cm², les valeurs de *RTC* montrent que 52% des cristaux sont orientés parallèlement aux plans (112) et (110) et 24% sont parallèles aux plans (102), (103) et (104). A 7×10^{-2} A/cm², on observe une légère différence. Cependant, à 8×10^{-2} A/cm² les valeurs de *RTC* montrent que l'orientation selon les plans (110) et (112) diminue au profit de la deuxième série des plans. En effet, 46,73% des cristaux sont orientés parallèlement aux plans (110) et (112) et 33,5% selon (102), (103) et (104). En comparant les résultats des diffractogrammes des dépôts obtenus à 8×10^{-2} A/cm² et 40°C avec celui d'un dépôt obtenu à la même densité de courant et à température ambiante, on observe une situation inversée. En effet, à Température ambiante presque 55% des cristaux sont orientés parallèlement aux plans (102), (103) et (104) et 30% selon (112) et (110). De plus, on remarque que le plan (004) n'est plus observable sur le diffractogramme du dépôt obtenu à température ambiante alors qu'il était relativement intense à 40°C.

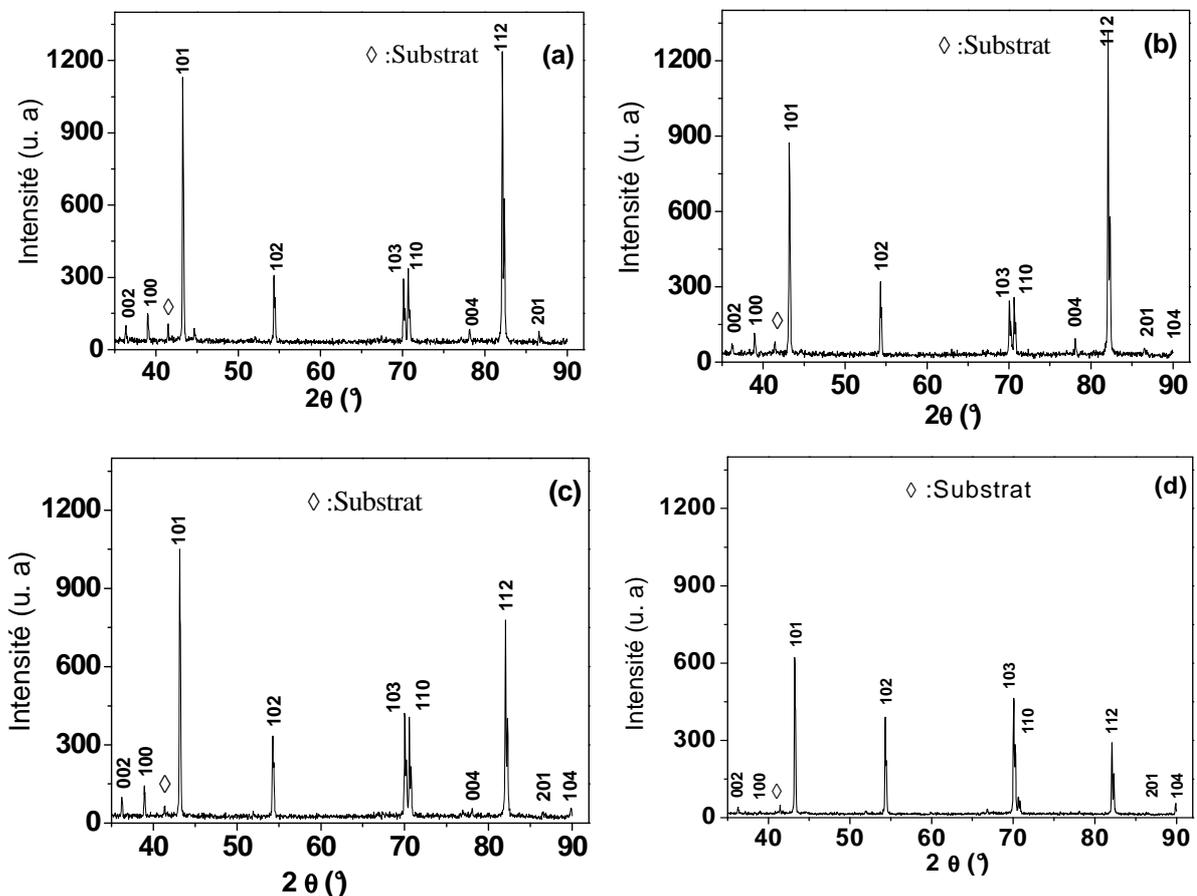


Figure V-3: Diffractogrammes RX des dépôts de zinc électrolytique obtenus sur acier sous agitation, 40°C et à (a) 6×10^{-2} , (b) 7×10^{-2} , (c) 8×10^{-2} A/cm², et (d) 8×10^{-2} A/cm² et à température ambiante.

Le *Tableau V-2* résume les valeurs des paramètres de maille calculées à partir des raies les plus intenses du zinc électrodéposé à différentes densités de courant et à 40°C.

Tableau V-2: Valeurs des paramètres de maille des revêtements de zinc élaborés à différentes densités de courant et à 40°C.

Densité de courant (A/cm ²)	Paramètres de maille (nm)		
	a	c	c/a
6x10 ⁻²	2,67230	4,89008	1,8299
7x10 ⁻²	2,67346	4,88976	1,8290
8x10 ⁻²	2,66594	4,94968	1,8566
Zinc (JCPDS 004-0831)	2,66530	4,94250	1,8542

Les valeurs du rapport axial «c/a» relatives aux dépôts obtenus entre 6x10⁻² et 7x10⁻² A/cm² sont plus faibles comparées à celle de la poudre de zinc. Cependant à 8x10⁻² A/cm², ce rapport axial est légèrement élevé. Le changement du rapport axial est relié au compactage des atomes et aux effets électroniques des phases [11]. Une diminution du rapport indique un meilleur compactage des atomes et par conséquent une structure plus dense caractérisée par moins de déformation de la maille formée. L'analyse chimique élémentaire de la surface des dépôts obtenus à différentes densités de courant par EDS a mis en évidence, en plus de la présence du zinc, la présence de l'oxygène et quelques traces des chlorures. La présence de l'oxygène est due essentiellement à l'oxydation spontanée du revêtement. En revanche, la présence de chlorure est peut être attribuée à une adsorption superficielle ou inclusion de la solution dans le dépôt car ces derniers ne participent pas à la réaction de réduction du zinc [3, 13].

Pour confirmer la nature des produits se trouvant sur la surface des dépôts, les revêtements ont été analysés par la spectroscopie Raman (Figure V-4). Les diagrammes obtenus ont mis en évidence la présence de plusieurs pics fins dont les plus intenses sont situés à 247 et à 585 cm⁻¹ pouvant être attribués au ZnCl₂. 4Zn(OH)₂. Cependant les pics observés à des faibles longueurs d'ondes sont relatifs soit à des vibrations secondaires du ZnO ou à des vibrations de la maille du zinc [14].

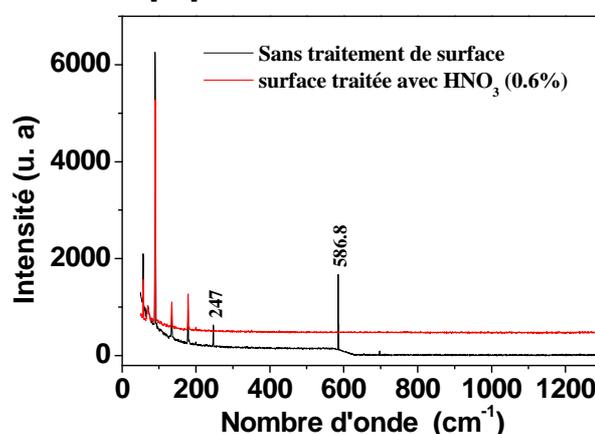


Figure V-4 : Diagramme Raman d'un revêtement de zinc élaboré à 7x10⁻² A/cm² et 40°C durant 20 min dans un bain de chlorure de zinc avec et sans traitement de surface.

Afin d'éliminer les traces de chlorure de la surface de l'acier électrozingué, il a été décidé qu'un prétraitement de la surface est nécessaire avant l'électrodéposition des dépôts d'oxyde de cérium. Le prétraitement consiste en un décapage par HNO_3 0,6% durant 10 s dans un bain ultrasonique. La vitesse de dissolution du zinc dans HNO_3 0,6% évaluée par la mesure de perte de poids est de l'ordre de $5 \mu\text{m}/\text{min}$, vitesse suffisante pour faire éliminer la couche superficielle du revêtement susceptible de contenir les impuretés et sans altérer l'épaisseur de la couche. Le diagramme Raman d'un échantillon décapé par l'acide nitrique ne montre que les pics relatifs à l'oxyde de zinc.

Les images de microscopie électronique à balayage d'une coupe transversale d'un revêtement obtenu à $7 \times 10^{-2} \text{ A}/\text{cm}^2$, 40°C durant 20 min (*Figure V-5*) montrent que l'épaisseur finale du zinc électrodéposé est de l'ordre de $30 \mu\text{m}$. L'irrégularité observée dans la couche de zinc déposée est certainement due au prétraitement de surface par l'acide nitrique. Le pourcentage faradique du bain estimé par l'application de la loi de Faraday est de l'ordre de 62,5%.

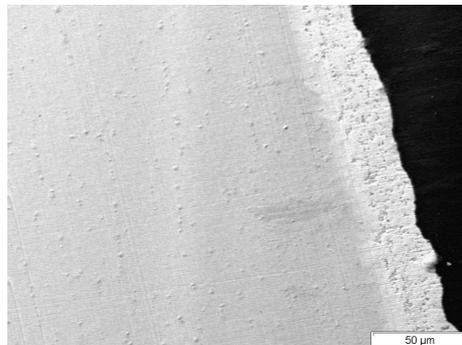


Figure V-5: Image MEB d'une coupe transversale d'un revêtement de zinc électrolytique obtenu sur acier à $7 \times 10^{-2} \text{ A}/\text{cm}^2$, 40°C durant 20 min.

V. 1. 3. Conclusion

Le bon compactage, la continuité des revêtements de zinc et leur épaisseur appréciable, les échantillons qui serviront à l'élaboration des revêtements de passivation en oxyde de cérium seront établies dans les conditions suivantes:

- 1)-Bain de zinc contenant : **ZnCl₂**: 50 g/L , **H₃BO₃**: 63 g/l, **KCl**: 240 g/L
pH: 4,5 (ajustement du pH se fait par ajout de KOH 1M)
- 2)-Température du bain 40°C
- 3)-Densité de courant cathodique: $7 \cdot 10^{-2} \text{ A}/\text{cm}^2$.
- 4)-Temps de l'électrodéposition : 20 min
- 5)-Bain sous agitation continue
- 6)-Traitement de surface à l'acide nitrique 0,6% pendant 10 s.

V. 2 Elaboration et caractérisation des revêtements d'oxyde de cérium sur acier électrozingué

V. 2. 1. Comportement électrochimique de l'acier électrozingué dans $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$

La composition chimique du bain électrolytique permettant l'électrodéposition de l'oxyde de cérium est la même que celle utilisée dans la partie précédente. De même les paramètres étudiés (concentration, densité de courant, température, temps d'électrodéposition, pH de la solution) sur le substrat en acier vont être examinés sur l'acier électrozingué. Avant d'entreprendre les tests de passivation, les échantillons revêtus en zinc sont traités dans HNO_3 0,6% durant 10 s, rincés à l'eau Milli-Q, nettoyés à l'éthanol dans un bain ultrasonique puis une nouvelle fois rincés à l'eau milli-Q et séchés à l'air chaud.

L'étude électrochimique du bain par la voltamétrie cyclique nous permettra de fixer convenablement le domaine des densités de courant de déposition. En outre, elle nous renseignera aussi sur les différents processus mis en jeu (adsorption d'espèce à la cathode, détection des étapes intermédiaires chimique ou électrochimique). On note que tous les essais seront réalisés en mode statique.

Afin de mieux apprécier l'état de surface des échantillons électrozingués vis-à-vis des solutions de nitrate de cérium, des voltammogrammes ont été obtenus dans $Ce(NO_3)_3$ à différentes concentrations (*Figure V-6*). Partant du potentiel d'abandon, en allant vers des potentiels plus faibles, nous observons tout d'abord le palier de diffusion associé à la réduction de l'oxygène. Ce palier est suivi par une diminution notable de la densité de courant correspondant à la réduction d'eau. Par rapport à notre électrode de travail le potentiel théorique de réduction d'eau est -1,54, -1,46 et -1,42 V/ECS dans 0,01, 0,1 et 0,25 M respectivement. Cependant par rapport aux potentiels observés, nous constatons un léger décalage vers des potentiels moins cathodiques. La valeur de cette surtension, de l'ordre de 330 et 200 mV pour 0,1 et 0,25 M respectivement, est due essentiellement à la fois à la diminution du pH de la solution et à l'augmentation de sa conductivité. Ceci est illustré par l'augmentation du dégagement d'hydrogène avec l'augmentation de la concentration et par les densités de courant atteintes. On note, en outre que l'augmentation de l'hystérésis des courbes avec l'augmentation de la concentration en cérium indique un blocage de surface plus important et par conséquent une meilleure déposition.

La vague électrochimique sous forme de pic observée durant le balayage cathodique et localisée à -1,27 et -1,29 V/ECS sur les voltammogrammes obtenus dans 0,1 et 0,25 M est attribuée à la réduction des espèces $Ce(IV)$ libres dans la solution. Ce phénomène est similaire à celui observé sur acier [15].

A titre de comparaison entre les deux substrats, les densités de courant observées sur acier sont légèrement plus élevées en valeur absolue que celles enregistrées sur l'acier électrozingué.

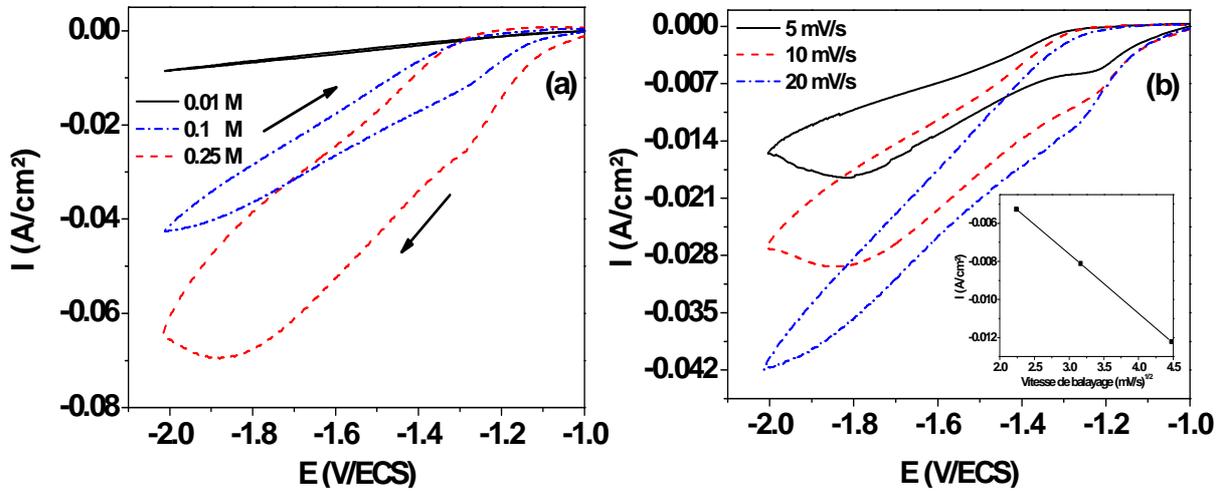
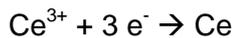


Figure V-6: Voltammogrammes obtenus sur acier (a) à différentes concentrations en nitrates de cérium ($\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$) et (b) dans $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,1M à différentes vitesses de balayage.

La cathode en acier électrozingué tend à inhiber la réduction de l'eau en décalant le potentiel de réduction de l'eau et en limitant l'échange électronique. Le phénomène de surtension lié à la réduction de l'eau ou des ions H^+ sur le zinc est connu [16-17]. Cependant, le palier observé à -1,79, -1,83 et -2,12 V/ECS durant le balayage cathodique sur les courbes obtenues dans 0,01, 0,1 et 0,25M respectivement est essentiellement dû à l'adsorption des bulles d'hydrogène bloquant la surface de l'électrode est peut être aussi due à la réduction du Ce^{3+} [18].



$$E = -2,483 + 0,0197 \log [\text{Ce}^{3+}]$$

<V-5>

V. 2. 2 Elaboration des revêtements d'oxyde de cérium dans 0,1M

Le mécanisme électrochimique d'électrodéposition d'hydroxyde de cérium est le même que celui déjà décrit dans le chapitre précédent. Cependant dans le cas de l'électrode d'acier électrozingué, la dissolution du zinc dans un milieu acide est une étape à prendre en considération. Cette étape commence dès l'immersion de l'électrode dans le bain et durera jusqu'à l'application de la densité de courant désirée (entre 20 et 60 s). Après application de la densité de courant, le pH local devient alcalin. La cinétique de dissolution du zinc dans une solution acide chromique à pH égal à 2 a été largement étudiée par Gabrielli *et al.* [19-20]. Les auteurs ont montré que dès les premiers instants d'immersion le potentiel d'équilibre de l'électrode prend une valeur plus cathodique puis il devient stable. Durant cette étape, l'électrode se passive tandis que le zinc continue à se dissoudre. D'autre part, la dissolution des alliages Mg/Al et des aciers inoxydables dans les bains de passivation à base de cérium a été aussi observée par plusieurs auteurs [21-25].

Les travaux consacrés à la passivation du zinc par immersion dans un bain à base de cérium ont montré que la couche formée est composée d'oxyde de Ce et Zn [26].

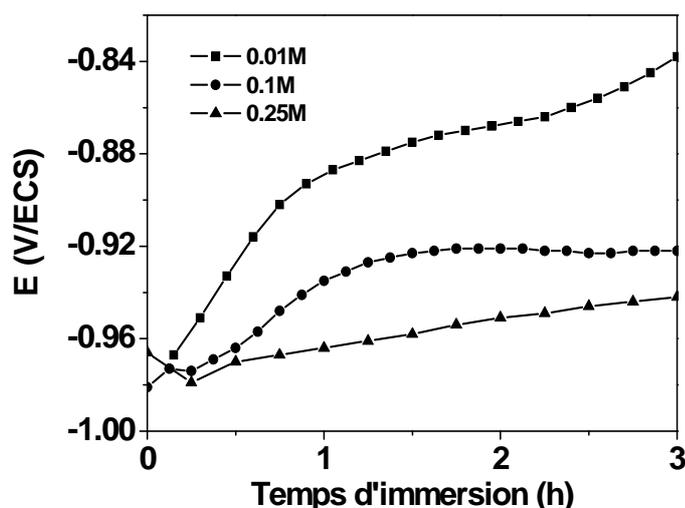


Figure V-7 : Variation du potentiel d'abandon de l'acier électrozingué à partir d'une solution de nitrate de cérium à différentes concentrations.

Le potentiel d'abandon de l'électrode d'acier électrozingué dans les solutions aqueuses de nitrate de cérium à 0,1 et 0,25 M permettra une évaluation du comportement de l'électrode durant la première étape d'immersion (*Figure V-7*). Dès les premiers instants d'immersion, le potentiel de l'électrode tend vers des valeurs anodiques due à la dissolution de la couche native de l'oxyde de zinc ou/et à la dissolution de la couche de zinc [27]. Le palier indiquant la stabilité du potentiel n'est observé qu'après 40 et 60 min d'immersion dans 0,01 et 0,1 M, cependant, dans 0,25 M le potentiel continue de s'anoblir jusqu'à 3 heures d'immersion où on observe le premier palier de passivation. A l'exception du temps de stabilité du potentiel

relatif à la formation du film d'oxy-hydroxyde de cérium par immersion, le même comportement a été observé par Montemor *et al.* [27] sur acier galvanisé à chaud dans 0,01 M.

De même, les essais d'électrodéposition ont été réalisés à différentes densités de courant toute en fixant le reste des paramètres opératoires (temps, température et concentration).

V. 2. 3. Influence de la densité de courant appliquée

Les courbes chronopotentiométriques obtenues sur acier électrozingué dans 0,1M et à différentes densités de courant sont représentées sur la *Figure V-8*.

Au début de l'électrodéposition les courbes temporelles sont caractérisées par une chute de potentiel allant vers des valeurs de plus en plus cathodiques avec l'augmentation de la densité de courant. Cependant, les courbes obtenues à densités de courant comprises entre 1 et 3 mA/cm² sont caractérisées par un maximum suivi d'une chute monotone. On note que le maximum observé se déplace vers des temps plus faibles avec l'augmentation de la densité de courant appliquée. Comme il a été montré dans la partie précédente, Cette variation observée sur les courbes d'électrodéposition est certainement liée au mode de croissance de la couche et dépend de la variation du pH local.

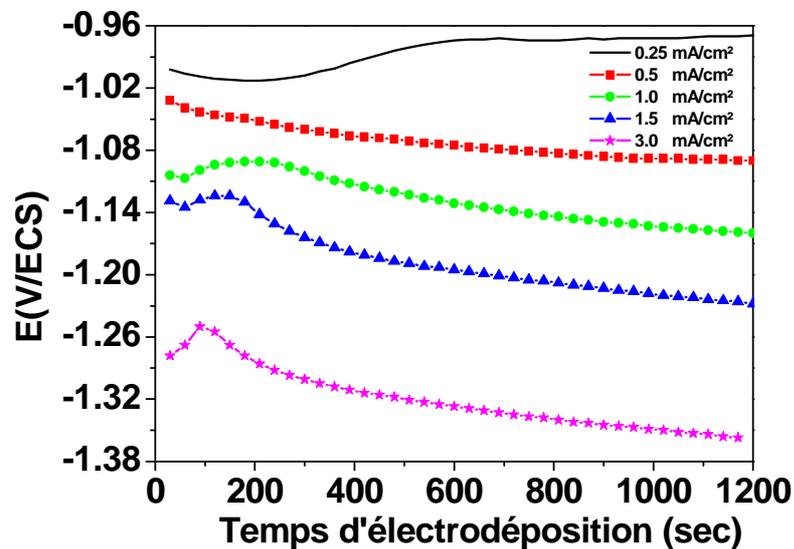


Figure V-8: Courbes chronopotentiométriques obtenues sur acier électrozingué à partir d'une solution de Ce(NO₃)₃ 0,1M durant 20 min et à 21°C.

Afin de mettre en évidence la formation du film de passivation, chaque dépôt a été analysé par spectroscopie Raman et diffraction des RX.

Les spectres *Raman* (*Figure V-9*) des dépôts obtenus à 0,25 mA/cm² montrent une très faible bande à 441 cm⁻¹ probablement attribuée à la vibration Ce-O de la maille du CeO₂. Le pic situé à 1053 cm⁻¹ est lié à la vibration du N-O des ions nitrates incorporés dans le revêtement. Le déplacement du pic des nitrates vers des fréquences plus élevées est probablement dû à la présence d'un excès de charges électriques positives [28]. De plus, on constate qu'avec l'augmentation de la densité de courant appliquée, les pics relatifs à l'oxyde de cérium et les nitrates deviennent plus intenses et se déplacent vers les fréquences normales de vibration du Ce-O et N-O. Ceci nous laisse conclure qu'en s'éloignant de la surface du substrat, les dépôts sont composés essentiellement d'oxyde de cérium. D'autre

part, les bandes observées à 399 et 1060 cm^{-1} peuvent être attribuées à la présence du $\text{Zn}(\text{OH})_2$ [29] et/ou à l'hydrozincite $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$. Les ions carbonates dans la solution réagissent avec les ions Zn^{+2} issues de la dissolution du substrat pour former soit les carbonates de zinc et/ou les hydrocarbonates de zinc selon la valeur du pH local et l'endroit d'interaction par rapport à l'interface notamment que les deux espèces réagissantes se trouvent en chemin opposé. En effet, les ions Zn^{+2} dissouts du substrat restent proches de la surface de l'électrode, cependant, les ions carbonates se trouvent au sein de la solution. Si la concentration des carbonates est insuffisante dans la solution pour réagir avec les ions Zn^{+2} , ces derniers s'hydroxydent suite à l'augmentation du pH local.

Les bandes de vibration à haute fréquence liées aux OH^- peuvent différencier entre l'hydratation ou non des carbonates de zinc. Les carbonates et les hydroxycarbonates (hydrozincite) montrent les mêmes bandes de vibration à faibles fréquences, par contre la différence s'observe à haute fréquence. A cet effet, les bandes situées à 385, 740, 1060 et 1370 cm^{-1} sont attribuées aux deux composés, cependant, les bandes situées à 3225, 3310 et 3365 cm^{-1} ne sont observées que dans le cas de l'hydrozincite [30]. La position des pics les plus intenses de vibration des $\text{Zn}(\text{OH})_2$ situés à 383 et 3450 cm^{-1} [31] rend l'identification et la distinction entre hydrozincite et l'hydroxyde de zinc un peu confuse.

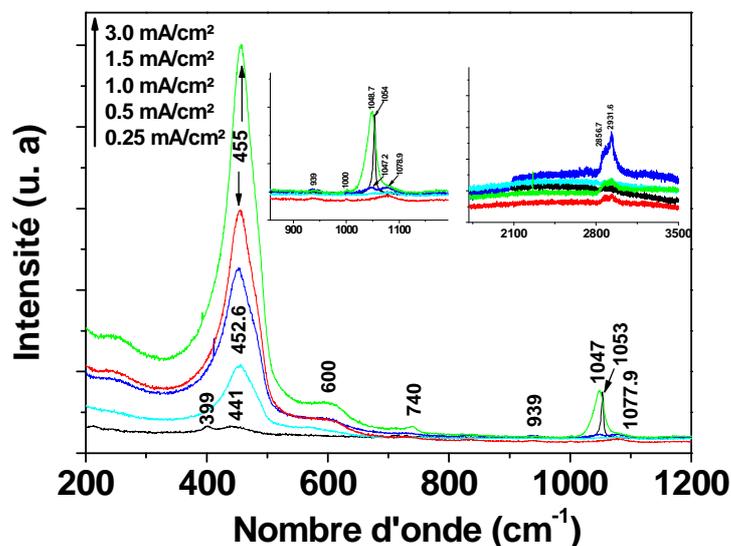


Figure V-9: Diagrammes Raman des dépôts obtenus sur acier électrozingué à partir d'une solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,1M durant 20 min et à 21°C.

On note que dans notre cas, les bandes de faibles intensités situées entre 2900 et 3000 cm^{-1} sont peut être attribuées à la vibration $-(\text{CH}_2)-$ de l'éthanol utilisé durant le rinçage des dépôts.

A cet effet, l'utilisation d'une autre méthode d'analyse comme la diffraction des RX peut enlever toute ambiguïté et rendre l'identification exacte. L'analyse des dépôts par diffractométrie des RX (Figure V-10) a confirmée la présence des produits de dissolution du

substrat accompagnant l'électrodéposition de l'hydroxyde de cérium. En effet, en plus des pics relatifs au zinc du substrat, les diffractogrammes montrent clairement la formation du film à base d'oxyde de cérium par la présence de la majorité des raies caractéristiques du CeO_2 .

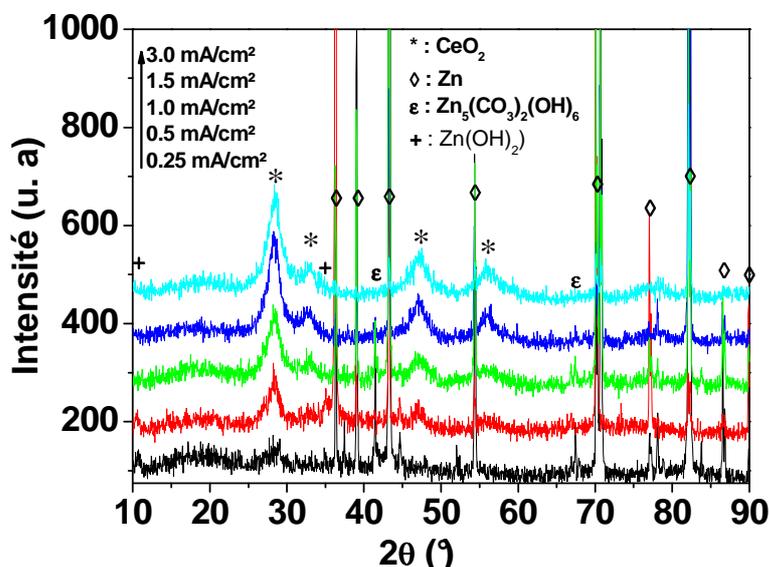


Figure V-10: Diffractogrammes de RX des dépôts obtenus sur acier électrozingué à partir d'une solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,1M durant 20 min et à température ambiante.

De plus, les raies situées à $2\theta = 41,49, 66,8$ et $67,5^\circ$ probablement attribuées respectivement au plan cristallin (511), (821) et (133) de hydrozincite (JCPDS 019-1458) sont accompagnées par la présence de faibles traces d'hydroxyde de zinc à travers les pics de diffraction situés à $2\theta = 10,4$ et 35° correspondant respectivement aux plans cristallins (004) et (028) selon la fiche JCPDS 020-1436 relative au $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Ceci indique probablement la coexistence des deux produits en même temps. Cependant aucun pic relatif à la vibration des hydroxydes de cérium n'est observé indiquant l'oxydation avancée des Ce(III) en Ce(IV). Le calcul de la taille des cristallites des dépôts par l'équation de Scherrer appliquée au plan cristallin le plus intense (111) montre une décroissance de la taille avec l'augmentation de la densité de courant appliquée (*Tableau V-3*).

Tableau V-3: Taille des cristallites des dépôts d'oxyde de cérium calculée à différentes densités de courant dans 0,1M.

	Densité de courant appliqué (mA/cm ²)			
	0,5	1,0	1,5	3,0
Taille (nm)	6,18	5,38	5,11	4,49

Au contraire des dépôts obtenus à de faibles densités de courant ($< 0,5 \text{ mA/cm}^2$), la caractérisation de la surface des revêtements par microscopie électronique à balayage (*Figure V-11*) montre que les dépôts obtenus à des densités de courant égales à $0,5 \text{ mA/cm}^2$

durant 20 min sont homogènes, adhérents et recouvrent toute la surface de l'électrode. De plus, on constate qu'entre 1 et 3 mA/cm² les dépôts sont fissurés et que l'état de fissuration devient plus important avec l'augmentation de la densité de courant appliquée. A cet effet, on peut dire que 0,5 mA/cm² représente la densité de courant optimale pour l'obtention d'un revêtement de meilleure qualité.

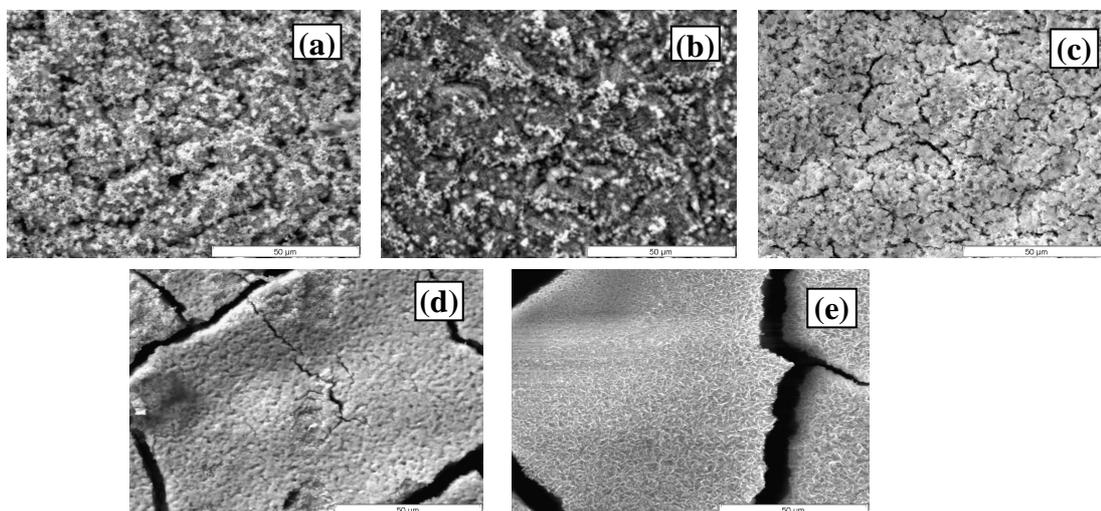


Figure V-11: Images MEB des dépôts obtenus sur acier électrozingué à partir d'une solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,1M à (a) 0,25, (b) 0,5, (c) 1,0, (d) 1,5, et (e) 3 mA/cm² durant 20 min et à 21°C.

A un agrandissement plus fin (*Figure V-12*), la morphologie de surface des revêtements est caractérisée par une croissance aciculaire devenant plus dense avec l'augmentation de la densité de courant. On note que la présence de nodules ou particules sphériques à base d'oxyde de cérium attachées sur la surface des aiguilles diminue avec l'augmentation de la densité de courant. La même forme de croissance influencée par la présence des liaisons H a été observée sur acier dans le chapitre IV précédemment décrit. Ceci nous permet de conclure que la nature du substrat influe peu le mode de croissance des dépôts.

Tableau V-4: Analyse chimique élémentaire (EDS) du Ce et Zn en pourcentage atomique dans les dépôts obtenus à différentes densités de courant.

Milieu		Densité de courant appliqué (mA/cm ²)				
		0,25	0,5	1,0	1,5	3,0
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,1M	Ce (at %)	8,11	13,28	23,83	27,04	26,83
	Zn (at %)	41,39	29,62	6,79	3,74	4,46

En parfait accord avec les résultats des essais électrochimiques et analytiques précédentes, les résultats des analyses élémentaires du Ce et Zn dans les dépôts réalisées par EDS (*Tableau V-4*) ont mis en évidence la croissance des quantités de cérium dans les dépôts avec l'augmentation de la densité de courant jusqu'à l'obtention d'un état de saturation à

partir de $1,5 \text{ mA/cm}^2$. Ceci s'explique par l'établissement d'un état d'équilibre entre la croissance de l'épaisseur du revêtement poussée par la densité de courants appliquée et la dissolution des couches externes provoquée par l'acidité de la solution. De plus, nous avons constaté que l'adhérence du revêtement sur le substrat en acier électrogalvanisé est nettement meilleure que celle observée sur le substrat en acier. Ceci est peut être dû à la présence des hydroxydes de zinc. En effet, les Zn(OH)_2 peuvent réagir partiellement avec les Ce formant une couche sous forme de réseau à base de Ce et Zn [32-35].

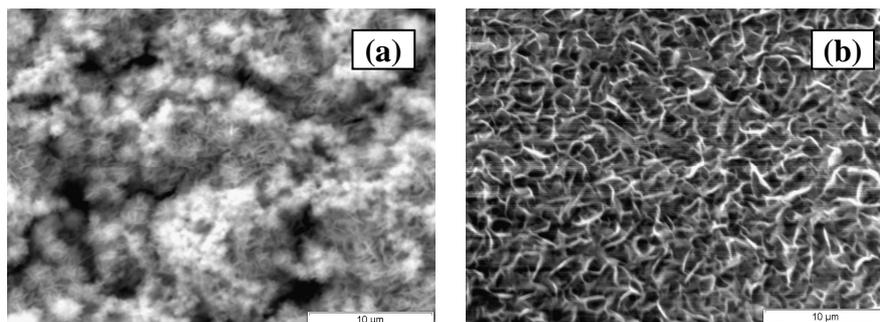


Figure V-12: Images MEB (agrandissement plus fin) des dépôts obtenus à partir d'une solution de $\text{Ce(NO}_3)_3$ 0,1M à (a) 0,5, et (b) 3,0 mA/cm^2 durant 20 min et à 21°C.

L'image MEB d'une coupe transversale des films obtenu à $0,5 \text{ mA/cm}^2$ durant 20 min montre que l'épaisseur du revêtement est de l'ordre de $1 \text{ }\mu\text{m}$ (Figure V-13) mais il est probable qu'une partie externe du dépôt se soit détachée pendant la préparation métallographique

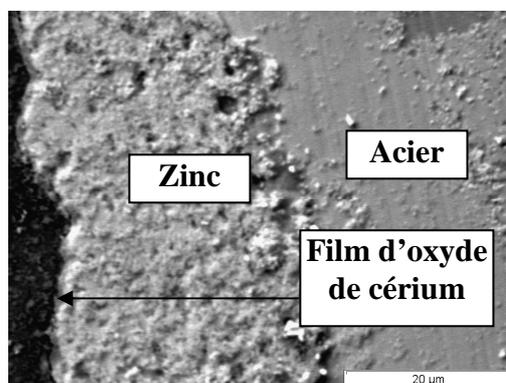


Figure V-13: Coupe transversale d'une électrode d'acier électrozingué revêtue d'un film obtenu à partir d'une solution de $\text{Ce(NO}_3)_3$ 0,1M, $0,5\text{mA/cm}^2$ durant 20 min et à 21°C.

V. 2. 4. Caractérisation analytique des dépôts grattés de la surface.

En suivant le même protocole opératoire déjà décrit pour les électrodes en acier, des dépôts ont été grattés de la surface de l'acier électrozingué, rincés à l'éthanol et séchés entre 16 h et 4 jours dans un dessiccateur et finalement analysés par *DSC* et *IR*. On note que le grattage des dépôts de la surface du substrat est effectué au minimum après 4 h de l'électrodéposition. Cette période est indispensable pour la stabilité structurale des dépôts par l'évacuation des tensions internes emmagasinées entre le dépôt et le substrat. Dans le cas contraire un gonflement de la maille du CeO_2 est observé [36] provoquant un déplacement du pic du CeO_2 dans les diagrammes Raman.

La *Figure V-14* montre le comportement thermique des dépôts obtenus dans 0,1M et grattés de la surface de l'électrode. De plus, le *Tableau V-5* résume toutes les valeurs associées aux différentes transformations.

Le comportement thermique des dépôts séchés sous vide durant 16 h dans le dessiccateur ne diffère pas beaucoup de ceux obtenus sur l'électrode en acier. Cependant, aucun pic associé à la décomposition de l'hydroxyde amorphe $\text{Ce}(\text{OH})_4$ n'est observé. Ceci nous laisse croire que les dépôts obtenus sur acier électrozingué renferment peu ou n'en renferment pratiquement pas de phase amorphe. D'autre part, le pic endothermique observé à 421°C est associé à la fusion des produits de dissolution du zinc tel que l'hydrozincite ou les hydroxydes car la fusion du zinc dans une atmosphère azotée est observée à des températures supérieures que 420°C. Kanari *et al.* [37] ont montré que la décomposition de l'hydrozincite en atmosphère oxygénée commence à 200°C et se poursuit à des températures supérieures à 400°C. Le produit de la réaction de décomposition est essentiellement de l'oxyde de zinc accompagné de dégagement de dioxyde de carbone.

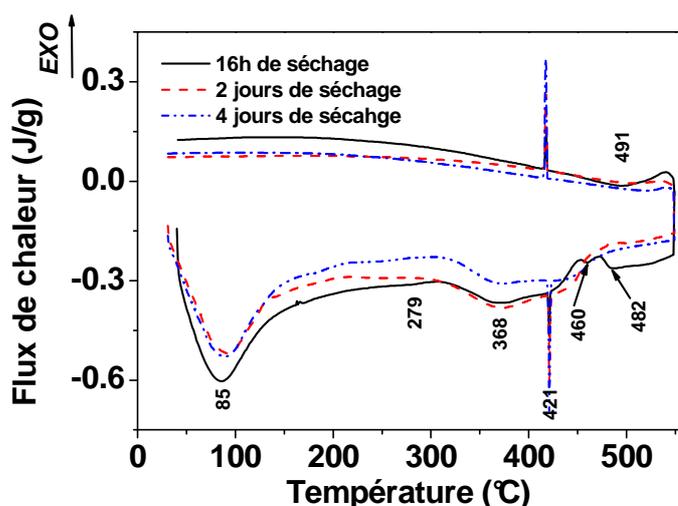


Figure V-14: Diagrammes DSC des dépôts obtenus sur acier électrozingué dans $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,1M, grattés, rincés à l'éthanol et séchés durant plusieurs jours à l'air.

Tableau V-5: Evaluation thermique des effets observés sur les dépôts grattés de la surface des électrodes et rincés à l'éthanol.

Nature de la transformation	Séchage durant 16 h			Séchage durant 4 jours à l'air		
	T _{max} (°C)	ΔT (°C)	ΔH (J/g)	T _{max} (°C)	ΔT (°C)	ΔH (J/g)
Déshydratation	85	[57-124]	36,4	88,37	[58-120]	31,18
Décomposition des nitrates	279	[261-292]	0,255	-----	-----	-----
Oxydation Ce ³⁺ en Ce ⁴⁺	368	[340-367]	2,923	372	[356-388]	1,19
Fusion des composés de zinc	421	[420-422]	1,007	420	[419-423]	2,45
Conversion des oxydes non stœchiométriques	460	[457-463]	0,163	449	[443-457]	0,24
	482	[479-491]	0,202			
Balayage retour (refroidissement)						
Conversion des oxydes non stœchiométriques	494	[514-477]	1,189	521	[517-527]	0,04
Fusion des composés de zinc	417	[418-415]	1,07	417	[415-418]	3,09

La présence du pic endothermique situé à 521°C indique que la transformation des oxydes de cérium non-stœchiométriques est incomplète à 550°C [38].

Afin de confirmer l'évolution ou non des revêtements après vieillissement, surtout que nous avons constaté que durant un vieillissement prolongé, l'aspect des dépôts change d'une couleur grise-blanchâtre vers une couleur grise plutôt foncée, des diagrammes DSC ont été établis sur des dépôts vieillis durant 4 jours.

La faible valeur de l'enthalpie relative à la conversion des Ce(III)/Ce(IV) est liée à la diminution des quantités des Ce(OH)₃ suite à leur oxydation en oxyde de cérium par l'oxygène de l'air piégé lors de la préparation de la capsule. Cependant, l'augmentation de l'énergie liée à la fusion des composés de zinc est peut attribuée à la carbonatation du revêtement par absorption du CO₂ de l'air durant la période de séchage donnant lieu à une formation plus importante d'hydrozincite ou de carbonate de zinc. De plus, cette variation d'enthalpie élimine l'hypothèse d'attribution de cette transformation à la fusion du zinc qui devrait être plus au moins constante. La diminution de l'énergie associée à la conversion des oxydes non stœchiométriques est peut être liée à une faible présence des oxydes non stœchiométriques (meilleur ordre structural) ou à une influence mutuelle entre la fusion des composés du zinc et la transformation des oxydes.

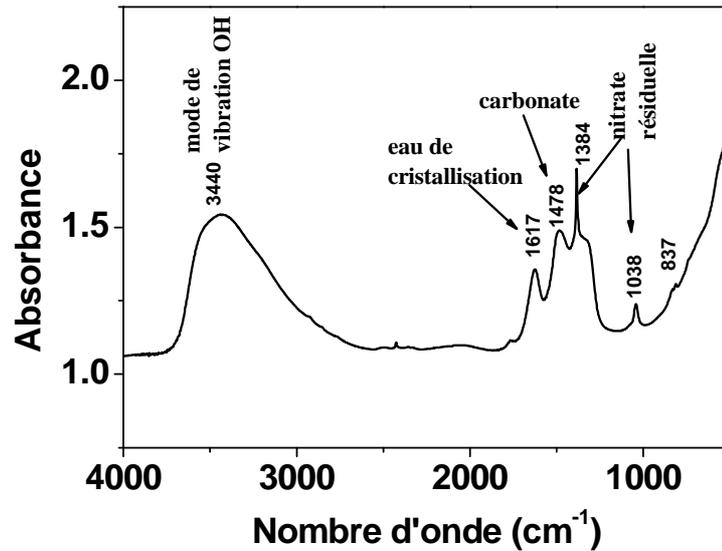


Figure V-15: Diagrammes IR des dépôts obtenus sur acier électrozingué à partir d'une solution de $Ce(NO_3)_3$ 0,1M, grattés de la surface, rincés à l'éthanol et séchés durant 4 jours.

Contrairement aux diagrammes DSC, la période entre 16 h et 4 jours de séchage ne semble pas affecter les diagrammes IR, raison pour laquelle nous avons pensé à ne présenter qu'un seul diagramme (Figure V-15). De plus, on constate que l'analyse des dépôts par spectroscopie IR ne semble pas apporter un plus aux résultats déjà obtenus. En effet, les diagrammes ont mis en évidence la présence des carbonates à travers leurs pics de vibration situés à 1478 et 837 cm⁻¹. Cependant, cette dernière peut être attribuée soit aux carbonates libres, soit aux carbonates de zinc ou bien à l'hydrozincite. La forte intensité de la bande à 3440 cm⁻¹ attribuée au mode de vibration symétrique $\nu(O-H)$ indique que des quantités importantes d'eau liée et de traces d'éthanol sont renfermées dans les dépôts.

V. 2. 5. Influence du temps de l'électrodéposition.

L'évolution du potentiel de corrosion du substrat en fonction du temps d'immersion dans les solutions aqueuses de nitrates de cérium mettant en évidence la dissolution du substrat, nous a poussé à réaliser des essais d'électrodéposition à différents temps de déposition. En plus de la caractérisation analytique (DRX, MEB et Raman), des essais de suivi de la variation de la masse de l'électrode avec le temps de déposition ont été réalisés à deux densités de courant différentes (0,5 et 1,5 mA/cm²) et ceci afin d'augmenter la certitude des mesures notamment que la variation à 0,5 mA/cm² est très faible.

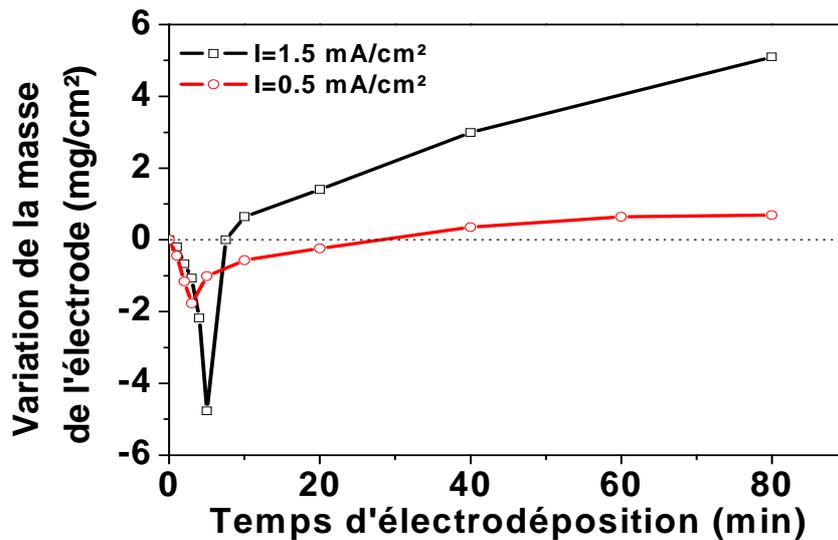


Figure V-16: Variation de la masse de l'électrode en acier électrozingué en fonction du temps d'électrodéposition à 21°C.

Dans les deux cas, on constate que pour des temps relativement faibles la perte de masse due à la dissolution du zinc est plus importante que la formation de l'oxy-hydroxyde de cérium. Le gain en masse n'est observé qu'à partir de 7,5 et 28 min pour les dépôts obtenus à 1,5 et 0,5 mA/cm² respectivement (*Figure V-16*). Ceci s'explique par une déposition d'hydroxyde de cérium plus significative dans le cas de 1,5 mA/cm² si on considère que la dissolution est due seulement à l'acidité du milieu.

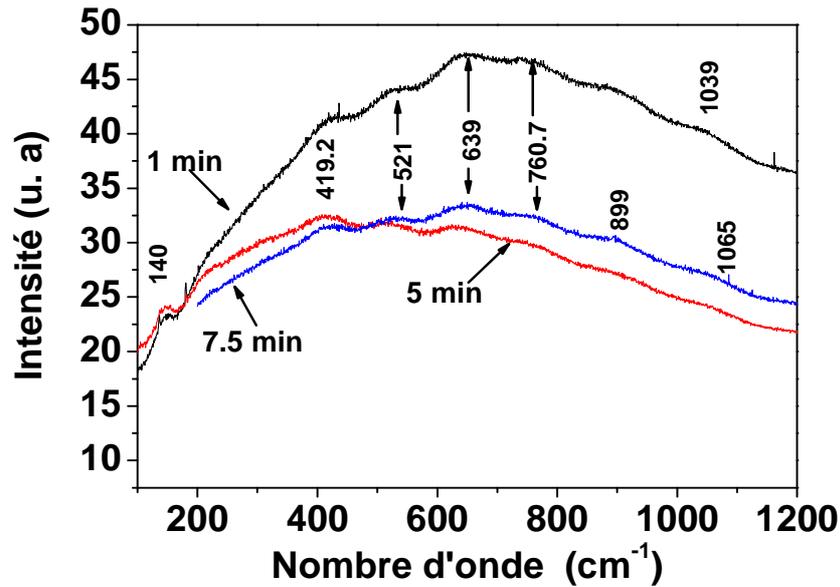


Figure V-17: Diagrammes Raman des dépôts obtenus sur acier électrozingué à partir d'une solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,1M à 0,5 mA/cm² et à différents temps d'électrodéposition.

L'analyse des diagrammes Raman (*Figure V-17*) relatifs aux échantillons obtenus à 0,5 mA/cm² entre 1 et 7,5 min d'électrodéposition semble être difficile à cause des interférences créées par le substrat due à la faible épaisseur des produits de dissolution. Néanmoins, l'allure des diagrammes montre la présence d'un mélange d'oxyde et carbonate de zinc car aucune bande de vibration à hautes fréquences (3500 cm⁻¹) n'a été observée. En effet, Les bandes situées à 140, 730 et 1065 cm⁻¹ sont attribuées à la vibration des carbonates de zinc [30, 31 et 39]. La présence de cette dernière au lieu de l'hydrozincite est peut être liée au faible degré d'hydratation des échantillons et/ou à la faible valeur du pH local. Ceci est confirmé, d'une part par la présence des oxydes de zinc à travers les pics situés à 420 et 521 cm⁻¹ au lieu des hydroxydes de zinc et d'autre part les faibles quantités d'oxyde de cérium déposées. Cependant, les diagrammes Raman des dépôts obtenus à 1,5 mA/cm² (*Figure V-18*) montrent clairement la formation du film de passivation pour des temps de déposition égaux ou supérieurs à 2 min à travers le pic de vibration situé aux alentours de 450 cm⁻¹ relatif à la vibration Ce-O du CeO₂. On note que la présence des oxydes de cérium dans les dépôts obtenus à 0,5 mA/cm² n'a été détectée qu'à partir de 10 min d'électrodéposition.

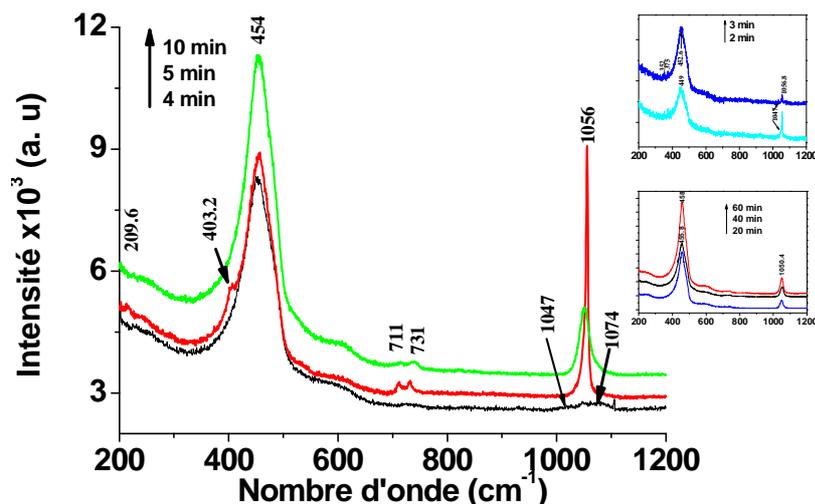


Figure V-18: Diagrammes Raman des dépôts obtenus à partir d'une solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,1 M à 1,5 mA/cm² durant différents temps d'électrodéposition.

Plusieurs auteurs ont montré que la nature du substrat [40-42] où l'incorporation d'un ion étranger [41-42] influe sur la bande de vibration du CeO_2 en la déplaçant vers des hautes ou basses fréquences. Nous pensons que l'évolution du pic du CeO_2 vers des hautes fréquences avec l'augmentation du temps de déposition est un déplacement vers des fréquences caractéristiques de la vibration du Ce-O (Tableau V-6). Ainsi, en s'éloignant de la surface du substrat, le revêtement tend à être composé que d'oxy-hydroxyde de cérium. Cependant, pour des temps d'électrodéposition faibles où le revêtement est caractérisé par une épaisseur très fine, est certainement composé d'oxy-hydroxyde de Ce et Zn. La présence des produits de dissolution de zinc ($\text{Zn}(\text{OH})_2$, ZnO , ZnCO_3 et $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$) par leur bandes de vibrations situées presque dans le même domaine de vibration du CeO_2 peuvent créer des perturbations mutuelles. La même constatation a été observée pour le pic de vibration des nitrates situé dans notre cas à 1056 cm⁻¹ alors qu'il devrait être à 1049 cm⁻¹ [43-44]. Cette perturbation est peut être due à l'excès de charges positives induites par la vibration symétrique $\nu(\text{Zn-OH})$ comme il a été rapporté par Yasutake *et al.* [28].

Tableau V-6: Evolution du pic du CeO_2 dans les diagrammes Raman en fonction du temps d'électrodéposition

	Temps d'électrodéposition (min)				
	2	3	[4-10]	[20-40]	60
Longueur d'onde (cm⁻¹)	440,0	452,2	454,0	455,8	458,0

Les analyses effectuées par diffraction des RX (Figure V-19) sur des dépôts obtenus à 1,5mA/cm² durant différents temps de déposition ont enlevé toute ambiguïté sur la nature des produits de corrosion du Zn déjà détectés par spectroscopie Raman. En effet, les raies

de faible intensité figurant sur les diffractogrammes à $2\theta = 41,4, 66,7$ et $67,5^\circ$ sont liées à l'hydrozincite. Cette présence tend à être masquée par l'augmentation de l'épaisseur des dépôts.

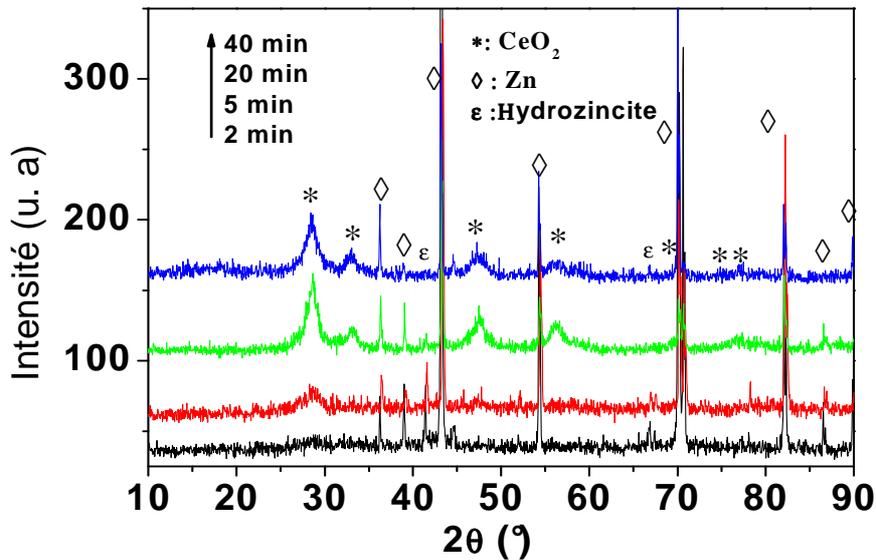
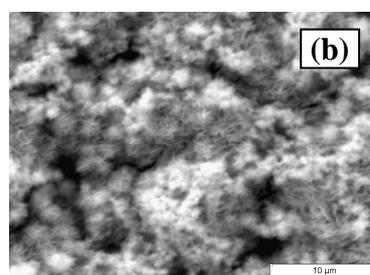
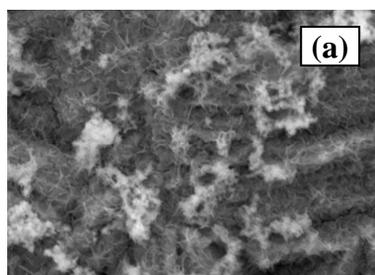


Figure V-19: Diffractogrammes RX des dépôts obtenus à partir d'une solution de $Ce(NO_3)_3$ 0,1M à $1,5 \text{ mA/cm}^2$, 21°C et à différents temps d'électrodéposition.

Les micrographies de microscopie électronique des dépôts élaborés à $0,5 \text{ mA/cm}^2$ durant des temps d'électrodéposition inférieurs à 10 min ne montrent pratiquement aucun dépôt d'oxyde de cérium sauf la présence de quelques nodules éparpillés sur différents endroits de la surface de l'électrode (*Figure V-20*). Cependant, à des temps supérieurs, le revêtement d'oxyde de cérium recouvre toute la surface à un point où la microstructure hexagonale du zinc est masquée. Ceci concorde bien avec les résultats des analyses DRX et Raman.

La morphologie du revêtement ne semble pas être trop affectée par l'augmentation du temps de déposition. En effet, la croissance est toujours aiguë, devenant plus dense pour des temps de déposition élevés.



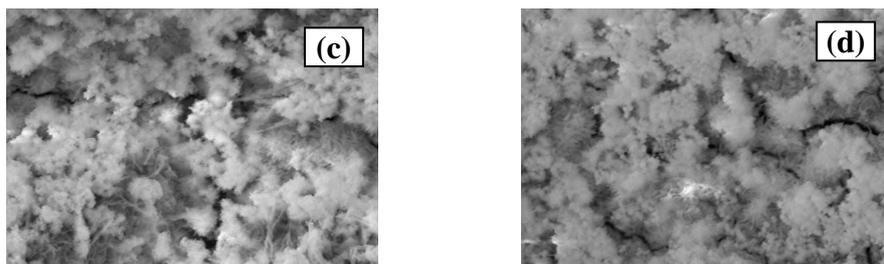


Figure V-20: Images MEB des dépôts obtenus sur l'acier électrozingué à partir d'une solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0.1M à 0.5 mA/cm² durant (a) 10, (b) 20, (c) 40, et (d) 60 min d'électrodéposition et à 21°C.

En accord avec les résultats de la variation de la masse, l'analyse chimique élémentaire a montré une augmentation du pourcentage atomique en cérium durant les premières 20 min suivie d'un ralentissement durant des temps plus prolongés (*Tableau V-7*). L'équilibre entre la formation des hydroxydes de cérium à l'interface et la dissolution des couches externe riche en oxyde de cérium en contact de la solution due à l'acidité du milieu semble être atteint juste après 20 min de déposition. La forte présence des nodules (particules sphériques) sur la surface des dépôts confirme cette conclusion. Le même phénomène a été observé sur le substrat en acier mais après un temps plus long (180 min) avec la déposition de quantités d'hydroxyde de cérium plus importantes. Comme il a été montré par Hinton *et al.* [45-47], le développement du revêtement se fait par précipitation sur les sites cathodiques. Ainsi, l'augmentation de l'épaisseur est probablement accompagnée par le développement de défauts donnant lieu à la formation d'un film hétérogène créant sur la surface du substrat des zones anodiques non couvertes alors que le reste de la surface est couvert d'oxyhydroxyde de cérium. Plusieurs auteurs [27, 45] ont montré que les défauts sont nécessaires pour l'augmentation de l'épaisseur du film. En accord avec nos constatations, il semble que le film obtenu sur l'acier électrozingué se développe avec moins de défauts comparé au film obtenu sur acier. Ceci explique l'écart observé entre les deux états d'équilibres des deux substrats.

Tableau V-7: Analyse chimique élémentaire par EDS de la surface des dépôts obtenus dans $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,1 M à 0,5 mA/cm² et à 21°C.

Concentration en $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$		Temps de l'électrodéposition (min)			
		10	20	40	60
0,1M	Ce (at %)	4,22	13,28	13,44	14,62
	Zn (at %)	32,07	29,62	8,58	5,45

V. 2. 6. Influence de la température du bain d'électrodéposition.

L'augmentation de la température du bain produit plusieurs effets. D'abord elle favorise la réduction de l'eau, c. à. d. la réaction d'évolution d'hydrogène (REH). L'important dégagement d'hydrogène observé lors de la polarisation de l'électrode a rendu le tracé des voltammogrammes à des températures supérieures à 40°C pratiquement difficile voire impossible. Un second effet est lié à l'augmentation du coefficient de diffusion de l'oxygène dissout, mais en contre partie, et selon la loi d'Henry, l'augmentation de la température induit une diminution de la concentration en oxygène. Cette diminution de la quantité d'oxygène peut alors à son tour induire une diminution de la formation du $Ce(OH)_3$, et conduire à la formation de Ce^{4+} par oxydation de Ce^{3+} . Un dernier effet est lié à la dissolution du zinc qui est plus importante à haute température [48]. La gamme de température d'étude [23°C-60°C] a été choisie de façon à éviter au maximum l'évaporation de la solution et par conséquent le changement de la concentration.

Les valeurs des potentiels atteints entre 23 et 30°C montrent une meilleure déposition d'hydroxyde de cérium. En revanche, l'augmentation de la température du bain (> 30°C) semble freiner énormément l'électrodéposition (Figure V-21). De plus, le changement de l'allure des courbes durant les premiers temps de l'électrodéposition lié à la compétition entre la réaction de réduction d'eau et des nitrates indique peut être un changement dans le mode de croissance des dépôts suite à l'évolution du pH local [49-50].

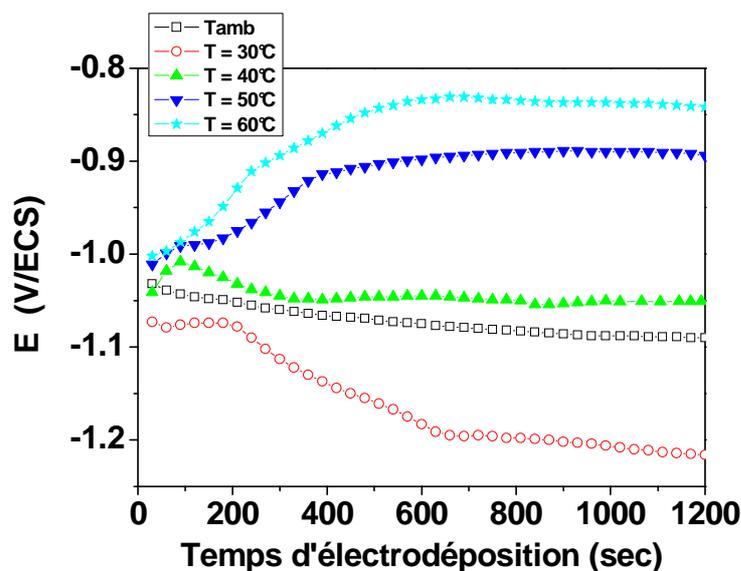


Figure V-21: Courbes chronopotentiométriques obtenues sur acier électrozingué à partir d'une solution de $Ce(NO_3)_3$ 0,1M à 0,5 mA/cm² durant 20 min.

Tableau V-8: Variation de la masse de l'électrode avant et après électrodéposition à 0,5 mA/cm² durant 20min.

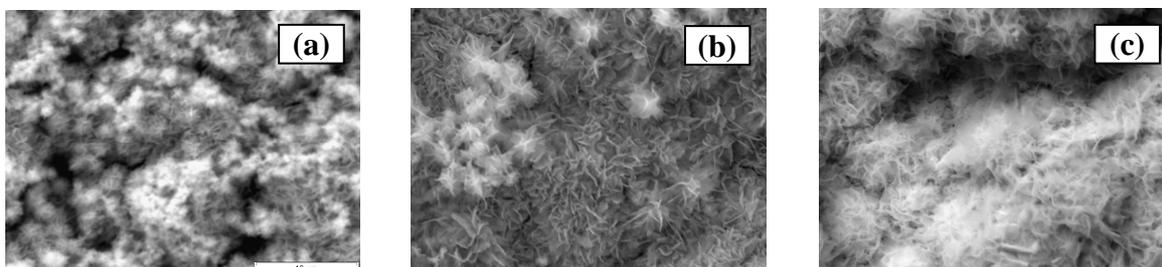
	Température du bain (°C)				
	21	30	40	50	60
Variation de la masse de l'électrode (mg/cm ²)	-0,24	-0,23	-0,31	-0,38	-0,39

La diminution de la masse de l'électrode avec l'augmentation de la température est peut être due à l'augmentation de la dissolution du zinc et/ou à la diminution des quantités d'hydroxyde de cérium déposées (*Tableau V-8*). Cependant, les résultats de l'analyse chimique élémentaire qui montrent une croissance de la teneur en Ce à 30°C suivie d'une diminution pour des températures plus élevées écartent l'importance de la dissolution du zinc et mettent en évidence une plus importante déposition d'hydroxyde de cérium confirmant ainsi les résultats électrochimiques (*Tableau V-9*).

Tableau V-9: Analyse chimique élémentaire de la surface des dépôts obtenus à 0,5 mA/cm² durant 20 min et à différentes températures du bain.

	Température du bain (°C)				
	21	30	40	50	60
Ce (at %)	13,28	20,71	8,25	8,17	5,91

Les micrographies de microscopie électronique à balayage (*Figure V-22*) obtenues sur des dépôts élaborés à 0,5 mA/cm² durant 20 min montrent un ralentissement clair de la formation du film à des températures supérieures à 30°C. De plus, on constate que les dépôts obtenus à 30°C, comparés aux autres dépôts, présentent un meilleur recouvrement de surface, une bonne continuité et sont pratiquement exempts de fissures.



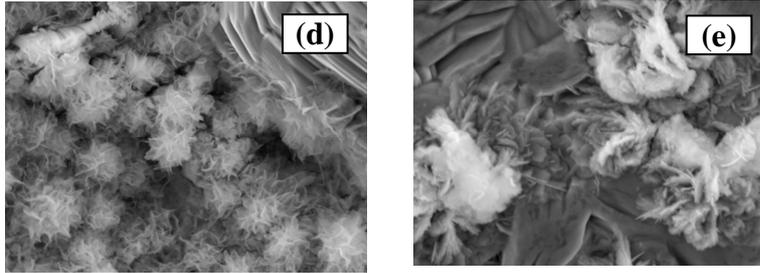


Figure V-22: Images MEB des dépôts obtenus sur acier électrozingué à partir d'une solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,1 M et à (a) 21°C, (b) 30°C, (d) 40°C, (d) 50°C, et (e) 60°C et à 0,5 mA/cm² durant 20 min.

En augmentant la température du bain, la morphologie du revêtement passe progressivement d'une croissance aciculaire vers une structure en rosette (choux fleur) sous forme de nodules. Ceci est lié, comme il a été montré pour le cas du substrat en acier, à la forte oxydation des Ce^{3+} en Ce^{4+} et au degré de déshydratation du revêtement provoquant la destruction des liaisons H [51-53]. Néanmoins, il apparaît des zones en feuillet riches en zinc et qui confirment que l'acier électrozingué est partiellement dissout. Ceci est en accord avec les résultats de la perte de masse.

Les spectres Raman relatifs aux dépôts obtenus à 0,5 mA/cm² durant 20 min et à différentes températures montrent, en plus de la bande liée à la vibration Ce-O du CeO_2 , les bandes situées à 403 et 1075 cm⁻¹ attribuables aux carbonates de zinc (*Figure V-23*). Cette présence est plus claire à 60°C. Le décalage observé vers des hautes fréquences est peut être lié à l'influence mutuelle du mode de vibration du Ce-O avec Zn-O et entre la vibration du NO_3^- et le mode de vibration symétrique $\nu(\text{ZnCO}_3)$.

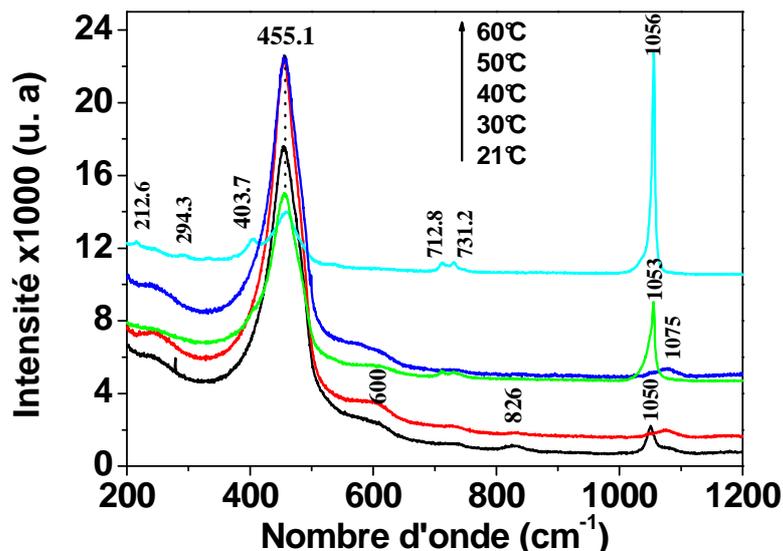


Figure V-23: Diagrammes Raman des dépôts obtenus sur acier électrozingué à partir d'une solution $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,1M à 0,5 mA/cm² durant 20 min.

Contrairement aux spectres Raman relatifs aux dépôts obtenus sur acier, la dissymétrie des pics du CeO₂ semble être peu affectée par la température du bain. Ceci est confirmé par la présence de la bande située à 600 cm⁻¹ indiquant une forte carence en oxygène dans la maille du CeO₂. La faible variation de la taille des particules (*Tableau V-10*) en fonction de la température, calculée à partir des diffractogrammes RX (*Figure V-24*), peut expliquer cette stabilité [40, 42]. La forte intensité des raies caractéristiques du CeO₂ des dépôts obtenus entre 21 et 30°C confirme la meilleure formation de s ces dépôts qu'à des températures plus élevées.

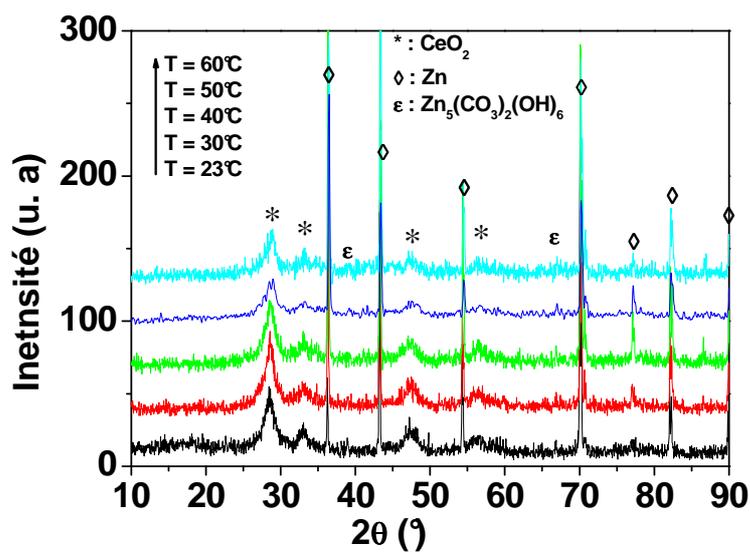


Figure V-24: Diffractogrammes RX des dépôts obtenus sur acier électrozingué à partir d'une solution de Ce(NO₃)₃ 0,1M et à 1,5 mA/cm² durant 20 min.

Tableau V-10: Taille de cristallites des dépôts obtenus à 1,5 mA/cm² durant 20 min.

	Température du bain (°C)			
	21	30	40	60
Taille (nm)	5,11	6,14	6,36	6,71

V.2. 7. Ajout de l'acide acétique et influence du pH de la solution

La formation des dépôts par CELD est fortement conditionnée par l'augmentation du pH local et résultant essentiellement des réactions de réduction de l'oxygène dissout et de l'eau et à degré moindre de la réduction des nitrates (voir chapitre IV). D'autre part, l'augmentation du pH de la solution peut favoriser la précipitation des $Ce(OH)_3$. L'autre côté bénéfique de l'augmentation du pH de la solution est la diminution de la dissolution du substrat durant les premiers instants d'immersion [18]. En effet, à des pH compris entre 6 et 12, le zinc se passive donnant lieu à la formation des hydroxydes de zinc. De plus, le risque de mettre en compétition la précipitation des hydroxydes de Zn et de Ce est écarté car le produit de solubilité du $Ce(OH)_3$ ($1,6 \times 10^{-20}$) est de valeur nettement plus faible comparée à celle du $Zn(OH)_2$ ($7,28 \times 10^{-17}$) [52-53]. Ceci peut indiquer une précipitation du $Ce(OH)_3$ plus favorisée. Ainsi, selon le même mode opératoire décrit lors de l'étude de l'influence du pH de la solution sur l'électrodéposition de l'hydroxyde de cérium sur l'électrode en acier, des essais ont été réalisés sur acier électrozingué à pH égal à 4, 5 et 6.

Les courbes galvanostatiques enregistrées à différents pH présentent pratiquement la même allure (*Figure V-25*). Ceci laisse prédire que la variation du pH de la solution influence peu la morphologie des dépôts.

En revanche, le déplacement des potentiels vers des valeurs plus cathodiques avec l'augmentation du pH de la solution indique certainement des quantités d'hydroxydes déposées plus importantes.

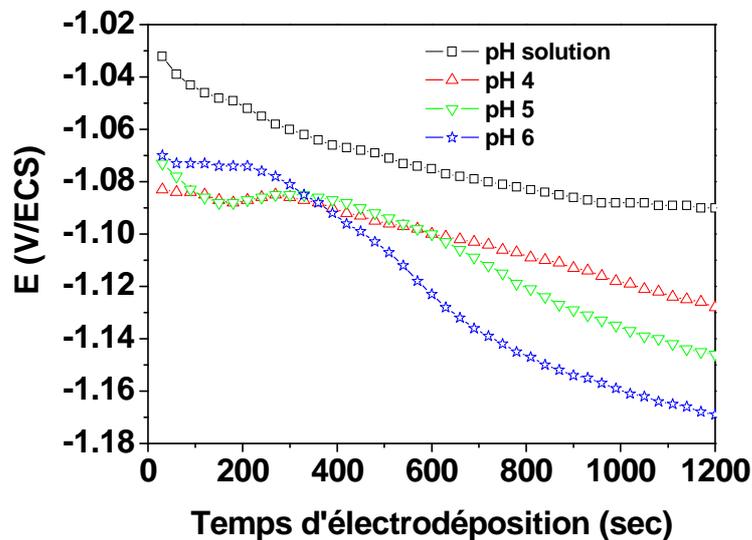


Figure V-25: Courbes chronopotentiométriques obtenues sur acier électrozingué à partir d'une solution de $Ce(NO_3)_3$ 0,1M à 0,5 mA/cm² durant 20 min, 21°C et à différents pH.

La microscopie électronique à balayage nous a permis de caractériser plus finement la morphologie des dépôts obtenus (*Figure V-26*). En effet, la morphologie des dépôts obtenus à pH élevé est similaire à celle des dépôts obtenus au pH de la solution sauf qu'elle est

caractérisée par une croissance plus dense avec moins de présence de particules sphériques sur la surface. Ceci confirme d'une part, les résultats des courbes chronopotentiométriques et, d'autre part, la diminution de la présence des nodules à base d'oxyde de cérium indiquant moins d'oxydation de la surface externe du revêtement. De plus, on constate que les valeurs des potentiels atteints à pH entre 4 et 5 s'approchent de celles atteintes lors d'une électrodéposition à 1 mA/cm² et au pH de la solution. Les résultats des analyses chimiques élémentaires effectuées par EDS (*Tableau V-11*) montrent que la teneur en Ce dans les dépôts obtenus à pH élevé est de même ordre de grandeur (23%) que celle détectée dans les dépôts obtenus à 1 mA/cm² au pH de la solution.

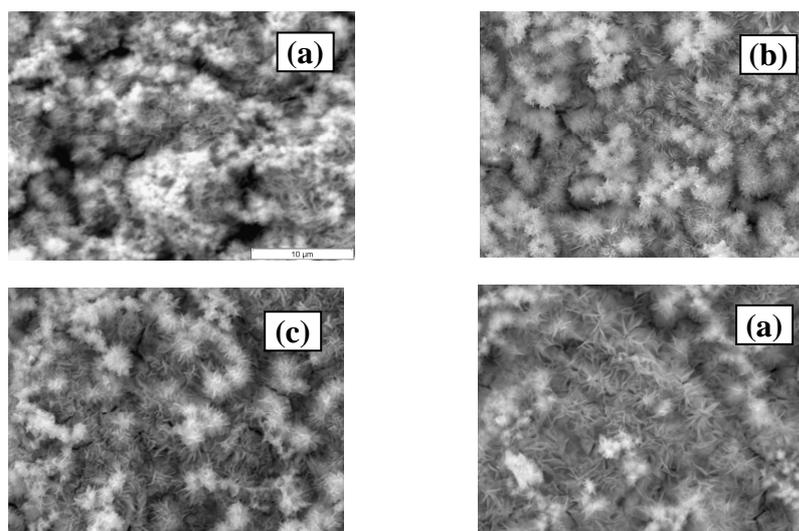


Figure V-26: Images MEB des dépôts obtenus sur acier électrozingué à partir d'une solution $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,1M à 0,5 mA/cm² à (a) pH solution, (b) pH 4, (c) pH 5, et (d) pH 6 durant 20 min et 21°C

Tableau V-11: Analyse chimique élémentaire par EDS de la surface des dépôts obtenus à 0,5 mA/cm² durant 20 min et à différents pH

	pH de la solution	pH = 4	pH = 5	pH = 6
Ce (at %)	13,23	22,00	23,15	25,00

Ceci nous permet de déduire que lorsque la déposition est réalisée à 1 mA/cm² au pH de la solution, une partie de la densité de courant (presque la moitié) sert seulement à vaincre l'acidité du milieu et le reste contribue à l'alcalinisation de l'interface nécessaire pour la formation des hydroxydes. Un second effet de l'augmentation du pH est l'amélioration de l'aspect des dépôts. En plus de l'augmentation de l'épaisseur, les revêtements sont nettement moins fissurés. Cette amélioration est peut être la conséquence directe d'ajout de l'acide acétique comme il a été rapporté dans la littérature [54-55] ou à l'augmentation du pH influençant à son tour la taille des particules déposées. L'analyse des dépôts par diffraction des RX a été alors réalisée pour confirmer ou non ces hypothèses (*Figure V-27*).

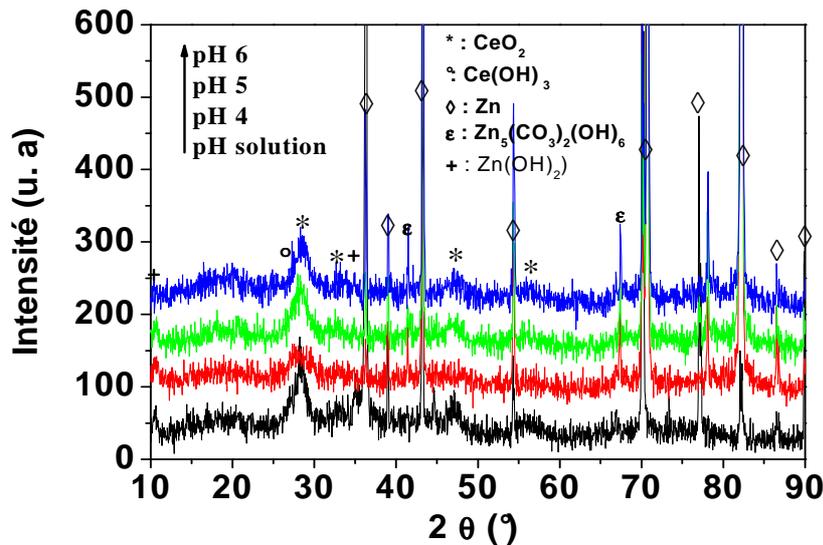


Figure V-27: Diffractogrammes RX des dépôts obtenus sur acier électrozingué à partir d'une solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,1M + HAc 0,01M à 0,5 mA/cm² durant 20 min et à différent pH.

A l'exception des diffractogrammes relatifs au dépôt obtenu à pH égal à 6, les diffractogrammes des dépôts obtenus à pH compris entre 4 et 5 montrent une très faible présence de l'hydrozincite à travers les pics situés à $2\theta = 41,93, 67,36, 78,8^\circ$ correspondant aux plans cristallins (511), (821) et (024) respectivement avec un léger décalage vers de plus grands angles de diffraction, cependant on constate que les distances réticulaires sont pratiquement identiques (*Tableau V-12*) indiquant que les mailles n'ont subi ni gonflement (expansion) ni rétrécissement. Ainsi, le déplacement des angles de diffraction peut être considéré dans l'intervalle de sensibilité de nos mesures (0,04°), de l'éventuelle incorporation très mineur des ions cérium dans la maille d'hydroxyde de Zn et/ou de la présence de quelques contraintes dans le dépôt.

Tableau V-12: Distance réticulaire et angle de diffraction des dépôts obtenus à pH 4 et 5.

	$d(\text{Å})/2\theta(^{\circ}):(\text{511})$	$d(\text{Å})/2\theta(^{\circ}):(\text{821})$	$d(\text{Å})/2\theta(^{\circ}):(\text{024})$
JCPDS (014-0256)	2,17/41,58	1,40/66,71	1,23/77,40
Observée	2,17/41,93	1,39/67,36	1,22/78,30

Les pics observés à $2\theta = 10,68$ et $34,96^\circ$ sont respectivement caractéristiques des plans cristallin (004) et (028) du $\text{Zn}(\text{OH})_2$ selon la fiche cristallographique JCPDS 020-1436.

Au contraire, de ce qui a été observé pour les revêtements déposés sur l'acier, la variation de la taille des cristallites des dépôts obtenus à 1,5 mA/cm² durant 20 min montre une augmentation notable à pH égal à 4 suivie d'une légère variation (*Tableau V-13*). Ceci nous

laisse croire que l'augmentation de la taille des grains est essentiellement due à l'ajout de l'acide acétique et non pas à l'augmentation du pH.

Tableau V-13 : Taille de grains des dépôts obtenus à 1,5mA/cm² durant 20 min et à différents pH

	pH de la solution	pH = 4	pH = 5	pH = 6
Taille (nm)	5,11	6,41	6,41	6,97

La présence du pic relatif au Ce(OH)₃ situé à 2θ = 27,35° dont l'intensité augmente avec l'augmentation du pH indique une faible oxydation des hydroxydes de cérium de la surface du revêtement. Ceci est en accord avec les résultats des images MEB montrant une diminution des particules sphériques. De même, les résultats des analyses de la microscopie Raman ne semblent pas être en bon accord avec ceux de diffraction des RX. En effet, le diagramme du dépôt obtenu à pH égal à 4 (*Figure V-28*) ne montre que les bandes de vibration relatives à l'oxyde de cérium et des nitrates. Aucune bande relative à l'hydrozincite ou l'hydroxyde de zinc n'est observée. Ceci n'indique pas l'absence totale des produits de dissolution du zinc, détectés par la DRX, mais plutôt leurs faibles teneurs ou/et leur dispersion dans la surface. On note qu'en spectroscopie Raman l'analyse des dépôts se fait en mode local. La dissymétrie des pics de vibration du Ce-O ainsi que les bandes situées à 600 cm⁻¹ liée au désordre dans la maille du CeO₂ créée par la carence des lacunes d'oxygène décroît avec l'augmentation du pH.

Comme il a été montré dans le chapitre précédent, les défauts créés par le déplacement ou le départ d'oxygène se manifestent par une modification de la durée de vie du phonon dans le régime nanocristallin est directement liés à la variation de la taille des particules. Le *Tableau V-14* montre l'évolution de la distance corrélée et la concentration des défauts.

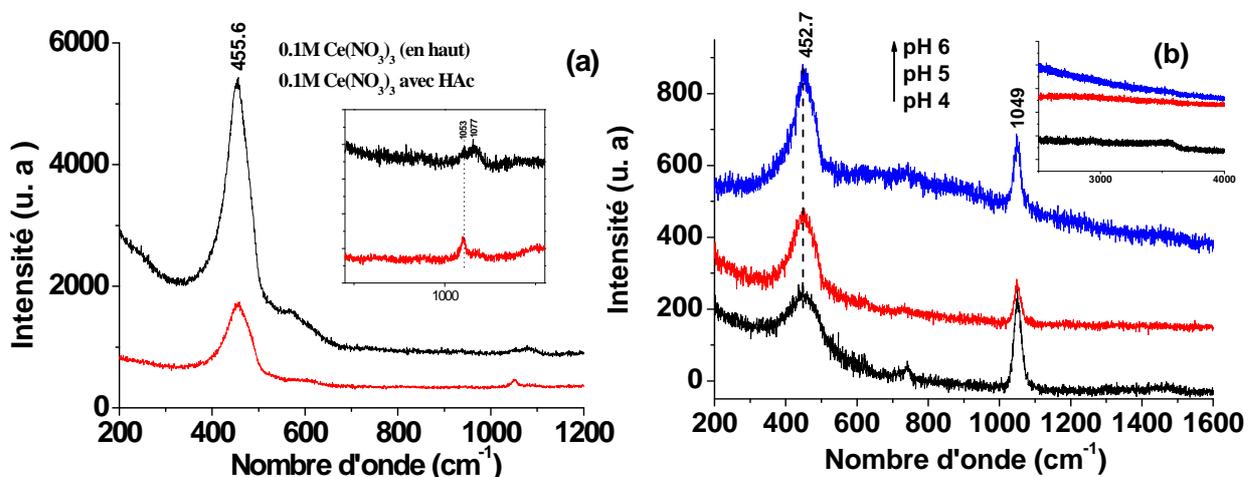


Figure V-28: Diagrammes Raman des dépôts obtenus sur acier électrozingué à 0,5 mA/cm² durant 20 min et à partir d'une solution (a) Ce(NO₃)₃ 0,1M avec et sans ajout de l'acide acétique, et (b) avec ajout d'acide acétique et à différents pH.

Tableau V-14: Données relatives aux dépôts obtenus à 1,5 mA/cm² durant 20 min et à différents pH de solution

pH du milieu	LMH $\Gamma(\text{cm}^{-1})$	d_g (nm)	Distance corrélée L(A°)	Concentration de défauts $N \times 10^{22} (\text{cm}^{-3})$
pH de solution	48,515	5,110	2,502	1,520
pH 4	49,559	6,410	2,707	1,203
pH 5	149,630	6,416	2,708	1,202
pH 5,5	255,170	6,828	2,767	1,126
pH 6	581,700	6,977	2,788	1,101

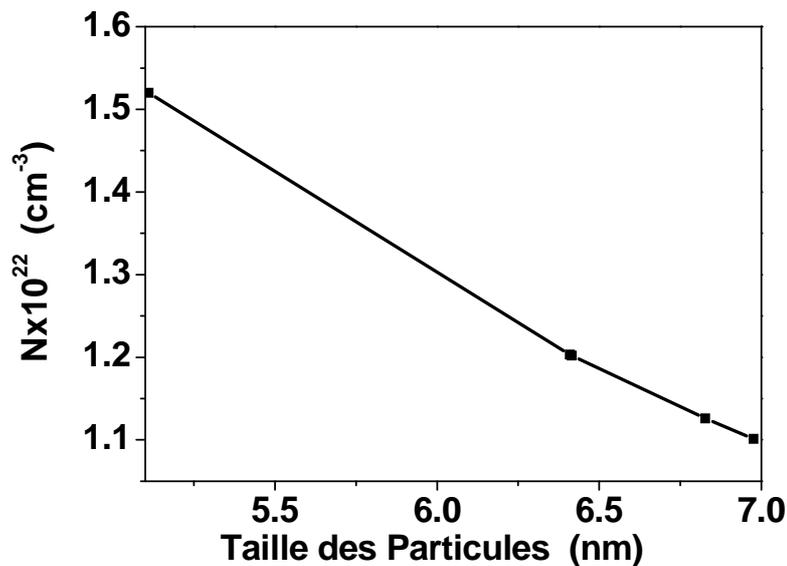


Figure V-29: Variation de la concentration en défauts en fonction de la taille des particules.

Contrairement à l'acier où la variation de la concentration des défauts tend vers un état stable, on constate que de dans le cas de l'acier électrozingué la concentration des défauts décroît énormément et d'une façon monotone avec l'augmentation de la taille des particules (*Figure V-29*). Ceci indique qu'à ce stade le pic de vibration reste encore sous l'influence de la taille de particules qui est loin d'atteindre son maximum. En plus de l'influence de la taille des particules, la réduction des quantités d'oxyde au profit des hydroxydes de cérium peut aussi être responsable sur cet déséquilibre comme il a été rapporté par Rane *et al.* [56], notamment que les dépôts obtenus à pH élevé contiennent plus d'hydroxyde de cérium non oxydé comparés aux dépôts obtenus à pH moins élevé (voir résultats DRX et MEB).

V. 2. 8. *Electrodéposition à partir de solutions concentrées (Ce(NO₃)₃ 6H₂O 0,25M)*

Afin d'étudier la formation des revêtements d'oxyde de cérium à partir d'une solution aqueuse de nitrate de cérium plus concentrée que 0,1M, une série de tests a été réalisée à partir d'une solution de Ce(NO₃)₃ 6H₂O 0,25 M. La *Figure V-30* montre les courbes chronopotentiométriques obtenues dans 0,25 M sur acier électrozingué.

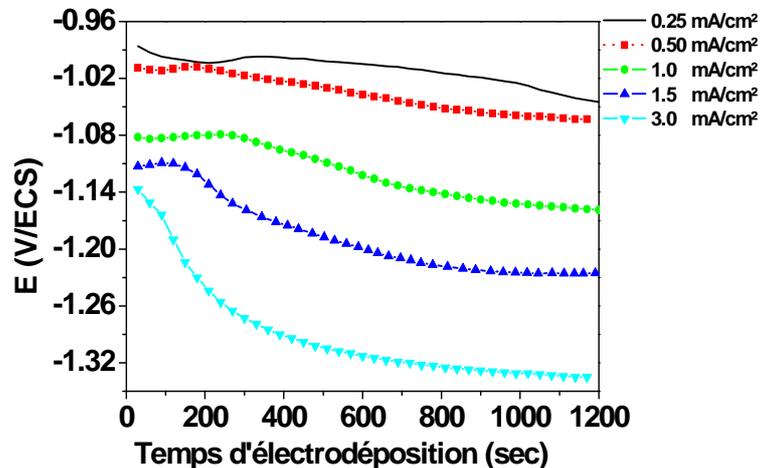


Figure V-30: Courbes chronopotentiométriques des dépôts obtenus sur acier électrozingué à partir d'une solution de Ce(NO₃)₃ 0,25 M durant 20 min et à 21°C.

Comparés aux potentiels atteints lors de l'électrodéposition dans Ce(NO₃)₃ 0,1 M, les potentiels enregistrés après 20 min d'électrodéposition dans Ce(NO₃)₃ 0,25 M sont légèrement plus faibles en valeurs absolues (*Tableau V-15*). Ceci est certainement lié à la différence de pH des deux solutions qui est égal à 3,8 et 3,3 pour 0,1 et 0,25 M respectivement. Effectivement, une partie de la densité de courant appliquée sert à vaincre cet écart d'acidité comme il a été observé lors de l'électrodéposition à différents pH. Cependant, l'exception observée à 0,25 mA/cm² ne peut être liée à une déposition plus importante des hydroxydes de cérium à partir de Ce(NO₃)₃ 0,1 M mais plutôt à la formation d'une couche d'hydroxyde de zinc plus épaisse dans le cas où l'électrodéposition est réalisée à partir de 0,25 M. En effet, une dissolution prononcée du substrat accompagnée d'une faible précipitation d'hydroxyde de cérium (à cause de la faible densité de courant appliquée) induit la formation d'une couche de passivation composée essentiellement d'hydroxyde de zinc due à la forte alcalinisation de l'interface.

Contrairement aux courbes temporelles obtenues sur acier où les réactions d'évolution d'hydrogène et la réduction des nitrates restent en compétition, l'allure des courbes montre que l'électrodéposition à partir de 0,25 M est peu dépendante de la réaction de réduction des nitrates.

Tableau V-15: Potentiels enregistrés après 20 min d'électrodéposition dans 0,1 M et 0,25 M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$.

Concentration en $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	Densité de courant (mA/cm^2)				
	0,25	0,5	1,0	1,5	3,0
0,1 M	-0,960	-1,085	-1,160	-1,227	-1,350
0,25 M	-1,040	-1,060	-1,156	-1,220	-1,330

Afin de vérifier le comportement électrochimique de l'électrode en acier électrozingué dans 0,25 M, des images MEB des dépôts obtenus à différentes densités de courant ont été prises en mode d'électrons secondaires (*Figure V-31*). On peut observer qu'à 0,5 mA/cm^2 , la morphologie des dépôts est caractérisée par la croissance de quelques nodules éparpillés sur la surface de l'électrode. La microstructure caractéristique du zinc n'est pas modifiée. En accord à nos attentes, inférieure à 0,5 mA/cm^2 , aucune déposition n'a été observée.

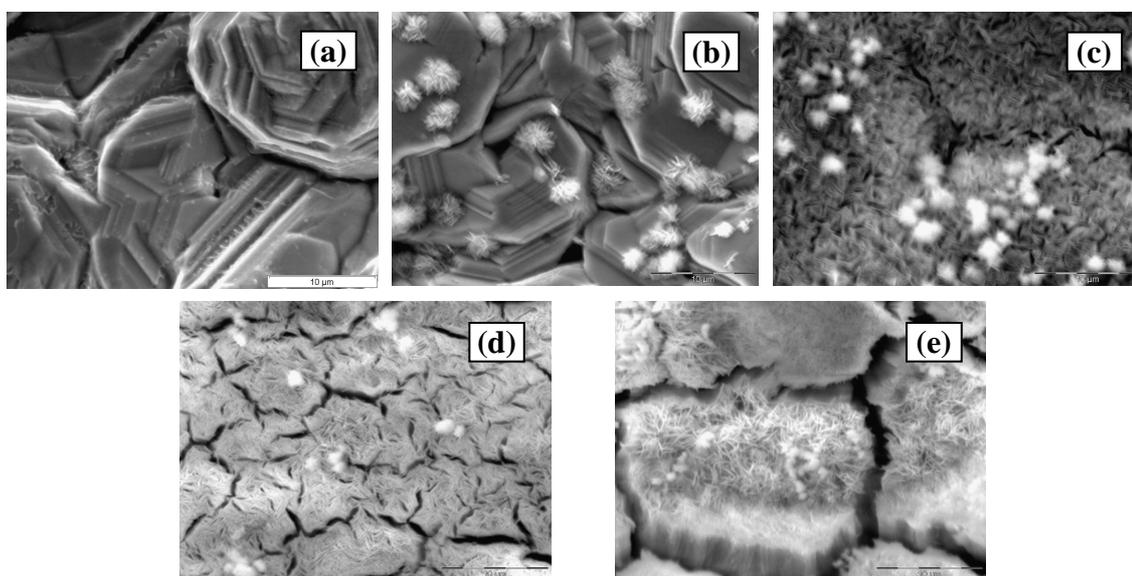


Figure V-31: Images MEB des dépôts obtenus sur acier électrozingué à partir d'une solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,25 M à (a) 0,25, (b) 0,5, (c) 1,0, (d) 1,5, et (e) 3 mA/cm^2 durant 20 min et à 21°C.

A des densités de courant supérieures ou égales à 1 mA/cm^2 les revêtements sont homogènes et recouvrent toute la surface de l'électrode. De même, la morphologie est toujours caractérisée par une croissance aiguière avec très peu de nodules de forme sphériques attachés sur la surface et qui ont tendance à disparaître avec l'augmentation de la densité de courant. En comparant l'aspect des revêtements obtenus dans 0,1 et 0,25 M, on constate que les dépôts obtenus dans 0,25 M sont plus fissurés. En général, les fissures observées sur les revêtements électrolytiques en oxydes métalliques évoluent au cours et/ou après l'électrodéposition. Les facteurs influençant l'état de fissuration des dépôts les plus cités dans la littérature sont :

- L'augmentation excessive de l'épaisseur des revêtements provoque des fissures importantes dans les couches externes peu adhérentes à la surface du substrat. A cet effet, plusieurs additifs organiques tels que PVA, PDDA et PEI ont été utilisés dans le but d'augmenter l'adhérence entre le dépôt et le substrat et les espèces du dépôt lui-même [57]. Cependant, l'ajout de tels composés rend les revêtements moins adhérents et plus friables.
- Le milieu de rinçage et la méthode de séchage peuvent influencer la quantité d'eau piégée dans les dépôts. Ainsi, lors de son départ durant la période de séchage crée des vides selon les chemins entrepris fragilisant ainsi les revêtements.
- La production d'hydrogène issu de la réaction de réduction d'eau au cours de l'électrodéposition provoque la fissuration du revêtement lors de son dégagement.
- Un autre facteur générateur de contraintes au cours de la croissance d'un film d'oxyde est la relation d'épitaxie qui s'établit souvent entre le réseau de l'oxyde et le métal, bien que les structures cristallines et les paramètres de maille soient rarement identiques. Les contraintes ainsi créées dans l'oxyde peuvent être soit des contraintes de traction, soit des contraintes de compression, selon la relation d'épitaxie, le derniers cas étant le plus souvent observé [58]. Ainsi, on peut conclure que l'augmentation des fissures dans le cas où les revêtements sont électrodéposés à partir de 0,25 M est peut être due à la réaction d'évolution d' H_2 devenant plus importante comparée à 0,1 M car tous les autres paramètres sont similaires (voir *Figure V-6*).

A la même densité de courant appliquée, la teneur en Ce évaluée par EDS dans les dépôts obtenus à partir de $Ce(NO_3)_3$ 0,1 M est légèrement supérieure à celle renfermée dans les dépôts obtenus à 0,25 M (*Figure V-32*). Cependant, à des densités de courant élevées, les teneurs en cérium dans les dépôts obtenus à partir d'une solution de $Ce(NO_3)_3$ 0,25 M ont tendance à augmenter alors qu'elles sont pratiquement stables dans le cas où l'électrodéposition est réalisée dans 0,1 M. A un certain stade de déposition, l'augmentation de l'épaisseur du revêtement est équilibrée (freinée) par l'électrodéposition d'oxy-hydroxyde de cérium et la dissolution de la couche externe du revêtement due à l'acidité de la solution. Dans le cas où l'électrodéposition est réalisée à partir de 0,25 M, il semble que l'équilibre est loin d'être atteint ou/et il est déplacé en faveur de la déposition.

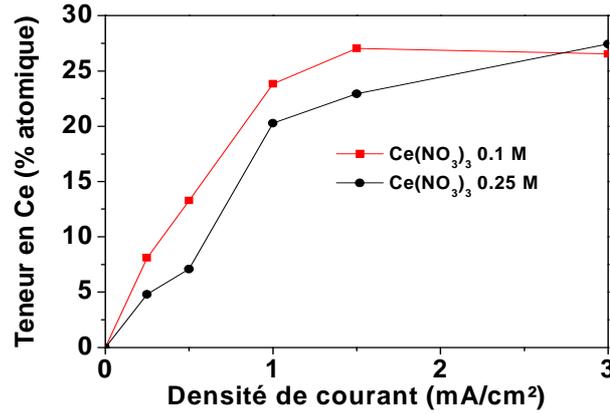
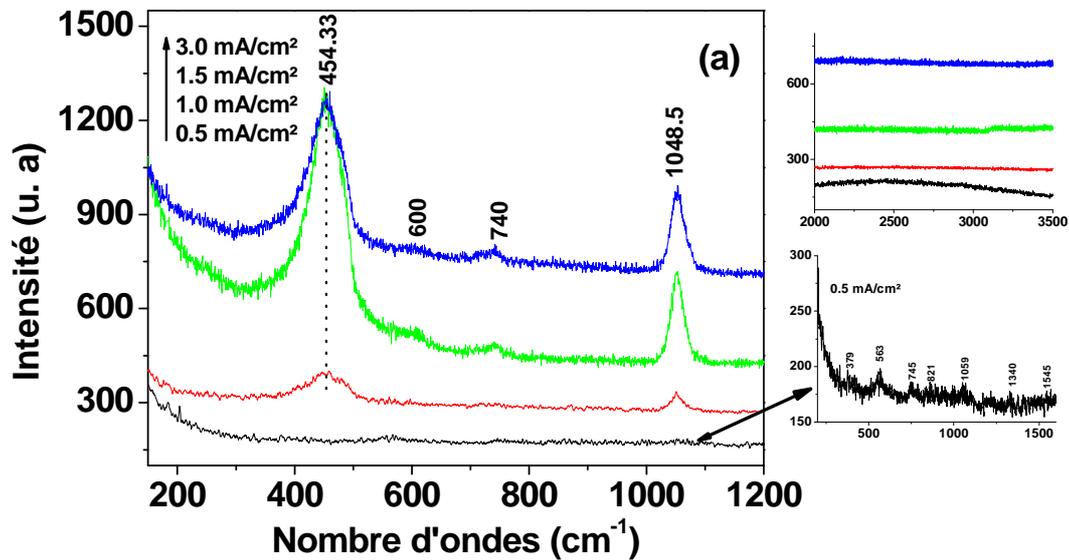


Figure V-32: Variation des teneurs en Ce dans des dépôts obtenus sur acier électrozingué durant 20 min, 21°C et à différentes densités de courant.

Les spectres Raman (*Figure V-33a*) relatifs aux dépôts obtenus à une densité de courant égale ou inférieure à 0,5 mA/cm² ne montre que la présence de l'hydrozincite ou les carbonates de zinc à travers les pics situés à 379, 745, 1059, 1349 et 1545 cm⁻¹. Cependant, à plus forte densité de courant les diagrammes ne comportent que les pics relatifs à l'oxyde de cérium et les nitrates. De plus, aucune trace de produit de dissolution du zinc n'a été mise en évidence probablement à cause de la limite de détection de la méthode (pénétration du faisceau laser est de l'ordre de ~1µm).



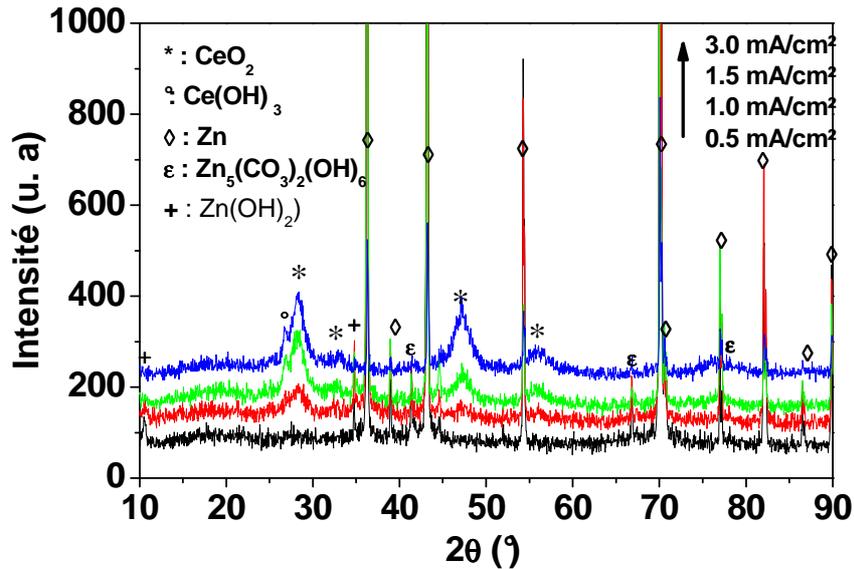


Figure V-33: (a) Diagramme Raman, et (b) Diffractogrammes RX des dépôts obtenus sur acier électrozingué à partir d'une solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,25 M à 21°C.

Les résultats des analyses de la diffraction des RX (*Figure V-33b*) concordent assez bien avec les résultats précédents. Cependant, en plus des pics relatifs au CeO_2 et Zn, les diagrammes montrent un pic relatif au plan cristallin (110) du $\text{Ce}(\text{OH})_3$ située à $2\theta = 27,9^\circ$. Le décalage observé vers de faibles angles de diffraction par rapport à l'angle de diffraction selon la fiche JCPDS 19-0284 ($27,4^\circ$) est peut être due au $\text{Zn}(\text{OH})_2$ à travers son plan cristallin (004) situé à $2\theta = 26,9^\circ$. La détection du $\text{Ce}(\text{OH})_3$ dans les dépôts obtenus dans 0,25 M et pas dans les dépôts obtenus à des concentration inférieures nous laisse croire que l'augmentation de la concentration en précurseur défavorise l'oxydation des hydroxydes. Le même comportement et les mêmes constatations ont été observés sur les revêtements élaborés sur acier. Ceci renforce l'idée que la réaction de conversion des $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ se déroule loin de l'interface, raison pour laquelle la couche externe du revêtement devient riche en Ce^{4+} tandis que les couches internes restent riches en hydroxyde de cérium non converti à cause de la difficulté de diffusion de l'oxygène à travers la couche externe électriquement isolante.

V. 2. 9. Ajout du Poly Ethylène Glycol (PEG)

En plus de ce qui a été mentionné et montré concernant l'effet d'ajout du PEG dans la solution de passivation sur la nature, le comportement et la composition des dépôts d'oxydes de cérium obtenus sur acier, Nartey *et al.* [59] ont testé l'habilité du PEG à travers sa structure moléculaire à inhiber la corrosion du zinc. A cet effet, il a été montré que le PEG 600 ($n = 9-11$) présente une meilleure efficacité comparée à d'autres composés tels que le polypropylène glycol, polyoxyéthylène phosphaté ou le PEG de masse moléculaire plus élevée [60-61]. Dans le même contexte, Y. Ein-Eli [62] a rapporté que l'utilisation du PEG de masse moléculaire faible ou élevée affecte le processus de substitution entre l'eau et le PEG à l'interface. Ceci affecte son efficacité d'inhiber la corrosion du zinc. Finalement l'auteur a proposé un modèle possible expliquant le processus de substitution (*Figure V-34*):

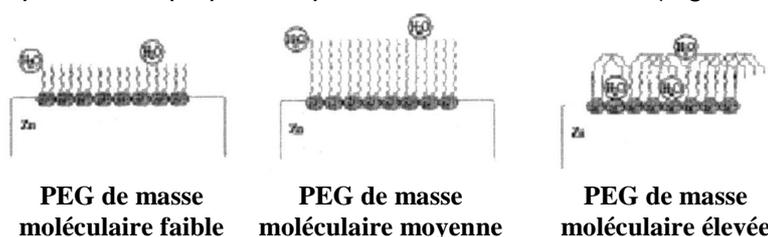


Figure V-34: Schéma (possible) montrant la substitution de l'eau par le PEG à la surface du zinc [62].

L'adsorption du PEG sur la surface du zinc se fait à travers l'atome oxygène de la terminaison OH, ainsi si les charges positives de la surface sont entravées tout le processus d'adsorption sera mis en cause. Dans notre cas, la surface de l'électrode est composée que du zinc et d'oxyde de zinc après nettoyage à HNO_3 , ce qui écarte toute possibilité de compétition d'adsorption du PEG avec un composé tiers rentrant dans la composition du substrat comme c'est le cas des lingots de zinc impur [63].

Ainsi, afin d'étudier l'effet du PEG sur les revêtements, les séries de tests ont été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales que celles fixées dans le cas de l'acier.

La *Figure V-35a* montre les voltammogrammes obtenus à partir d'un bain de nitrate de cérium 0,1M avec et sans présence de PEG. L'hystérésis et les densités de courant enregistrées sur les voltammogrammes obtenus en présence de PEG sont légèrement plus faibles que celles observées sur ceux obtenus dans 0,1M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ exempte de PEG. Ceci nous laisse croire que la présence du PEG affecte peu la réaction de réduction d'eau. Cependant, la disparition du palier, au départ du balayage cathodique, indique une diminution de la réaction de réduction d'oxygène. Ceci est peut être due à la diminution des quantités d'oxygène dissout dans la solution suite à l'ajout du PEG.

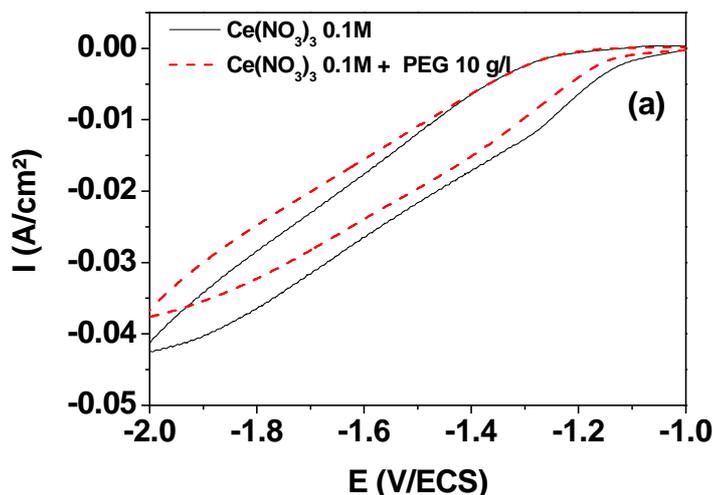


Figure V-35a: Voltammogrammes obtenus sur acier électrozingué à 21°C et à vitesse $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

L'allure des courbes chronopotentiométriques (*Figure V-35b*) obtenues en présence de PEG est similaire à celles obtenues sans ajout de PEG avec une différence dans les potentiels enregistrés à faible densité de courant et devenant plus notables (supérieures en valeurs absolues) à des densités de courant plus élevées ($> 1 \text{ mA/cm}^2$). Le *Tableau V-16* résume les valeurs des potentiels enregistrés dans 0,1 et 0,25 M. Ainsi, on constate que les voltammogrammes indiquant une plus faible déposition et les courbes temporelles ne sont pas en parfait accord.

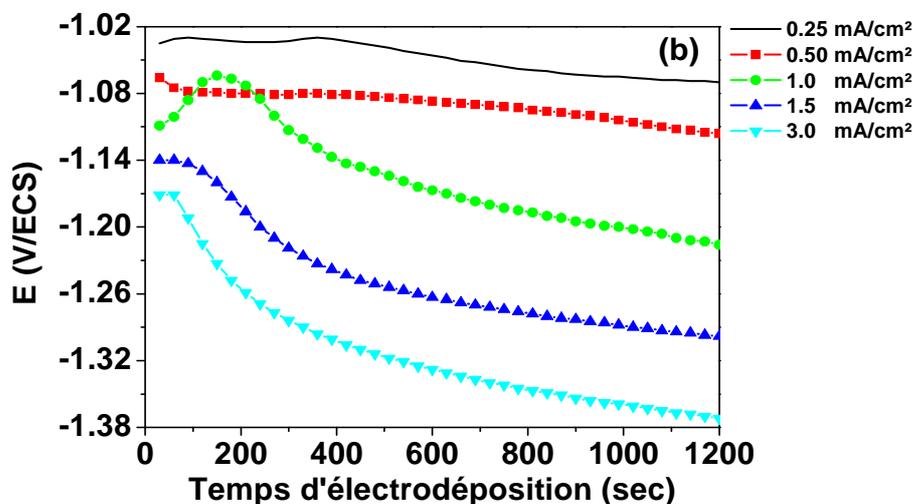


Figure V-35b: Courbes chronopotentiométriques obtenues sur acier électrozingué à partir d'une solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,1M + PEG 10 g/l et à 21°C.

Tableau V-16: Potentiels enregistrés après 20 min d'électrodéposition à partir d'une solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,1 M avec et sans ajout de PEG.

Concentration en $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	Densité de courant appliquée (mA/cm^2)				
	0,25	0,5	1,0	1,5	3,0
0,1M	-0,960	-1,085	-1,160	-1,227	-1,350
0,1M + 10 g/l PEG	-1,070	-1,116	-1,218	-1,298	-1,370

Pour mieux expliquer les courbes électrochimiques et apprécier la croissance des revêtements obtenus en présence de PEG, des micrographies MEB ont été obtenues sur les dépôts obtenus à différentes densités de courant (*Figure V-36*).

A des faibles densités de courant, on constate que les films obtenus sont hétérogènes, de faibles épaisseurs et caractérisés par une croissance nodulaire ou rosette. Cette morphologie indique que les dépôts obtenus sont composés essentiellement d'oxyde de cérium. En revanche, à des densités de courant supérieures à 1 mA/cm², il apparaît que l'électrodéposition de l'hydroxyde de cérium est plus importante donnant lieu à des revêtements épais et denses. De plus, en augmentant la densité de courant appliquée, les images montrent que la morphologie passe d'une forme rosette vers une croissance aiguïère avec disparition progressive des particules sphériques. Ceci est certainement dû à une faible oxydation des hydroxydes de cérium. De plus, la diminution des fissures des dépôts obtenus en présence de PEG comparés à ceux obtenus sans ajout de PEG est due à la diminution de l'épaisseur des revêtements et/ou à la diminution des tensions internes créées par le dégagement d'H₂ (diminution de la réaction de la réduction d'H₂O). Ceci est en accord avec les voltammogrammes obtenus.

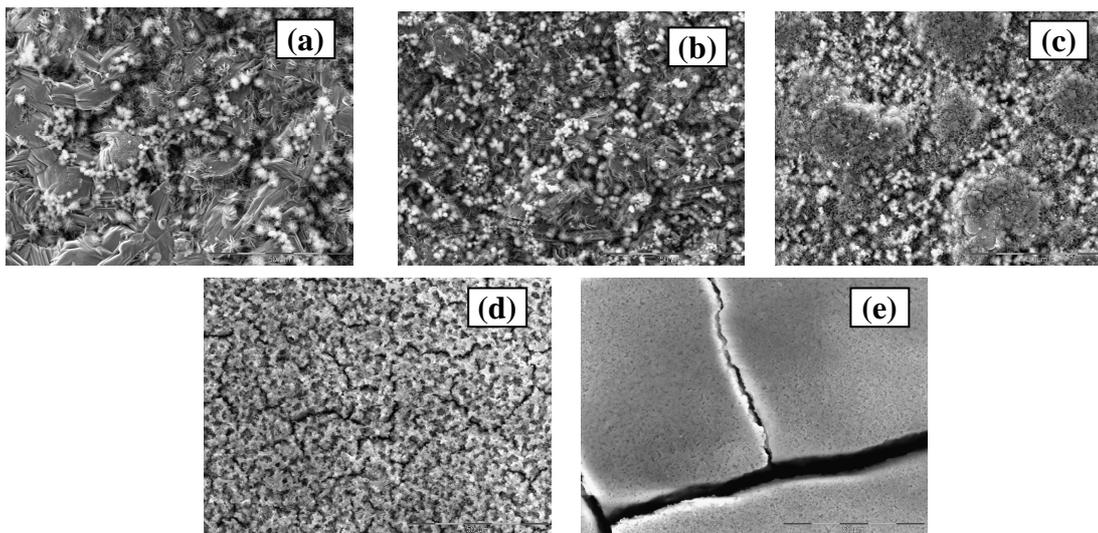


Figure V-36: Images MEB des dépôts obtenus sur acier électrozingué à partir d'une solution de Ce(NO₃)₃ 0,1M + PEG 10g/l à (a) 0,25, (b) 0,5, (c) 1,0, (d) 1,5, et (e) 3,0 mA/cm² durant 20 min et à 21°C.

Tableau V-17: Analyse élémentaire chimique des teneurs en Ce dans les revêtements obtenus à différentes densités de courant durant 20 min et à 21°C.

Milieu		Densité de courant appliqué (mA/cm ²)				
		0,25	0,5	1,0	1,5	3,0
Ce(NO ₃) ₃ 0,1M	Ce (at %)	8,11	13,28	23,83	27,04	26,83
Ce(NO ₃) ₃ 0,1M + PEG 10 g/l	Ce (at %)	0,67	3,48	8,82	19,54	19,54

Les faibles teneurs en Ce (Tableau 15) dans les dépôts obtenus en présence de PEG comparées aux dépôts obtenus sans ajout de PEG confirment bien les résultats des observations microscopiques et les résultats de la voltamétrie cyclique. Ceci nous laisse croire que l'adsorption du PEG sur la surface de l'électrode ne fait que déplacer le potentiel de l'électrode vers des valeurs plus cathodique indépendamment de la formation du film d'hydroxyde de cérium. Les valeurs des potentiels observés sont relatives à la formation de la couche d'hydroxyde de cérium et en même temps à l'inhibition de la dissolution du zinc. Ceci est confirmé par l'allure des courbes montrant la variation du potentiel d'abandon en fonction du temps dans la solution de nitrate de cérium avec et sans ajout de PEG (Figure V-37).

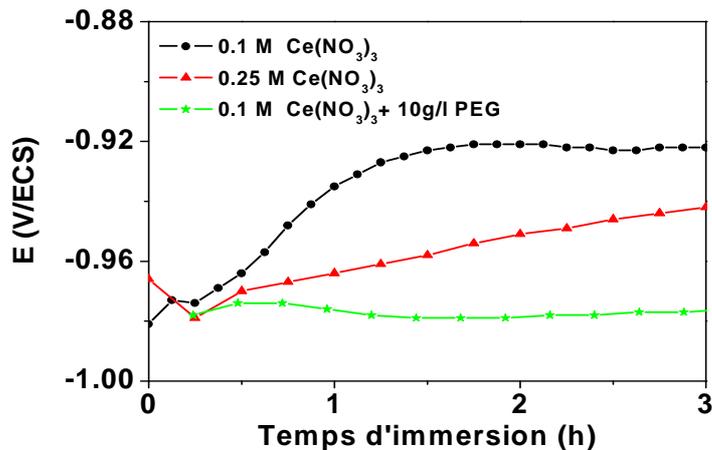


Figure V-37: Variation du potentiel d'abandon de l'acier électrozingué dans différents milieux.

A l'exception des spectres relatifs aux dépôts obtenus à 0,25 mA/cm², les diagrammes Raman des dépôts obtenus dans Ce(NO₃)₃ 0,1M en présence de PEG à différentes densités de courant montrent la présence du CeO₂ et les nitrates à travers les pics situés à 456 et 1049 cm⁻¹ respectivement (Figure V-38a). Cependant, aucun pic ou bande liée aux produits de dissolution du zinc n'est observé.

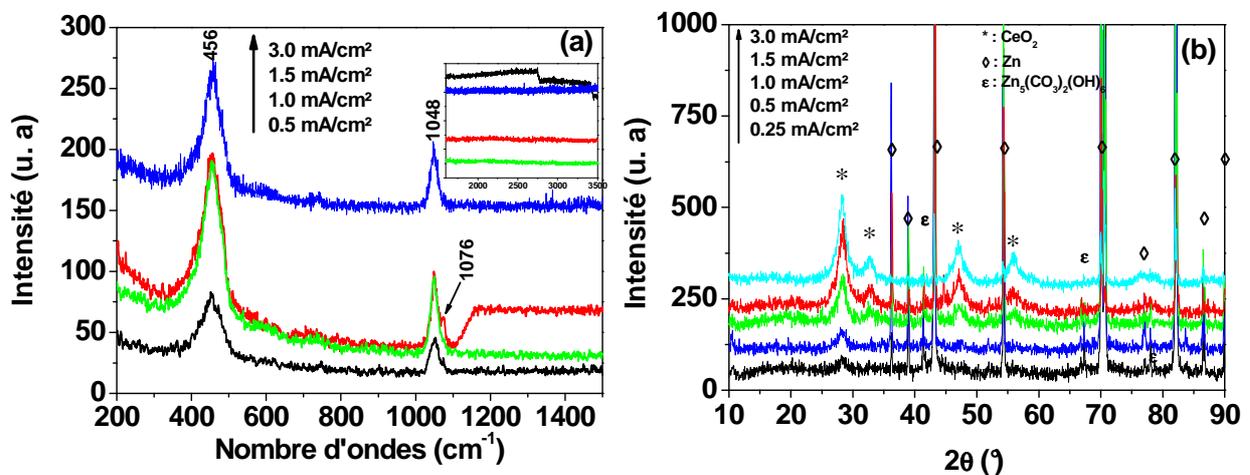


Figure V-38: (a) Diagrammes Raman et (b) Diagrammes RX des dépôts obtenus à partir d'une solution de Ce(NO₃)₃ 0,1M + PEG 10 g/l à 0,5 mA/cm² durant 20 min et à 21°C.

Au contraire des diagrammes Raman des dépôts obtenus dans $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,1M sans ajout de PEG, on constate que le pic du CeO_2 situé à 456 cm^{-1} ne change pratiquement pas de position. De plus, la dissymétrie des pics de vibration du Ce-O relatifs aux dépôts obtenus en présence de PEG est moins importante indiquant moins de lacunes d'oxygène dans la maille du CeO_2 . La faible dissymétrie et la position stable du pic du CeO_2 nous permet de conclure que les revêtements renferment peu d'hydroxyde de cérium ou d'ions étrangers pouvant perturber la vibration du CeO_2 .

Les diffractogrammes RX des dépôts obtenus dans $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,1M en présence de PEG confirment bien les résultats de spectroscopie Raman. En effet, que de très faibles traces d'hydrozincite ont été détectées indiquant une faible dissolution du substrat due à la présence du PEG. La bonne cristallinité des dépôts indiquée par la présence et l'intensité des pics du CeO_2 nous permet de déduire que les revêtements contiennent peu de phase amorphe [64]. De plus, on constate que le pic relatif au plan cristallin (110) du $\text{Ce}(\text{OH})_3$ est à peine visible ce qui signifie peut être que les dépôts renferment très peu d'hydroxyde de cérium non oxydé.

La taille des particules du CeO_2 des dépôts obtenus en présence de PEG décroît avec l'augmentation de la densité de courant appliquée. De plus, on observe une légère augmentation comparée à la taille des dépôts sans ajout de PEG (*Tableau V-18*). Ces résultats nous laisse croire que l'ajout du PEG influence peu les caractéristiques structurales des dépôts.

Tableau V-18: Taille de cristallites des dépôts d'oxydes de cérium obtenus avec et sans présence de PEG calculée à différentes densités de courants

Milieu	Densité de courant appliquée (mA/cm ²)			
	0,5	1,0	1,5	3,0
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,1M	6,18	5,38	5,11	4,49
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,1M + PEG 10 g/l	7,84	6,29	5,47	4,36

Dans le but de vérifier ces conclusions, des dépôts grattés de la surface des électrodes ont été caractérisés par DSC et spectroscopie IR (*Figure V-39*).

Contrairement aux résultats des analyses spectroscopiques, les résultats des analyses calorimétriques montrent la présence de quantités importantes de PEG indiquée par la forte intensité du pic exothermique situé à $272,2^\circ\text{C}$ (*Figure V-39a* et *Tableau V-19*). Ceci s'explique probablement par la présence du PEG que dans les couches internes près de l'interface ce qui rend leur détection par spectroscopie Raman pratiquement impossible dont la limite de détection est proche de $1 \mu\text{m}$ à partir de la surface externe. Cependant, l'absence du pic endothermique relatif à la décomposition de l'hydrozincite et/ou des carbonates de

zinc durant le balayage aller confirme bien le côté bénéfique de l'ajout du PEG dans l'inhibition des réactions de dissolution du zinc.

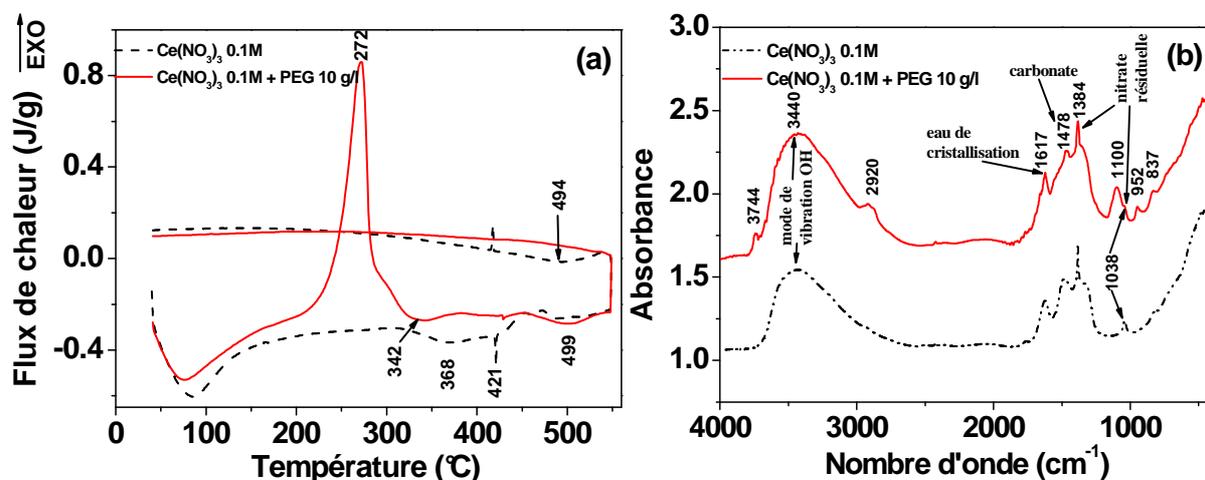


Figure V-39: (a) Diagrammes DSC et (b) Diagrammes IR des dépôts obtenus sur acier électrozingué à partir d'une solution de Ce(NO₃)₃ 0,1M avec et sans ajout de PEG, grattés de la surface et rincés à l'éthanol.

L'amortissement du pic situé à 1478 cm⁻¹ sur les diagrammes IR (*Figure V-39b*) relatif à la vibration des carbonates de zinc (δCO_3^{2-}) dans les dépôts obtenus en présence de PEG indique une diminution et non pas une absence totale des produits de dissolution du zinc, ce qui est en parfait accord avec les constatations précédentes. Ceci est aussi confirmé par la présence de très faibles traces de Zn(OH)₂ indiquées par le pic de faible intensité situé à 3744 cm⁻¹ relatif à la vibration $\nu_{\text{O-H}}$ [65]. On note que la présence des pics situés à 956 et 1094 cm⁻¹ sont attribués à la vibration des groupements (-CH₂-), (-C-O-C-) du PEG. Ceci nous permet de conclure que la réaction du PEG se manifeste à l'interface entre les ions du PEG et la surface du zinc et par conséquent les couches externes sont pratiquement exemptes de PEG.

Les résultats des différentes méthodes d'analyses électrochimiques et analytiques ont montré que les dépôts obtenus à partir d'une solution de Ce(NO₃)₃ 0,1 M exempte de PEG renferment de faibles quantités d'hydrozincite et encore moins d'hydroxyde de zinc. A cet effet, on peut conclure que dès les premiers instants d'immersion de l'électrode dans la solution, les ions Zn²⁺ issus de la dissolution du substrat se transforment en Zn(OH)₂ due aux fortes valeurs du pH local. La réaction entre les espèces Zn²⁺, Zn(OH)₂ et CO₃²⁻ donne lieu à la formation de l'hydrozincite selon le mécanisme réactionnel suivant :



On note que la formation des carbonates de zinc est très peu probable voir impossible. En effet, à 10^{-5} M H_2CO_3 , concentration d'équilibre calco-carbonique estimée à la concentration du CO_2 atmosphérique, les ZnCO_3 ne sont stables qu'à pH compris entre 5,85 et 6,80 [66], valeur plus faible que celle du pH local.

Tableau V-19: Evaluation thermique des effets observés sur les dépôts obtenus dans 0,1M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ avec et sans ajout de PEG, grattés de la surface des électrodes et rincés à l'éthanol.

Nature de la transformation	0,1M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$			0,1M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ + 10 g/l PEG		
	T_{max} (°C)	ΔT (°C)	ΔH (J/g)	T_{max} (°C)	ΔT (°C)	ΔH (J/g)
Déshydratation	85	[57-124]	36,4	75,83	[48-131]	45,18
Décomposition NO_3^-	279	[261-292]	0,255	-----	-----	-----
Décomposition du PEG	-----	-----	-----	272,22	[248-285]	110,50
Oxydation Ce^{3+} en Ce^{4+}	368	[340-367]	2,923	342,70	[342-361]	1,35
Fusion des composés de zinc	421	[420-422]	1,007	-----	-----	-----
Conversion des oxydes non stœchiométriques	460	[457-463]	0,163	499,00	[475-519]	3,58
	482	[479-491]	0,202			
Balayage retour (refroidissement)						
Conversion des oxydes non stœchiométriques	494	[514-477]	1,189	-----	-----	-----
Fusion des composés de zinc	417	[418-415]	1,07	-----	-----	-----

En se basant d'une part sur les résultats de plusieurs travaux consacrés au comportement du PEG vis-à-vis des électrodes en zinc [67-72] et d'autre part sur les résultats des analyses analytiques montrant qu'en présence de PEG, les dépôts obtenus renferment des quantités négligeables d'hydrozincite et PEG piégé dans les couches internes des revêtements, on pense que plusieurs mécanismes réactionnels possibles entre les $\text{Zn}(\text{OH})_2$ et la surface du zinc et le PEG peuvent avoir lieu.

Dès immersion de l'électrode dans la solution, le PEG au lieu de l'eau a tendance à s'adsorber à la surface du zinc. Contrairement au polyéthylène mono-alcool qui est non miscible dans l'eau, le PEG s'ionise en formant des anions $\text{HO}(-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O})^-$. A cet effet, un excès de charges positives, obtenu par la présence du $\text{Zn}(\text{OH})_2$ [63] sur la surface du zinc

rendra l'adsorption plus favorable selon le modèle proposé par Ein-Eli *et al.* [65] (Figure V-40). Ainsi, l'adsorption peut se faire selon la réaction suivante :

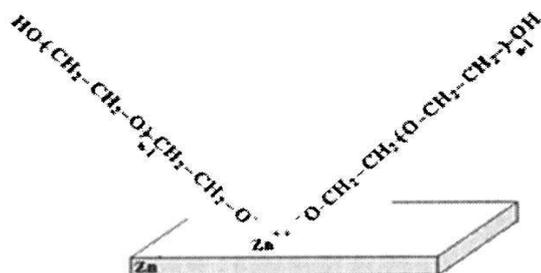
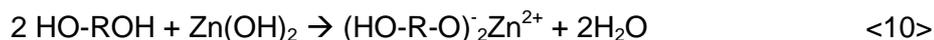
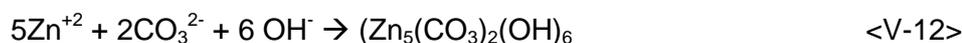


Figure V-40: Modèle d'adsorption du PEG sur la surface de zinc [65].

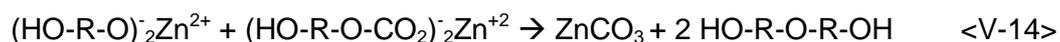
Par ailleurs, l'absence d'une bande de vibration dans les spectres IR située à 1597 cm^{-1} relatif à $\nu_{\text{C=O}}$ (sym) du dialkylcarbonate de zinc écarte l'hypothèse d'une réaction entre le CO_2 et l'alkoxyde de zinc $(\text{HO-R-O})_2\text{Zn}^{2+}$ selon l'équation <V-11>:



Ceci est aussi confirmé par la présence du pic à 3744 cm^{-1} attribué à la présence de traces de Zn(OH)_2 non réagis. Cependant, la présence de traces d'hydrozincite est certainement eu lieu dès les premiers instant d'immersion où les ions Zn^{2+} non transformés ou avant leur transformation en Zn(OH)_2 subsiste dans la solution.



Une autre réaction secondaire peut avoir lieu entre l'alkoxyde et dialkylcarbonate de zinc produisant les carbonates de zinc selon l'équation <V-14> et par la suite en hydrozincite selon <V-13> :



La présence du PEG dans sa forme moléculaire dans les revêtements soutient cette hypothèse, cependant une analyse in-situ peut confirmer ou non le déroulement de cette réaction.

V. 3. Conclusion

L'étape précédente a été consacrée à l'élaboration et la caractérisation des revêtements d'oxyde de cérium sur acier à bas carbone qui est largement utilisé comme substrat de base des aciers galvanisés ou électrozingué. Dans le but d'étudier l'aptitude des aciers revêtus de zinc à la passivation par l'oxyde de cérium, nous avons choisi de préparer des revêtements de zinc par électrodéposition cathodique. Ce choix est dicté par la meilleure reproductibilité des revêtements et notamment en matière d'épaisseur et de propriétés physico-chimiques. Ceci va certainement nous permettre d'éviter des fluctuations des résultats dues au changement des caractéristiques de la surface des revêtements comme dans le cas des aciers galvanisés à chaud où la surface des revêtements est généralement différente d'un échantillon à un autre. On note, que la surface externe des deux types de revêtement est composée de zinc, sauf dans le cas des aciers galvanisés à chaud où on peut observer des impuretés comme Pb et Al additionnées intentionnellement au bain de galvanisation dans le but d'améliorer la qualité et les caractéristiques mécaniques des revêtements. De plus, et comme il a été montré par Cachet *et al.* [7] la structure et la microstructure des revêtements électrolytiques de zinc peuvent influencer les propriétés des dépôts d'oxydes métalliques. A cet effet, la caractérisation et l'identification exacte des propriétés de la surface des aciers électrozingués est indispensable.

Les revêtements électrodéposés à partir d'un bain de chlorure de zinc à 40°C et à des densités de courant comprises entre 6×10^{-2} et 7×10^{-2} A/cm² présentent de meilleur adhérence et recouvrement comparés à ceux obtenus à des densités de courants plus faibles ou à température ambiante.

L'analyse de la structure des revêtements par diffraction des RX a montré que 52% des cristaux sont orientés parallèlement aux plans (112) et (110) et 24% sont parallèles aux plans (102), (103) et (104). De plus, les faibles valeurs des rapports axiaux relatifs aux dépôts dans le même domaine de densité de courant appliquée indiquent un meilleur compactage des atomes. Cependant, l'analyse de la surface des revêtements obtenus par spectroscopie Raman a mis en évidence la présence de traces de chlorure de zinc piégées sur la surface des dépôts pouvant être éliminer par prétraitement de la surface par HNO₃ 0,6% durant 10 s. Afin de s'assurer de la reproductibilité des revêtements, chaque série d'échantillons est observée par microscope optique et quelques échantillons pris d'une façon aléatoire sont analysés par DRX et spectroscopie Raman.

En respectant la même procédure, décrite dans le cas de l'acier, des revêtements en oxyde de cérium sur acier électrozingué ont été déposés par CELD dans 0,1M Ce(NO₃)₃ à différentes conditions (densité de courant, temps de déposition, température du bain, pH de la solution et ajout du PEG).

Avant chaque essai d'électrodéposition, le comportement électrochimique de l'électrode vis-à-vis de la solution de nitrate de cérium à différentes concentrations est évalué par l'établissement des voltammogrammes. Les larges hystérésis et les densités de courants atteintes durant le balayage représente le signe d'une électrodéposition favorable. Le décalage observé avec l'augmentation de la concentration en précurseur vers des valeurs moins cathodiques est due à la diminution du pH de la solution et/ou à l'augmentation de sa conductivité.

Le suivi des potentiels d'abandon de l'électrode dans $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,1M a montré que dès les premiers instants d'immersion, le potentiel tend vers des valeurs plus anodiques indiquant la dissolution du substrat. Le palier relatif à la passivation (formation du film) n'est observé qu'après 60 min d'immersion. Ainsi, les résultats des tests électrochimiques nous ont permis de déduire que l'électrodéposition du $\text{Ce}(\text{OH})_3$ est accompagnée par une dissolution partielle du zinc pouvant affecter la composition et la qualité des revêtements. En effet, les dépôts obtenus à des densités de courant comprises entre 0,5 et 3 mA/cm² comportaient des produits de dissolution de zinc composés probablement de carbonates de zinc, hydrozincite et d'hydroxyde de zinc. L'analyse des dépôts par spectroscopie Raman n'a pas permis une identification exacte de la nature des ces produits à cause de leurs de bandes de vibration relativement proches. En revanche, la diffraction des RX a mis en évidence, en plus de l'oxyde de cérium, la coexistence de faibles traces d'hydrozincite et d'hydroxyde de zinc. L'image MEB d'une coupe transverse a montré que l'épaisseur des revêtements obtenus à 0,5 mA/cm² durant 20 min est de l'ordre de 1µm.

Dans le but de caractériser les revêtements toute en évitant l'influence du substrat, des dépôts ont été grattés de la surface de l'électrode et séchés durant plusieurs jours. L'analyse DSC a montré que les dépôts renferment peu de phase amorphes ($\text{Ce}(\text{OH})_4$). L'augmentation de l'énergie de décomposition des produits de dissolution de zinc et la diminution de celle de la transformation des hydroxydes de cérium dans les dépôts vieillis durant quatre jours représente le signe d'une évolution du revêtement. Cependant, la faible énergie liée à la transformation des oxydes non stœchiométriques comparée à celle relative aux dépôts séchés durant 16 h nous permet de conclure que les revêtements tendent vers un état physiquement plus stable et composés essentiellement de CeO_2 .

Le suivi de la variation de la masse de l'électrode en fonction du temps de déposition a montré que pour des temps de déposition relativement faibles la perte de masse due à la dissolution est plus importante que la formation du film de passivation. Ainsi, le gain de masse n'est observé que qu'après 28 min de déposition. D'un autre côté, l'évolution du pic de vibration du CeO_2 dans les spectres Raman avec l'augmentation du temps d'électrodéposition nous a permis de déduire que les revêtements sont composés de

couches internes refermant en même temps les hydroxydes de cérium et les produits de dissolution du zinc et d'une couche externe composée d'oxy-hydroxyde de cérium.

L'élévation de la température du bain ne semble améliorer ni la qualité ni l'épaisseur des dépôts. En effet, L'analyse des revêtements par microscope électronique à balayage et EDS ont montré une diminution progressive de l'épaisseur et des teneurs en Ce déposées. De plus, avec l'augmentation de la température la morphologie des dépôts passe d'une structure aiguë vers une structure plutôt rosette riche en oxyde de cérium. Cependant la dissymétrie du pic de vibration liée à la forte carence en oxygène dans les mailles ne semble pas affectée par l'augmentation de la température. Ceci est dû aux valeurs stables de la taille des cristallites.

En accord à nos attentes l'augmentation du pH de la solution favorise l'électrodéposition par l'augmentation des quantités de Ce(OH)_3 déposées. En effet, les dépôts obtenus à $0,5 \text{ mA/cm}^2$ à pH compris entre 4 et 5 renferment des teneurs en Ce similaires à celles évaluées dans les dépôts obtenus à 1 mA/cm^2 au pH de la solution. Ceci nous a permis de conclure que pratiquement la moitié de la densité de courant appliquée dans le deuxième cas sert seulement à vaincre l'acidité du milieu alors que le reste est destiné à la formation des hydroxydes de cérium. Contrairement aux dépôts obtenus à pH de la solution, les dépôts obtenus à pH plus élevé renferment plus de Ce(OH)_3 non oxydés, et les produits de dissolution du substrat sont composés essentiellement d'hydroxyde de zinc. En revanche, l'augmentation de la taille des cristallites est loin d'être attribué à la variation du pH.

La diminution du pH de la solution explique aussi la diminution des quantités d'hydroxyde de cérium déposées à partir de $0,25 \text{ M}$. En effet, les clichés MEB ont montré que la formation du film n'est notable qu'à partir de 1 mA/cm^2 . De plus, on a constaté que les particules sphériques tendent à disparaître avec l'augmentation de la densité de courant ce qui signifie un freinage de la réaction d'oxydation du revêtement. En revanche, l'augmentation des fissures observées sur les revêtements obtenus dans $0,25 \text{ M}$ comparée à ceux obtenus dans $0,1 \text{ M}$ est due à l'important dégagement d'hydrogène induisant des tensions internes importantes dans les dépôts. Les résultats des analyses analytiques et électrochimiques nous ont permis, d'une part, de constater que les revêtements sont composés d'une couche externe riche en oxyde de cérium et des couches internes riches en Ce(OH)_3 avec la présence d'hydrozincite et hydroxyde de zinc, et d'autre part de conclure que l'oxydation des revêtements a tendance à se produire loin de la surface de l'électrode.

Nous avons montré dans les parties précédentes que les revêtements renferment dans leurs couches internes des produits de dissolution du zinc tels que l'hydrozincite et/ou d'hydroxyde de zinc et ceci quelque soit les conditions de travail. Malgré que le vieillissement des revêtements n'a montré aucune évolution de ces produits affectant la qualité des dépôts, nous avons pensé à leur élimination par inhibition de l'étape relative à la dissolution du

substrat. D'autre part, le choix de l'additif est porté sur le PEG et ceci grâce à son efficacité à inhiber la corrosion de l'acier nu dans 0,1 M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ à travers l'inhibition de la première étape consistant à la formation de la rouille verte carbonatée.

Les premiers résultats de l'évolution du potentiel d'abandon de l'électrode dans 0,1 M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ en présence de PEG ont montré que dès les premiers instants d'immersion les potentiels tendent vers des valeurs plus cathodiques indiquant une formation instantanée du film ou/et une élimination de l'étape de dissolution du substrat. Les différentes méthodes d'analyse ont mis en évidence la déposition de faibles quantités de $\text{Ce}(\text{OH})_3$ avec la présence de très faibles traces d'hydrozincite à peine visible et encore moins d'hydroxyde de zinc. Ceci confirme l'inhibition partielle de la dissolution du zinc mais non pas la formation instantanée du revêtement. Des analyses in-situ peuvent ou non confirmer cette hypothèse.

En se basant sur les résultats obtenus et les mécanismes décrivant l'action du PEG en milieu aqueux on peut conclure que le PEG s'adsorbe, dès les premiers instants d'immersion, sur la surface du zinc pour former une barrière physique composée d'aloxyde de zinc limitant la réaction de l'eau avec la surface.

Finalement, le calcul de la taille des cristallites des dépôts obtenus en présence de PEG montrant la faible influence du PEG sur la structure et la composition des revêtements a confirmé les résultats des analyses analytiques. En effet, les résultats de la DSC et la spectroscopie IR ont montré l'incrustation du PEG dans les dépôts à l'état moléculaire.

Références bibliographiques

- [1] Kh. M. S. Youssef, *Corr. Sci.*, 46(2004)51-60.
- [2] J. W. Diggle, *J. Electrochem. Soc.*, 116(1969)1503-1514;
- [3] G. Trejo, R. Ortega B., Y. Mecis, *J. Electrochem. Soc.*, 145(1998) 4090-4097.
- [4] M. Mouanga, *Surf. Coat. Tech.*, 201(2006)762-767.
- [5] R. Ramanaus, *Surf. Coat. Tech.*, 92(1997)16-21.
- [6] Y. B. Yim, W. S. Hwang, and S. K. Hwang, *J. Electrochem. Soc.*, 142(1995) 2604-2611.
- [7] C. Cachet, F. Ganne, S. Joiret, G. Maurin, J. Petitjean, V. Vivier, R. Wiart, *Electrochimica acta.*, 47(2002)3409-3422.
- [8] J. F. S. Filho, V. F. C. Lins, *Surf. Coat. Tech.*, 200(2006)2892-2899.
- [9] P. R. Seré, J. D. Culcasi, C. I. Elsner, A. R. Di. Sarli, *Surf. Coat. Tech.*, 122(1999)143-149.
- [10] L. Ph. Bérubd and G. L'Espérance, *J. Electrochem. Soc.*, 136(1989) 2314-2315.
- [11] R. Ramanauskas, P. Quintana, L. Maldonado, R. Pomés, M. A. Pech-canul, *Surf. Coat. Tech.*, 92(1997)16-21.
- [12] B. Joseph, K. G. Gopchandran, P. V. Thomas, P. Koshy, V. K. Vaidyan, *Materials chemistry and physics*, 58(1999)71-77.
- [13] A. Goux, T. Pauporté, J. Chivot, D. Lincota, *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 2239–2248.
- [14] A. P. Yadav, A. Nishikata, T. Tsuru, *Corr. Sci.*, 46(2004)361-376.
- [15] Y. Hamlaoui, F. Pedraza, L. Tifouti, *Materials Chemistry and Physics*, 2008(***)
- [16] L. Mirkova, *J. Applied Electrochemistry*, 31(2001)647-654.
- [17] M. Monev, L. Mirkova, *J. Applied Electrochemistry*, 28(1998)1107-1112.
- [18] M. Pourbaix, *Atlas électrochimique*, Gautiers-Villars & cie Editeurs, Paris, 1963, p184
- [19] C. Gabrielli, M. Keddam, F. Minouflet-Laurent, K. Ogle, H. Perrot, *Electrochimica Acta*, 48 (2003) 965-976.
- [20] C. Gabrielli, M. Keddam, F. Minouflet-Laurent, K. Ogle, H. Perrot, *Electrochimica Acta*, 48 (2003) 1483-1490.
- [21] C. S. Lin, *J. Electrochem. Soc.*, 152(2) (2005)B54-B59.
- [22] M. Dabala, *J. Appl. Surf. Sci.*, 172(2001)312-322.
- [23] M. Dabala, *Surf. Coat. Tech.*; 172(2003)227-232.
- [24] P. Stefanov, G. Atanasova, D. Stoychev, Ts. Marinova, *Surf. Coat. Tech.*, 180(2004) 446–449.
- [25] Cheng Wang, Feng. Jiang, F. Wang., *Corr. Sci.*, 46 (2004) 75-89.
- [26] C. Motte, M. A. Arenas, C. Casado, V. Nobel-Pujol, J. de Damborenea, *Cement & Concrete Composites*, 28 (2006) 267–275.
- [27] M. F. Montemor, A. M. Simões, M. G. S. Ferreira, *Progress in Organic Coatings*, 44 (2002) 111–120.
- [28] A. Yasutake, S. Aisawa, S. Takahashi, H. Hirahara, E. Narita, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69(2008)1542-1546.
- [29] H. D. Lutz, C. Jung, R. Mortel, H. Jacobs, R. Stahl, *Spectrochimica Acta, Part A* 54 (1998) 893–901.
- [30] M. C. Bernard, A. Hugot-Le Goff, N. Phillips, *J. Electrochem. Soc.*, 142(1995)2162-2167.
- [31] D. Thierry, D. Massinon, A. Hugot-Le-Goff, *J. Electrochem. Soc.*, 138(1991)879-880.
- [32] K. Aramaki, *Corr. Sci.*, 48(2006)766-782.
- [33] F. Mansfeld, Y. Wang, H. Shih, *Electrochim. Acta*, 37 (1992) 2277.
- [34] K. Aramaki; *Corr. Sci.*, 43(2001)2201-2215.
- [35] K. Aramaki, *Corr. Sci.*, 43(2001)1573-1588.
- [36] A. Kossoy, J.P. Nair, E. Wachtel, I. Lubomirsky, J. Fleig, O. Maie, *J. Electroceram.*, 13 (2004) 605-608.
- [37] N. Kanari, D. Mishra, I. Gaballah, B. Dupré, *Thermochimica Acta*, 410 (2004) 93–100.
- [38] R.C. Korosec, I.K. Skofic, N. Bukovec, *Thermochim. Acta*, 411 (2004) 211-217.
- [39] M. C. Bernard, A. Hugot-Le Goff, Phillips, *J. Electrochem. Soc.*, 142(1995)2167-2170.
- [40] A. Siokou, S. Ntais, V. Dracopoulos, S. Papaefthimiou, G. Leftheriotis, P. Yianoulis, *Thin Solid Films*, 514 (2006) 87-96.

- [41] S. Wang, W. Wang, J. Zuob, Y. Qian, *Materials Chemistry and Physics*, 68 (2001) 246-248.
- [42] I. Kosacki, T. Suzuki, H.U. Anderson, P. Colomban, *Solid State Ionics*, 149 (2002) 99-105.
- [43] M. I. Cabac, M. I. de Barros Marques, M. Alves Marques, A.M. Gaspa, M.L. de Almeida, *Journal of Molecular Liquids*, 117 (2005) 69-76.
- [44] M. K. Marchewka, A. Pietraszko, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66 (2005) 1039-1048.
- [45] B. R. W. Hinton, L. Wilson, *Corr. Sci.*, 34 (1983) 1773.
- [46] B. R.W. Hinton, *J. Alloy. Compd.*, 180(1992) 15.
- [47] D. R. Arnott, B. R.W. Hinton, N.E. Ryan, *Corrosion*, 45 (1989) 12.
- [48] Grand livre d'acier,
- [49] Bockris, G.A. Razumney, "Fundamental aspects of electrocrystallization", Plenum Press, New-York (1967) p27.
- [50] J. W. Dini, "Electrodeposition, the materials science of coatings and substrate", Noyes Publications, (1992) p195.
- [51] M. Yamashita, K. Kameyama, S. Yabe, S. Yoshida, Y. Fujishiro, *Journal of matter science*, 37(2002)683.
- [52] Mei. Yan, Wang Wei, Nie Zuoreri, *J. Rare Earths*, 25 (2007) 53–57.
- [53] Shinryo Yabe, T. Sat, *Journal of Solid State Chemistry*, 171 (2003) 7–11.
- [54] T. D. Golden and A. Q. Wang, *J. Electrochem. Soc.*, 150-9(2003) C621-C624.
- [55] L. Aries, *J. Appl. Electrochem.*, 25(1994)554-558.
- [56] N. Rane, H. Zou, G. Buelna, Jerry Y.S. Lin, *Journal of Membrane Science*, 256 (2005) 89–97.
- [57] I. Zhitomirsky, *advanced in colloid and interface science*, 97(2002) 279-317.
- [58] William D. Callister, *hand book, science et génie des matériaux*, 3 Edition.
- [59] V. K. Nartey, L. Binder, K. Kordesh, *J. Power Sources*, 52(1994) 217.
- [60] C. Juhel, B. Boden, C. Lamy, J. M. leger, R. Vignaud, *Electrochim. Acta*, 35(1990)479.
- [61] M. S. Zubov, G. E. Kazakevitch, I. G. Basova, E. B. Kulikova, *Russ. J. Appl. Chem.*, 67(1995)425.
- [62] Y. Ein-Eli and M. Auinat, *J. Electrochem. Soc.*, 150 (2003) A1606-A1613.
- [63] J. M. Wang, Y. Lu, J. Zhang, C. Cao, *Corr. Sci.*, 40(1998) 1161-1168.
- [64] H. Zou, Y. S. Lin, N. Rane, T. He, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43(2004)3019-3025.
- [65] Y. Ein-Eli, M. Auinat, *J. Electrochem. Soc.*, 150(2003) A1614-A1622.
- [66] T. E. Graedel, *J. Electrochem. Soc.*, 136(1989)C193-C203.
- [67] Y. Ein-Eli, M. Auinat, D. starosvetsky, *Journal of Power sources*, 114(2003)330-337.
- [68] Y. Ein-Eli, D. Aurbach, M. L. Daroux, P. Faguy, E. B. Yeager, *J. Electrochem. Soc.*, 134(1987)1611.
- [69] D. Aurbach, M. L. Daroux, P. Faguy, E. B. Yeager, *J. Electrochem. Soc.*, 135(1988)1863.
- [70] Y. Ein-Eli, S. R. Thomas, V. R. Koch, D. Aurbach, A. Shechter, B. Markovsky, *J. Electrochem. Soc.*, 143(1997)L273.
- [71] Y. Ein-Eli, S. R. Thomas, V. R. Koch, D. Aurbach, A. Shechter, B. Markovsky, *J. Electrochem. Soc.*, 144(1997)L180.
- [72] D. Aurbach, Y. Ein-Eli, O. Chusid, M. Babai, Y. Carmeli, H. Yamin, *J. Electrochem. Soc.*, 141(1994)603.

Chapitre VI

Etude (préliminaire) comparée des revêtements d'oxyde de cérium au cours d'immersion dans NaCl 0,5 M

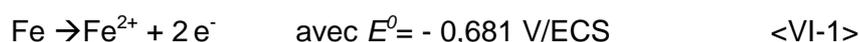
Au cours de ce chapitre, la résistance à la corrosion des revêtements obtenus sur acier et acier électrozingué a été étudiée. Pour l'ensemble des échantillons, la durée de protection a été évaluée grâce à la mesure de E_{corr} . En parallèle, le vieillissement des revêtements est suivi par la mesure de la résistance de polarisation et de la densité de courant de corrosion extrapolée des droites de Tafel. L'état de fissuration des revêtements obtenus sur acier ont mis en cause leur bonne tenue vis-à-vis de la solution corrosive. Cependant, sur acier électrozingué, les revêtements ont montré une efficacité de protection très appréciable durant toute la période d'essai. On note que ce chapitre constitue seulement une étude préliminaire. En effet, l'évaluation de la résistance à la corrosion et le mécanisme mis en jeu durant la dégradation se font généralement par les techniques électrochimiques non-stationnaires.

La partie concernant la dégradation des revêtements en zinc a fait l'objet d'une publication dans la revue corrosion science : Y. Hamlaoui, F. Pedraza, L. Tifouti, Corrosion monitoring of galvanised coatings through electrochemical impedance spectroscopy, Corrosion Science, 50(2008) 1558–1566.

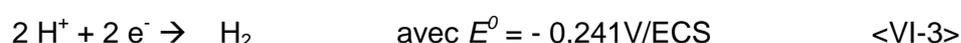
VI. 1. Introduction

Le processus de corrosion est un processus électrochimique mettant en jeu au minimum deux "demi-réactions" électrochimiques, l'une anodique et l'autre cathodique. La réaction anodique correspond à l'oxydation d'un élément du matériau métallique, tandis que la réaction cathodique correspond à la réduction d'un oxydant du milieu environnant. Les deux "demi-réactions" sont couplées et constituent une réaction d'oxydoréduction.

En milieux aqueux, la corrosion du fer, constituant principal des aciers ordinaires non ou faiblement alliés, se traduit par la réaction <VI-1> associée au couple redox Fe^{2+}/Fe .



La réaction cathodique correspond à la réduction du dioxygène dissous <VI-2> ou à la réduction du proton en milieu désaéré <VI-3>.



Ces réactions électrochimiques se produisent à l'interface métal-électrolyte. La concentration en ions Fe^{2+} et H^{+} , la teneur en O_2 ainsi que la présence d'espèces anioniques tels que les anions Cl^{-} , sont des paramètres qui affectent les processus de corrosion. En effet, en solution aérée, la réduction du dioxygène est favorisée par rapport à la réduction des protons H^{+} alors qu'un faible pH augmente l'agressivité du milieu et conduit à une dissolution importante du métal.

Dans les milieux neutres et aérés, la concentration en dioxygène dissous est un facteur contrôlant la corrosion alors que la réduction du proton est négligeable en général. D'autres paramètres externes tels que la température ou l'hydrodynamique (l'agitation) de la solution peuvent également être une source de variations importantes des cinétiques de corrosion. D'une manière générale, une augmentation de la température accroît considérablement la vitesse de corrosion. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que les processus anodique et cathodique sont activés thermiquement. Le courant d'échange qui en résulte et qui représente la vitesse de corrosion, augmente donc avec la température.

Dans la nature, l'état thermodynamique le plus stable est l'état d'oxyde ou sulfure ainsi tous les métaux (sauf l'or) et les alliages élaborés ont tendance à évoluer vers leur forme la plus stable thermodynamiquement : la forme oxydée.

Ce phénomène global se traduit soit par une dissolution du matériau dans le milieu, soit par la formation d'oxydes, d'hydroxydes, d'oxy-hydroxydes plus ou moins hydratés appelés couche passive. C'est un film de faible épaisseur (de 1 nm à 10 nm) couvrant la totalité du métal (ou alliage) et dont la stœchiométrie est plus ou moins complexe.

Sa faible épaisseur (quelques rangées atomiques) lui confère des propriétés qui le

distinguent des oxydes et hydroxydes massifs, propriétés qui dépendent de ses conditions de formation et de la nature du substrat métallique.

L'ensemble de la communauté scientifique s'accorde à dire que les oxydes formés sur les métaux et les alliages sont répartis en deux "couches" (couche duplex) [1, 2]. En revanche, la composition de chaque couche varie en fonction de la nature du matériau et de la chimie du milieu. En effet, depuis les années 1980, la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et la spectroscopie électronique Auger (AES) sont utilisées pour connaître la composition chimique et l'épaisseur des films passifs formés sur les métaux et les alliages. Ceci a permis de proposer un modèle pour le film passif : modèle bicouche ou "duplex". Ce modèle stipule que le film passif est formé d'un oxyde dans sa partie interne et d'un hydroxyde (ou oxyhydroxyde) dans sa partie externe. Le film passif est appelé alors film passif duplex ou un film d'oxyde hydroxylé [3, 4].

On observe en outre, dans le cas du fer, des films cristallisés à stœchiométrie variable près de l'interface oxyde-électrolyte où il y a prédominance de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, tandis qu'au voisinage de l'interface métal-oxyde, on rencontre la magnétite Fe_3O_4 , oxyde mixte associant FeO à Fe_2O_3 [5].

En milieu légèrement basique, le film passif le plus probablement formé sur le fer est composé de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, qui est responsable de la passivation, et d'une sous couche de Fe_3O_4 qui est impliquée dans les stades initiaux de formation du film passif. Ce dernier oxyde est considéré comme précurseur à la passivation conduisant à la formation de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

La nature et la stabilité du film passif dépendent du pH et des ions présents en solution.

Dans un milieu agressif (chlorures), l'hydrophobicité du métal favorise l'adsorption des anions, principalement les chlorures dont l'agressivité est attribuée à sa petite taille et à une adsorption énergétiquement plus favorable comparativement à d'autres anions.

D'une manière générale et contrairement aux oxydes, la plupart des films formés sur aciers possèdent une structure très désordonnée assimilable à une structure amorphe affichant une meilleure résistance à la corrosion comparée aux films cristallins [6].

Lors du choix de protection du substrat métallique par le zinc, trois buts sont recherchés :

- Une protection électrochimique sacrificielle, où, en cas de blessure du revêtement et de mise à nu du substrat, le zinc subira, en présence d'un électrolyte, une attaque préférentielle.
- Une protection physique, où la couche de zinc isole le substrat du milieu ambiant. La réaction du milieu avec le zinc crée une couche de produits de corrosion qui colmatent les discontinuités accidentelles et ralentissent fortement la dissolution naturelle du zinc.

- Lorsque la blessure n'est pas trop importante, le zinc est oxydé par la protection cathodique qui s'établit, et, dans des conditions de milieu favorable, il peut se former des oxydes et/ou hydroxydes de zinc ramenant la situation à une obstruction de la blessure par les produits de corrosion : phénomène de cicatrisation qui allie à la fois la protection électrochimique et la protection physique (*Figure VI-1*)

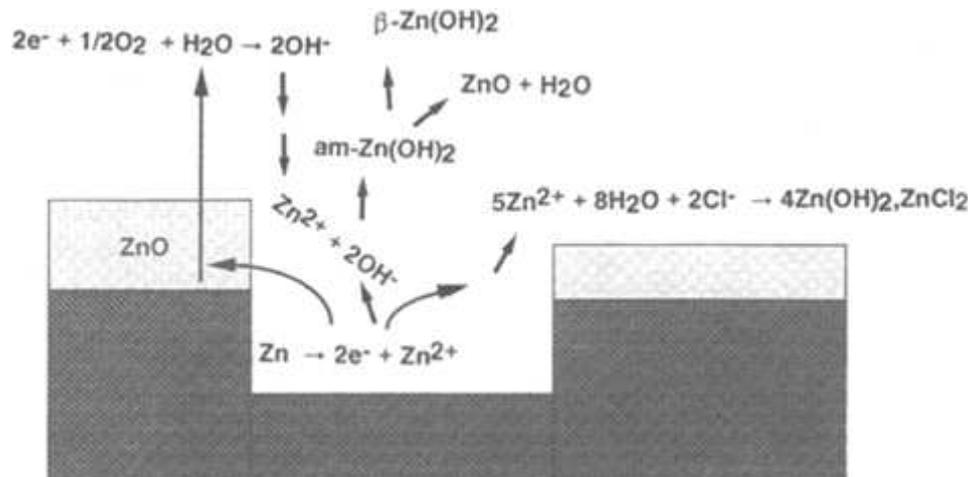


Figure VI-1 : Représentation schématique de la formation et de l'évolution des produits de corrosion du zinc dans la blessure [7].

La superposition des diagrammes potentiel-pH du fer et du zinc (*Figure VI-2*) met en évidence l'effet de protection électrochimique apporté par le zinc vis-à-vis du fer. En effet, étant plus électronégatif que le fer dans l'échelle des potentiels d'équilibre ($E_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76$ V/ENH < $E_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44$ V/ENH), le zinc joue le rôle d'anode et ainsi protège cathodiquement le fer aussi longtemps que le zinc sera présent en quantité suffisante, maintenu dans son état actif et à condition que les blessures soient de petites dimensions pour assurer une répartition homogène du champ électrique. L'oxydation du zinc se produit en milieu aqueux (neutre ou basique) selon la réaction anodique <VI-4> :



Au cours de la corrosion du zinc, les ions en présence, comme par exemple les ions OH^{-} et les ions Zn^{2+} , vont réagir les uns avec les autres pour former différents produits selon la température et le pH. Certains composés vont permettre d'établir la protection physique.

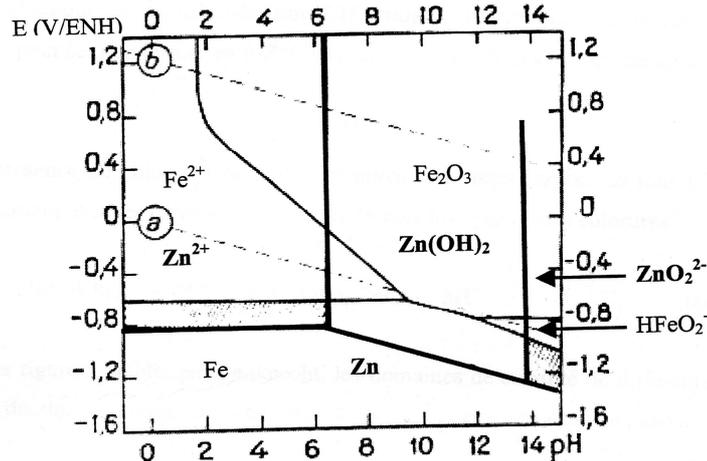


Figure VI-2 : Superposition des diagrammes E-pH à 25°C du fer et du zinc [8].

Dès 1947, Feitknecht [9] a analysé, par diffraction des rayons X, différents produits de corrosion du zinc formés en présence de chlorures. Il a développé une théorie selon laquelle les pores joueraient le rôle d'anodes locales. Dans ces zones, les électrons produits par la réaction anodique réagissent avec l'eau, à l'interface métallique, pour former des OH⁻, entraînant ZnO ayant un caractère passivant (Figure VI-3).

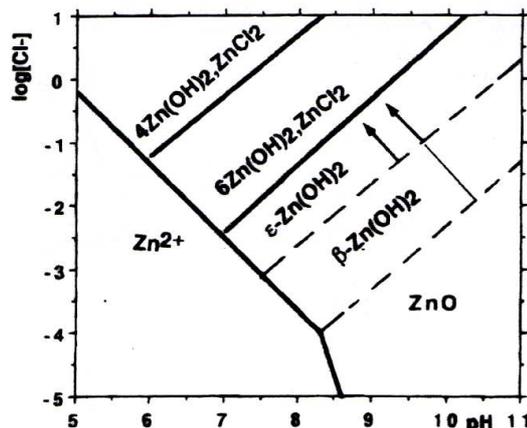


Figure VI-3: Domaine de prédominance des produits de corrosion du zinc en fonction du pH et de la concentration en chlorures [11].

En présence de chlorures et quand les pores sont assez larges, les ions Cl⁻ peuvent réagir directement avec les cations, pour ensuite former des hydroxydes chlorurés :



Après immersion d'échantillons de zinc dans une solution NaCl, Keddam *et al.* [10] ont mis en évidence la présence de $\text{Zn}_5\text{Cl}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et de $\text{Zn}_5\text{CO}_3(\text{OH})_6$ lorsque l'épaisseur de l'électrolyte est assez faible pour permettre une influence de la dissolution du dioxyde de carbone de l'air. En utilisant d'autres techniques d'analyse, Kasperek *et al.* [11] ont conclu à la présence d'oxyde de zinc et d'hydroxycarbonates de zinc. Cependant, les composés $\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6$, H_2O et $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ décelés en RX ne l'étaient plus par infra-rouge.

Peu d'articles font état de la dégradation des revêtements d'oxyde de cérium et en particulier les revêtements obtenus par voie électrolytique. Dans l'étude menée par Berslin [12], l'auteur a conclu que les revêtements obtenus par voie électrolytique sont plus efficaces que ceux obtenus par immersion. Hinton [13] a montré que les films agissent comme une barrière physique empêchant la diffusion de l'oxygène nécessaire pour le déroulement des réactions cathodiques et par conséquent freinant le processus cathodique. Cependant, d'autres auteurs s'orientent beaucoup plus vers l'action mixte (anodique et cathodique en même temps) du revêtement [14-15]. Motte *et al.* [16] ont conclu que les films composés d'oxy-hydroxyde de Ce(IV) sont plus efficaces que ceux composés d'oxy-hydroxyde de Ce(III). Cette constatation est corroborée par la faible solubilité du Ce(OH)_4 (2×10^{-48}) comparée à celle du Ce(OH)_3 ($1,6 \times 10^{-20}$). En revanche, Aramaki [17] a montré que la présence du CeO_2 rend le revêtement plus stable et plus protecteur du zinc dans les milieux chlorurés. De plus, l'auteur a conclu que l'augmentation de l'épaisseur du revêtement n'induit pas forcément une augmentation de la résistance à la corrosion car généralement les films caractérisés par des épaisseurs élevées sont non uniformes et fissurés. Dans le même contexte, Aramaki [18] et Ferreira *et al.* [19] ont montré que lors de la présence de défauts, les films de passivation à base de Ce n'apportent aucune autoprotection d'où la nécessité d'une modification de la couche par l'incorporation d'un inhibiteur anodique. En revanche la présence d'inhibiteurs cathodiques tels que les cations Cu^{+2} peut stimuler la dégradation des revêtements comme il a été montré par Decroly et Petitjean [20]. A cet effet, la présence des ions nitrates pourrait être bénéfique pour l'inhibition des réactions anodiques car ces derniers sont considérés comme des inhibiteurs anodiques [21]. On note, que les revêtements obtenus sur acier et acier électrozingué (*Chapitre IV et V*) à partir d'une solution de $\text{Ce(NO}_3)_3$ renferment des quantités de nitrates piégées ce qui représente peut être le côté bénéfique de la présence des nitrates.

VI. 2. Suivi de la corrosion des échantillons

Les courbes de polarisation tracées avant et durant l'immersion des échantillons dans la solution corrosive (NaCl 0,5M), permettent de connaître les caractéristiques électrochimiques des électrodes en acier et acier électrozingué nues et lorsque celles-ci sont revêtues d'oxyde de cérium. A partir de ces courbes nous avons déterminé les potentiels de corrosion (E_{corr}), les densités de courant de corrosion (I_{corr}). Aussi, la relation linéaire du potentiel/densité de courant observée dans le domaine ± 20 mV/OCP (potentiel à circuit ouvert), nous a permis de déduire les résistances de polarisation.

Les échantillons retenus dans cette étude préliminaire sont l'acier, l'acier électrozingué (B0) et les deux substrats revêtus d'oxyde de cérium (notés A1, A2, B1 et B2) élaborés à $0,5 \text{ mA/cm}^2$, durant 1200 s et à température ambiante (21°C) (Tableau VI-1). Les revêtements ont été rincés à l'éthanol et séchés dans le dessiccateur pendant 24 h.

Tableau VI-1: Conditions de déposition des films d'oxyde de cérium sur les deux substrats

Composition	Acier		Acier électrozingué		
	A1	A2	B0	B1	B2
Ce(NO ₃) ₃	0,1M	0,1M	----	0,1M	0,1M
PEG		10 g/l	----		10 g/l

VI. 2. 1. Suivi de la corrosion des revêtements obtenus sur acier

Au cours de l'immersion des différents substrats nus et revêtus, l'activité électrochimique des échantillons est suivie par la variation du potentiel libre de corrosion E_{corr} . On rappelle que toutes les études portant sur les aciers ou les aciers électrozingués considèrent les mêmes processus électrochimiques : l'oxydation du métal et la réduction de l'oxygène dissout. La Figure VI-4 montre l'évolution des potentiels de corrosion des échantillons immergés dans la solution NaCl 0,5M durant 30 jours.

Au début de l'immersion, le potentiel de corrosion de l'acier dans la solution est autour de $-0,47 \text{ V/ECS}$, et qui tend après quelques heures d'immersion vers une valeur pratiquement stable de l'ordre de $-0,63 \text{ V/ECS}$, avec une faible dispersion. Ceci s'explique par la formation d'une couche de passivation ralentissant la dégradation de la surface de l'électrode. Cependant, la dispersion du potentiel enregistrée est certainement liée à la porosité de cette couche permettant la pénétration de l'électrolyte vers la surface du substrat [22].

D'un autre côté, l'évolution du potentiel en fonction du temps pour les échantillons obtenus à partir d'une solution de nitrate de cérium avec et sans ajout de PEG est pratiquement la

même. Les courbes relatives aux échantillons A1 et A2 débutent à un potentiel plus négatif que celui du substrat nu (*Figure VI-4*).

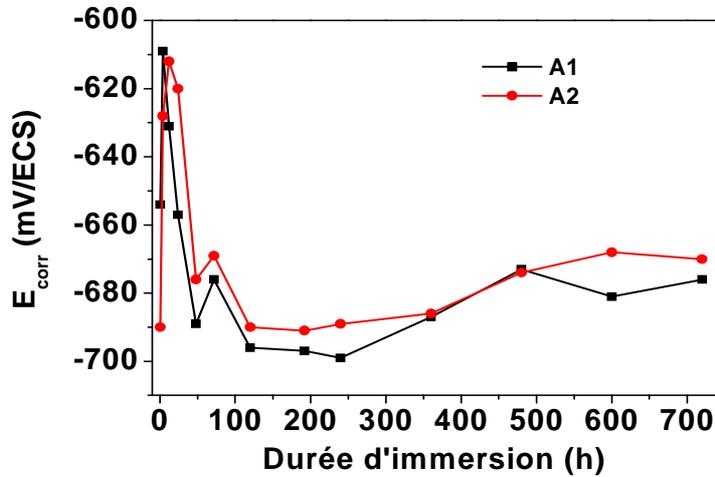


Figure VI-4: Evolution de E_{corr} du substrat revêtu de CeO_2 dans NaCl 0,5 M en fonction du temps d'immersion.

Ensuite, entre 0,5 et 4 h, le potentiel croît vers des valeurs plus anodiques suivi d'une diminution pour finalement se stabiliser à une valeur moyenne d'environ -0,670V/ECS. On pense qu'au début de l'immersion, le revêtement protège le substrat en l'isolant de l'électrolyte puis la pénétration de ce dernier à travers les fissures et les craquelures induit une réactivité électrochimique de la surface indiquée par l'augmentation du potentiel d'abandon. Ainsi, la dégradation progressive du substrat donne lieu à la précipitation des produits de corrosion dans les fissures du revêtement ce qui va diminuer la surface active de l'échantillon et ainsi freine l'accès de l'oxygène dissout. De plus, il s'est avéré que l'adhérence des dépôts obtenus à partir d'une solution de nitrate de cérium avec et sans ajout de PEG est fortement réduite lors des longues durées d'immersion.

Pour comprendre le rôle des revêtements d'oxyde de cérium dans l'électrochimie du système, différentes courbes de polarisation ont été réalisées à différents temps d'immersion dans la solution agressive (*Figure VI-5*). Aussi, la courbe de polarisation de l'acier nu servira comme référence.

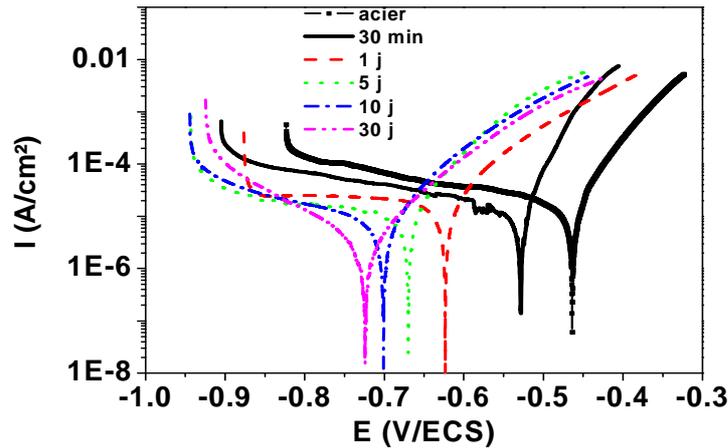


Figure VI-5: Courbes de polarisation du substrat nu et revêtu d'oxyde de cérium (A1) en fonction du temps d'immersion.

Tableau VI-2: Densités de courant de corrosion ($I_{corr} \times 10^{-5}$ en A/cm²).

Echantillon	Durée d'immersion (h)					
	0,5	24	120	240	480	720
A1	4,15	3,03	1,94	3,01	3,73	3,09
A2	3,16	2,79	2,69	3,35	3,90	3,27
Acier	5,04	4,13	-----	-----	-----	-----

L'analyse des courbes de polarisation (*Figure VI-5* et *Tableau VI-2*) montre que durant les premiers instants d'immersion, les deux revêtements inhibent le processus cathodique indiqué par la faible pente des branches cathodiques comparée à celle du substrat nu. Après 48 h d'immersion les pentes cathodiques sont pratiquement constantes. Les résultats précédents concordent assez bien avec les mesures de la résistance de polarisation dont les courbes sont représentées sur la *Figure VI-6*.

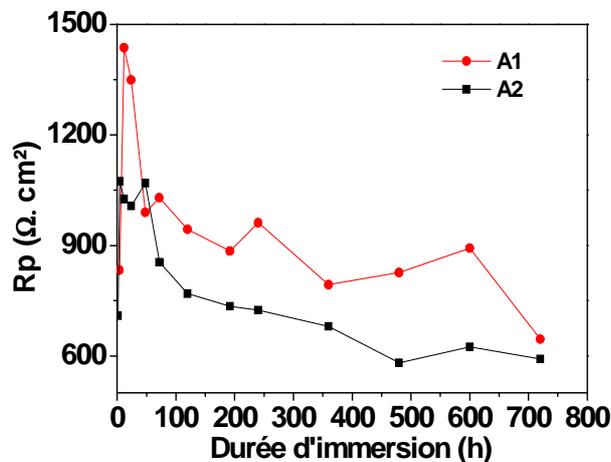


Figure VI-6: Variation de la résistance de polarisation des deux revêtements en fonction du temps d'immersion.

La résistance de polarisation est inversement proportionnelle à la densité de courant de corrosion. Au début de l'immersion, celle-ci augmente, ce qui est dû à la formation d'un film de produits de corrosion peu adhérent. D'un autre côté, la pente des branches anodiques des courbes de polarisation indique que le processus anodique n'a pas été modifié. Ceci confirme le rôle du revêtement dans l'inhibition des réactions cathodiques. On note, que les deux revêtements se comportent de la même façon avec une légère différence dans les valeurs (voir Tableau VI-2).

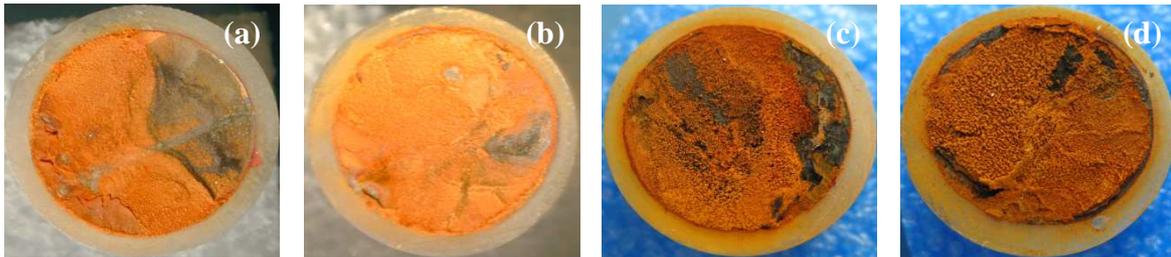


Figure VI-7: Micrographies des échantillons (A1) après immersion dans NaCl 0,5 M durant (a) 2, (b) 10, (c) 20 et (d) 30 jours.

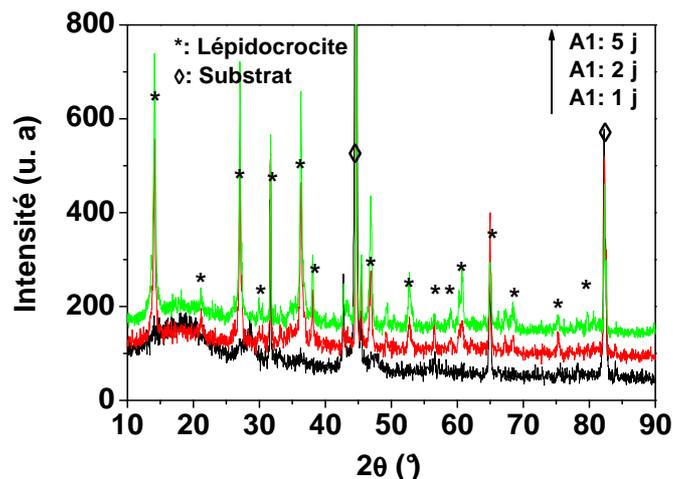


Figure VI-8: Diffractogrammes RX du revêtement A1 en fonction du temps d'immersion.

Tous les résultats des mesures électrochimiques laissent conclure que les revêtements d'oxyde de cérium préparés à partir d'une solution de nitrate de cérium avec et sans ajout de PEG constituent une barrière physique qui ralentit la réaction cathodique pour des temps d'immersion assez faibles (inférieurs à 2 jours). Ceci est certainement dû à la mauvaise adhérence du revêtement sur la surface ou au détachement du revêtement provoqué suite à la pénétration de la solution à travers les fissures. Cette dernière hypothèse est approuvée par les images obtenues à l'aide du microscope optique après 2, 10, 20 et 30 jours d'immersion (Figure VI-7). De plus, l'analyse de la surface des échantillons par diffraction des RX (Figure VI-8) a mis en évidence la présence du CeO_2 sur la surface des échantillons

que les deux premiers jours. En revanche, avec l'augmentation de la durée d'immersion, les diffractogrammes ne montrent que les raies (fiche JCSPD 003-0079) relatives à la lépidocrocite issue de la dissolution du substrat. On note que les résultats obtenus sont en accord avec ceux obtenus par Berslin *et al.* [12] où les auteurs ont constaté que les revêtements électrolytiques d'oxyde de cérium obtenus sur acier inoxydable perdent leur efficacité de protection après 50 h d'immersion dans une solution NaCl 0,5 M.

VI. 2. 2. Suivi de la corrosion des revêtements obtenus sur acier électrozingué

Les réactions physico-chimiques se déroulant à la surface du métal, modifient l'interface solide-solution ce qui est indiqué par le potentiel d'abandon. Ainsi, Le substrat revêtu de zinc se trouve protégé cathodiquement tant que le potentiel de corrosion du système est au dessous de -0,86 V/ECS [23]. La *Figure VI-9* présente l'évolution des potentiels de corrosion enregistrés durant plusieurs jours sur l'acier électrozingué nu (B0) et revêtus en oxyde de cérium (B1 et B2).

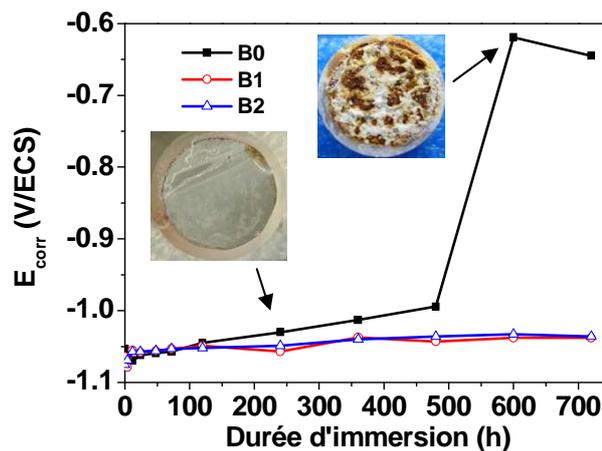


Figure VI-9: Evolution de E_{corr} dans NaCl 0,5 M en fonction du temps d'immersion pour les différents échantillons.

Au début de l'immersion, le potentiel d'abandon est de l'ordre de -1,053 V/ECS puis il tend vers des valeurs relatives au potentiel mixte Zn/Fe (-0,990 V/ECS) [24]. Cependant, après 20 jours d'immersion, le potentiel croit rapidement vers des valeurs relatives au potentiel de corrosion de l'acier indiquant une dégradation complète du revêtement après 25 jours d'immersion. Les courbes de polarisation (*Figure VI-10*) des échantillons à différentes durées d'immersion confirment les résultats de l'évolution du potentiel. En effet, les courbes obtenues sur des échantillons immergés durant 30 jours sont ceux de l'acier. De plus, la courbe obtenue avec des échantillons immergés durant 1 jour est caractérisée par une faible pente cathodique et un potentiel de corrosion plus cathodique que celui observé sur les courbes des échantillons immergés juste 30 min. Ceci est expliqué par une dégradation du revêtement durant les premières heures suivie d'une pseudo-passivation de la surface de

l'électrode due à la formation de plusieurs produits de corrosion inhibant le processus cathodique (réaction de réduction d'oxygène dissout).

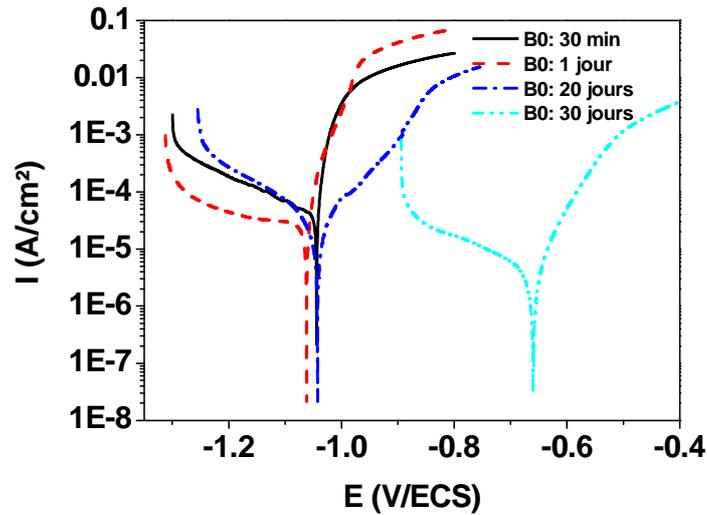


Figure VI-10: Courbes de polarisation des électrodes (B0) en fonction du temps d'immersion.

En effet, les diffractogrammes RX (*Figure VI-11*) ont mis en évidence la présence de la simonkolleite « $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ », de l'hydroxyde de zinc « $Zn(OH)_2$ », du chlorure de zinc hydratés « $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ » et les carbonates de zinc hydratées « $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ ». Néanmoins, la porosité et la faible adhérence de la couche formée permet au processus de corrosion de se poursuivre [24-27].

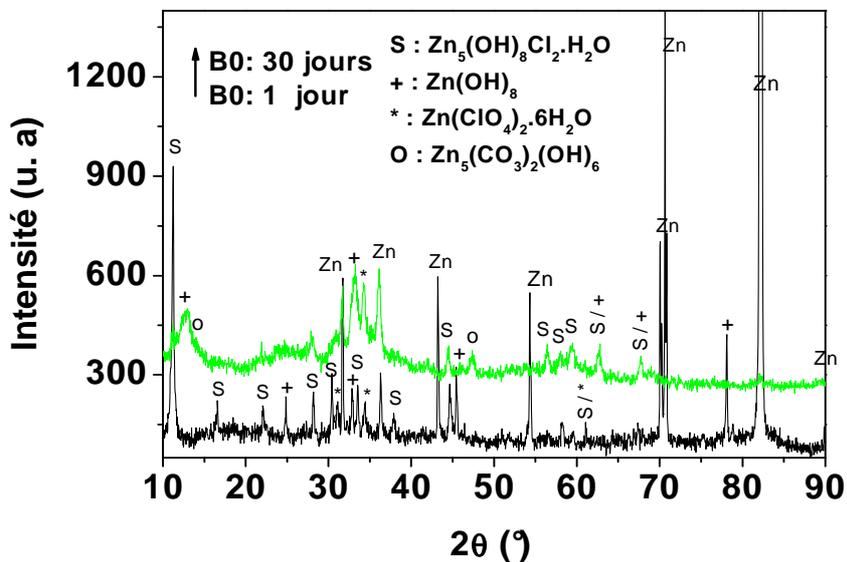


Figure VI-11: Diffractogrammes RX du revêtement B0 à différents temps d'immersion.

Les densités de courant de corrosion obtenues à partir des pentes des droites de Tafel et les résistances de polarisation selon l'équation de Stern et Geary [28] nous ont permis de mieux

quantifier la cinétique de la corrosion du substrat. Durant les premiers instants d'immersion, on constate une accélération de la cinétique de l'oxydation du zinc suivie d'un ralentissement due à l'adsorption des produits de corrosion (*Figure VI-12*). Les valeurs des résistances de polarisation sont légèrement faibles pour des revêtements de zinc. Ceci nous laisse croire qu'il s'agit de résistance de pores et non pas du revêtement comme il a été rapporté par Geary et Cachet [29-31]. A cet effet, on peut dire que la corrosion du substrat s'initie dans les pores du revêtement. Une étude électrochimique en mode fréquentiel peut confirmer ou non cette conclusion.

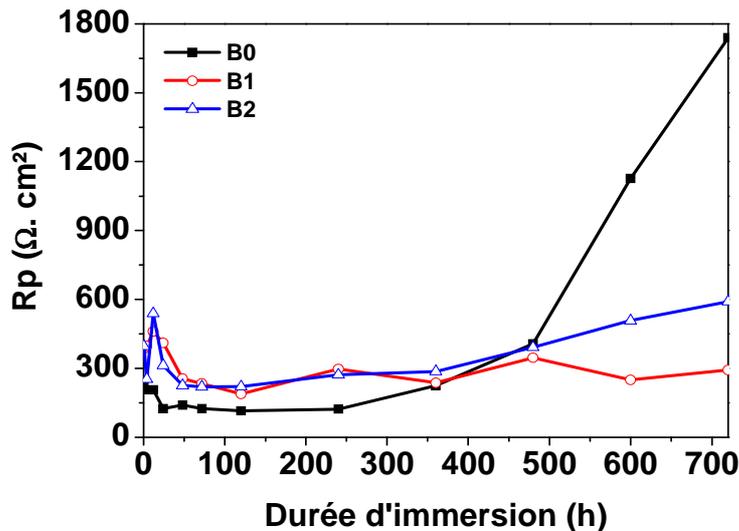


Figure VI-12: Résistances de polarisation des électrodes B0, B1 et B2 à différents temps d'immersion.

Tableau VI-3: Densités de courant de corrosion ($i_{corr} \times 10^{-5}$ en A/cm²) de l'acier électrozingué et nu.

Echantillon	Durée d'immersion (h)					
	0,5	24	120	240	480	720
B0	16	8,72	15,18	10,258	8,901	1,1697
B1	12,5	4,88	4,88	6,82	4,24	2,66
B2	7,25	3,59	7,51	5,97	5,43	3,37

Le potentiel d'abandon des échantillons revêtus en oxyde de cérium (B1 et B2), mesuré sur une période de 30 jours, est aussi tracé sur la *Figure VI-9* en fonction du temps d'immersion. Les mesures effectuées pendant cette période montrent la stabilité du potentiel d'abandon à une valeur moyenne de -1,05 V/ECS. De plus, on constate pratiquement la même allure pour les deux dépôts. Ceci traduit l'efficacité des deux revêtements dans la protection du substrat

vis-à-vis de la corrosion. La *Figure VI-13* présente l'évolution des courbes de polarisation réalisées sur des échantillons pour des temps d'immersion variant de 30 min à 30 jours. Nous avons choisi de ne présenter que les courbes de polarisation relatives au revêtement obtenu dans $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,1 M (B1) (*Figure VI-13*) car les courbes du B2 possèdent pratiquement la même allure avec une légère différence dans les valeurs des densités de courant de corrosion (voir *Tableau VI-3*).

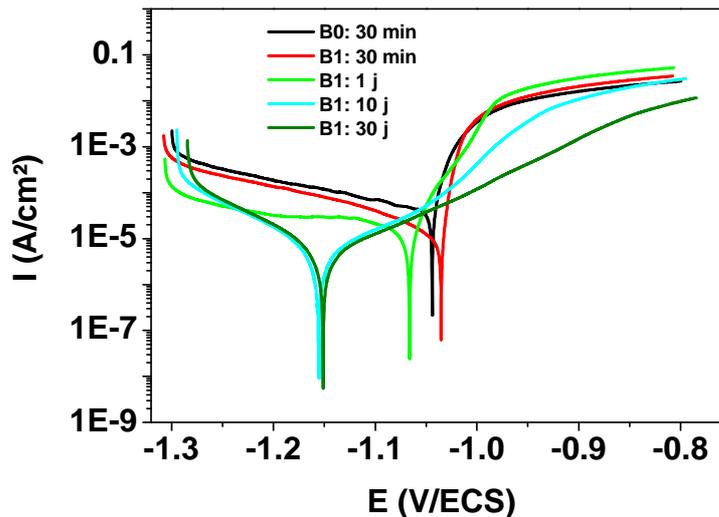


Figure VI-13: Courbes de polarisation des électrodes B0 et B1 à différents temps d'immersion.

Pour une durée d'immersion de 30 min, le potentiel de corrosion tend vers une valeur plus anodique que celle du zinc indiquant une accélération de la cinétique de corrosion du revêtement. Les pentes des branches anodique et cathodique montrent une légère accélération du processus anodique et une importante inhibition du processus cathodique. Ceci explique la diminution de la densité de courant de corrosion. Entre 1 et 30 jours, les potentiels de corrosion ne cessent de croître vers des valeurs plus cathodiques. La différence observée entre les valeurs du potentiel d'abandon et ceux du potentiel de corrosion déduite des courbes de polarisation est peut être due au fait que le tracé des courbes se fait du domaine cathodique vers le domaine anodique. Au-delà des 10 jours d'immersion, il semble que les deux processus sont inhibés indiquant le comportement protecteur du revêtement. En effet, l'analyse de la surface des échantillons immergés entre 1 et 30 jours par diffraction des RX (*Figure VI-14*) a mis en évidence la présence de l'oxyde de cérium et des produits de corrosion du zinc (simonkolleite et hydroxyde de zinc). Ceci nous laisse croire que malgré la bonne tenue du revêtement, il a eu une dégradation du revêtement de zinc à travers les fissures du film de passivation. A cet effet, nous pouvons envisager que la bonne tenue du revêtement est couplée à la formation de produits de

corrosion protecteurs sur la surface du revêtement, ou encore du colmatage des fissures du revêtement par les produits de corrosion. Ces deux phénomènes sont liés. Des études plus approfondies à ce sujet devraient être réalisées notamment par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) afin de déceler les mécanismes mis en jeu.

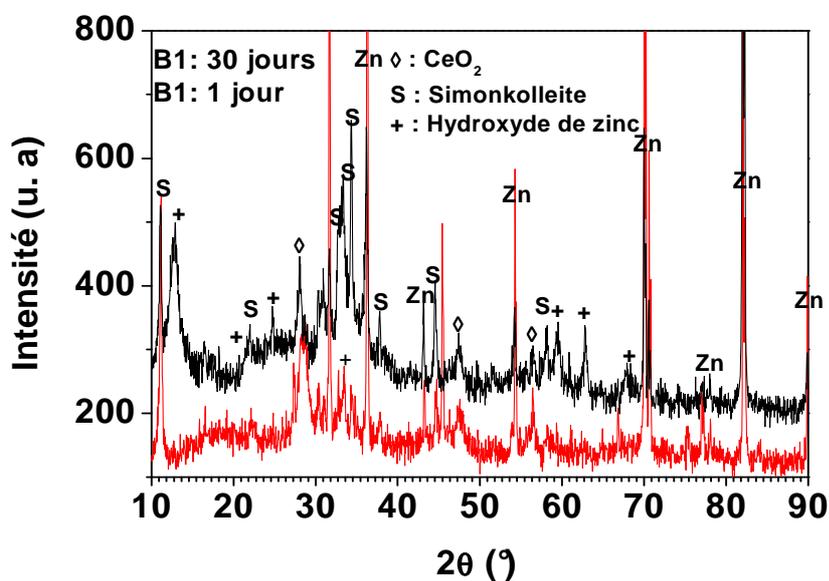


Figure VI-14: Diffractogrammes RX des revêtements B1 à différents temps d'immersion.

VI. 3. Conclusion

Les tests préliminaires de corrosion réalisés en milieu NaCl 0,5 M ont permis une première évaluation de l'efficacité de la protection assurée par ce type de revêtement sur acier et acier électrozingué.

Les dépôts obtenus sur acier à partir d'une solution de nitrate de cérium avec et sans ajout de PEG semblent se comporter de la même façon vis-à-vis de la solution corrosive avec une légère différence dans les valeurs des résistances de polarisation. Malgré la bonne tenue des revêtements durant les premiers instants de l'immersion, l'état de fissuration des dépôts réduit l'efficacité soit en permettant un contact direct de l'électrolyte avec le substrat soit en provoquant un détachement du revêtement de la surface de l'électrode. A cet effet, la diminution de la densité de courant cathodique en fonction du temps d'immersion est liée à la formation et l'accumulation des produits de dissolution du substrat. Ceci a été confirmé par l'observation visuelle et l'analyse de surface par diffraction des RX.

Contrairement à l'acier, les revêtements obtenus sur acier électrozingué ont montré une efficacité nettement bien meilleure. En effet, durant toute la période d'essais, l'efficacité des revêtements a été très peu altérée. Ainsi les produits de corrosion détectés par la diffraction des RX sont peut être formés et colmatés dans les fissures des revêtements. De plus, les courbes de polarisation montrent une diminution appréciable du processus cathodique confirmant le comportement cathodique de ce genre de revêtement. Cependant, le processus anodique est important durant les deux premiers jours d'immersion et tend à être inhibé durant le reste de la période. Ceci nous a permis de conclure qu'au début de l'immersion, le processus de corrosion se manifeste à travers les fissures et les craquelures du revêtement. Ainsi, le colmatage des fissures par les produits de dissolution du zinc induit une nette diminution du processus anodique et par conséquent les densités de courant de corrosion.

Références bibliographiques

- [1] L. F. Lin, C.Y. Chao, D.D. Macdonald, J. Electrochem. Soc., 128, (1981), 1194
- [2] D. D. Macdonald, S.R. Biaggio, H. Song, J. Electrochem. Soc., 139, (1992), 170.
- [3] E. De. Vito, Ph. Marcus, Surf. Interface Anal., 19, (1992), 43.
- [4] I. Olefjord, L. Wegrelius, Corr. Sci., 31, (1990), 89-98.
- [5] W. Kozlowski, J. Flis, Corr. Sci., 32, (1991), 861-875.
- [6] T. Misawa, T. Kyuno, W. Suetaka et S. Shimodaira, Corr. Sci., 11, (1971), 35-48.
- [7] M. C Bernard, A. Hugot-Le Goff, N. Phillips, J. Electrochem. Soc., 142(1995)2162-2167.
- [8] I. Odnevall and C. Leygraf, J. Electrochem. Soc., 138(1991)1923-1928
- [9] W. Feitknecht, Chem. Ind., 1959. 1109-1120.
- [10] M Keddam, A. Hugot-Le-Goff, H. Takenouti, D. Thierry, M. C. Arevalo, Corr. Sci., 33(1992)1243-1252
- [11] J. Kasperek, D. Verchere, D. Jacquet, N. Phillips, Materials Chemistry and Physics, 56 (1998) 205-213
- [12] C. B. Berslin, C. Chen, F. Mansfeld, Corr. Sci., 39(1997)1061-1073
- [13] B. R. W. Hinton, Journal of Alloys and Compounds, 180(1992), 15-25
- [14] Y.C. Lu, M.B. Ives, Corr. Sci., 34 (1993) 1773.
- [15] Y.C. Lu, M.B. Ives, Corr. Sci., 37 (1995) 145
- [16] C. Motte, N. Maury, M.-G. Olivier, J.-P. Petitjean, J.-F. Willem, Surf. Coat. Tech., 200 (2005) 2366– 2375
- [17] K. Aramaki, Corr. Sci., 48(2006)766-782.
- [18] K. Aramaki, Corr. Sci., 48(2006)3298-3308.
- [19] M. G. S. Ferreira, R.G. Duarte, M. F. Montemor, A. M. P. Simões, Electrochemical Acta, 49 (2004)2927-2935
- [20] A. Decroly, J.-P. Petitjean, Surface & Coatings Technology, 194 (2005) 1-9
- [21] K. Aramaki, Corr. Sci., 43(2001)2201-2215.
- [22] T. E. Graedel, J. Electrochem. Soc., 136 (1989)193C-203C.
- [23] C. H. Hare, J. Protective Coating and linings (1998)17-37
- [24] Y. Hamlaoui, F. Pedraza, L. Tifouti, Corr. Sci., 50(2008)1558-1566
- [25] V. Barranco, S. Feliu Jr., S. Feliu, Corr. Sci., 46 (2004) 2203-2220
- [26] T. E. Graedel, R. P. Frankenthal, J. Electrochem. Soc., 137 (1990)2385-2394.
- [27] M. C. Bernard, A. Hugot-Le Goff, N. Phillips, J. Electrochem. Soc., 142(1995)2167-2170.

[28] M. STERN, A. L. GEARY, J. Electrochem. Soc., 1(1957)57-63

[29] M. Geary, C. B. BRESLIN, Corr. Sci., 39 (1997)1341-1350

[30] C. Cachet, F. Ganne, G. Maurin, J. Petitjean, V. Vivier, R. Wuart, Electrochimica Acta, 47 (2001) 509-518.

[31] C. Cachet, F. Ganne, S. Joiret, G. Maurin, J. Petitjean, V. Vivier, R. Wuart, Electrochimica Acta, 47 (2002) 3409-3422.

Ce travail a consisté en l'étude de l'élaboration et la caractérisation de revêtements d'oxy-hydroxyde de cérium sur acier et acier électrozingué. La passivation des métaux par les terres rares a été initiée par Hinton, ensuite plusieurs travaux ont été publiés. Cependant, l'élaboration des revêtements par voie de l'électrodéposition cathodique a été très peu étudiée et notamment sur les aciers à bas carbone et à partir de solutions relativement concentrées. Notre étude a consisté en l'examen de l'influence de différents paramètres, d'une part relatifs à la solution, concentration du précurseur ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$), pH de la solution, température du bain et ajout du PEG, et d'autre part relatifs au processus de l'électrodéposition, densité de courant, temps d'électrodéposition, sur la cinétique et la nature des dépôts à la surface du substrat.

Les voltammogrammes obtenus dans des solutions de nitrates de cérium à différentes concentrations sur acier et acier électrozingué sont caractérisés par de larges hystérésis indiquant une déposition importante de l'hydroxyde de cérium. De plus, il a été constaté au début du balayage cathodique, l'apparition d'un pic (vague) électrochimique où nous avons montré que ce dernier est lié à la réduction des Ce^{4+} libre en Ce^{3+} . Cependant, les densités de courant observées sur acier sont légèrement plus élevées en valeurs absolues que celles enregistrées sur acier électrozingué. Des densités de courant élevées, dans le cas de l'acier, provoquent un dégagement d'hydrogène important qui génère de fortes tensions internes responsables de la fissuration des revêtements.

Avant de procéder à l'étude de l'influence des différents paramètres d'électrodéposition, nous avons pensé qu'il serait judicieux d'examiner l'influence du milieu de rinçage sur la composition et la morphologie des revêtements obtenus notamment que ce point a été très peu traité dans la littérature. En effet, les différentes méthodes d'analyse ont montré que les dépôts rincés à l'eau renferment plus de nitrates que ceux rincés à l'éthanol. De plus, la diffraction des rayons X a mis en évidence que les dépôts rincés à l'éthanol présentent une meilleure cristallinité.

En accord avec ce qui a été rapporté dans la littérature, nous avons montré que les revêtements obtenus par voie électrolytique à partir d'une solution de nitrate de cérium sont constitués, en plus des nitrates, d'oxy-hydroxydes de cérium stœchiométriques et non stœchiométriques. La présence d'un tel nombre d'espèces explique l'évolution des revêtements dans le temps. On note que les revêtements obtenus sur acier électrozingué renferment peu de phases amorphes comparées à ceux obtenus sur acier. Ceci a été vérifié par analyse calorimétrique différentielle (DSC).

L'allure des courbes d'électrodéposition en fonction du temps est directement reliée à la variation du pH local résultant des réactions de réduction de l'eau, de l'oxygène et des nitrates. De plus, il a été constaté qu'à des faibles densités de courant appliquées, la nucléation et la croissance des cristallites du dépôt se manifestent simultanément. En

revanche, à des densités de courant plus élevées la croissance est plus rapide. Sur les deux substrats, la taille des cristallites du CeO_2 des dépôts diminue avec l'augmentation de la densité de courant. D'un autre côté, le calcul de la taille des cristallites à l'aide de l'équation de Scherrer a montré que les particules des dépôts obtenus sur acier sont plus fines que celles des dépôts obtenus sur acier électrozingué. A des faibles densités de courant, la morphologie des dépôts est caractérisée par une croissance aiguière quelque soit la nature du substrat. Cependant, à des densités de courant élevées, les revêtements obtenus sur acier électrozingué deviennent plus denses, alors qu'ils restent pratiquement les mêmes dans le cas où les dépôts sont obtenus sur l'acier. Ceci est peut être lié à la teneur en cérium déposé comme il a été montré par les analyses EDS et l'évolution des courbes d'électrodéposition (les quantités sont plus importantes dans le cas de l'acier électrozingué). La formation du film sur les deux substrats est accompagnée par une dissolution partielle de l'électrode qui est plus prononcée dans le cas de l'acier électrozingué. Ceci se manifeste, dans le cas de l'acier, par l'apparition de la rouille verte carbonatée qui se transforme avec le temps en lépidocrocite. Malgré leur faible quantité, la présence de ces produits de corrosion à l'interface substrat-revêtement, conduit à la dégradation complète des dépôts durant leur vieillissement à l'air. Cependant, sur acier électrozingué, l'électrodéposition du revêtement est accompagnée par la formation de l'hydrozincite et de faibles traces d'hydroxyde de zinc.

Sur acier électrozingué, le gain de masse n'est observé qu'à partir de 7,5 et 28 min lorsque l'électrodéposition est réalisée dans $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,1 M à 0,5 et 1,5 mA/cm^2 respectivement alors que le gain de masse était immédiat dans le cas de l'acier. Ceci est lié à l'importance de la dissolution du zinc due à l'acidité du milieu. D'un autre côté, dans les mêmes conditions opératoires, le ralentissement de la formation des dépôts obtenus sur acier et acier électrozingué observé à 180 et 20 min respectivement est expliqué soit par la forte oxydation de l'hydroxyde de cérium déposé soit par la présence de moins de défauts dans le revêtement obtenus sur acier électrozingué. Ainsi, l'évolution du pic de vibration du CeO_2 dans les spectres en fonction du temps d'électrodéposition nous a permis de conclure que les revêtements obtenus sur acier électrozingué sont composés de couches internes renfermant de l'hydroxyde de Ce avec la présence de produits de corrosion du zinc et d'une couche externe constituée essentiellement d'oxy-hydroxyde de Ce.

La température du bain est un paramètre très important. Avec l'augmentation de la température, la morphologie des revêtements passe d'une structure aiguière vers une structure rosette riche en oxyde de cérium. Cette constatation est plus prononcée dans le cas de l'acier. De plus, elle défavorise les quantités d'hydroxydes de Ce déposées. En revanche, l'influence de la température sur la taille des particules n'est pas la même. Dans le cas où les revêtements sont obtenus sur acier, la taille des cristallites augmente proportionnellement à la température du bain entre 30° et 60°C. Cependant, elle agit

faiblement sur la taille des particules des dépôts obtenus sur acier électrozingué. La diminution des lacunes d'oxygène observée dans le cas de l'acier est liée à l'augmentation de la taille des particules, raison pour laquelle elles sont pratiquement stables dans le cas où les revêtements sont élaborés sur acier électrozingué.

La variation du pH de la solution sur les caractéristiques des revêtements obtenus a été aussi étudiée. On note que l'ajustement du pH a été fait en présence d'acide acétique et ceci afin d'éviter la précipitation de l'hydroxyde de cérium. Ainsi, il a été montré que l'augmentation du pH de la solution fait augmenter la quantité d'hydroxyde de cérium déposée et défavorise son oxydation. Ceci a été confirmé par la présence de quantités importantes de $\text{Ce}(\text{OH})_3$ comparé aux dépôts obtenus au pH de la solution. D'un autre côté, les différentes méthodes d'analyse (DRX, MEB et spectroscopie Raman), nous ont permis de constater que l'augmentation du pH ralentit la dissolution des deux substrats. En revanche, la diminution du pH semble être responsable de la diminution de la teneur en $\text{Ce}(\text{OH})_3$ déposé à partir d'une solution de nitrate de cérium 0,25 M. De plus, comparativement à l'électrodéposition à partir de 0,1 M, l'augmentation des tensions internes dans les dépôts résultantes d'un dégagement d'hydrogène important, provoque la fissuration des revêtements. Une teneur élevée en hydroxyde de cérium non oxydée semble indiquer que l'oxydation du revêtement se fait loin de l'interface électrochimique.

Durant l'étude de l'élaboration des revêtements sur les deux substrats dans les différentes conditions (densité de courant, température du bain, temps d'électrodéposition, pH de la solution et la concentration en précurseur), il a été constaté que la formation des revêtements est accompagnée par une dissolution partielle du substrat dont les produits de corrosion rendent les dépôts instables dans le temps. Ainsi, afin d'y remédier, il a été ajouté à la solution électrolytique le polyéthylène glycol (PEG). L'influence de cet additif sur la composition, la qualité et les caractéristiques des revêtements obtenus sur les deux substrats a été étudiée. Dans les deux cas, l'ajout de 10 g/l de PEG semble inhiber en grande partie la dissolution du substrat par son adsorption, à l'état moléculaire, sur la surface de l'électrode. Cette conclusion a été vérifiée par l'analyse du comportement électrochimique de l'électrode dans la solution électrolytique avec et sans ajout de PEG et la caractérisation des revêtements obtenus. Cependant, la réduction des quantités d'oxygène dissout dans la solution, suite à l'ajout du PEG, a limité d'une part les quantités d'hydroxyde de cérium déposé et leur oxydation (plus marquée dans le cas de l'acier). L'ajout de PEG provoque l'augmentation de la taille des particules lorsque les revêtements sont élaborés à faibles densités de courant. Alors que, les densités de courant sont élevées, l'ajout de PEG n'a aucune influence sur la taille des cristallites.

La dégradation des revêtements a été étudiée en immergeant le substrat revêtu dans une solution NaCl 0,5 M. Pour cela, l'analyse par diffraction des rayons X et l'aspect visuel

des échantillons après immersion, l'évolution du potentiel libre de corrosion et l'étude électrochimique des différents revêtements par les techniques de polarisation ont permis de caractériser d'une façon préliminaire la résistance à la corrosion des dépôts. Cette étude entreprise dans une solution NaCl 0,5 M a montré la bonne efficacité des dépôts obtenus sur l'acier durant seulement les premières heures d'immersion (48 h). En effet, l'état de fissuration des revêtements provoque une réduction de leur efficacité en mettant à nu le substrat. Cependant, les revêtements obtenus sur l'acier électrozingué ont montré une résistance appréciable durant toute la durée d'essais (1 mois), alors qu'une dégradation complète du revêtement en zinc nu a été observée après une période de 20 jours d'immersion.

Une étude complémentaire sur l'optimisation des différents paramètres sur l'électrodéposition serait bénéfique pour améliorer les carences qui ont été constatées à la suite de cette étude et qui sont données ci-après :

- La fissuration des revêtements obtenus. Ceci nécessite certainement la modification de la solution électrolytique par l'ajout d'un agent coagulant adéquat.

- La mauvaise adhérence des revêtements obtenus sur acier. Ceci peut être réalisé à travers un traitement de la surface du substrat ou par modification de la solution de déposition par ajout d'agent adéquat.

- La méthode de séchage constitue un élément essentiel qu'il faudrait étudier plus en détails. En effet, cette étape du processus conditionne la composition et l'aspect final des revêtements obtenus.

- Pour l'ensemble des revêtements, une description détaillée de leur comportement électrochimique à l'aide des techniques de polarisation transitoire serait un élément essentiel dans la compréhension des mécanismes de dégradation des revêtements. De plus, des analyses in-situ pourraient permettre de mieux déterminer les étapes de dissolution du substrat et par la suite les mécanismes de formation des produits de corrosion.

C'est pourquoi, ces premiers travaux sur l'élaboration et la caractérisation des revêtements d'oxy-hydroxyde de cérium sur acier et acier électrozingué par voie électrolytique demeurent exploratoires et laissent entrevoir de nombreuses perspectives d'études.