

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**UNIVERSITÉ de BLIDA 1**  
**Faculté de Technologie**  
**Département de Génie des Procédés**



# Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER EN GENIE DES PROCEDES**

**Spécialité : Génie des procédés des matériaux**

Intitulé du mémoire

**Elaboration et caractérisation de nano  
revêtements par voie chimique appliqués à  
la protection des matériaux métalliques**

Présenté par :

CHOUIT Hebatallah

CHERIFI Rania

Encadré par :

Mme ZIOUCHE Aicha

Mme HAMITOUCHE Houria

Année universitaire 2022 /2023

## **REMERCIEMENTS**

*Ce travail a été réalisé dans la division Corrosion et durabilité des matériaux au sein du Centre de Recherche en Technologie industrielle (CRTI) à Chéraga, Alger.*

*Tout d'abord, je remercie le bon Dieu, notre créateur de m'avoir donné la force, la Volonté et le courage afin d'accomplir ce travail modeste.*

*A notre promotrice Mme ZIOUCHE AICHA, et notre Co-promotrice Mme HAMITTOUCHE HOURIA pour leurs aide appréciable, leurs disponibilités, et leurs conseils fructueux qui nous ont facilité la réalisation de ce travail.*

*Nous tenions aussi à remercier les membres du jury, pour avoir accepté de juger ce travail.*

*On remercie tout le personnel du centre particulièrement "équipe électrochimie et Corrosion", combien disponible et dévoué !*

*En fin, et sans oublier ma famille qui toujours soutenu durant mes années d'études autant financièrement que moralement.*

*A toutes et à tous un grand merci et une infinie reconnaissance*

## *Dédicace*

*Je dédie ce travail à :*

*Ma mère **Salima** et mon père **Maamar** pour Ses encouragements et Ses prières tout au long de mes études.*

*Toute ma famille en particulier mes frères **ISLEM** et **RAYEN**, ma plus belle sœur **OUISSEM***

*A mon cher binôme **HEBATELLAH** et sa petite famille, je la remercie pour son généreux sourire.*

*A mes meilleurs amis : **KAMILIA**, **KHAOULA** et **RAHIL** pour leur soutien, leur conseils, leurs gentillesse et surtout leurs disponibilités.*

*Tout la promotion master 2 « génie des procédés des matériaux »*

*Tous qui donné une contribution à la réalisation de ce mémoire.*

**RANIA**

# *Dédicace*

*Avec tous mes sentiments de respect, avec l'expression de  
Ma reconnaissance, je dédie a remise de diplôme et ma joie*

*A mon paradis, à la prunelle de mes yeux, à la source de ma joie  
et mon bonheur, ma lune et le fil d'espoir qui allumer mon chemin,  
MAMAN.*

*A mon frère HAMIDOU pour leur support qui était toujours à  
mes côtés pour m'encourager.*

*A ma grande sœur ASMAA qui n'a pas cessée de me conseiller,  
encourager et soutenir tout au long de mes études.*

*A ma petit sœur YOUSRA qui sait toujours comment procurer  
la joie pour ma vie.*

*A mon cher binôme RANIA pour sa patience et sa  
compréhension tout au long de ce projet.*

*A mes meilleurs amies : ILHEM, CHAIMA et MERIAM pour  
leurs gentillesse et surtout leurs disponibilités.*

*HEBATOUELLAH*

## RESUME

Dans ce travail, une élaboration de revêtement par conversion chimique appliqué à la protection d'alliage AZ91 contre la corrosion a été réalisée en utilisant un bain de phosphatation dopé avec de nitrate de Barium et d'oxyde de chrome. Les dépôts obtenus ont été caractérisé par AFM, DRX. L'étude de l'efficacité de nos dépôts a été effectuée par la méthode de Tafel et la spectroscopie d'impédance électrochimique dans un milieu 3.5% NaCl.

Les résultats obtenus montrent qu'on a pu obtenir des dépôts de Zn-Ca-P, Zn-Ca-Ba-P, Zn-Ca-Ba-P-Cr, ces derniers présentent une efficacité remarquable en termes de protection contre la corrosion dans le milieu étudié.

**Mots clé :** corrosion, revêtement, conversion chimique, phosphatation.

## ABSTRACT

In this work, a chemical conversion coating was developed and applied for the protection of AZ91 alloy against corrosion. A phosphating bath doped with barium nitrate and chromium oxide was used. The obtained deposits were characterized by AFM and XRD. The effectiveness of our deposits was evaluated using the Tafel method and electrochemical impedance spectroscopy in a 3.5% NaCl solution.

The results obtained demonstrate that we were able to obtain Zn-Ca-P, Zn-Ca-Ba-P, and Zn-Ca-Ba-P-Cr deposits. The latter showed remarkable efficiency in terms of corrosion protection in the studied environment.

**Keywords:** corrosion, coating, chemical conversion, phosphating.

## ملخص

في هذا العمل، تم تطوير طلاء تحويل كيميائي وتطبيقه لحماية سبيكة AZ91 من التآكل باستخدام حوض تسطيح مشبع بنترات الباريوم وأكسيد الكروم. تم توصيف الترسبات المحصلة باستخدام AFM و DRX. تمت دراسة كفاءة الترسبات لدينا باستخدام طريقة Tafel وطيفية الانتشار الكهروكيميائي في وسط NaCl بتركيز 3.5%.

تشير النتائج المحصلة إلى أنه تم الحصول على ترسبات من Zn-Ca-P و Zn-Ca-Ba-P و Zn-Ca-Ba-P-Cr وأظهرت هذه الأخيرة كفاءة ملحوظة في مجال حماية التآكل في البيئة المدروسة.

**الكلمات المفتاحية :** التآكل, الطلاء, تحويل كيميائي.

# Table des matières

**REMERCIEMENTS**

**RESUME**

**LISTE DES FIGURES**

**LISTE DES TABLEAUX**

**INTRODUCTION GENERALE ..... 1**

## **CHAPITRE I**

### **GENERALITE SUR LA CORROSION**

I-1 Définition de la corrosion.....	3
I-2 Impact économique de la corrosion.....	3
I-3 Mécanisme de la corrosion.....	3
I-3-1 Réactions anodiques et cathodiques.....	4
I-4 Les facteurs en corrosion.....	4
I-4-1 Facteurs métallurgiques.....	4
I-4-2 Facteurs mécaniques.....	5
I-4-3 Facteurs biologiques.....	5
I-4-4 Facteurs liés aux conditions d'emploi.....	5
I-5 Classification de la corrosion selon le type.....	6
I-5-1 La corrosion chimique.....	6
I-5-2 La corrosion bactérienne.....	6
I-5-3 La corrosion électrochimique.....	7
I-6 Classification de la corrosion selon la forme.....	7
I-6-1 Corrosion uniforme.....	7
I-6-2 Corrosion localisée (zonale).....	8
I-7 corrosion de magnésium et ces alliages.....	11
I-7-1 Le magnésium.....	11
I-7-2 Les caractéristiques de magnésium.....	12
I-8 Les alliages de magnésium.....	12
I-8-1 Alliage AZ91.....	13
I-9 Domaine d'utilisation de magnésium.....	14
I-10 méthodes de protections des alliages métalliques.....	15
I-10-1 Protection par inhibiteurs de corrosion.....	16
I-10-2 Protection électrochimique.....	16

I-10-3 Protection par revêtements .....	17
I-10-4 Traitement de surface des alliages de Mg .....	19
I-10-5 Importance du prétraitement .....	22

## **CHAPITRE II**

### **LA PARTIE EXPERIMENTAL**

II-1 Analyse chimique.....	23
II-2 Caractérisation microstructurale par microscopie optique.....	23
II-3 Protocole expérimental.....	24
II-3-1 Préparation des échantillons .....	24
II-3-2 Les réactifs chimiques, pureté et origine .....	27
II-3-3 Procédés de prétraitement .....	28
II-3-4 Préparation du bain de phosphatation .....	28
II-4 techniques de caractérisations des dépôts .....	29
II-4-1 Mesures d'épaisseur.....	29
II-4-2 Microscopie à force atomique (AFM) .....	30
II-4-3 La diffraction des rayons X.....	30
II-4-4 Analyse d'électrochimiques.....	32

## **CHAPITRE III**

### **RESULTATS ET DISCUSSION**

III-1 Analyse chimique .....	37
III-2 Caractérisation microstructurale de l'alliage .....	37
III-3 Mesure d'épaisseur .....	38
III-4 Analyse de la surface du revêtement par Microscopie à Force Atomique.....	38
III-5 Analyse de la diffraction des rayons X.....	39
III-6 Comportement électrochimique vis à vis la corrosion.....	43
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>49</b>

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure I. 1</b> : Mécanisme de la corrosion chimique.....	6
<b>Figure I. 2</b> : Corrosion d'un métal en présence des bactéries .....	7
<b>Figure I. 3</b> : Corrosion uniforme : exemple d'une porte e un véhicule corrode .....	8
<b>Figure I. 4</b> : Corrosion par piqure .....	8
<b>Figure I. 5</b> : Aceptet et mécanisme d'attaque de la corrosion caverneuse .....	9
<b>Figure I. 6</b> : Schéma présentant propagation des fissures en corrosion sous contraintes.....	9
<b>Figure I. 7</b> : Aspect et mécanisme de la corrosion-érosion .....	10
<b>Figure I. 8</b> : Aspect et mécanisme de la corrosion-érosion.....	10
<b>Figure I. 9</b> : Fragilisation par hydrogène d'un tube métallique.....	10
<b>Figure I. 10</b> : Maille hexagonale de magnésium.....	12
<b>Figure I. 11</b> : Utilisation des alliages de magnésium dans l'industrie.....	14
<b>Figure I. 12</b> : Macromorphologie de la corrosion des échantillons extrudés de Mg-1Li-1Ca immergés dans une solution aqueuse de NaCl à 3,5 % en poids après 90 jours : (a)-(c) ; 120 jours : (d) et (e) ; 150 jours : (f)-(h) .....	15
<b>Figure I. 13</b> : Schéma montre les différents classements des inhibiteurs .....	16
<b>Figure II. 1</b> : Spectromètre à étincelle.....	23
<b>Figure II. 2</b> : Microscopie optique .....	24
<b>Figure II. 3</b> : Tronçonneuse.....	25
<b>Figure II. 4</b> : Plaque de magnésium avant le découpage. ....	25
<b>Figure II. 5</b> : Polisseuse .....	26
<b>Figure II. 6</b> : échantillons avant et après polissage .....	26
<b>Figure II. 7</b> : échantillons percés.....	26
<b>Figure II. 8</b> : Echantillons après le procédé de prétraitement. ....	28
<b>Figure II. 9</b> : Dispositif expérimental de la conversion chimique. ....	29
<b>Figure II. 10</b> : Appareil de mesure d'épaisseur par induction magnétique. ....	29
<b>Figure II. 12</b> : Microscope à force atomique.....	30
<b>Figure II. 13</b> : Diffractomètre du type BRUKER Disc over D8. ....	31
<b>Figure II. 14</b> : Montage électrochimique .....	33
<b>Figure II. 15</b> : La méthode d'extrapolation des droites de Tafel.....	34
<b>Figure II. 16</b> : Modèle simple interprétant le diagramme de Nyquist.....	36
<b>Figure III.1</b> : Microstructure de l'échantillon d'AZ91. ....	37
<b>Figure III. 2</b> : Images AFM en 3D d'échantillons de bain initial. ....	39
<b>Figure III.3</b> : Images AFM 3D d'échantillons dopé avec 0.5g de nitrate de Barium. ....	39
<b>Figure III. 4</b> : Les phases obtenus en fonction de Barium. ....	40
<b>Figure III. 5</b> : Spectres de DRX de bain initial et différentes concentrations de Ba (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . ....	42
<b>Figure III. 6</b> : largeur mi-hauteur FWHM du pic le plus intense.....	42
<b>Figure III. 7</b> : Courbes de polarisation des échantillons après revêtement (2 <sup>ème</sup> série).....	44
<b>Figure III.8</b> : Courbes de polarisation des échantillons après revêtement (3 <sup>ème</sup> série).....	44
<b>Figure III.9</b> : Spectres d'impédance des échantillons de revêtement préparés à différentes compositions de bain, tracés de Nyquist (2 <sup>ème</sup> série).....	46

<b>Figure III.10</b> : Spectres d'impédance des échantillons de revêtement préparés à différentes compositions de bain, tracés de Nyquist (3 <sup>ème</sup> série).....	46
<b>Figure III.11</b> : Circuit équivalent utilisé pour ajuster les tracés de Nyquist des échantillons.....	47

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau I. 1:</b> différents types de revêtements .	17
<b>Tableau II. 1:</b> Les réactifs chimiques, pureté et origine.	27
<b>Tableau II. 2:</b> Bain initial de phosphatation.	28
<b>Tableau III. 1:</b> Composition chimique de l'alliage AZ91 (Mg Al Zn).	37
<b>Tableau III.2:</b> Epaisseur de différentes couches de revêtements.	38
<b>Tableau III.3 :</b> Largeur mi-hauteur FWHM de différentes concentrations.	43
<b>Tableau III. 4 :</b> Paramètres électrochimiques tirés par la méthode de Tafel.	45
<b>Tableau III. 5 :</b> Les résultats d'ajustement des spectres d'impédance.	48

# INTRODUCTION GENERALE

La corrosion représente un défi majeur sur les plans économique, environnemental et de la sécurité, affectant de nombreuses structures, en particulier les matériaux métalliques. Elle est l'une des principales causes de la détérioration et de la destruction de la plupart des installations et des équipements. Les processus de corrosion sont influencés par de nombreux facteurs qui interagissent de manière complexe plutôt que de manière isolée : la composition et la structure du matériau, les divers traitements de surface mécaniques, chimiques, électrochimiques... etc [1].

Dans les applications d'ingénierie industrielle, l'utilisation du magnésium (Mg) pur est peu fréquente. Cependant, afin d'améliorer ses propriétés, il est courant allié à des éléments d'alliage tels que l'aluminium, le manganèse, le zinc, le zirconium, le silicium, le calcium et les terres rares. L'ajout de ces additifs en quantités appropriées permet d'améliorer les propriétés mécaniques et anticorrosion des alliages de magnésium [2].

Les alliages de magnésium sont largement adoptés dans divers secteurs tels que l'aviation, l'aérospatiale, l'automobile et les télécommunications, et ils jouent un rôle clé dans la construction des nouvelles structures de génération en raison de leurs propriétés attrayantes. Ils présentent des bonnes caractéristiques physiques, chimiques et mécaniques et une facilité de recyclage. Cependant, les alliages de magnésium sont sensibles à la corrosion, ce qui restreint considérablement leur utilisation [3]. Malheureusement ces propriétés fascinantes sont contrebalancées par leur nature hautement réactive ou leur faible résistance à la corrosion [4]. C'est pourquoi la recherche sur les méthodes de prévention et de protection contre la corrosion est un enjeu crucial pour de nombreux secteurs industriels.

L'utilisation d'alliages de Mg nécessite une protection contre la corrosion de manière à limiter la dégradation des pièces, pour cette raison on a essayé de développer de nouveaux systèmes de protection des alliages de Mg efficaces et respectueux de l'environnement.

Le revêtement par conversion actuel ne peut pas fournir une protection suffisante pour l'alliage de magnésium. Des recherches ont donc été menées à la recherche de meilleurs revêtements. Le revêtement de conversion de phosphatation est un nouveau développement sur l'alliage de magnésium à savoir AZ91 à partir d'une chimie de bain plus simple et moins coûteuse [5].

Le but de ce travail est donc élaboré et caractériser des couches déposées sur l'alliages de magnésium AZ91 par conversion chimique afin de les appliquer dans la protection contre la corrosion dans le milieu corrosif NaCl 3.5%.

Ce manuscrit est structuré de la manière suivante :

- Le premier chapitre sera consacré à une étude bibliographique sur les notions de base de la corrosion et les différentes méthodes utilisées pour lutter contre ce phénomène.
- Dans le deuxième chapitre, nous présenteront les méthodes de conversion chimique utilisée pour l'élaboration des échantillons et les différentes techniques de caractérisation morphologique, élémentaires et électrochimiques.
- Le troisième chapitre est consacré à la discussion des résultats obtenus.

Enfin, ce travail se termine par une conclusion résumant les principaux résultats obtenus et des perspectives.

# CHAPITRE I

## GENERALITE SUR LA CORROSION

### I-1 Définition de la corrosion

Le terme corrosion vient du mot latin corroder, qui signifie ronger, attaquer [6], est généralement définie comme : « le processus de dégradation irréversible des métaux suite à leur réaction avec leur environnement » [7].

Techniquement, nous parlons seulement de corrosion lorsqu'il y a un changement dans les propriétés du métal ou du système qui peut conduire à un résultat indésirable. Cela peut aller tout simplement d'une déficience visuelle à la rupture complète d'un système, engendrant des pertes économiques importantes voire même un danger pour les personnes.

### I-2 Impact économique de la corrosion

Les conséquences de la corrosion sur le plan économique et social peuvent être résumées dans les points suivants :

- Pertes directes : remplacement des matériaux corrodés et des équipements dégradés.
- Pertes indirectes : couts des réparations et pertes de production (temps).
- Mesures de protection : inspections, entretiens, etc.

La diversité des coûts rend toute estimation des charges économiques dues à la corrosion difficile et incertaine. Cependant, il s'agit sans aucun doute de montants assez élevés [8].

### I-3 Mécanisme de la corrosion

La corrosion se produit suite à un ensemble de réactions chimiques et électrochimiques à la surface du métal. Les réactions chimiques se présentent comme étant une transformation de substance en une ou plusieurs autres substances et les réactions électrochimiques sont des réactions chimiques avec un échange d'électrons de valence. Ce qui produit une conduction électronique entre deux régions métalliques (anodes et cathodes) et une conduction ionique entre les différentes espèces de la solution entourant le métal. Durant la corrosion, le métal peut être couvert soit par une couche insoluble de sel métallique ou par une couche d'oxyde formée du métal. Ces couches peuvent réduire la vitesse de corrosion [9].

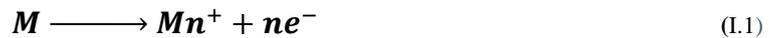
### I-3-1 Réactions anodiques et cathodiques

La corrosion peut être traduite par la réaction :



M correspond au métal, Ox l'oxydant et R correspond au réducteur associé. Dans le cas d'une corrosion localisée, cette réaction est divisée en deux demi-réactions anodiques et cathodiques qui peuvent être localisées à deux endroits différents [9].

La réaction anodique relative à la dissolution du métal dans la solution :



La réaction cathodique varie selon le type d'oxydants présents dans la solution. Elle peut être une réduction du proton  $H^+$  en milieu acide.



Dans les solutions aérées, la présence d'oxygène peut donner lieu à une autre réaction cathodique en milieu basique ou neutre :



### I-4 Les facteurs en corrosion

L'étude analytique des facteurs de corrosion nécessite une distinction formelle des agents corrosifs d'une part, et une distinction formelle des mécanismes de corrosion d'autre part, puis définit les différentes causes de corrosion, résultera d'un jeu mutuel, en tenant compte du matériel concerné.

#### I-4-1 Facteurs métallurgiques

Le meilleur exemple d'effet métallurgique est la corrosion intergranulaire des aciers inoxydables austénitiques, elle s'observe au niveau des joints de grains, où se produit le phénomène de précipitation des carbures de chrome, à la suite de quoi les carbures de chrome voisins s'épuisent et restent ainsi non protégés. La sensibilité de ce phénomène suit un soudage ou traitement thermique à une certaine température ou la formation et la précipitation des carbures de chrome sont favorisées.

Les facteurs métallurgiques sont :

- La composition de l'alliage.
- Procédé d'élaboration.
- Impuretés.
- Traitements thermiques.
- Traitements mécaniques.
- Additions protectrices.

#### **I-4-2 Facteurs mécaniques**

L'effet de ce facteur est très important pour les pièces d'équipement soumises à des contraintes résiduelles (traitement thermique, trempe, soudure, etc.). Si l'alliage est sensible, une fissuration sous contrainte, également connue sous le nom de corrosion sous contrainte. Le phénomène de fatigue par corrosion est observé sous sollicitations cycliques [1].

#### **I-4-3 Facteurs biologiques**

Pression au sol, produits pétroliers, bactéries qui réduisent le soufre ou les composés soufrés peuvent donc produire de l'acide sulfurique, ce dernier est un produit de l'activité biochimique qui provoque la corrosion [1].

#### **I-4-4 Facteurs liés aux conditions d'emploi**

- **Etat de surface**

L'état de surface des pièces joue un rôle très important dans le comportement du métal vis-à-vis de la corrosion. Le niveau de finition, les trous, les rayures agissent souvent comme une amorce à la corrosion, qui arrive facilement [1].

- **Etat structurale**

C'est le type de structure selon l'échelle des réseaux, la grosseur du grain (plus le grain est fin, plus l'attaque est faible) [1].

- **Effet de pH**

La susceptibilité à la corrosion d'un matériau est en fonction de pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution de pH du milieu [10].

- **Effet de la température**

Effet de la température Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport [11].

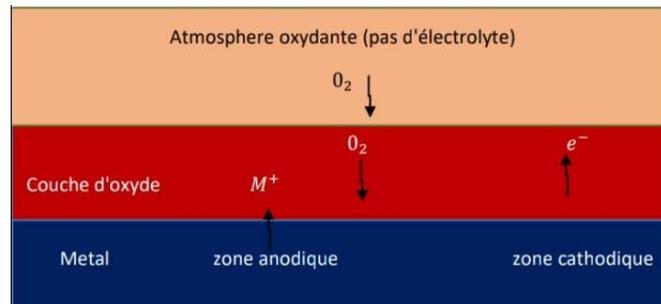
## **I-5 Classification de la corrosion selon le type**

Selon la nature du milieu environnant avec lequel le matériau rentre en interaction, la corrosion peut être classée en trois grandes classes : chimique, bactérienne et électrochimique.

### **I-5-1 La corrosion chimique**

La réaction entre le métal et une phase gazeuse ou liquide .si cette corrosion se produit à haute température elle est alors appelée corrosion sèche ou corrosion à haute température [8].

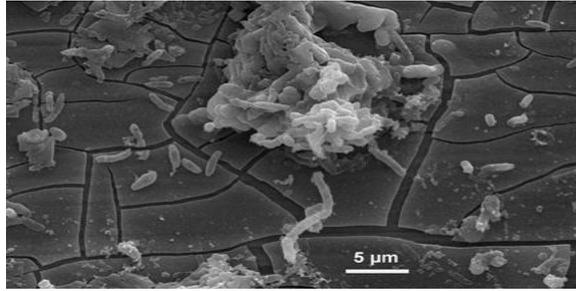
Au cours de la corrosion chimique, l'oxydation du métal et la réduction de l'oxydant se fait en une seule action, c'est-à-dire les atomes du métal forment directement des liaisons chimiques avec l'oxydant qui arrache les électrons de valence des atomes métalliques [8].



**Figure I.1** : Mécanisme de la corrosion chimique [8].

### **I-5-2 La corrosion bactérienne**

Ce type de corrosion, appelé aussi bio-corrosion, rassemble tous les phénomènes de corrosion dans lesquels les bactéries agissent directement ou par l'intermédiaire de leur métabolisme en jouant un rôle primordial, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant les conditions favorables à son établissement [8]. La figure I-2 montre la corrosion d'un métal en présence de bactéries.



**Figure I.2** : Corrosion d'un métal en présence des bactéries [8].

### **I-5-3 La corrosion électrochimique**

La corrosion électrochimique, appelée encore corrosion humide, est le mode de corrosion le plus important et le plus fréquent. Elle réside essentiellement dans l'oxydation du métal sous forme d'ions ou d'oxydes. La corrosion électrochimique fait appelle à la fois à une réaction chimique et un transfert de charges électriques (circulation d'un courant). Cette corrosion nécessite la présence d'un agent réducteur ( $H_2O$ ,  $O_2$ ,  $H_2$ , etc.), sans celui-ci la corrosion du métal ne peut se produire. La corrosion électrochimique d'un matériau correspond à une réaction d'oxydo-réduction, dont :

- La réaction d'oxydation d'un métal est appelée réaction « anodique ».
- La réaction de réduction d'un agent oxydant est appelée réaction « cathodique ».

Dans la corrosion électrochimique, la réaction cathodique et la réaction anodique sont indissociables [8].

## **I-6 Classification de la corrosion selon la forme**

### **I-6-1 Corrosion uniforme**

La corrosion uniforme ou généralisée se manifeste avec la même vitesse en tous les points du métal entraînant une diminution régulière de l'épaisseur de celui-ci ou simplement un changement de coloration [12].



**Figure I.3** : Corrosion uniforme : exemple d'une porte e un véhicule corrode [8].

### **I-6-2 Corrosion localisée (zonale)**

Ce mode de corrosion est le mode le plus fréquent et le plus ennuyeux car il vise uniquement certaines zones bien distinguées du matériau, on distingue plusieurs types à savoir [8] :

- **Corrosion par piqûre**

La corrosion par piqûres engendre la formation de petites cavités à la surface d'un matériau. Ces piqûres, bien que généralement décelables en procédant à un examen visuel approfondi, peuvent devenir suffisamment profondes pour perforer la paroi d'un tube.

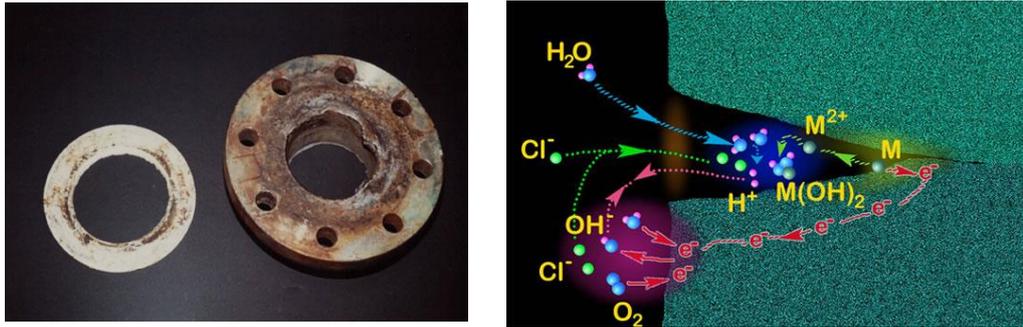
La corrosion par piqûres s'observe le plus souvent à des températures élevées dans des milieux à forte teneur en ions chlorure [13].



**Figure I.4** : Corrosion par piqure [1].

- **Corrosion caverneuse**

Appelée aussi corrosion par crevasse, elle est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux zones d'une structure métallique. Il y a alors une attaque des parties métalliques les moins accessibles à l'oxygène [12].

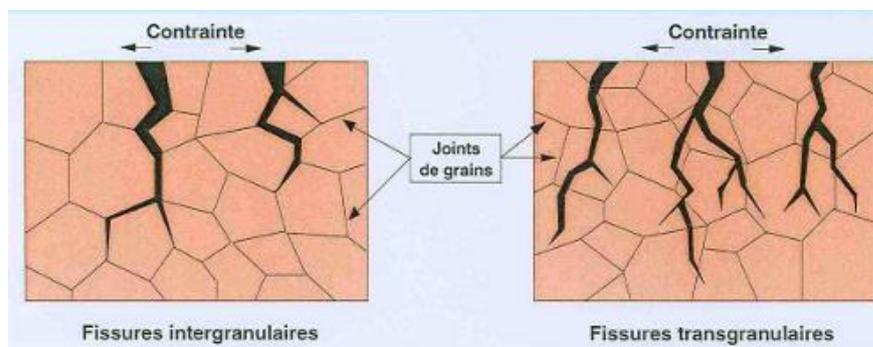


**Figure I.5** : Aspect et mécanisme d'attaque de la corrosion caverneuse [8].

- **Corrosion sous contrainte**

La corrosion sous contrainte (CSC), également appelée corrosion sous contrainte, résulte de l'interaction entre une contrainte mécanique et un environnement agressif. Cette forme de corrosion est extrêmement préoccupante car elle peut entraîner la rupture des structures en raison de la propagation de fissures qui peuvent être Transgranulaires ou intergranulaires.

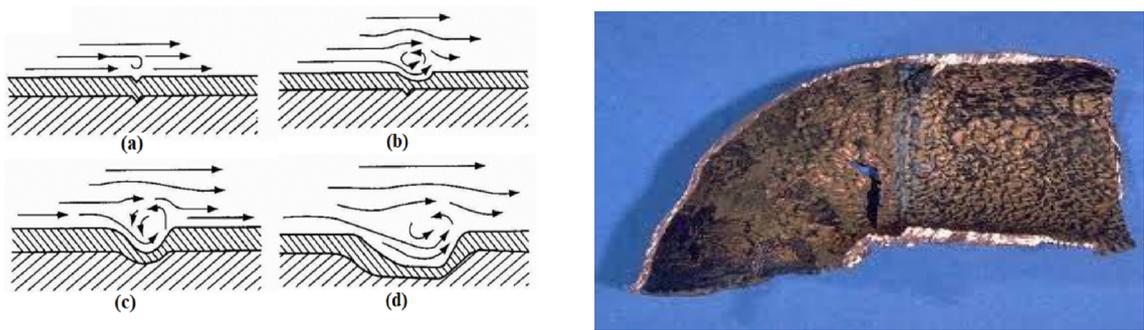
Les surfaces de la rupture des fissures en CSC présentent un aspect fragile, la perte de matière dans ce cas est faible [14].



**Figure I.6** : Schéma présentant propagation des fissures en corrosion sous contraintes [1].

- **Corrosion-érosion**

La corrosion érosive est causée par une combinaison d'une réaction électrochimique et de l'érosion mécanique de la surface métallique. Elle se produit souvent sur des métaux exposés à un écoulement rapide de fluide.



**Figure I.7:** Aspect et mécanisme de la corrosion-érosion [8].

- **Corrosion galvanique**

La corrosion galvanique se produit quand deux matériaux aux potentiels d'électrode différents entrent en contact l'un avec l'autre en présence d'un électrolyte [13].



**Figure I.8:** Aspect et mécanisme de la corrosion galvanique.

- **Fragilisation par hydrogène :**

La présence d'hydrogène dans un réseau métallique génère de très fortes pressions à l'intérieur du métal pouvant aboutir à une rupture différée. Ces atomes d'hydrogène ont pour origine : l'atmosphère environnante, les procédés d'électrolyse et la corrosion électrochimique [8].



**Figure I.9:** Fragilisation par hydrogène d'un tube métallique.

- **Corrosion frottement (tribocorrosion)**

La corrosion-frottement concerne les dommages provoqués par la corrosion au niveau du contact de deux surfaces métalliques en mouvement relatif l'une par rapport à l'autre. Elle se produit essentiellement lorsque l'interface est soumise à des vibrations (mouvement relatif répété de deux surfaces en contact) et à des charges de compression. En présence d'un mouvement de frottement continu en milieu corrosif, on utilise de préférence le vocable de tribocorrosion [8].

- **La corrosion sélective**

Comme son nom l'indique, ce mode de corrosion se traduit par la dissolution sélective de l'un des éléments de l'alliage si celui-ci est homogène, ou de l'une des phases si l'alliage est polyphasé, conduisant ainsi à la formation d'une structure métallique poreuse [8].

- **La corrosion intergranulaire**

La corrosion intergranulaire est une attaque sélective aux joints de grains ou à leur voisinage immédiat, alors que le reste du matériau n'est pas attaqué. L'alliage se désagrège et perd toutes ses propriétés mécaniques. Cette forme de corrosion est due soit à la présence d'impuretés dans le joint, soit à l'enrichissement (ou l'appauvrissement) local en l'un des constituants ou bien à la précipitation des phases et combinaisons chimiques lors d'un traitement thermique (martensite, nitrures, carbures, etc.) [8].

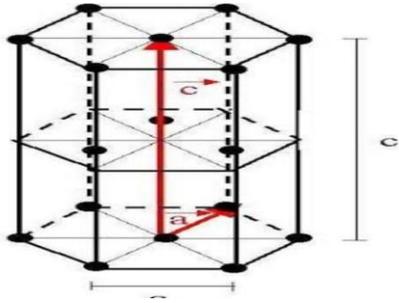
## **I-7 corrosion de magnésium et ces alliages**

### **I-7-1 Le magnésium**

Le magnésium est le douzième élément du tableau périodique de Mendeleïev et est représenté par le symbole Mg. C'est un métal blanc argenté, très léger et malléable, ayant une masse atomique de 24,305 g/mol. Il appartient à la deuxième colonne du tableau périodique et est un métal divalent qui adopte une structure hexagonale. Sa température de fusion est de 650°C et son point d'ébullition est de 1105°C sous pression atmosphérique.

Le magnésium a une masse volumique de 1,738 kg/m<sup>3</sup> à 20°C, ce qui en fait le métal de structure le plus léger utilisé industriellement, devant l'aluminium, le titane et l'acier. Le magnésium est très malléable et ductile lorsqu'il est chauffé, ce qui permet de le couler aisément en pièces complexes sous pression et de le recycler facilement. Enfin, le magnésium peut être allié sous forme de solution solide avec un grand nombre d'éléments,

dont ceux d'importance commerciale tels que l'aluminium, le zinc, le lithium, le cérium, l'argent et le thorium, grâce à son petit diamètre atomique de 0,320 nm.



**Figure I.10:** Maille hexagonale de magnésium.

## **I-7-2 Les caractéristique de magnésium**

### **I-7-2-1 Caractéristiques physiques**

- ✓ Masse volumique à température ambiante est de 1.74 g.cm<sup>-3</sup>.
- ✓ Température de fusion est égale à 651°C.
- ✓ Température d'ébullition est de l'ordre 1107°C [15].

### **I-7-2-2 Caractéristiques chimiques**

Il y a des inconvénients (corrosion) et avantages (anode sacrificielle) selon leur utilisation, le magnésium possède un caractère chimique très marqué :

-Pouvoir réducteur très puissant : potentiel électrochimique de l'ordre de -2.34 V.

-Réactivité importante vis à vis des acides et de leurs sels [15].

### **I-7-2-3 Caractéristiques mécaniques**

Le magnésium présente des propriétés mécaniques acceptables :

- ✓ Module d'élasticité est de l'ordre de 45 .5 GPa.
- ✓ Module de rigidité est égale à 16.7 GPa.
- ✓ Allongement à la rupture est de l'ordre de 15%.
- ✓ Coefficient de poisson est égal à 0.35.
- ✓ Dureté Vickers est de l'ordre de 45 Hv [15].

## **I-8 Les alliage de magnésium**

Les alliages de magnésium sont largement utilisés dans de nombreux secteurs industriels en raison de leurs propriétés uniques. L'une des caractéristiques les plus

appréciées de ces alliages est leur légèreté, ce qui les rend particulièrement adaptés pour les applications nécessitant une faible masse, telles que l'industrie aérospatiale et l'industrie automobile. De plus, les alliages de magnésium ont une excellente résistance à la traction, ce qui les rend idéaux pour les composants mécaniques soumis à des charges élevées.

Les alliages de magnésium ont également une excellente capacité de moulage, ce qui leur permet d'être utilisés dans la production de pièces complexes avec des formes variées. Ils sont souvent utilisés dans des applications nécessitant des pièces de précision, telles que des boîtiers de téléphone portable et des pièces de machines.

Cependant, les alliages de magnésium présentent également quelques limites. Ils ont une résistance à la corrosion relativement faible et sont sensibles aux conditions environnementales extrêmes, ce qui peut limiter leur durée de vie. De plus, les alliages de magnésium sont inflammables et peuvent prendre feu s'ils sont exposés à des températures élevées, ce qui nécessite des précautions supplémentaires lors de leur utilisation.

Malgré ces inconvénients, les alliages de magnésium continuent d'être largement utilisés dans de nombreuses applications industrielles en raison de leurs propriétés uniques et de leur capacité à répondre aux besoins spécifiques des industries.

### **I-8-1 Alliage AZ91**

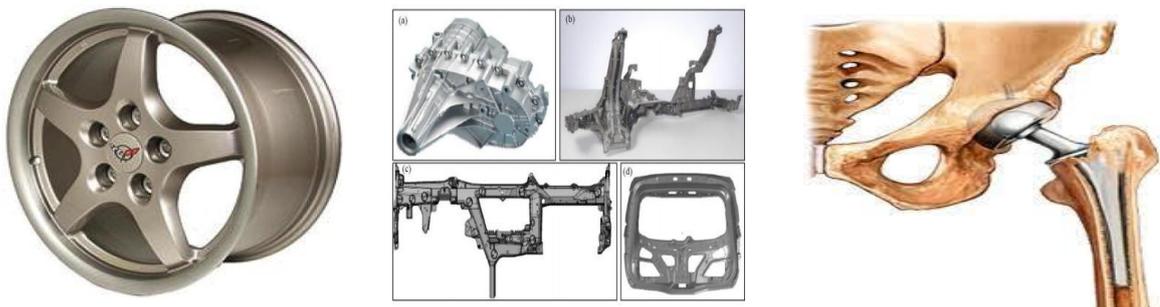
L'alliage de magnésium d'AZ91 selon le processus de fabrication peut être divisé en deux types importants d'alliage de magnésium. Alliage de magnésium de fonte, il a de bonnes propriétés mécaniques, principalement pour les pièces des véhicules à moteur, les pièces de machine et le matériel de transmissions. Comparé à l'alliage moulé de magnésium, la déformation de l'alliage de magnésium d'AZ91 a un plastique plus de haute résistance, principalement pour les plats, l'extrusion et les pièces forgées minces. Actuellement, l'alliage de magnésium d'AZ91 dans l'application des véhicules à moteur est également très large. Comme la coquille d'embrayage, le capot, culasse de boîte de vitesse, coquille de climatiseur, parenthèse de direction, frein encadrent et ainsi de suite. Afin d'améliorer l'absorption effectuée et poids après l'impact de la voiture, l'utilisation de l'alliage de magnésium dans le volant et chaise.

Alliage AZ91 de magnésium de bâti, avec de haute résistance à la vibration et à la représentation endothermique, qui est le matériel idéal pour la fabrication du hub d'avions [16].

## I-9 Domaine d'utilisation de magnésium

Les alliages de magnésium sont utilisés dans différents domaines, ces domaines allant de l'automobile (jantes de roue, structures de siège et de porte et supports de direction de voiture,...), aux matériels et aux équipements pour le sport et le bricolage (raquettes de tennis, clubs de golf, dérailleur de vélo, éléments de tronçonneuse et perceuse,...), en passant par l'électronique (boîtiers d'ordinateur et de téléphone portable, enceintes de haut-parleur,...), les objets de la vie courante (armatures de valise, cannette en tant qu'élément d'alliage...) et bien sûr l'aviation et l'aérospatial (pièces d'ailes et trains d'atterrissage d'avion, structures de satellite,...) [17].

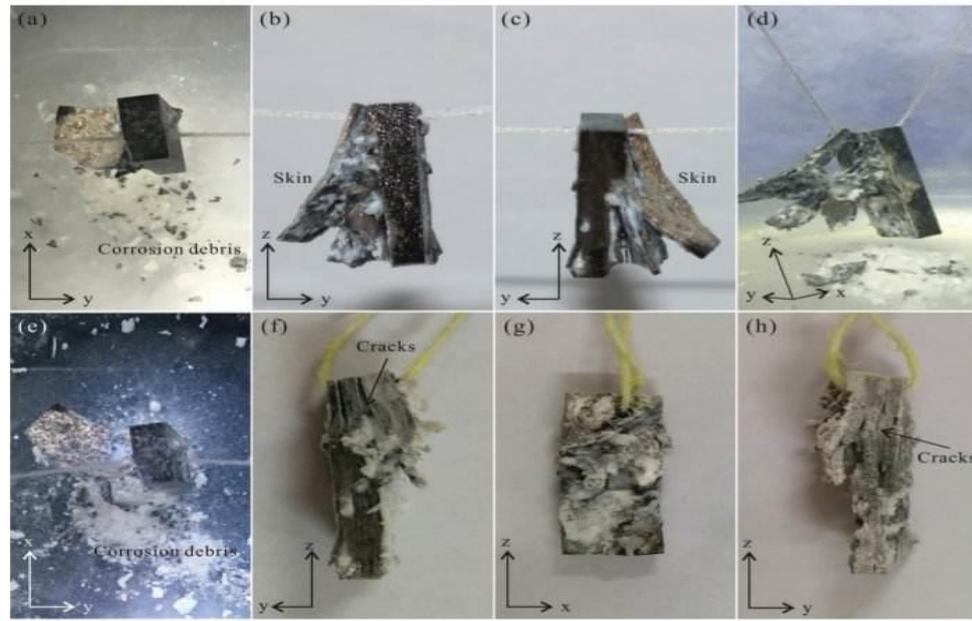
Le magnésium joue un rôle important dans le domaine biomédical en raison de ses propriétés physiologiques et biochimiques. Il est essentiel à de nombreuses fonctions corporelles, telles que la régulation de la pression artérielle, le maintien de la fonction musculaire et nerveuse normale, et la formation osseuse.



**Figure I.11:** Utilisation des alliages de magnésium dans l'industrie d'automobile et biomédical.

Le magnésium et ses alliages peuvent trouver de nombreuses applications dans plusieurs domaines. Les alliages de Mg sont susceptibles de se voir détériorer dans une solution agressive ou un environnement difficile en raison de leur faible potentiel de corrosion. Comme pour les autres métaux, les modes de corrosion des alliages de Mg peuvent être divisés en corrosion uniforme ou générale et en corrosion localisée sur la base du phénomène du point de vue de l'électrochimie, de la composition et de la microstructure à l'échelle macroscopique. Ce dernier est principalement Elle comprend la corrosion galvanique, la corrosion par piqûres, la corrosion filiforme,

La forme de la corrosion est fondamentalement influencée par des facteurs métallurgiques tels que la composition chimique, la taille et la forme des grains, la taille, la forme et la distribution des phases secondaires ou des particules de composés intermétalliques, les inclusions, les joints de grains agrégés par le soluté, les caractéristiques cristallographiques et les propriétés de la matière [18].



**Figure I.12:** Macromorphologie de la corrosion des échantillons extrudés de Mg-1Li-1Ca immergés dans une solution aqueuse de NaCl à 3,5 % en poids après 90 jours : (a)-(c) ; 120 jours : (d) et (e) ; 150 jours : (f)-(h) [18].

### I-10 méthodes de protections des alliages métalliques

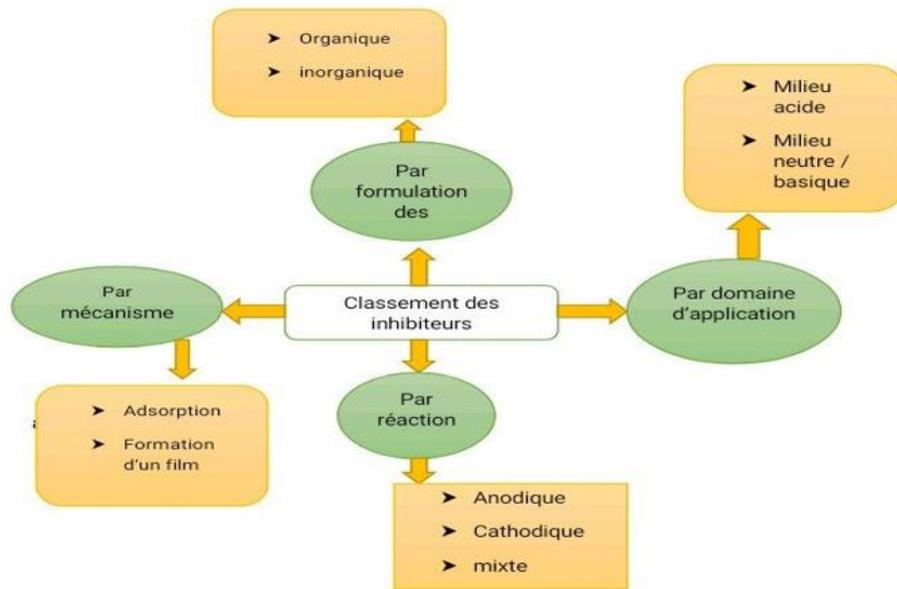
Les alliages de magnésium, y compris les versions les plus récentes, ne présentent pas une résistance à la corrosion adéquate pour être utilisés seuls dans l'industrie aéronautique ou automobile. Il est nécessaire d'utiliser un système de protection efficace, surtout lorsque les pièces sont exposées à des environnements agressifs.

Etant donné que la corrosion résulte de l'action de deux partenaires, le métal ou l'alliage d'une part, la solution d'autre part, il sera possible de lutter contre ces effets par :

- Protection par inhibiteurs de corrosion.
- Protection électrochimique.
- Protection par revêtements [19].

### I-10-1 Protection par inhibiteurs de corrosion

Selon la figure I.13, il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs de corrosion. Généralement, ils sont classés en fonction de leur domaine d'application, de la formulation des produits (inhibiteur organique, inhibiteur inorganique), de la réaction électrochimique inhibée (inhibiteur cathodique, inhibiteur anodique ou mixte), ou du mécanisme réactionnel mis en jeu (adsorption et/ou formation d'un film). Néanmoins, cette classification n'est pas tout à fait adéquate car un même inhibiteur peut présenter à la fois des caractéristiques propres à chaque groupe de classement [20].



**Figure I.13** : Schéma montre les différents classements des inhibiteurs [20].

### I-10-2 Protection électrochimique

#### La protection anodique

Elle consiste à appliquer un courant anodique à la structure que l'on souhaite protéger. Ce courant permet de favoriser la passivation du matériau, ce qui lui confère une protection contre la corrosion. Cependant, cette technique n'est efficace que pour les métaux et alliages qui sont capables de former des couches de protection, tels que le titane, le chrome et les alliages fer-chrome et fer-chrome-nickel. Elle est particulièrement utile dans des environnements électrolytiques très agressifs, tels que les réservoirs métalliques utilisés pour le stockage des acides. En favorisant la formation et la stabilité d'un film protecteur, la protection anodique assure une protection à long terme contre la corrosion [21].

- **Protection Cathodique**

Est une méthode d'augmentation de la résistance à la corrosion qui consiste à de réaliser la structure de protection de la cathode dans une cellule électrochimique ou électrolytique, forçant un degré élevé de polarisation cathodique [21]. Le principe de la protection cathodique peut être expliqué en considérant la corrosion d'un métal typique **M** dans un environnement acide. Les réactions électrochimiques qui se produisent est comme suit [22] :



Il existe deux Type de protection cathodique :

- Anodes galvaniques (sacrificielles) ayant un potentiel plus électronégatif que le métal à protéger.
- Anodes branchées à un générateur électrique assurant la protection par courant imposé [23].

### I-10-3 Protection par revêtements

Différents types de revêtements, qu'ils soient métalliques ou non métalliques, sont utilisés pour isoler la structure à protéger de l'agressivité du milieu corrosif [19] comme le présent le tableau suivant :

**Tableau I.1:** différents types de revêtements [19].

<b>Revêtements métallique</b>	<b>Revêtements non métallique</b>	
	<i>Organique</i>	<i>Inorganique</i>
-Chrome		
-Aluminium	-peinture	-couche de conversion
-plomb	-vernis	-couche étrangère de substrat
-Etain	-Résine	
-cuivre	-graisse	
-Argent	-cire	
-Cadmium		

### **I-10-3-1 Les revêtement non métallique**

#### **1. Les revêtements organiques**

Les revêtements organiques assurent la formation d'une barrière qui peut varier en termes d'imperméabilité entre le matériau et l'environnement. Ils sont regroupés en trois catégories distinctes :

- Les peintures et vernis.
- Les bitumes.
- Les revêtements polymériques [24].

#### **2. Revêtements inorganiques**

On distingue deux types de revêtements inorganiques non métalliques :

- **Les couches de conversion** : Elles sont distinguées selon leur procédé de fabrication, à savoir :
  - L'anodisation.
  - La phosphatation.
  - La chromatisation.
- **Les couches étrangères aux substrats** : Ce type de couches inclut les revêtements inorganiques non métalliques suivants :
  - Les émaux (minéraux).
  - Le ciment.
  - La céramique réfractaire [19].

### **I-10-3-2 Revêtement métallique**

Les dépôts métalliques sont obtenus en utilisant une solution contenant les ions du métal à être déposé. Parfois, cette solution contient également des agents complexant, des agents tampons ou des additifs organiques qui ont pour objectif d'améliorer les caractéristiques du revêtement final, tels que la brillance, la dureté et l'adhérence. Les revêtements de zinc, cadmium, aluminium sont anodique, par contre les revêtements de nickel, chrome, titane sont cathodique. D'une manière générale, on distinguera deux types de revêtements métalliques :

- **Revêtements anodiques** Le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger. C'est le cas du procédé de galvanisation (revêtement par le zinc). En cas de défaut du revêtement, il y a une formation d'une pile locale et ce dernier

se corrode en protégeant cathodiquement le métal de base. La protection reste donc assurée tant qu'une quantité suffisante de revêtement est présente. Plus que l'absence de défaut, c'est donc l'épaisseur qui est un élément important de ce type de revêtement.

- **Revêtements cathodiques** : Le métal protecteur est plus noble que le métal à protéger. C'est le cas par exemple d'un revêtement de nickel ou de cuivre sur de l'acier. En cas de défaut du revêtement, la pile de corrosion qui se forme peut conduire à une perforation rapide du métal de base, aggravée par le rapport "petite surface anodique" sur "grande surface cathodique". Dans ce cas, la continuité du revêtement est donc le facteur primordial [25].

#### **I-10-4 Traitement de surface des alliages de Mg**

Les traitements de surface doivent présenter les caractéristiques suivantes :

- Être uniformes.
- Avoir une bonne adhérence avec le substrat.
- Permettre une bonne adhésion du primaire (promoteur d'adhésion).
- Être dense (former une couche "barrière").
- Être si possible auto-réparateur, pour garantir une protection en cas de rayure.

Le comportement mécanique de la pièce (tenue en fatigue, par exemple) doit également être affecté le moins possible par la couche de traitement de surface. Il existe actuellement une grande variété de technologies de traitements de surface à différents niveaux de maturité, de coûts, de contraintes d'utilisation liées à l'impact environnemental et de niveaux de protection apportée. Parmi les solutions existantes, la conversion chimique et les techniques d'anodisation seront développées plus en détail au regard de leur disponibilité actuelle sur le marché, de leurs performances et de leur facilité de mise en œuvre [26].

##### **I-10-4-1 Traitement de surface par conversion**

Dans ce type de traitement, deux grandes familles peuvent être distinguées :

###### **A. Traitement de conversions électrochimiques**

Ces procédés s'appuient sur une opération d'électrolyse permettant d'augmenter une couche d'oxyde (ou d'hydroxyde) parfaitement adhérente. C'est le cas des procédés par

anodisation où le métal de base est placé en position d'anode et celui des colorations des aciers inoxydables [27].

**Anodisation :** Le procédé d'anodisation consiste à faire croître, par l'intermédiaire d'une source électrique, une couche d'oxydes à la surface du métal. Dans ce procédé, le métal joue le rôle d'anode dans la cellule électrochimique, d'où l'appellation « anodisation ». Plusieurs variantes se rencontrent : l'anodisation peut se faire à tension ou à courant imposé, en régime alternatif ou continu. Enfin, les revêtements anodisés permettent une application aisée d'un système de peinture sur le substrat. Il existe deux grandes familles d'anodisation : l'anodisation dite « classique » à faible tension et l'anodisation plasma à forte tension [28].

## **B. Traitement de conversion chimique**

Le traitement de conversion chimique est une technique largement utilisée dans les procédés industriels en raison de son efficacité, de son relatif faible coût et de sa facilité de mise en œuvre. Cette méthode implique l'immersion d'un substrat à protéger dans une solution qui réagit avec la surface, modifiant ainsi la concentration en ions métalliques et le pH à l'interface entre le métal et la solution, ce qui conduit à une conversion chimique de la surface. La précipitation localisée de la solution sur la surface du substrat, résultant d'un changement de composition, conduit à la formation du revêtement de conversion. Cependant, la qualité des revêtements de conversion sur les alliages Mg est influencée par de nombreux facteurs.

- Composition de l'alliage de base Mg.
- Procédés de prétraitement.
- Composition des formulations de conversion.
- Post-traitements.
- Paramètres opérationnels, tels que : la température, pH, temps d'immersion et degré d'agitation [29].

### ➤ **La chromataion**

Le mordantage est un traitement de conversion chimique superficiel qui, au moyen de solutions de bichromates alcalins, donne naissance à un film mince d'un sel complexe insoluble. La chromatation est généralement utilisée pour la protection temporaire ou comme prétraitement avant la mise en peinture, le principal inconvénient des solutions de

chromatation est leur haute toxicité, du fait de l'utilisation de composés de Cr toxiques et cancérigènes. Il est donc très important de trouver rapidement des solutions de remplacement toutes aussi efficaces mais moins dangereuses pour l'être humain et l'environnement [28].

### ➤ **Phosphatation**

Mécanisme de la phosphatation : Le métal immergé dans un bain phosphatant généralement porté à une température comprise entre 40 et 100 °C, est attaqué par les constituants acides du bain, notamment l'acide phosphorique libre. Une faible dissolution du métal entraîne un dépôt de phosphates au bout d'une durée de contact d'autant plus courte que le milieu est oxydant. Malgré la complexité des mécanismes de phosphatation plusieurs auteurs ont tenté d'expliquer les réactions mises en jeu. Ils ont montré l'existence de trois phénomènes fondamentaux intervenant lors du processus de phosphatation :

- L'attaque initiale du métal par les acides libres présents dans le bain.
- Le comportement des accélérateurs oxydants vis-à-vis du métal en cours d'attaque.
- La germination des premiers cristaux et la croissance de la couche de phosphate.

Il existe deux types de phosphatation :

- La phosphatation amorphe, et la phosphatation cristalline qui se font soit par immersion, soit par aspersion.
- La phosphatation cristalline : Le métal support est isolé contre les agents atmosphériques responsables de la corrosion par la présence des couches de cristaux de phosphates mélangés.

Cas de l'immersion : La Température varie de 25 à 95°C, pH est de 1.8 à 2.5, le temps est de 3 à 20 min [30].

### **I-10-5 Importance du prétraitement**

Les couches de conversion chimique (ou tout autre type de revêtement) nécessitent d'être appliquées sur des surfaces propres. Pour cela, il convient de procéder à plusieurs étapes de prétraitement sur les alliages de magnésium :

- tout d'abord, il est nécessaire d'avoir recours à une étape de dégraissage permettant de dissoudre les huiles provenant des opérations de mise en forme des alliages.
- La solution de dégraissage est généralement une solution alcaline, composée majoritairement de soude ou de potasse, à laquelle on ajoute parfois un tensioactif afin de faciliter l'élimination des lubrifiants.
- puis, l'étape de décapage-activation permet d'éliminer les traces dues à la manipulation des pièces, ainsi que les oxydes de surface pouvant gêner le bon déroulement de l'opération de traitement de surface à proprement parler. Cette étape, généralement assurée par une attaque acide, permet également d'obtenir une meilleure adhésion de la couche de conversion sur le substrat. Selon la nature de l'alliage de magnésium et le type de traitement de surface souhaité, la solution d'activation peut contenir de l'acide nitrique, sulfurique, phosphorique, fluorhydrique, acétique, ou du trioxyde de chrome. Des auteurs ont toutefois montré qu'un décapage préalable dans une solution de HCl permettait d'obtenir des couches de produit de conversion plus denses, plus adhérentes et présentant une meilleure tenue à la corrosion par rapport à des échantillons n'ayant pas subi ce décapage acide au préalable [28].

## CHAPITRE II

### LA PARTIE EXPERIMENTAL

Dans ce chapitre, nous décrirons dans un premier temps le protocole expérimental suivi pour le bain de phosphatation pour la conversion chimique afin d'obtenir les dépôts : ZN-Ca-P, ZN-Ca-Ba-P, ZN-Ca-Cr-Ba-P. Dans un deuxième temps, Nous présenterons les différentes techniques que nous avons utilisées pour la caractérisation de ces couches.

#### II-1 Analyse chimique

Le spectromètre à étincelle de marque "FOUNDRY Master Pro" a été utilisé pour analyser les matériaux de base au laboratoire de caractérisation des matériaux du CRTI Chéraga. Ce spectromètre permet d'effectuer une analyse chimique des métaux. Dans la figure (II-1), on peut observer le système d'analyse utilisé pour déterminer la composition chimique d'un métal. Lorsque l'échantillon est en contact avec l'électrode en tungstène, une étincelle se produit, ce qui chauffe les atomes constituant l'échantillon à une température élevée. Les atomes excités émettent alors de la lumière à une longueur d'onde caractéristique.



**Figure II. 1:** Spectromètre à étincelle.

#### II-2 Caractérisation microstructurale par microscopie optique

Afin d'étudier la microstructure du matériau, une observation au microscope optique est réalisée à l'aide d'un microscope optique de marque ZEISS, connecté à un ordinateur. Pour cela, les échantillons sans revêtement sont préalablement polis jusqu'à obtenir une surface miroir. Le processus de polissage comprend un pré-polissage mécanique à l'aide de papiers abrasifs de granulométrie décroissante (jusqu'à 2400). Ensuite, un polissage de

finition est effectuée à l'aide d'un disque rotatif sur une polisseuse automatique, Après le polissage, l'échantillon est rincé à l'eau distillée et séché à l'air comprimé. Pour révéler la microstructure, le polissage mécanique est suivi d'une attaque chimique (6g d'acide picrique dissous dans 40 ml d'eau distillée, 40 ml d'acide acétique, 100 ml d'éthanol, l'alliage réagit très vite avec cette solution. Un rinçage énergique à l'éthanol est requis après un temps d'attaque d'à peine 2 secondes).



**Figure II.2 :** Microscopie optique.

### **II-3 Protocole expérimental**

Une procédure d'élaboration des revêtements a été mise en place, décrite par les étapes suivantes :

- Préparation des échantillons.
- Préparation du bain de phosphatation.
- Elaboration du revêtement.

#### **II-3-1 Préparation des échantillons**

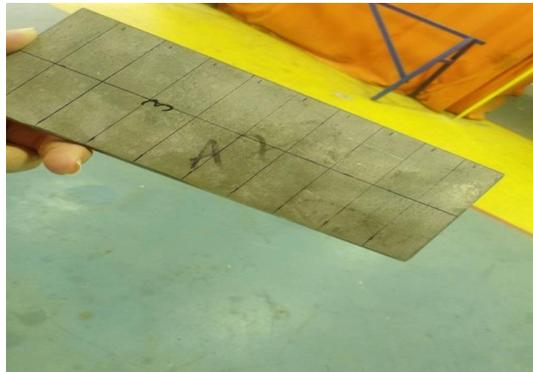
Les échantillons ont été préparés afin de révéler leur microstructure et de les soumettre à des traitements de surface de conversion chimique. Les différentes étapes nécessaires pour ces préparations sont énumérées ci-dessous.

##### **II-3-1-1 Le découpage**

Les échantillons de magnésium AZ91 de surfaces 2cm/3cm ont été découpés avec une tronçonneuse de marque BEKA-MAK BMSY 280 (figure II.3).



**Figure II.3:** Tronçonneuse.



**Figure II.4:** Plaque de magnésium avant le découpage.

### **II-3-1-2 Polissage**

Les échantillons ont été traités par un processus de polissage effectué sur une polisseuse de type AYA (Figure II.5). Cette polisseuse est équipée d'un papier abrasif adhérent à sa surface et peut fonctionner à des vitesses de rotation de 150 et 600 tours par minute. Le polissage est réalisé en utilisant une lubrification continue sous un jet d'eau afin de prévenir toute augmentation de la température due au frottement. Différents papiers abrasifs de granulométries variées ont été utilisés, à savoir : 300, 500, 800, 1000 et 1200. Les papiers abrasifs ont été utilisés successivement dans un ordre décroissant de granulométrie. Pour éliminer les rayures laissées par le polissage précédent.

Les échantillons ont été tournés de 90 degrés à chaque étape de polissage. Une fois que l'opération de polissage est terminée, les échantillons sont nettoyés à l'aide d'eau distillée, puis séchés à l'air libre à l'aide d'un séchoir.



**Figure II.5 :** Polisseuse.



**Figure II.6 :** Echantillons avant et après polissage.

### **II-3-1-3 Perçage des échantillons**

Afin de faciliter l'immersion de la pièce dans le bain de conversion chimique on a percé nos pièces.



**Figure II.7 :** Echantillons percés.

### II-3-2 Les réactifs chimiques, pureté et origine

Le tableau suivant décrit les différents réactifs chimiques :

**Tableau II.1:** Les réactifs chimiques, pureté et origine.

Nom	Formule chimique	Pureté	Solubilité	Origine
Hydroxyde de sodium	NaOH	98-100%	Eau, éthanol, méthanol	Sigma-Aldrich
Acide chlorhydrique	HCl	Extra pur 37%	Très soluble dans l'eau	VWR
Acide phosphorique	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	85.4%	EAU	Sigma-Aldrich
Hydrogénophosphate de sodium	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	≥99.5%	EAU	BIOCHEM Chemopharma
Nitrite de sodium	NaNO <sub>3</sub>	≥97.0%	EAU, Ethanol	Sigma-Aldrich
Nitrate de zinc	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	≥98.5%	Ethanol	BIOCHEM Chemopharma
Nitrate de calcium	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	≥99.5%	EAU	BIOCHAMB
Fluorure de sodium	NaF	99.9%	EAU	BIOCHEM Chemopharma
Nitrate de baryum	Ba (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	≥99.5%	EAU	BIOCHEM Chemopharma
Oxyde de chrome	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99%	Insoluble dans l'eau soluble dans un milieu acide	BIOCHEM Chemopharma
Chlorure de sodium	NaCl	≥99.5%	EAU	Sigma-Aldrich

### II-3-3 Procédés de prétraitement

Les échantillons ont été soumis à un traitement de surface de conversion chimique, cela implique l'utilisation de solutions chimiques spécifiques pour révéler ou modifier la structure superficielle des échantillons. Les échantillons ont été nettoyé et dégraisser avec une solution alcaline (solution NaOH 0,1M) puis solution acide (solution HCl 0,1M) et finalement rincées avec l'eau d'ionisé et séchées à l'air chaud [31].



**Figure II.8:** Echantillons après le procédé de prétraitement.

### II-3-4 Préparation du bain de phosphatation

On commence par présenter le protocole expérimental consacré à la réalisation de nos dépôts. Dans les expériences effectuées, on a préparé 5 bains de conversion chimique un dépôt pour chaque bain.

- Le bain initial est pour le dépôt de Zn-Ca-P revêtement a été réalisé en immergeant l'échantillon dans un bain de phosphatation tableau II.2 avec :
- T= 50°C, t= 20min, pH= 2.5 (pH est ajuster avec l'acide phosphorique).

**Tableau II.2:** Bain initial de phosphatation [31].

Compositions	NaF	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaNO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>
Concentrations	2.0 g/L	2.0 g/L	6.0 g/L	4.0 g/L	10.0 g /L

- La 2ème série on a ajouté des différentes concentrations 0.5,1, 2g/L de nitrate de Barium au bain initial et on a gardé toujours les conditions opératoires de bain initial
- Dans la 3ème série on a ajouté 0.1 g/l d'oxyde de chrome Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> au bain initial avec 0,5 g/L de nitrate de Barium.



**Figure II.9:** Dispositif expérimental de la conversion chimique.

## II-4 techniques de caractérisations des dépôts

Il est nécessaire d'effectuer les différentes caractérisations, servant à observer l'influence des paramètres de dépôt et de les optimiser. C'est dans ces buts que ces couches ont été analysées par différentes techniques de caractérisations des matériaux :

- Mesure d'épaisseurs.
- Microscopie à force atomique AFM.
- La diffraction de rayons X (DRX).
- Analyse électrochimique.

### II-4-1 Mesures d'épaisseur

L'épaisseur des revêtements est une caractéristique essentielle lorsque le but recherché est la protection contre la corrosion. Pour contrôler le dépôt de notre revêtement on a mesuré l'épaisseur à l'aide d'un appareil qui se base sur le principe des courants de Foucault conformément à la norme NF EN ISO 3882.



**Figure II.10 :** Appareil de mesure d'épaisseur par induction magnétique.

## II-4-2 Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM, Atomic Force Microscopy) est une technique avancée d'imagerie utilisée dans le domaine de la nanotechnologie et des sciences des matériaux. Elle permet de mesurer la rugosité, d'obtenir des informations détaillées sur la topographie et les propriétés des surfaces à l'échelle atomique et moléculaire.

### ➤ Principe d'analyse :

Le développement de l'AFM dérive du développement du microscope à effet tunnel (STM). Contrairement à ce type de microscopie limité aux échantillons conducteurs, l'AFM présente le grand avantage de permettre l'exploration de tout type de surfaces. L'AFM appartenant à la famille des microscopes à sonde locale, son fonctionnement repose sur le déplacement, induit par une céramique piézoélectrique, d'une sonde ou pointe solide très fine, de taille nanométrique, au voisinage immédiat de la surface d'un échantillon. Le champ de force qui s'établit entre l'extrémité de la pointe et quelques atomes de l'échantillon qui sont à sa proximité, est mesuré et puisqu'il est directement lié à la distance pointe-échantillon, il reflète le relief de ce dernier, c'est ainsi qu'est déduite la topographie de l'échantillon à une échelle nanométrique [32].



**Figure II.11** : Microscope à force atomique.

## II-4-3 La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est la technique essentielle utilisée dans l'étude cristallographique des solides ayant de structures ordonnées (cristaux) provoquent un phénomène discontinu (contrairement aux gaz, aux liquides et aux solides amorphes dont le comportement vis-à-vis des rayons X donne lieu à un phénomène de diffusion continue) en ne renvoyant le faisceau X incident que dans certaines directions privilégiées a) en ne renvoyant le faisceau X incident que dans certaines directions privilégiées[33].

➤ Principe d'analyse :

Le principe d'analyse repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié. La diffraction aura lieu seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg est vérifiée :

$$2 d(hkl) \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (\text{II. 1})$$

Avec :

$d(hkl)$  : Distance inter-réticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl).

$\theta$  : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

$n$  : Ordre de la réflexion.

$\lambda$  : Longueur d'onde du faisceau de rayons X.

La relation de Bragg comporte trois paramètres :  $d(hkl)$ ,  $\theta$  et  $\lambda$ . Le terme  $d(hkl)$  est déterminé par la nature du matériau. Pour réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plans (hkl), un seul des deux autres sont nécessairement fixé, l'autre étant nécessairement variable. Le choix du paramètre variable détermine deux groupes de méthodes de diffraction des RX :

$\theta$  fixé,  $\lambda$  variable : la méthode de LAUE.

$\lambda$  fixé,  $\theta$  variable : la méthode du cristal tournant et la méthode des poudres.

Pour étudier les caractérisations structurales de différentes couches déposées et les produits de la corrosion, nous avons utilisé le diffractomètre du type BRUKER Discover D8 (Figure II.12).



**Figure II.12:** Diffractomètre du type BRUKER Disc over D8.

#### **II-4-4 Analyse d'électrochimiques**

Les méthodes électrochimiques (Chaîne électrochimique) sont des techniques d'analyses et de caractérisations des matériaux organiques ou inorganiques, espèces minérales ou organiques en solution et matériaux métalliques (métaux et alliages métalliques).

##### **II-4-4-1 Montage électrochimique**

Pour l'étude électrochimique de nos échantillons nous avons choisi Un milieu alcalin de chlorure de sodium (3,5g/l de NaCl).

La cellule électrochimique utilisée est une cellule plate en verre PYREX d'une capacité 230ml. Permettant le placement d'une électrode de travail, une électrode de référence, une contre électrode.

- L'électrode auxiliaire (contre électrode) en platine, qui permet d'assurer une bonne circulation du courant.
- Les électrodes de travail (ET) sont les différents échantillons traités (sans dépôt, avec dépôt). Le contact électrique entre l'interface métal/solution et le potentiostat est assuré par un câble électrique avec deux pinces crocodiles, à la contre surface étudiée de l'échantillon. Ainsi, on n'a pas besoin d'enrober l'échantillon car il sera à l'extérieur avec une surface carrée de 0,75 cm<sup>2</sup> de contact avec l'électrolyte.
- L'électrode de référence (ER) en Ag /AgCl (3M KCl).

Les mesures électrochimiques de corrosion sont effectuées avec un potentiostat Galvano stat de marque Bio-Logic SAS de model SP-300/240 gouverné par un ordinateur portable avec le logiciel Ec-lab qui permet l'acquisition et le traitement des données.



**Figure II.13:** Montage électrochimique.

#### **II-4-4-2 Techniques électrochimique**

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes :

- Les méthodes stationnaires.
- Les méthodes non-stationnaires, dites transitoires.

##### **a) Méthodes stationnaires**

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état de pseudo-équilibre.

- **Mesure du potentiel libre** : Afin de déterminer les courbes de polarisation, il est nécessaire de connaître le potentiel libre. Après plusieurs essais, nous avons choisi d'immerger l'échantillon pendant 60 minutes. Ce laps de temps est adéquat pour obtenir une stabilisation satisfaisante du potentiel libre.
- **Méthode de Tafel** : Une des méthodes les plus couramment employées pour la détermination de la résistance à la corrosion. Les courbes de polarisation sont déterminées en appliquant un p+otentiel entre une électrode de travail et une électrode de référence.

On a deux modes de contrôle sont à distinguer selon l'étape réactionnelle limitant :

- le transport de charges à l'interface métal/électrolyte (activation),

- le transport de masse de l'espèce électro-active ou des produits de réaction (diffusion).

Les courbes de polarisation des réactions contrôlées par l'activation suivent la loi de Butler- Volmer d'un processus hétérogène (cas de la corrosion) :

$$i = i_{corr} \cdot [e^{(\alpha_A n F / RT)\eta} - e^{(-\alpha_C n F / RT)\eta}] \quad (II. 2)$$

Où :  $i$  : La densité de courant,

$i_{corr}$  : La densité de courant d'échange,

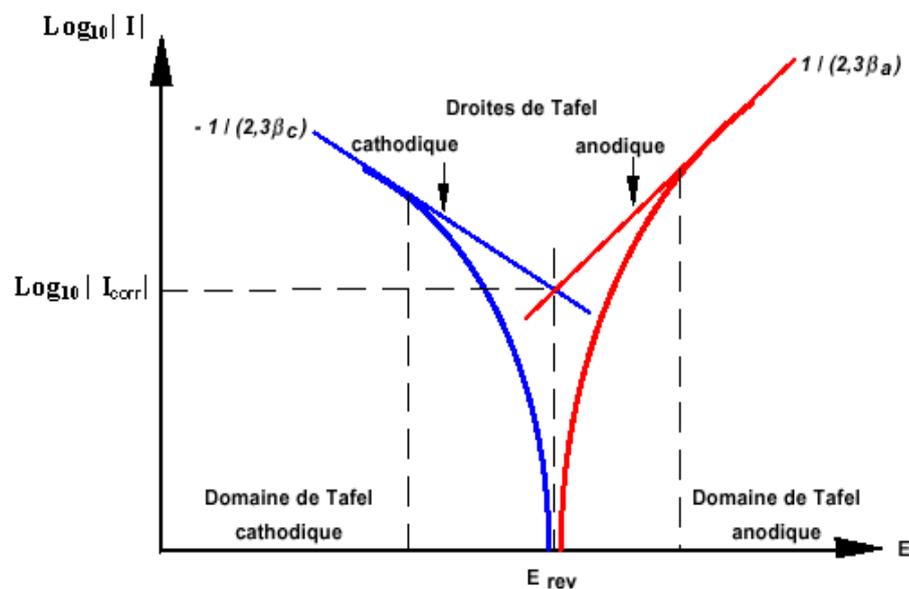
$\alpha_A$  et  $\alpha_B = (1-\alpha_C)$  : Les coefficients de transfert de charges anodique et cathodique,

$\eta$  : La surtension à l'électrode ( $E - E_{corr}$ ).

Leur tracé en échelle semi-logarithmique laisse apparaître, loin de l'équilibre, l'existence de deux branches linéaires, dites droites de Tafel, d'équation [34] :

$$\text{Log } i = \text{log } i_0 \pm \beta \eta \quad (II.3)$$

Les pentes des droites, ou coefficients de Tafel  $\beta_A$  et  $\beta_C$ , et la densité de courant d'échange  $i_0$ , liée aux vitesses des réactions partielles anodique et cathodique à l'équilibre, sont représentatives du mécanisme réactionnel et de la vitesse de dissolution du métal.



**Figure II.14** : La méthode d'extrapolation des droites de Tafel.

Si on représente la courbe de polarisation obtenue en coordonnées  $\log(i)$  (densité de courant) =  $f(E)$  (Figure II.14), l'intersection des droites anodique et cathodique, extrapolées au potentiel de corrosion, donne la densité de courant de corrosion  $i_{corr}$  ( $A.cm^2$ ).

### b) Méthode transitoire

#### Spectroscopie d'impédance électrochimique

La Spectroscopie d'Impédance électrochimique est une technique d'analyse puissante, efficace de caractérisation des systèmes électrochimiques.

La Spectroscopie d'Impédance Électrochimique (SIE) est une méthode traduisant la fonction de transfert expérimentale reliant l'intensité du courant, traversant une interface donnée, à la différence de potentiel correspondant. Elle permet de séparer et/ou d'identifier les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques élémentaires se déroulant à l'interface métal-solution, notamment par leur temps de relaxation. Les phénomènes rapides se produisent à hautes fréquences tandis que les phénomènes lents ont lieu à basses fréquences. Son principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur [34].

L'impédance  $Z(\omega)$  est un nombre complexe caractérisé par son module  $|Z|$  et sa phase  $\phi$ . En utilisant sa partie réelle  $Z_r$  et sa partie imaginaire, ce nombre peut s'écrire sous la forme de l'équation avec  $j = -1$

$$Z(\omega) = Z_{Re}(\omega) + jZ_{Im}(\omega) \quad (\text{II. 4})$$

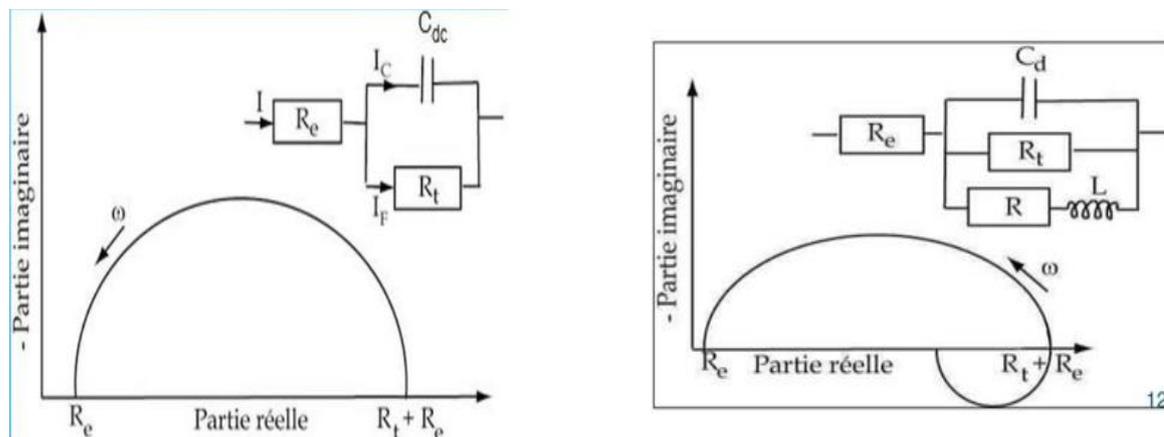
Le module vaut :

$$|Z| = (Z_{Re}^2 + Z_{Im}^2)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II. 5})$$

Et la phase :

$$\phi = \arctan \frac{Z_{Im}}{Z_{Re}} \quad (\text{II. 6})$$

Dans l'approche par réseau électrique équivalent fig II.15. L'idée consiste à déterminer le comportement de l'impédance complexe du circuit équivalente de Randles.



**Figure II.15** : Modèles interprétant le diagramme de Nyquist et circuit équivalente de Randles [35].

## CHAPITRE III

### RESULTATS ET DISCUSSION

#### III-1 Analyse chimique

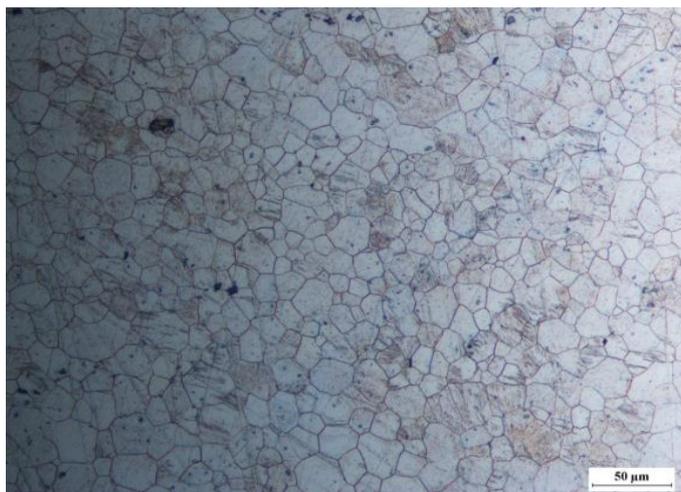
L'Analyse chimique de l'alliage AZ91 (Mg Al Zn) a montré que notre alliage de magnésium contient les éléments mentionnés dans le Tableau III-1.

**Tableau III. 1:** Composition chimique de l'alliage AZ91 (Mg Al Zn).

Eléments D'alliage	Mg	Al	Zn	Mn	Fe	Si	Cu
Pourcentage Massique	Bal	8.84	0.61	0.18	0.02	0.02	0.005

#### III-2 Caractérisation microstructurale de l'alliage

La métallographie de l'échantillon sans revêtement a été révélée suite à une attaque chimique par un microscope optique avec un agrandissement jusqu'à 50 $\mu$ m. Les résultats obtenus sont représentés par la figure III-1. Cette dernière montre que notre alliage contient des grains et des points noirs, ils s'agissent des pores ou des oxydes.



**Figure III.1 :** Microstructure de l'échantillon d'AZ91.

### III-3 Mesure d'épaisseur

D'après les résultats trouvés dans le tableau III-2, on a constaté que d'une part, l'épaisseur croit dans les différents bains en présence de nitrate de Barium par rapport au bain initial et d'autre part, l'épaisseur de la couche Zn-Ca-Ba-P augmente avec l'augmentation de la quantité en  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ . L'épaisseur la plus élevée est obtenue en présence de 0.1g de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et 0.5 g de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ .

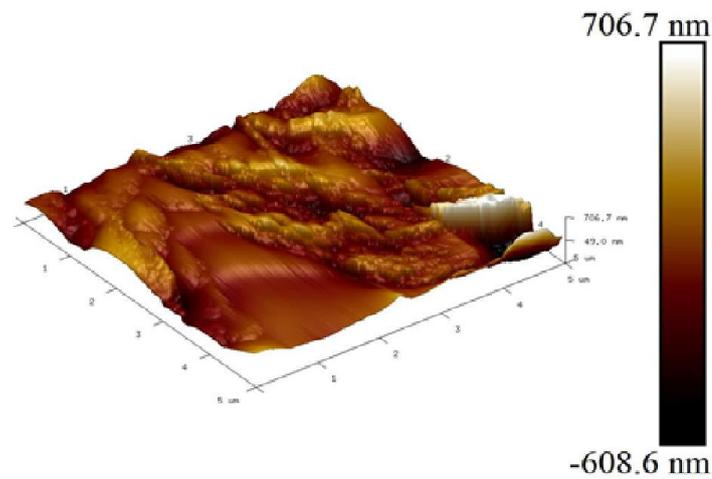
**Tableau III.2:** Epaisseur de différentes couches de revêtements.

Composition de bain	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )
Bain initial	22.36
Bain initial + 0.5g de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	49.66
Bain initial + 1g de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	54.72
Bain initial + 2g de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	64.02
Bain initial + 0.5 g de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ + 0.1g de $\text{Cr}_2\text{O}_3$	69.75

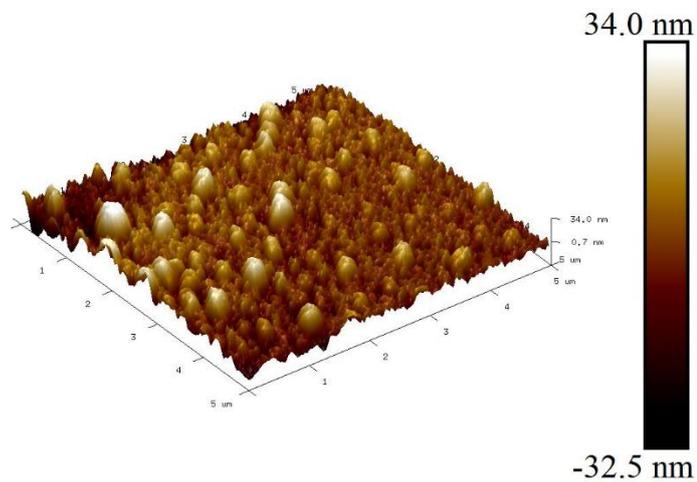
### III-4 Analyse de la surface du revêtement par Microscopie à Force Atomique

L'AFM (Microscopie à Force Atomique) est une technique couramment utilisée pour mesurer la rugosité de surface à l'échelle nanométrique.

L'ajout de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  au bain de Zn-Ca-P peut modifier les propriétés de la surface du matériau. Le  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  peut interagir chimiquement avec les atomes de la surface, provoquant des changements dans la structure cristalline ou la composition chimique. Cela peut entraîner une diminution de la rugosité de surface. Nous observons une amélioration de l'état de surface des revêtements élaborés en présence de nitrate de Barium dans la solution. Cela est confirmé par les valeurs de la rugosité de surface, qui démontrent une diminution significative.



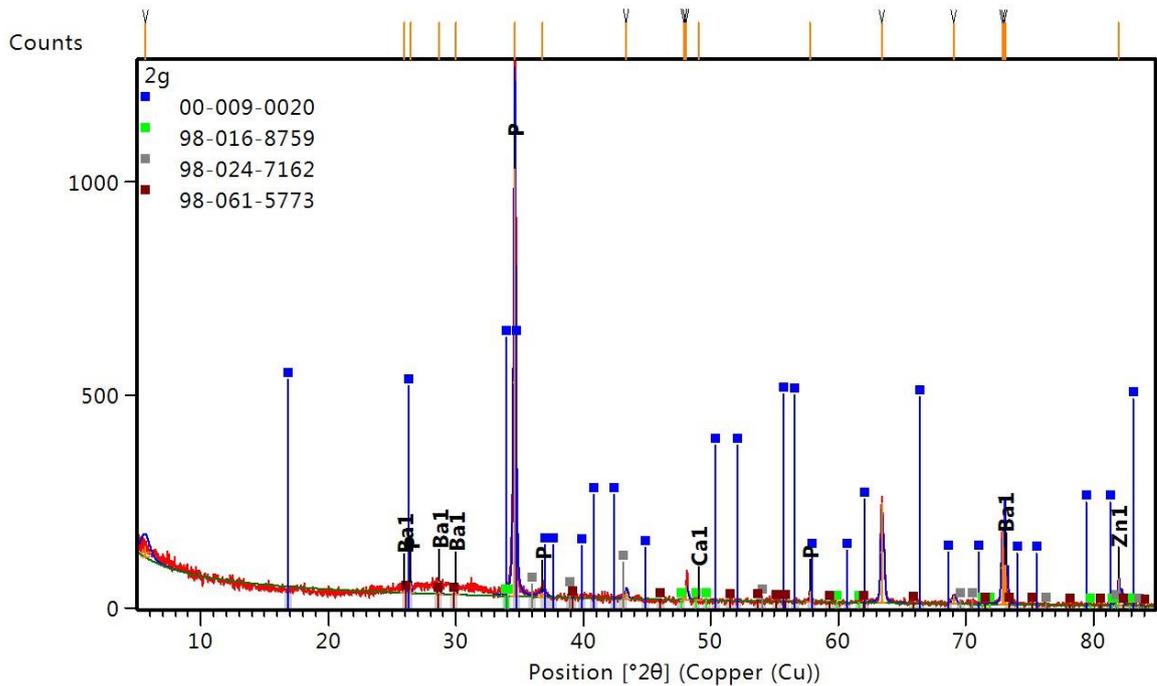
**Figure III. 2 :** Images AFM en 3D d'échantillons de bain initial.



**Figure III.3 :** Images AFM 3D d'échantillons dopé avec 0.5g de nitrate de Barium.

### III-5 Analyse de la diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X est employée pour détecter les variations de cristallinité et les changements de phase [31] en fonction du pourcentage de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ . Sur la figure III.4, nous observons l'émergence de plusieurs phases, incluant du Barium, Phosphore, Zinc et du Calcium.



*Figure III. 4 : Les phases obtenus en fonction de Barium.*

Les diffractogrammes de diffraction des rayons X (DRX) de la figure III.5 révèlent que la phase dominante dans le dépôt de Zn-Ca-P (Phosphate, Calcium et de Zinc, 00-048-1196) est la phase majoritaire. Cependant, l'ajout de nitrate de Barium entraîne la formation d'une phase très faible contenant du Barium. L'effet de cet ajout chimique ne se limite pas à cette phase, il a également un impact significatif sur la structure cristalline initiale du dépôt de Zn-Ca-P sur l'alliage de magnésium.

D'après les deux figures III.5-6, il est clair que l'ajout de  $Ba(NO_3)_2$  conduit à la formation d'une nouvelle phase cristalline dans le matériau. À une échelle plus fine, il est probable que les atomes de Barium se substituent aux atomes de Calcium ou de Zinc dans la structure cristalline existante du composé (Phosphate, Calcium et de Zinc, 00-048-1196), sans altérer sa composition globale ni ses propriétés cristallographiques.

Pour le confirmer, la largeur à mi-hauteur (FWHM) figure III.6 a été calculée pour les dépôts. Il a été rapporté que cette grandeur permet d'obtenir des informations importantes sur la microstructure du matériau car elle est liée à la distorsion du grain.

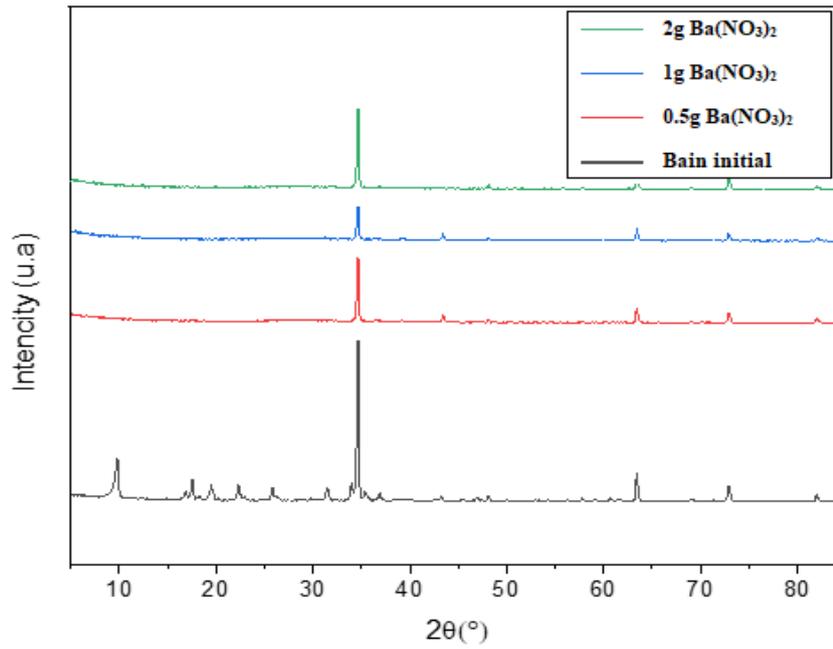
Le tableau III.3 montre les résultats de calcul du FWHM des échantillons testés. Il apparaît une diminution de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics de diffraction pour les échantillons dopés par rapport à l'échantillon de bain initial. Cette diminution de la largeur à mi-hauteur indique une augmentation de la cristallinité et une amélioration de l'ordre structural du matériau dopé et indique aussi que la taille des grains a été légèrement augmentée.

En effet, le FWHM est une mesure de la largeur angulaire des pics de diffraction à mi-hauteur de leur intensité maximale. Une valeur de FWHM plus petite indique une plus grande cohérence dans l'arrangement des atomes et une meilleure régularité de la structure cristalline.

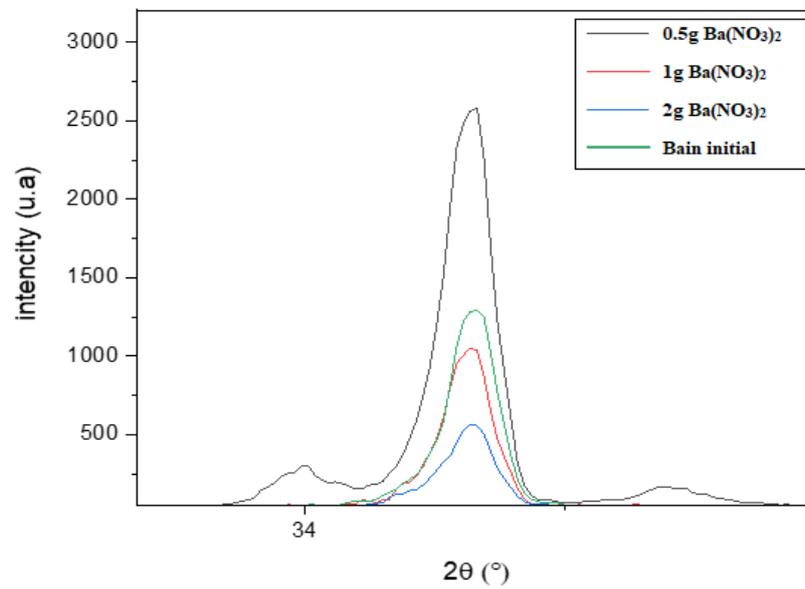
Dans ce cas, les échantillons dopés présentent une diminution des valeurs de FWHM, ce qui suggère que l'augmentation de la teneur en dopant Ba (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a un effet significatif sur la cohérence structurelle. Cependant, par rapport à l'échantillon de bain initial, tous les échantillons dopés montrent une diminution du FWHM, indiquant une amélioration générale de la qualité cristalline et une plus grande ordonnance atomique.

Ces résultats sont cohérents avec l'idée que le dopage de Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> favorise la croissance des grains cristallins plus grands, comme mentionné précédemment. Une plus grande taille de grain peut réduire les défauts et les imperfections cristallines, ce qui se traduit par une diminution de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction.

En conclusion, les résultats du FWHM montrent une amélioration de l'ordre structural et de la cohérence cristalline dans les échantillons dopés par rapport à l'échantillon de bain initial. Cette diminution de la largeur à mi-hauteur indique une meilleure qualité cristalline et une plus grande régularité de la structure après le dopage de Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.



**Figure III.5 :** Spectres de DRX de bain initial et différentes concentrations de Ba (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.



**Figure III.6 :** largeur mi-hauteur FWHM du pic le plus intense.

**Tableau III.3** : Largeur mi-hauteur FWHM de différentes concentrations.

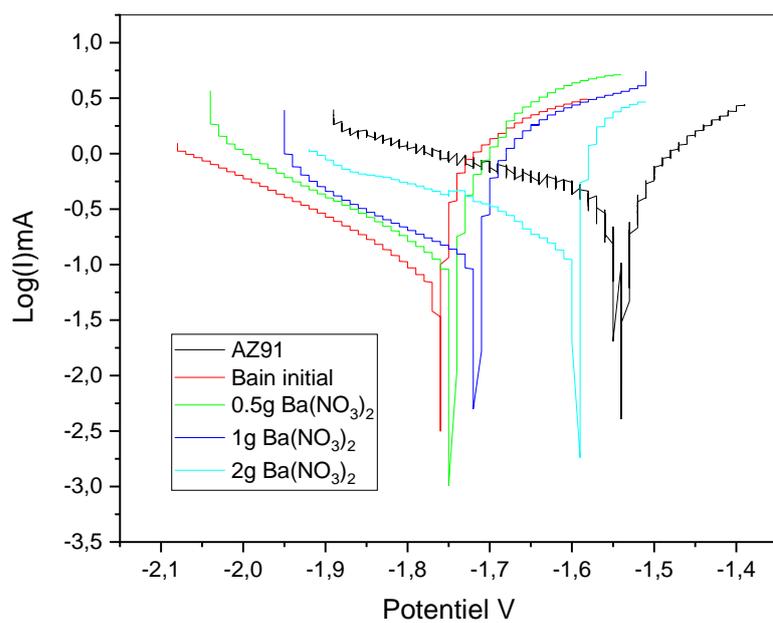
Code	FWMH [°]
Bain initial	2582.99
0.5g Ba (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1042.49
1g Ba (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1056.95
2g Ba (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1285.26

### III-6 Comportement électrochimique vis à vis la corrosion

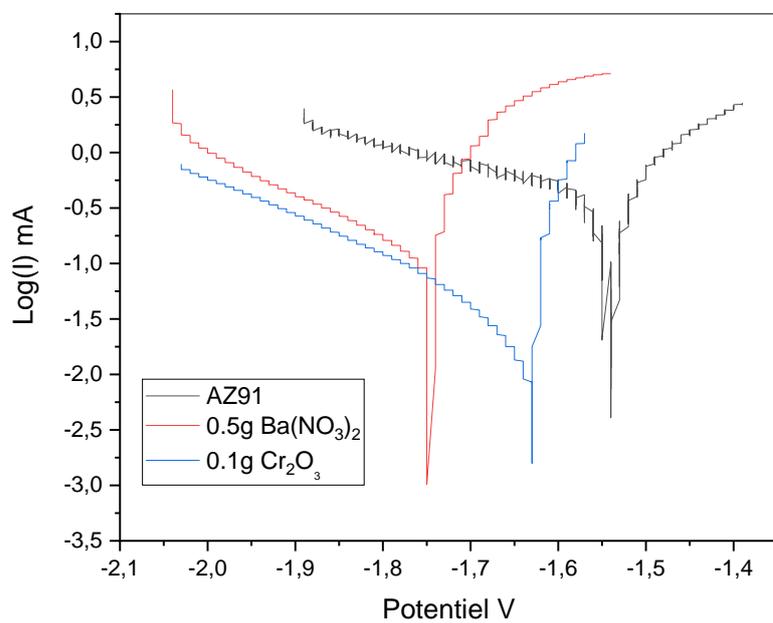
#### ➤ Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation de l'Alliage de magnésium non revêtu et revêtu en présence des différentes concentrations en Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> représentées sur figure III.7 révèlent que les courbes cathodiques et anodiques des échantillons revêtus se déplacent vers les valeurs plus négatives par rapport à l'alliage de Magnésium non revêtu ce qui traduit que les échantillons après le dépôt deviennent moins noble. L'allure des différentes courbes suggère que les réactions cathodique et anodique sont contrôlées par un transfert de charge[36].

La figure III.8 illustre les courbes de polarisations potentiodynamiques de l'alliage de Mg à blanc, en présence de 0.5g de Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> exempte d'oxyde de Chrome et en ajoutant 0.1g de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La lecture de courbes indique que la présence de 0,1g d'oxyde de Chrome fait déplacer le potentiel vers les valeurs plus positives par rapport au Bain initial + 0.5 g de Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.



**Figure III. 7** : Courbes de polarisation des échantillons après revêtement (2<sup>ème</sup> série).



**Figure III.8** : Courbes de polarisation des échantillons après revêtement (3<sup>ème</sup> série).

Les résultats électrochimiques de l'extrapolation des droites de Tafel obtenues dans 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> séries sont regroupés dans le tableau III.4, à la lumière des résultats obtenus, on a remarqué que la vitesse de corrosion diminue après revêtement et cela quel que soit les conditions opératoires choisit, l'addition de 0.1g d'oxyde de Chrome améliore le comportement de notre substrat vis-à-vis la corrosion.

**Tableau III. 4 :** Paramètres électrochimiques tirés par la méthode de Tafel.

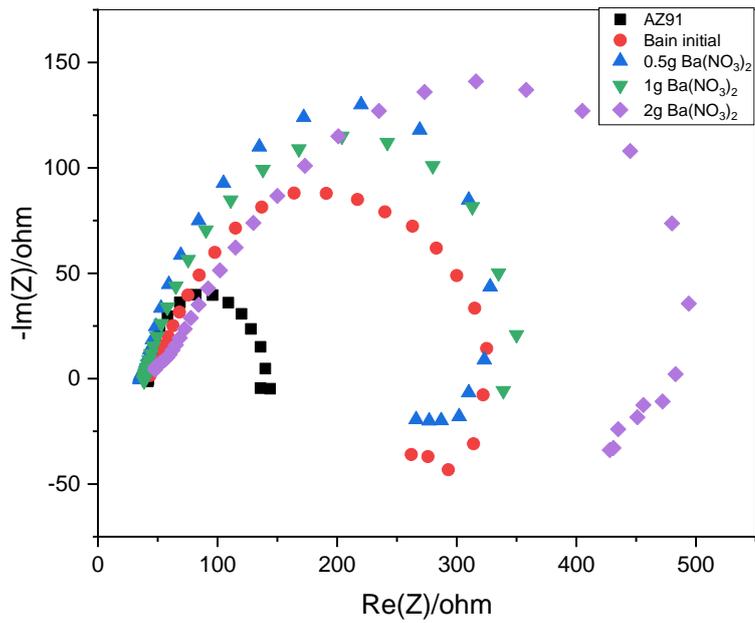
Échantillon	E <sub>corr</sub> (mV)	I <sub>corr</sub> (uA)	β <sub>a</sub> (mV)	β <sub>c</sub> (mV)	V (mmpy)
Mg	-1540.573	316.695	134.1	317.1	14.3092
Bain initial	-1761.068	287.987	145.5	1.197	13.0121
Bain initial + 0.5 g de Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-1715.703	214.826	66.5	6.226	10.363
Bain initial + 1 g de Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-1715.703	214.826	56	1.146	9.4615
Bain initial + 2 g de Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-1594.572	115.670	11.6	230.19	5.2263
Bain initial + 0.5 g de Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 0.1 g de Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1746.243	104.115	41.6	243.4	4.7042

#### ➤ Spectroscopie d'impédance électrochimique

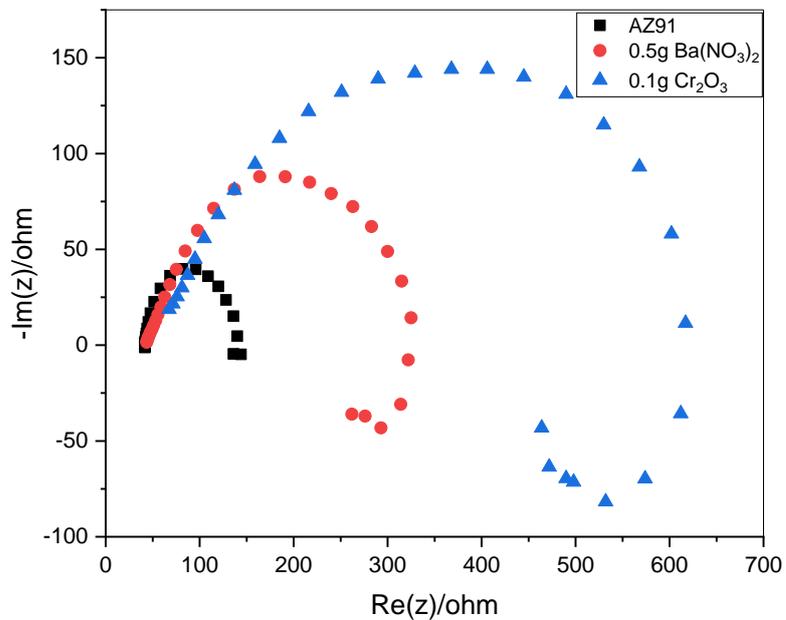
Les spectres d'impédance des échantillons d'AZ91 revêtu et non revêtu sont illustrés sur la figure III.9-10, les tracés de Nyquist sont composés d'une boucle capacitive à haute et moyenne fréquences et une boucle inductive à faible fréquence. Cette dernière, explique la décomposition de notre dépôt. Le grand rayon de capacité signifie une résistance élevée à la corrosion [36].

Le revêtement qui se forme Zn-Ca-Ba-P avec 2g de Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> est le plus résistant à la corrosion comparant avec les autres bains.

L'addition de CrO<sub>3</sub> améliore la résistance par rapport au Bain initial + 0.5 g de Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

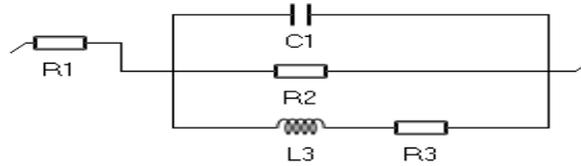


**Figure III.9 :** Spectres d'impédance des échantillons de revêtement préparés à différentes compositions de bain, tracés de Nyquist (2<sup>ème</sup> série).



**Figure III.10 :** Spectres d'impédance des échantillons de revêtement préparés à différentes compositions de bain, tracés de Nyquist (3<sup>ème</sup> série).

Un circuit est choisi pour représenter le comportement des boucles montré sur Figure III.11.



**Figure III.11** : Circuit équivalent utilisé pour ajuster les tracés de Nyquist des échantillons.

R1 : Résistance de la solution ( $\Omega$ ).

C1 : Utilisé pour décrire la capacité de la double couche entre la surface de l'échantillon et la solution. C'est exprimé en :

$$z = \frac{1}{Y_0} (j\omega)^{-n} \quad (\text{III.1})$$

n: L'indice de dispersion.

Yo : L'admittance ( $S \cdot sn$ ).

j : L'unité imaginaire.

W : Fréquence angulaire (Hz).

Rt : Résistance de transfert de charge ( $\Omega$ ).

L et Ro représentent l'inductance (H) et l'inductance résistance ( $\Omega$ ) respectivement, qui sont causées par les défauts des surfaces de revêtement.

Les résultats d'ajustement sont présentés dans le tableau III.5. La résistance de polarisation ( $R_p$ ) des échantillons qui a été calculée par la relation suivante [36] :

$$R_p = \frac{R_2 \times R_3}{R_2 + R_3} \quad (\text{III. 1})$$

Les échantillons de revêtement ont une résistance  $R_p$  plus élevés que ceux d'AZ91, ce qui indique que les échantillons de revêtement ont résistance à la corrosion.

**Tableau III. 5 :** Les résultats d'ajustement des spectres d'impédance.

Echantillons	R1 (ohm)	R2 (ohm)	R3 (ohm)	$R_p$ (ohm)
AZ91 sans revêtement	58,31	45,06	-645 011	45.05
Bain initial	35,32	154,2	129.009	70.37
Bain initial +0.5g Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	51,2	182	-23 144	180.57
Bain initial+1g Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	42,17	367	842.9	253.78
Bain initial+2g Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	71.16	2463	501.2	416.45
Bain initial + 0.5g de Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 0.1 g de Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	78,21	427,2	-878 865	426.99

## CONCLUSION

Notre étude a pour double objectifs :

- Le premier consiste à élaborer des dépôts à savoir ZN-Ca-P, ZN-Ca-Ba-P, ZN-Ca-Cr-Ba-P par conversion chimique en variant la concentration en nitrate de Barium sans et avec l'oxyde de chrome et leurs caractérisations par DRX, AFM.
- On a tenté de tester nos dépôts préparés dans la protection vis-à-vis de la corrosion dans le milieu NaCl 3.5% en utilisant des techniques électrochimiques tels que :
  - La spectroscopie d'impédance électrochimique.
  - La méthode de Tafel.

Dans le cadre de cette étude, les conclusions suivantes ont été tirées :

- L'épaisseur des revêtements élaborés augmente en fonction de la concentration de nitrate de Barium et d'oxyde de chrome. L'incorporation d'oxyde de chrome dans le bain de traitement favorise la croissance de l'épaisseur des revêtements.
- La variation de la concentration de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (0.5, 1 et 2 g/L) et d'oxyde de Chrome dans le bain de phosphatation a également une influence sur les propriétés structurales des dépôts. Une résistance à la corrosion plus élevée a été observée avec 2g /L de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  par rapport aux autres concentrations. Cela peut être attribué aux particules qui interviennent dans le processus de nucléation et de cristallisation des dépôts. Les résultats de la diffraction des rayons X ont confirmé la présence d'une phase principale composée de Zn-Ca-P, ainsi que l'apparition de phases minoritaires de Ba et de Cr. L'ajout de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  a permis d'améliorer la cristallinité de la phase principale, ainsi que l'état de surface du revêtement, ce qui a été confirmé par les résultats obtenus à l'aide de l'AFM.
- L'amélioration de la cristallinité de la phase principale indique une meilleure organisation structurale des dépôts, ce qui peut contribuer à une meilleure stabilité et résistance du revêtement. De plus, l'amélioration de l'état de surface du revêtement suggère une diminution des défauts et une plus grande homogénéité de la surface, ce qui peut avoir un impact positif sur les performances et la durabilité du revêtement.
- Les résultats obtenus par l'AFM permettent une visualisation en trois dimensions de la surface du revêtement, ce qui permet d'évaluer les caractéristiques topographiques

et morphologiques avec une grande précision. Ces résultats confirment l'effet bénéfique de l'ajout de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  et de l'oxyde de chrome sur l'état de surface du revêtement, en montrant une réduction des rugosités et une plus grande uniformité.

- En résumé, l'ajout de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  et de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  dans le processus de revêtement a conduit à une amélioration significative de la cristallinité de la phase principale ainsi que de l'état de surface du revêtement, comme en témoignant les résultats de diffraction des rayons X et de l'AFM. Ces améliorations pourraient avoir un impact positif sur les propriétés et la durabilité du revêtement, en renforçant sa résistance à la corrosion et en assurant une protection des matériaux.

Pour une éventuelle continuité de ce travail, nous proposons l'étude des axes suivants :

- Etude de la morphologie de notre revêtement en utilisant la technique de caractérisation MEB.
- Refaire l'AFM et DRX dans les mêmes conditions opératoires après le test de corrosion.
- Refaire la même étude avec d'autres conditions opératoires, dopé avec d'autres éléments
- Faire des techniques de caractérisation mécanique.