
Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement (LaSIE)

UMR CNRS 7356, axe 4 - Durabilité des Matériaux, Protection et Revêtements -DMPR.

Sujet de thèse

Sujet : Impact du couple courant pulsé/additifs sur la chimie et la microstructure des revêtements électrodéposés de ZnFe : Apport d'une approche par analyse thermique.

Mots clés : revêtements sacrificiels, électrodéposition, corrosion, microstructure

Les traitements de surface sont fortement impactés par les restrictions environnementales sur l'emploi de produits nocifs ou toxiques. La recherche de solutions alternatives constitue une préoccupation majeure dans le domaine de la protection des matériaux, notamment pour des structures métalliques évoluant en immersion ou conditions atmosphériques. Dans certaines applications spécifiques, le revêtement sacrificiel de référence reste le dépôt de cadmium bichromaté, mais dans de nombreuses applications, les dépôts de ZnNi ont été déployés en raison de la toxicité du cadmium. Les sels de nickel sont cancérogènes, mutagène et reprotoxique (CMR), et pour anticiper des restrictions futures, des solutions alternatives sont en cours de développement. Parmi les possibilités de substitution, les alliages ZnFe à haute teneur en fer sont prometteurs, et dans cette thèse nous souhaitons caractériser l'impact de la composition et de la microstructure sur les propriétés de durabilité (résistance à la corrosion et au frottement)

Après une recherche bibliographique visant à optimiser les paramètres de dépôts (courants pulsés, additifs ...), les dépôts seront réalisés puis caractérisés par différentes techniques d'analyse physico-chimiques afin d'évaluer leur morphologie, et leur composition (teneur en fer, contamination en éléments légers) et leur microstructure (orientation cristalline, taille des cristallites ...). Nous développerons une approche innovante consistant à combiner des mesures thermiques par DSC et ATG. Ces analyses par DSC permettront d'identifier les différentes phases présentes dans le dépôt en complément des analyses par DRX couramment utilisées pour les revêtements électrodéposés mais qui restent insuffisantes pour discriminer les phases en présence dans le cas des alliages ZnFe en raison de la complexité des mailles cristallines. Les analyses par ATG permettront d'identifier l'incorporation d'éléments légers en fonction des paramètres d'élaboration (courants pulsés et ajout d'additifs). Le couplage récent de l'ATG à un dispositif de micro-chromatographie gazeuse permettra de déceler les éléments minoritaires incorporés dans le dépôt lors de la croissance et qui seraient libérés sous forme de gaz lors de la désorption. Il faut souligner que ce type d'approche n'a pas encore été développé, à notre connaissance pour des revêtements électrodéposés.

Un autre verrou identifié concerne les contraintes résiduelles générées lors de la synthèse de ces revêtements électrodéposés et qui constituent une source de défaillance, pouvant réduire la durabilité des systèmes revêtus. Comprendre l'origine et contrôler l'état des contraintes dans ces

films minces revêt donc un intérêt majeur dans les domaines d'application visés. Généralement, plusieurs sources de contraintes coexistent, en tension ou compression, ce qui se traduit par une évolution complexe en fonction de l'épaisseur déposée et des conditions de dépôt (paramètres électriques ou chimiques). L'objectif sera d'étudier l'évolution de l'état de contrainte résiduelle lors du procédé de dépôt. On cherchera à utiliser des techniques de mesures pendant la croissance ce qui permettrait d'apporter des informations précieuses, et une meilleure compréhension des mécanismes élémentaires de création et relaxation des contraintes. A ce sujet, peu de travaux concernent l'influence de la présence d'éléments minoritaires sur l'évolution des contraintes dans les revêtements électrodéposés.

Les enjeux scientifiques sont une meilleure compréhension de l'impact des paramètres d'élaboration sur les états métallurgiques et chimiques dans les alliages Zn-Fe, qui vont conditionner la réactivité électrochimique et d'autres propriétés de surface. Le domaine d'application visé est ici la protection anti-corrosion par revêtement métallique et les propriétés d'usage étudiées dans le cadre de ce projet seront la résistance à la corrosion en milieu salin et la résistance au frottement, en adéquation avec les secteurs applicatifs concernés : automobile, ferroviaire, aéronautique...

Le triptyque conditions d'élaboration/états métallurgiques/caractéristiques fonctionnelles est une approche originale et pour laquelle le LaSIE est reconnu dans le domaine du développement et la maîtrise d'alliages électrodéposés innovants et respectueux des règlements environnementaux. Le couplage des courants pulsés à l'ajout d'additifs nous permettra de maîtriser, à travers une approche multi-techniques, les conditions de croissance des films afin de définir les états métallurgiques les plus adaptés en regard des propriétés d'usage recherchées

Candidature :

Le candidat devra posséder des connaissances en chimie/sciences des matériaux et de bonnes aptitudes expérimentales. Des connaissances en électrodéposition et protection par revêtements métalliques seraient un atout.

Collaboration : Une collaboration avec l'Université de Mons est programmée sur l'application de post-traitement de type sol-gel lors des travaux de thèse, et sera concrétisée par un déplacement au minimum de 3 mois en Belgique.

Envoyer CV et lettre de motivation à :

Catherine Savall

catherine.savall@univ-lr.fr

Juan Creus

juan.creus@univ-lr.fr

Jean-Luc Grosseau-Poussard

jean-luc.grousseau-poussard@univ-lr.fr