

Thèse de doctorat en cotutelle entre La Rochelle Université et l'Université de
Mons

En vue de l'obtention du grade de

Docteur en Sciences de l'Ingénieur et Technologie

**Elaboration et fonctionnalisation d'un revêtement
Zn-Fe anticorrosion électrodéposé**

Par Céline ARRIGHI

Défense publique le 30 septembre 2021

Membres du jury :

Prof. Marie-Georges Olivier, Promoteur, Université de Mons, Belgique

Prof. Juan Creus, Promoteur, La Rochelle Université, France

Prof. Véronique Vitry, Présidente, Université de Mons, Belgique

Prof. Anne-Lise Hantson, Secrétaire, Université de Mons, Belgique

Dr Mireille Poelman, Materia Nova, Mons, Belgique

Prof. Florence Ansart, CIRIMAT, Toulouse, France

MCF HDR Catherine Savall, La Rochelle Université, France

MCF HDR Nicolas Stein, Institut Jean Lamour, Metz, France

Elaboration et fonctionnalisation d'un revêtement Zn-Fe anticorrosion électrodéposé

Résumé :

Les revêtements sacrificiels à base de zinc sont couramment utilisés pour protéger l'acier contre la corrosion. Afin de remplacer les alliages Zn-Ni (12-15% m. Ni), les alliages Zn-Fe sont envisagés car plus respectueux de l'environnement et moins toxiques. Dans un premier temps, cette thèse a permis d'élaborer des revêtements sacrificiels Zn et Zn-Fe (7 et 14% m. Fe) sur acier, à partir d'un électrolyte sans additif. Les régimes de courant pulsé, très peu rencontrés dans le cas des alliages Zn-Fe, réduisent le nombre de pores et affinent la microstructure des alliages. Le dépôt Zn-Fe (14% m. Fe) limite le couplage galvanique avec l'acier, grâce à l'anoblissement de son potentiel de corrosion dû à la présence de fer et à la microstructure de l'alliage. Par la suite, l'effet de deux espèces inhibitrices (le chlorure de cérium et le molybdate de sodium) a été investigué par le biais de mesures électrochimiques. Le cérium s'est révélé être un accélérateur de corrosion pour l'alliage Zn-Fe (14% m. Fe). En revanche, le molybdate de sodium permet d'améliorer les performances de cet alliage, en formant notamment des produits de corrosion relativement protecteurs. Le couplage galvanique acier/revêtement a été étudié par le biais d'un modèle issu de l'interprétation des courbes de polarisation, ainsi que par méthode électrochimique locale (Scanning Vibrating Electrode Technique). Cette dernière technique a permis d'étudier l'influence de l'espèce présente en solution sur le couplage acier/Zn-Fe rencontré sur la tranche. Enfin, un film sol-gel hybride organique/inorganique obtenu à partir d'une formulation aqueuse a été appliqué sur les dépôts Zn-Fe (14% m. Fe) et des caractérisations fonctionnelles ont mis en évidence l'apport de ce film en termes de résistance à la corrosion. Les résultats obtenus sont prometteurs pour le remplacement des revêtements Zn-Ni, même si des améliorations pourraient être envisagées, notamment pour apporter une protection active au système.

Mots clés : électrodéposition, courant pulsé, Zn-Fe, inhibiteurs de corrosion, couplage galvanique, sol-gel

Elaboration and functionalization of electrodeposited anti-corrosion Zn-Fe coatings

Summary:

Zinc based sacrificial coatings are currently used to protect steel substrate from corrosion. Eco-friendly and less toxic Zn-Fe alloys are investigated as a replacement for Zn-Ni coatings (12-15 wt.% Ni). First, Zn and Zn-Fe (7 and 14 wt.%) sacrificial coatings have been obtained from an additive-free bath. Deposits with less pores and a finer morphology have been elaborated using pulsed current. In the literature, this regime has scarcely been used for Zn-Fe alloys. The ennoblement of Zn-Fe (14 wt.% Fe) corrosion potential has reduced the galvanic coupling with steel. It has been attributed to the presence of iron and the microstructure of the coating. Then, the action mechanisms of two inhibitive species (cerium chloride and sodium molybdate) have been determined with electrochemical measurements. Cerium is a corrosion promotor for Zn-Fe (14 wt.% Fe) alloys whereas sodium molybdate increases its corrosion resistance. This species has led to the formation of protective corrosion products on the surface of the alloy. Steel/coating galvanic coupling has been studied from two methods: a model extrapolated from the polarization curves and a local electrochemical method (Scanning Vibrating Electrode Technique). The second one has highlighted the behaviour of Zn-Fe/steel cross sections in presence of different species. Finally, an aqueous hybrid inorganic/organic sol-gel film was applied on Zn-Fe deposits (14 wt.% Fe). The assessment of the functional properties of the systems has revealed an improvement of the corrosion resistance thanks to sol-gel films. The results are quite promising regarding the replacement of Zn-Ni alloys, even though improvements could be considered in order to combine barrier and active protections.

Keywords: electroplating, pulsed current, Zn-Fe, corrosion inhibitors, galvanic coupling, sol-gel