

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT PHYSIQUE  
N° :...../2018.....



DOMAINE : Sciences de la matière  
FILIERE : Physique  
OPTION : Physique des Matériaux

Mémoire présenté pour l'obtention  
Du diplôme de Master Académique

Par: HAMMOU Fatima-Zohra

**Intitulé**

**Contribution à l'étude de la corrosion dans un  
alliage à base de magnésium**

**Soutenu le 25/06 /2018 devant le jury composé de:**

OUALI Amer	Université de M'sila	Président
AZZEDDINE Hiba	Université de M'sila	Rapporteur
BRADAI Djamel	Université USTHB	Co-rapporteur
MEZAHY Fatima Zohra	Université de M'sila	Examineur

**Année universitaire : 2017/2018**

# Remerciements



*Je tiens à remercier sincèrement Mademoiselle Hiba AZZEDDINE Docteur à l'université de M'sila et Monsieur Djamel Bradai Professeur à l'université USTHB pour m'avoir proposé ce sujet. Je souhaite leur exprimer ma profonde reconnaissance pour m'avoir tellement apporté scientifiquement et humainement.*

*C'est un honneur pour moi que le Docteur Amer OUALI ait accepté d'être présidente du jury.*

*Je remercie vivement le Docteur Fatima Zohra MEZAHY d'avoir répondu positivement à la demande de juger ce travail.*

*J'exprime ma profonde reconnaissance à Abdelkader HANNA pour ces conseils qui m'ont été du plus grand bénéfique et pour son aide et son assistance tout le long de mon travail.*

*Ce travail n'aurait pas pu être réalisé sans l'aide de nombreuses personnes doctorants et techniciens du Laboratoire des matériaux inorganiques, Département de chimie, et Laboratoire de physique et chimie des matériaux, Département de Physique. Mais je tiens à témoigner ma gratitude particulièrement au Dr. Achour DAKHOUCHE pour l'aide qu'il m'a apporté et pour sa collaboration dans la partie corrosion.*

*je tiens à témoigner ma gratitude particulièrement à Ali SARI pour son aide pour la réalisation de la diffraction des rayons X au centre Nucléaire à Birine (CRNB) sans oublier Brahim MEHDI pour la réalisation des micrographies par microscope électronique à balayage au sein du centre national de recherche en soudage et contrôle (CSC), Alger.*

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : Etude Bibliographique</b>	
<b>Partie A : Généralités sur la corrosion des alliages</b>	
Introduction.....	4
I.A.1 Types de solutions .....	4
I.A.1.1. Corrosion uniforme.....	4
I.A.1.2. Corrosion galvanique.....	4
I.A.1.3. Corrosion caverneuse .....	5
I.A.1.4. Corrosion par piqûres.....	5
I.A.1.5. Corrosion intergranulaire.....	6
I.A.1.6. Corrosion sous-contrainte .....	6
I.A.2. Facteurs qui influencent la corrosion.....	7
I.A.2.1. Facteurs liés au milieu.....	7
I.A.2.2. Facteurs liés au métal.....	8
I.A.3. Résistance à la corrosion.....	9
I.A.4. Réactions électrochimiques.....	9
I.A.5. Techniques de caractérisation de cinétique de corrosion .....	10
I.A.5.1. Techniques électrochimiques.....	10
I.A.5.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	13
I.A.5.3. Technique par perte de masse .....	16
<b>Partie B : La corrosion du Magnésium et ses alliages</b>	
Introduction.....	18
I.B.1. Mécanisme de corrosion du magnésium et ses alliages.....	19
I.B.2. Paramètres influant sur la corrosion du Mg.....	23
I.B.2.1. Effet des éléments de soluté.....	23
I.B.2.2. Effet des précipités de seconde phase.....	23
I.B.2.3. Effet de taille des grains.....	24
<b>CHAPITRE II : Techniques Expérimentales</b>	
II.1. Matériaux étudiés.....	26
II.2. Conditions expérimentales.....	26
II.2.1. Préparation des échantillons.....	26
II.2.1.1. polissage .....	26

II.2.2 Préparation du milieu d'étude.....	27
II.3. Test d'immersion.....	27
II.4. Test électrochimique.....	28
II.4.1. Montage expérimental.....	28
II.4.2. Les précautions à prendre.....	29
II.4.3. Préparation des électrodes de travail .....	30
II.4.3.a. Enrobage des échantillons.....	30
II.4.3.b. Préparation de la surface à étudier .....	31
II.5. Caractérisation du produit de corrosion .....	31
II.5.1. Diffraction des rayons X.....	31
II.5.2 Microscope optique.....	33
II.5.3. Microscope électronique à balayage (MEB).....	33
<b>CHAPITRE III : Résultats Et Discussions</b>	
III.1. Caractérisation de l'alliage AZ31 à l'état initial.....	36
III.2. Caractérisation de la corrosion de l'alliage AZ31 dans la solution NaCl.....	37
III.2.1. Comportement électrochimique de l'alliage AZ31 dans la solution NaCl.....	37
III.2.2. Caractérisation des produits de corrosion de l'alliage AZ31 dans la solution NaCl.....	45
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>61</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>62</b>

## Introduction générale

L'utilisation des alliages à base de magnésium dans les secteurs de l'automobile, de l'industrie navale et aéronautique voit un grand engouement essor à cause leur légèreté, bonnes propriétés mécaniques et la bonne aptitude à la déformation. De plus ces alliages sont récemment considérés comme des candidats potentiels pour une utilisation dans le domaine médical comme implants biodégradables ou des supports d'ingénierie tissulaire d'os due à leur bonne biocompatibilité et leur tenue à la corrosion.

En effet, la corrosion du magnésium joue un rôle très important en fonction de l'utilisation visée. Par exemple, dans l'industrie du pétrole, le magnésium est utilisé en tant qu'anode sacrificielle pour protéger les installations métalliques de la corrosion. Dans ce cas, on favorise préférentiellement la corrosion du magnésium par rapport aux autres métaux constituant l'installation. Cependant, dans beaucoup d'autres cas, la corrosion du magnésium représente un inconvénient qui empêche son utilisation dans la vie quotidienne, et ce malgré ses nombreux atouts.

Quel que soit l'application envisagée, la compréhension des processus de dégradation du magnésium est indispensable car elle permettra d'une part, d'améliorer son efficacité, et d'autre part, d'étendre son utilisation dans divers domaines industrielle et/ou médicales.

Les alliages de magnésium les plus utilisés en industrie sont ceux alliés à l'Aluminium comme par exemple AZ31 (Mg-3Al-1Zn, % en poids). Ces alliages sont caractérisés, en particulier, par un excellent rapport résistance mécanique / masse. En revanche, les progrès en matière de contrôle de la corrosion ne sont pas évidents.

Dans ce travail, il nous est paru intéressant d'étudier les phénomènes de corrosion dans l'alliage AZ31 en présence des ions chlorure en faisant varier le pH de la solution et de caractériser certains de ses aspects électrochimiques par des techniques électrochimiques stationnaires (potentiel a circuit ouvert et voltamétrie) et transitoires (la spectroscopie d'impédance électrochimique). Les aspects métallurgiques des produits de corrosion seront analysés par diffraction des rayons X, microscopie optique et électronique à balayage.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire se compose de trois parties principales.

Dans le premier chapitre, nous proposons une analyse de la littérature sur la corrosion du magnésium et de ses alliages.

Le second chapitre est consacré à la description des différentes techniques expérimentales que nous avons utilisées.

Les résultats expérimentaux obtenus sont présentés dans le troisième chapitre.

# *Chapitre 1*

## *«Etude Bibliographique»*

**Partie A**

***Généralités sur la  
corrosion des  
alliages***

## Introduction

La corrosion désigne l'altération d'un objet manufacturé par l'environnement. Les exemples les plus connus sont les altérations chimiques des métaux dans l'eau (avec ou sans oxygène), telle la rouille du fer et de l'acier ou la formation de vert-de-gris sur le cuivre et ses alliages (bronze, laiton). Ces altérations chimiques sont regroupées sous le terme de corrosion aqueuse. Elles sont dues à des effets de plusieurs sortes : dissolution des métaux dans l'eau, apparition de piles électrochimiques, existence de gradients de concentration, aération différentielle ou piqûration. Globalement, la corrosion aqueuse est un phénomène dont l'impact économique est très important, nécessitant une grande variété de moyens de protection des métaux [1, 2].

### I.A.1. Types de corrosion

Il existe différents types de corrosion [3, 4]:

#### I.A.1.1. Corrosion uniforme

C'est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface. C'est une corrosion progressant approximativement à la même vitesse sur la totalité de la surface d'un métal en contact avec un milieu environnant corrosif. C'est la forme de corrosion la plus simple, elle est observée, par exemple, sur les métaux exposés aux milieux acides.

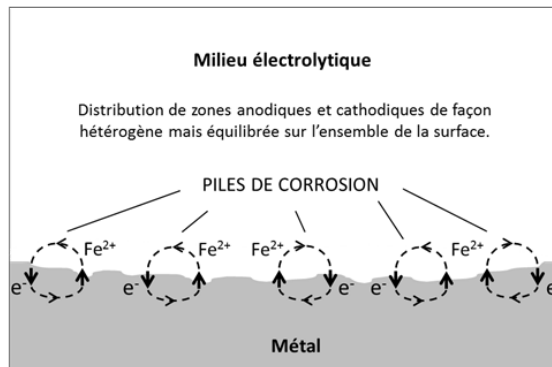


Figure I.A.1 : Principe de la corrosion uniforme.

#### I.A.1.2. Corrosion galvanique

Appelée aussi corrosion bimétallique, elle est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux. La dégradation du métal le moins résistant s'intensifie. C'est une des formes de corrosion les plus fréquentes en milieu aqueux. Les zones où se produisent les réactions anodique (corrosion du matériau) et cathodique

(réduction de l'oxydant) sont distinctes. Cette localisation des réactions est essentiellement liée à une hétérogénéité provenant du métal, du milieu ou des conditions physico-chimiques à l'interface.

La corrosion galvanique c'est comme une pile en court-circuit. Le terme galvanique désigne un courant électrique circulant entre deux métaux avec déplacement d'ions métalliques (Figure I.A.2).

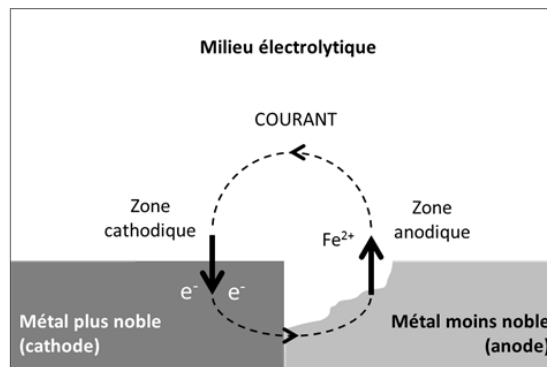


Figure I.A.2 : Principe de la corrosion galvanique.

#### I.A.1.3. Corrosion cavernieuse

Elle est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique (Voir Figure I.A.3). Cette attaque sélective du métal est observée dans les fissures et autres endroits peu accessibles à l'oxygène. Les alliages Cu-Al et Cu-Al-Mg sont les plus sensibles à la corrosion cavernieuse.

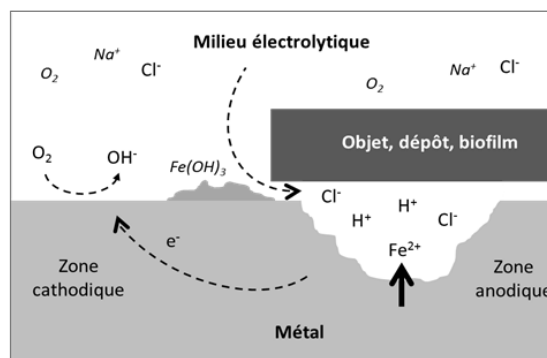


Figure I.A.3 : Principe de la corrosion cavernieuse.

#### I.A.1.4. Corrosion par piqûres

C'est une forme de corrosion localisée produite par certains anions, notamment les halogènes et plus particulièrement les chlorures, sur les métaux protégés par un film

mince d'oxyde. Ce type de corrosion se traduit par l'apparition de piqûres (c'est-à-dire de cavités) comme schématisé dans la Figure I.A.4, progressant à partir de la surface du métal. Ce phénomène concerne une grande variété de matériaux (aciers, aciers inoxydables, alliages de nickel, de titane, d'aluminium ou de cuivre) ; il se produit souvent en présence de paramètres aggravants tels que les chlorures et n'engendre que de faibles pertes de masse, mais peut parfois conduire à des perforations rapides.

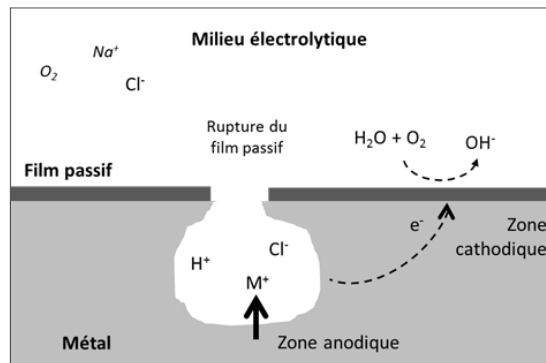


Figure I.A.4 : Principe de la corrosion par piqûre.

#### I.A.1.5. Corrosion intergranulaire

C'est une autre forme de corrosion localisée s'attaquant aux joints de grains, rendant la structure mécaniquement fragile. Ce type de corrosion peut être dû soit à la présence d'impuretés dans le joint, soit à l'enrichissement (ou l'appauvrissement) local en l'un des constituants.

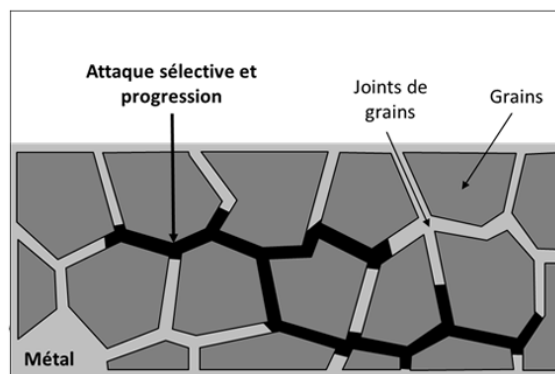


Figure I.A.5 : Principe de la corrosion intergranulaire.

#### I.A.1.6. Corrosion sous-contrainte

C'est une fissuration du métal qui résulte de l'action conjointe d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique. Ce phénomène concerne un grand nombre

de matériaux, notamment passivables dont le film protecteur se rompt localement sous l'action des contraintes, entraînant alors une corrosion localisée.

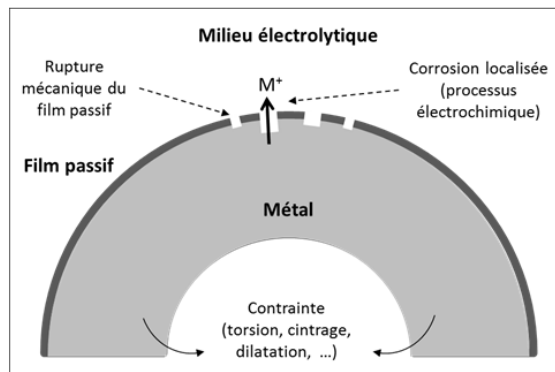


Figure I.A.6 : Principe de la corrosion sous contrainte.

## I.A.2. Facteurs qui influencent la corrosion

La corrosion étant un problème d'interface métal/milieu, il est possible de classer les facteurs qui influencent les processus de corrosion en deux grandes rubriques: les facteurs liés au milieu et ceux liés au métal.

### I.A.2.1. Facteurs liés au milieu

#### ➤ Influence de l'oxygène

L'oxygène joue un rôle important dans les mécanismes de corrosion du fer et ses alliages en milieu aéré. Dans l'eau de mer aérée, la concentration en oxygène dissous est très variable puisqu'elle dépend des facteurs physiques, chimiques et biologiques suivants: échanges à l'interface air/océan, diffusions et mélanges au sein de la masse d'eau, phénomènes de photo-oxydation, réactions d'oxydation chimique, etc.

La dissolution de l'oxygène est gouvernée par des lois physiques et dépend de la pression atmosphérique, de la température et de la salinité de l'eau.

La solubilité de l'oxygène décroît lorsque la température et la salinité augmentent, mais elle s'accroît avec la pression. La solubilité de l'oxygène est de  $2,8 \cdot 10^{-4}$  mol/l à 20°C en eau pure alors qu'elle est réduite à  $2,3 \cdot 10^{-4}$  mol/l à 20°C pour une salinité de 35‰. En général, la concentration en oxygène dissous est comprise entre 0 et  $5 \cdot 10^{-3}$  mol/l [5].

### ➤ Influence du pH

Le pH (potentiel hydrogène) de la solution est un facteur susceptible d'affecter la stabilité du film passif. L'augmentation de l'acidité (une solution de  $\text{pH} < 7$ ) et donc la quantité de protons a tendance à déstabiliser le film passif. Un milieu très acide freine la déprotonisation à laquelle la formation du film passif conduit et peu même provoquer la dissolution d'un film déjà formé [5].

### ➤ Salinité

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine des corrosions localisées. Leur présence en solution aqueuse s'accompagne de deux effets complémentaires: d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu, et, d'autre part, le film passif en surface du métal devient moins efficace car plus instable et donc plus susceptible de se rompre localement.

Un autre effet de la salinité sur la corrosion résulte de son influence sur la conductivité du milieu aqueux. La résistivité du milieu corrosif limite la distance sur laquelle le couplage est effectif. Cependant, la forte conductivité des milieux salins tels que l'eau de mer (0,5 M NaCl) implique que la résistivité de l'électrolyte va jouer un rôle mineur dans la cinétique des réactions de corrosion [6].

### ➤ 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. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif [6].

#### I.A.2.2. Facteurs liés au métal

Les facteurs liés au métal (métallurgiques) sont nombreux et ont de grandes influences sur les processus réactionnels de la corrosion. Nous ne citerons sommairement que les plus importants, à savoir:

- composition de l'alliage.
- procédé d'élaboration.
- impuretés.
- traitements thermiques.
- traitements mécaniques.

➤ caractéristiques cristallographiques (il s'agit essentiellement du type de structure à l'échelle du réseau et de la dimension des grains) [7].

### I.A.3. Résistance à la corrosion

Elle peut être définie comme la capacité d'un métal à résister à la corrosion, ou bien la résistance d'un métal à transférer ses électrons aux espèces électrochimiquement actives en solution.

Divers matériaux ont cette propriété intrinsèquement, en fonction de leur taux de résistance à la corrosion. Alternativement, certaines méthodes ou traitements peuvent être utilisés pour résister à la corrosion comme la peinture ou la galvanisation à chaud, ou une combinaison de ces méthodes avec un revêtement.

La corrosion est un processus dans lequel une substance est oxydée par des substances présentes dans l'environnement qui provoquent la perte d'électrons. La résistance à la corrosion est la capacité à retenir l'énergie de liaison d'un métal et à résister à la détérioration et à la rupture chimique qui se produirait autrement lorsque le matériau est exposé à un tel environnement.

La résistance à la corrosion est un facteur important à considérer lors de la sélection des matériaux pour le contrôle de la corrosion. Les matériaux les plus résistants à la corrosion sont ceux pour lesquels la corrosion est thermodynamiquement défavorable. Certains métaux ont naturellement une cinétique de réaction lente, même si leur corrosion est thermodynamiquement favorable. Ceux-ci comprennent des métaux tels que le zinc, le magnésium et le cadmium. Ainsi, la résistance d'un matériau à la corrosion ou les méthodes de protection contre la corrosion entrent dans la catégorie de la résistance à la corrosion.

### I.A.4. Réactions électrochimiques

La corrosion des métaux en milieu aqueux est un phénomène de nature électrochimique dans lequel un métal se dissout en abandonnant des électrons. La réaction anodique de dissolution prend la réaction suivante :



Etant donné que les électrons ne peuvent être accumulés dans une partie d'un système conducteur, les électrons abandonnés par les ions positifs du métal sont alors acceptés par un autre système. Ainsi, pour avoir la corrosion, il est nécessaire qu'une réaction cathodique se déroule en même temps à la réaction (1) sous la forme suivante :



où Ox représente une espèce oxydée (un oxydant) existant en solution et Red est la forme réduite.

Les électrons mis en jeu dans les réactions (1) et (2) peuvent être source de courant électrique : un courant anodique  $I_a$  (positif par convention) et un courant cathodique  $I_c$  (négatif). A l'équilibre, en l'absence de circuit électrique extérieur, le taux de réaction d'oxydation est égal au taux de réaction de réduction par conséquent, les courants anodique et cathodique sont égaux :

$$I_a = -I_c = I_{\text{corr}} \quad (3)$$

où  $I_{\text{corr}}$  est le courant de corrosion. Le potentiel correspondant à ce courant est le potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$ .

### **I.A.5. Techniques de caractérisation de cinétique de corrosion**

La vitesse de corrosion dépend essentiellement du courant de corrosion ( $I_{\text{corr}}$ ) qui s'établit entre la région anodique et cathodique. La vitesse de corrosion (taux de corrosion) peut être déterminée par la méthode électrochimique et par la méthode de perte de masse.

#### **I.A.5.1. Techniques électrochimiques**

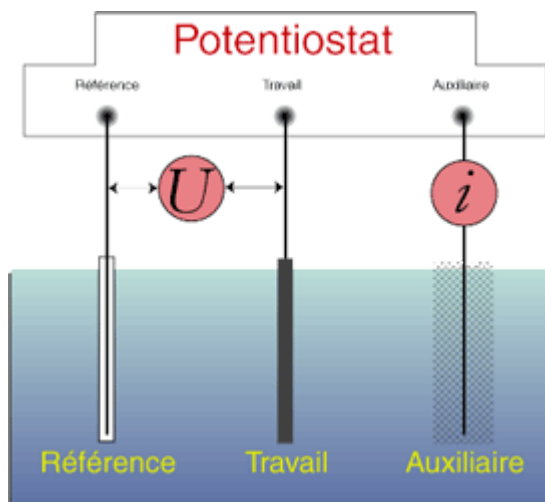
Cette technique utilise le phénomène de polarisation électrochimique pour déterminer un courant de corrosion.

Différentes techniques électrochimiques sont couramment utilisées dans le cadre de l'étude des interfaces électrode/électrolyte. Ces techniques mettent en jeu des mesures de potentiel et/ou de courant, et peuvent être classées en deux groupes [8]:

❖ *Techniques dites stationnaires* : qui permettent d'accéder aux courbes potentiel-temps, potentiodynamiques, de polarisation cyclique, etc. Ces techniques permettent de recueillir des informations liées à la cinétique du système étudié. Néanmoins, elles sont sujettes à des limitations, notamment dans le cas de systèmes très résistants ou pour l'étude des mécanismes réactionnels.

❖ *Techniques dites transitoires* : pour contourner les limitations des techniques stationnaires, il a été mis au point un certain nombre de techniques dites transitoires, basées sur l'utilisation des fonctions de transfert et dont la spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E.) fait partie.

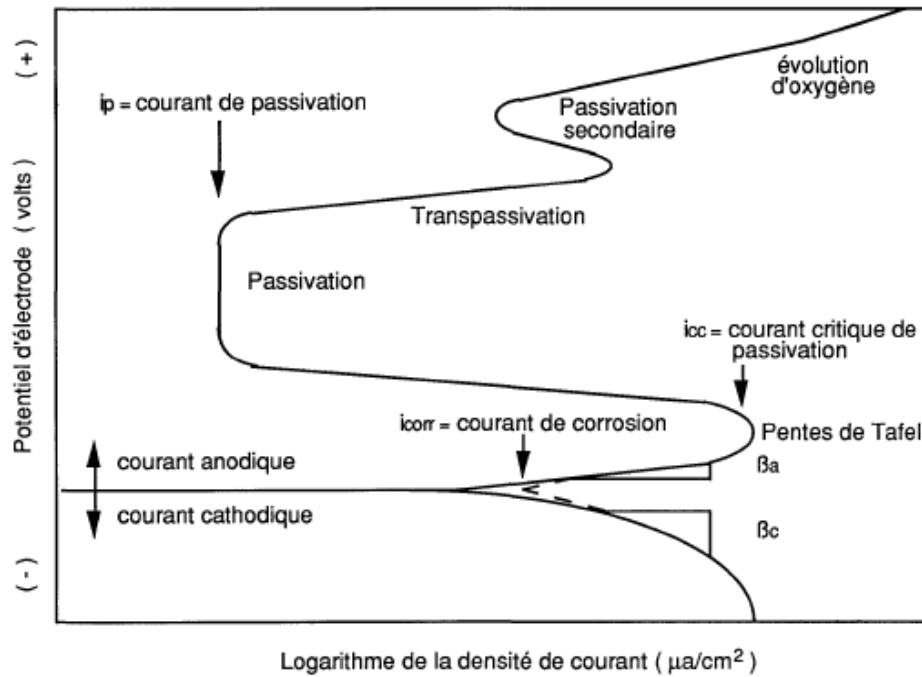
Ces deux techniques nécessitent l'utilisation d'un montage comprenant trois électrodes (Figure ci-dessous): une électrode de travail (métallique), une électrode de référence (calomel saturé "ECS") et une électrode auxiliaire (par exemple du platine).



**Figure I.A.7 :** Montage des 3 électrodes.

La méthode potentiocinétique consiste à appliquer un potentiel variable à l'électrode métallique par rapport à l'électrode de référence et à mesurer l'intensité de courant qui circule entre l'électrode métallique et l'électrode auxiliaire. Avec la méthode intensiocinétique, c'est le courant qui est imposé et la variation de potentiel de l'échantillon est mesurée pour chaque valeur de courant correspondant.

Ainsi, chacune des réactions anodique et cathodique est représentée par une courbe de polarisation  $E = f(\log I)$ . La figure I.A.8 présente une courbe générale de polarisation.



**Figure I.A.8:** Courbe de polarisation dans la région anodique et cathodique [8].

Ces courbes obtenues expérimentalement permettent de déterminer le point de fonctionnement de la pile ( $I_{cor}$ ,  $E_{cor}$ ) formé par la mise en contact du métal dans un milieu conducteur. Le courant de corrosion peut être déduit en utilisant la loi de Tafel.

La figure I.A.9 illustre la relation de Tafel. A partir du moment où une seule réaction intervient (anodique ou cathodique), chaque courbe est une droite correspondant aux droites de Tafel. En extrapolant ces droites, on obtient un point d'intersection correspondant à la valeur du potentiel de corrosion ( $E_{cor}$ ) et du courant de corrosion ( $I_{cor}$ ) selon les équations suivantes [9]:

$$\text{Droite dans le domaine anodique : } \eta_a = \beta_a \log \frac{I}{I_{cor}} \quad (4)$$

$$\text{Droite dans le domaine cathodique : } \eta_c = \beta_c \log \frac{I}{I_{cor}} \quad (5)$$

$$\text{Et} \quad \eta = E - E_{cor} \quad (6)$$

Où  $\eta_a$ ,  $\eta_c$ ,  $\beta_a$ ,  $\beta_c$  représentent respectivement les surtensions anodique et cathodique et les pentes de Tafel anodique et cathodique,  $I$  est un courant et  $I_{cor}$  est le courant de corrosion

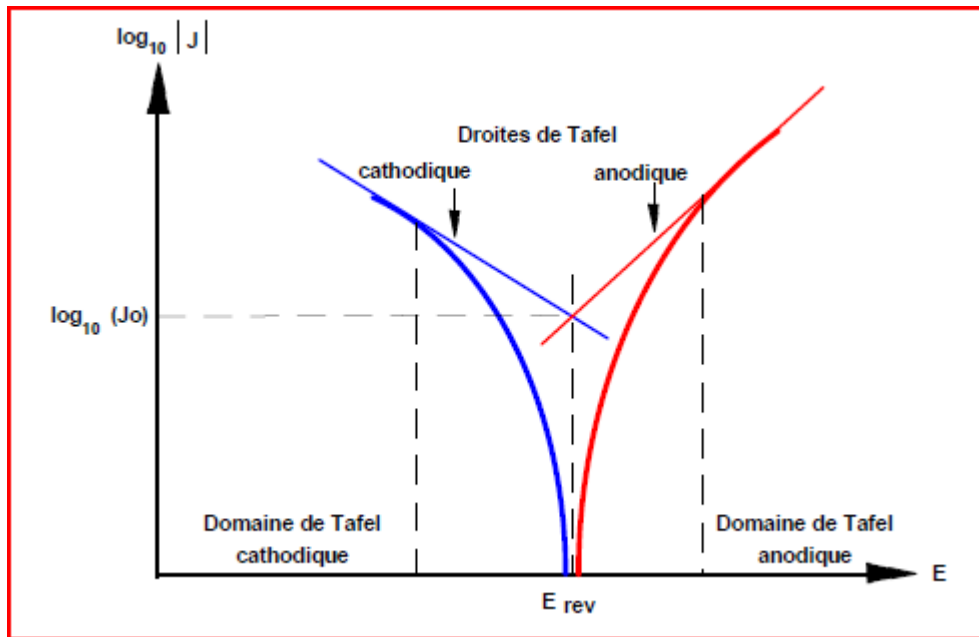


Figure I.A.9 : Droites de Tafel.

La résistance à la polarisation est reliée au courant de corrosion par la relation suivante [10]:

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + |\beta_c|) I_{corr}} \quad (7)$$

Alors que le taux de corrosion est relié au courant de corrosion ( $I_{corr}$ ) par la relation suivante :

$$\text{Taux de corrosion} = 10 \frac{I_{corr} M t}{n F \rho} \quad (8)$$

ou  $M$  est la masse molaire du métal (g/mole),  $t$  est le temps (3600 x 42 x 365),  $n$  le nombre d'électron,  $F$  constant de Faraday (96485 As/mole) et  $\rho$  densité du métal. Le taux de corrosion est couramment exprimé en mm/année (millimètre par année).

### I.A.5.2 .Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique transitoire qui permet de recueillir des informations concernant les mécanismes réactionnels au niveau de l'interface électrolyte électrode. Cette technique consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude (entre 10 à 50 mV) du potentiel  $E$  en fonction de la fréquence  $f$ :

$$\Delta E = |\Delta E| \sin \omega t \quad (9)$$

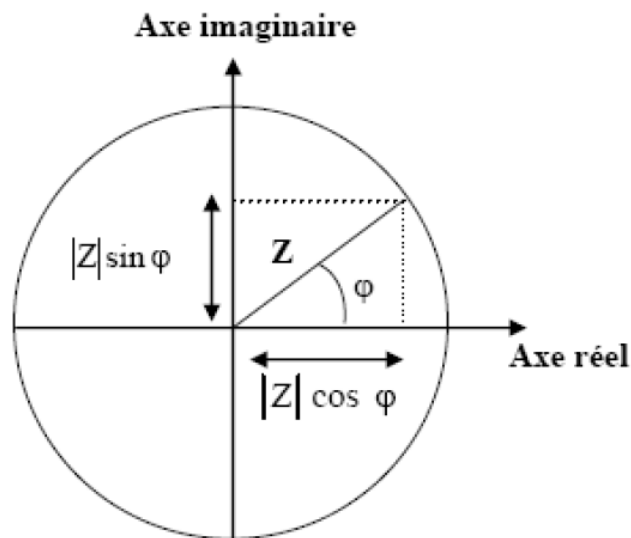
ou  $|\Delta E|$  est l'amplitude de la perturbation et  $\omega = 2\pi f$  la pulsation. Un signal d'excitation de faible amplitude ( $\sim 10$  mV) permet de rester sur un domaine pseudo-linéaire. La perturbation sinusoïdale du potentiel induit un courant sinusoïdal  $\Delta I$ , superposé au courant stationnaire, et déphasé d'un angle  $\varphi$  par rapport au potentiel :

$$\Delta I = |\Delta I| \sin(\omega t - \varphi) \quad (10)$$

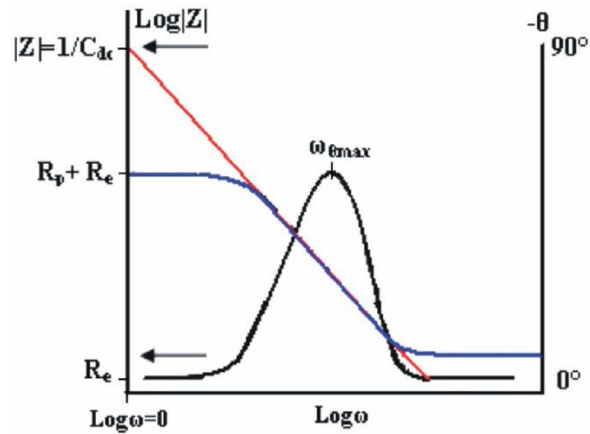
L'impédance  $Z(\omega)$  du système est le rapport entre la tension sinusoïdale imposée et le courant résultant (loi d'Ohm). Elle peut être définie par un nombre complexe :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{|\Delta E|e^{j\omega t}}{|\Delta I|e^{j(\omega t - \varphi)}} = |Z| \cos \varphi + j|Z| \sin \varphi \quad (11)$$

$Z(\omega)$  peut ainsi être représenté dans le plan complexe par sa partie réelle et sa partie imaginaire dans un diagramme dit de Nyquist (Fig. I.A.10), ou par son module  $Z$  et sa phase en fonction de la fréquence dans des diagrammes dits de Bode (Fig. I.A.11).

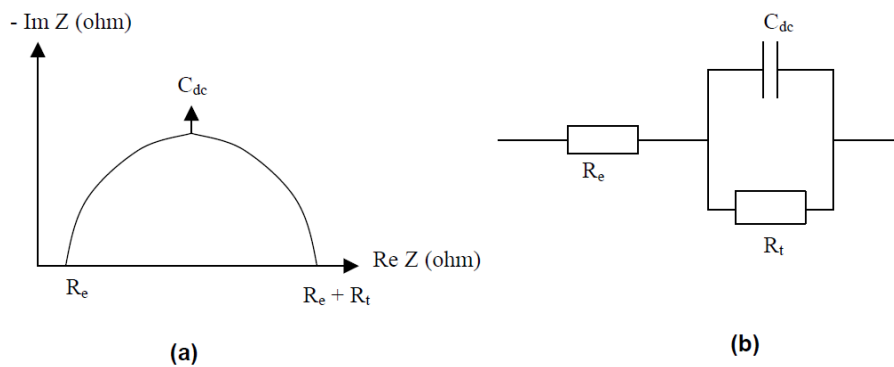


**Figure I.A.10:** Représentation de l'impédance dans le plan complexe (diagramme de Nyquist) [11].



**Figure I.A.11:** Représentation du module et de la phase de l'impédance en fonction de la fréquence (Diagramme de Bode) correspondant à une interface électrode/solution [11].

La technique d'impédance permet de déterminer des circuits électroniques équivalents représentatifs des processus électrochimiques complets aux électrodes [12]. En effet, les données recueillies lors des mesures SIE sont généralement analysées en ajustant les paramètres d'un circuit électrique qui sert de modèle au système dans le but de déterminer la résistance de transfert des éléments. La plupart des éléments électriques utilisés dans de tels circuits sont des éléments simples tels que des résistances, des capacités et des inductances (Tableau .I).



**Figure. I.A.12 :** (a) Diagramme de Nyquist et (b) circuit équivalent.

**Tableau .I :** Impédance des composants électriques élémentaires.

Composant électrique	Impédance
Résistance R [ $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ]	R
Capacité C [F.cm <sup>-2</sup> ]	$\frac{1}{j\omega C}$
Elément à phase constante CPE [ $\Omega^{-1} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2}$ ]	$\frac{1}{CPE} (j\omega)^{-n}$
Induction L [H.cm <sup>-2</sup> ]	$jL\omega$

### I.A.5.3. Technique par perte de masse

Cette méthode consiste à exposer des échantillons à un milieu corrosif pendant un temps déterminé et à mesurer la différence de masse des échantillons avant et après chaque essai. La vitesse de corrosion  $V_{corr}$  est donnée par la relation suivante:

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{\rho S \Delta t} \quad (12)$$

Ou  $\Delta m/\Delta t$  est la perte de masse par unité de temps,  $\rho$  la masse volumique de l'échantillons et  $S$  est la surface de l'échantillon exposée.

## **Partie B**

# **La corrosion du Magnésium et ses alliages**

### Introduction

Le Magnésium (Mg) a été découvert en 1808 par Sir Humphrey Davy. Il comprend 2,7% de la croûte terrestre et 0,13% de l'eau océanique mondiale. Le Mg est caractérisé par son excellente dureté spécifique (160-365MPa), sa faible densité (1,74 g.cm<sup>-3</sup>) par rapport à d'autres métaux et son poids léger (30% moins que l'aluminium et 75% moins que des aciers) [13].

Étant le métal de structure le plus léger, le Mg et ses alliages sont des candidats potentiels pour remplacer les métaux plus denses tels que la fonte, l'acier, les alliages à base de cuivre et même les alliages d'aluminium dans les applications automobiles [13].

Le Mg est principalement allié avec l'Al, le zinc (Zn), le manganèse (Mn), les terres rares (RE) et zirconium (Zr) pour améliorer ses propriétés mécaniques et/ou sa résistance à la corrosion.

Un résumé des principaux effets des éléments d'alliage communs dans Mg sont les suivants [14]:

- L'aluminium a l'effet le plus favorable sur Mg de tous les autres éléments d'alliage. Il améliore les résistances et la dureté, élargit la gamme de refroidissement et améliore la coulabilité. Les alliages commerciaux de Mg contiennent généralement jusqu'à 10% en poids d'Al.
- Le zinc est le deuxième élément d'alliage le plus favorable après Al. Il aide à surmonter l'effet corrosif des impuretés comme le fer et de nickel. Lorsqu'il est combiné avec Al, il améliore la déformation à température ambiante.
- Le silicium augmente la fluidité du Mg fondu. Cependant, il diminue la résistance à la corrosion en présence de Fe.
- Les terres rares augmentent et améliorent les propriétés mécaniques des alliages de Mg à haute température. Ils réduisent également les fissurations au cours de la soudure et la porosité des pièces coulées.

Les alliages de Mg ont une résistance à la corrosion faible qui a été l'une des raisons du manque d'application généralisée de ces alliages. L'un des principaux défis dans l'utilisation des alliages de magnésium sont leur forte susceptibilité à la corrosion [15]. Il y a trois facteurs principaux qui contribuent à la faible résistance à la corrosion des alliages de Mg:

- a) Le Mg est le métal le plus actif utilisé dans les applications d'ingénierie. Thermodynamiquement, le Mg devrait réagir complètement avec l'oxygène et avec l'eau [15].
- b) Susceptibilité à l'attaque galvanique interne causée par des éléments d'alliage ou d'impureté et conditions qui entravent la stabilité du film protecteur [16].
- c) Le film passif oxyde / hydroxyde sur le Mg est beaucoup moins stable que les films passifs formés sur d'autres métaux tels que le fer ou l'aluminium. Ce film a une mauvaise résistance aux piqûres [16].

Dans un environnement corrosif, des piqûres ou d'autres formes de corrosion locale se produisent [15]. Ainsi, le Mg est moins résistant aux environnements acides ou salins. La résistance à la corrosion des alliages de Mg dépend à la fois de la concentration des ions chlorures ainsi que du pH du milieu. En effet, le taux de corrosion augmente par exemple avec la concentration d'ions chlorure pour toute valeur de pH [17].

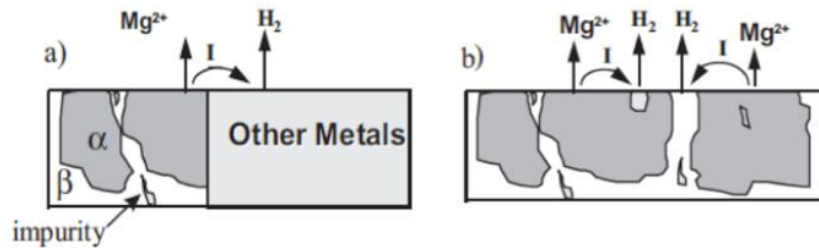
Néanmoins, les sulfates, phosphates et nitrates attaquent le magnésium mais pas à l'intensité que les ions de chlorures [15, 16]. Lors de la corrosion des alliages de Mg, la présence d'ions chlorure commence habituellement par la formation de fosses irrégulières occupant toute la surface [15, 16]. Cependant ce mécanisme est différent des piqûres auto-catalytiques observées dans les aciers inoxydables, où il existe une tension à la formation de fosses profondes. Cet effet n'est pas observé dans les alliages de Mg dus à l'augmentation de pH causée par la formation de couche d'hydroxyde à leur surface [15,16]. Typiquement, le taux de corrosion n'est pas significatif dans les milieux alcalins à des valeurs de pH supérieures à 10,5 [17].

### **I.B.1. Mécanisme de corrosion du magnésium et ses alliages**

L'inconvénient majeur du Mg en tant que matériau biodégradable est son taux de dégradation rapide. Par conséquent, comprendre le comportement de la corrosion et son mécanisme peut aider à surmonter ce problème et à obtenir le taux de corrosion approprié pour des applications spécifiques.

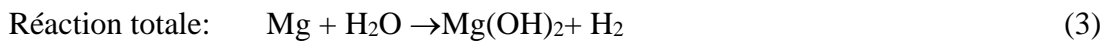
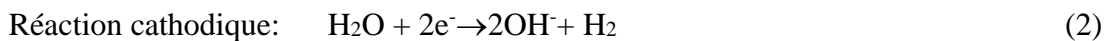
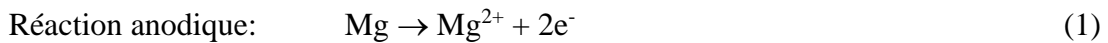
Généralement, le mécanisme de corrosion dans les alliages de Mg dépend de la composition chimique et des conditions environnementales. Il existe différentes formes de corrosion qui peuvent se produire dans les alliages de Mg: la corrosion galvanique, la corrosion intergranulaire, la corrosion localisée et la fissuration par corrosion sous contrainte.

Néanmoins, la corrosion galvanique est le type de corrosion le plus probable dans les alliages de Mg dans les environnements aqueux, qui peuvent être externes lorsque Mg est en contact avec un autre élément ou interne lorsque l'alliage de Mg contient une phase secondaire et des impuretés [18].



**Figure I.B.1** : Illustration d'une corrosion galvanique : a) externe et b) interne des alliages Mg.

La corrosion de Mg dans une solution aqueuse peut être exprimée en trois réactions:



Le Mg se dissout dans la réaction anodique et l'hydrogène est réduit dans la réaction cathodique. Ces réactions se font principalement dans les joints de grains. La dissolution continue de Mg conduit à une augmentation significative de la valeur du pH à un niveau basique.

La combinaison des ions  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{OH}^-$  au niveau de l'interface entre le matériau et la solution permet la formation d'une couche d'hydroxyde  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , qui peut servir d'un film protecteur au métal Mg.

Sur la base des réactions 1–3, Pourbaix [19] a établi le diagramme d'équilibres potentiel–pH du système magnésium-eau à 25°C (Figure I.B.2). Cette figure montre que le domaine de stabilité du Mg est situé au-dessous du domaine de stabilité de l'eau. Ainsi, le Mg paraît comme un métal peu noble et très réactif en milieu aqueux quel que soit la valeur du pH considéré.

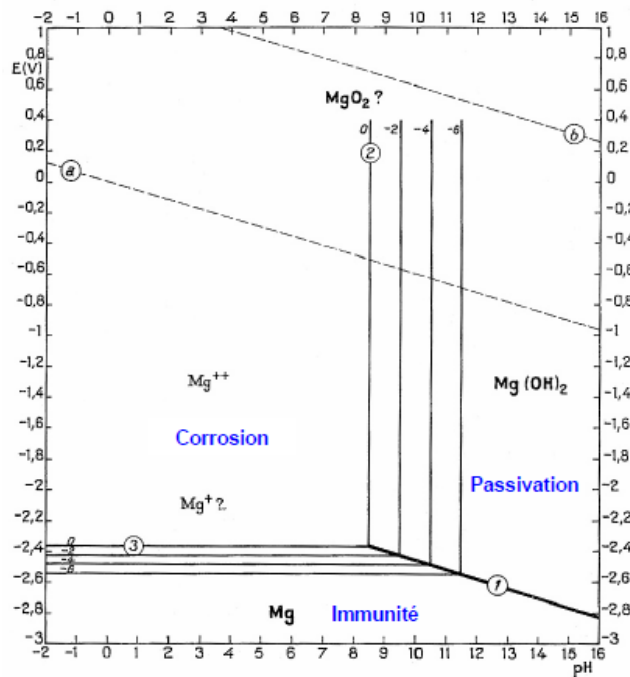
On peut également remarquer sur cette figure les zones d'immunité où le magnésium apparaît sous la forme métallique Mg, la zone de passivation où le composé

Mg(OH)<sub>2</sub> est thermodynamiquement la forme la plus stable en présence d'eau, et la zone de corrosion sous la forme des ions Mg<sup>2+</sup>.

Dans un milieu suffisamment alcalin (entre pH 11 et pH 14), le Mg peut se recouvrir d'une couche de Mg(OH)<sub>2</sub> qui est susceptible de le préserver de la corrosion; il sera généralement corrodé par les solutions acides, neutres et peu alcalines avec une vitesse décroissante au fur et à mesure que le pH augmente.

La résistance à la corrosion du Mg dépend de la formation d'une pellicule protectrice superficielle, et la formation de ce film dépend de la nature de la solution et des impuretés du métal [18].

Il a été établi que l'oxydation du Mg en solution alcaline peut donner lieu à la formation d'oxyde MgO et d'hydroxyde Mg(OH)<sub>2</sub> [19]. Il est à noter que l'hydroxyde Mg(OH)<sub>2</sub> est thermodynamiquement plus stable que l'oxyde MgO, en présence d'eau ; l'oxyde pourra théoriquement s'hydrater selon la réaction :



**Figure I.B.2:** Diagramme d'équilibres potentiel-pH du système magnésium-eau, à 25°C, les repères 1, 2 et 3 correspondent aux réactions 1, 2 et 3 [19].

Le Mg et ses alliages souffre d'un phénomène rare appelé le "Négative Différence Effect" (NDE) qui se produit pour certains lorsqu'ils sont immergés dans des solutions acides et/ou soumis à l'application d'un potentiel anodique. Le NDE se

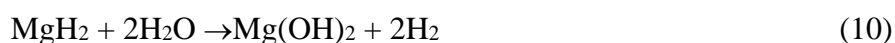
caractérise par une augmentation du dégagement d'hydrogène et, simultanément, par une dissolution anormalement élevée du métal.

Quatre hypothèses ont été proposées dans la littérature afin d'expliquer ce phénomène dans le cas du Mg pur et ses alliages:

1. Un film partiellement protecteur: la rupture du film protecteur  $Mg(OH)_2$  sur la surface de Mg pendant la dissolution anodique provoque le phénomène NDE [20]. qui expliquent que le dégagement d'hydrogène se déroule sur la surface nue du métal lors de la rupture de la couche protectrice provoquant une dissolution du métal plus importante que si la couche reste intacte.
2. Le magnésium monovalent  $Mg^+$ : l'ion  $Mg^+$  est une espèce de degré d'oxydation intermédiaire entre Mg et  $Mg^{2+}$  qui a été considéré par certains auteurs pour expliquer d'une part, le mécanisme de dissolution du magnésium et d'autre part, le NDE. Il a été suggère que le dégagement d'hydrogène lors de la polarisation anodique du magnésium peut être expliqué par la formation des ions à partir du mécanisme réactionnel suivant [21]:



3. En fonction des impuretés présentes dans le métal : Les impuretés (comme le fer, le nickel ou le cuivre) ou les intermétalliques (comme  $Mg_{17}Al_{12}$  ou  $Al_3Fe$ ) présents dans le métal jouent le rôle de cathode vis-à-vis du Mg en favorisant la corrosion localisée par rapport à une corrosion généralisée. L'application d'un potentiel anodique provoque une corrosion localisée aux joints de grain entre l'impureté (ou l'intermétallique) et le magnésium, puis l'expulsion des particules de Mg. Ceci donne lieu à une perte de poids en magnésium plus importante que celle provoquée par dissolution électrochimique.
4. L'hydrure  $MgH_2$ : Des travaux de recherche ont mis en évidence la présence de cet hydrure sous polarisation anodique aussi bien que sous polarisation cathodique. Au effet, cet hydrure est instable et l'hydratation de ce film conduit à la formation du composé plus stable  $Mg(OH)_2$  selon les réactions suivantes :



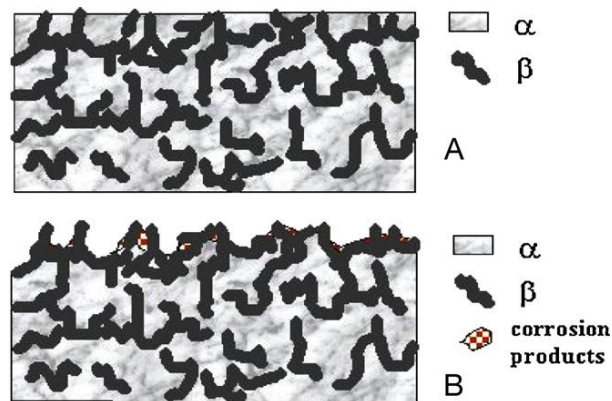
## I.B.2. Paramètres influant sur la corrosion du Mg

### I.B.2.1. Effet des éléments de soluté

Il a été démontré que quatre éléments d'impureté (Fe, Ni, Cu et Co) ont un effet accélérateur sur la vitesse de corrosion dans la solution NaCl pour les alliages de Mg. Les vitesses de corrosion sont accélérées entre 10 et 100 fois quand leur concentration augmente [22]. Ces éléments ont un effet dévastateur à cause de leur basse limite de solubilité dans la matrice Mg et leur habilité de fonctionner comme des sites cathodiques [23]. Quand leur concentration dépasse une limite de tolérance, ils servent comme catalyseurs pour la corrosion électrochimique [24].

### I.B.2.2. Effet des précipités de seconde phase

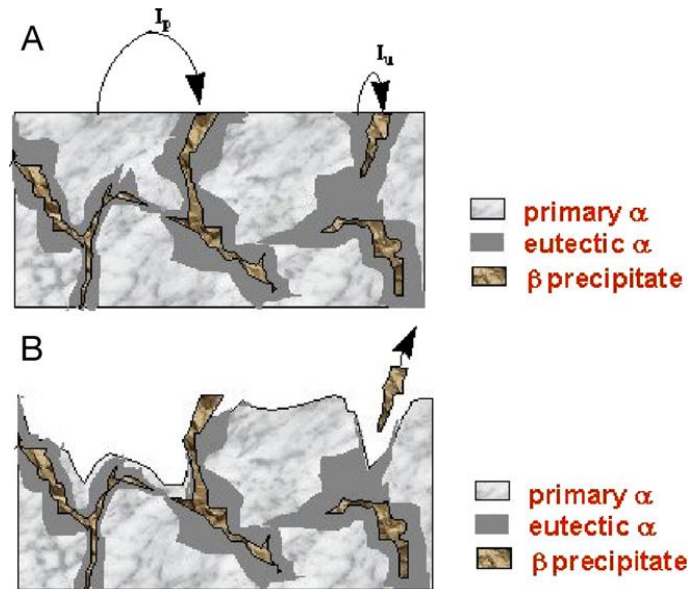
Les phases précipitées ont une influence considérable sur la corrosion de Mg du fait que la majorité des éléments d'addition n'influencent la corrosion qu'après formation de secondes phases. A titre d'exemple, une teneur supérieure en Al comme dans l'alliage AZ91 renferme une grande quantité de précipités  $Mg_{17}Al_{12}$  le long des joints de grains. Ce précipité a un comportement cathodique par rapport à la matrice et exhibe un comportement passif sur un large domaine de pH que ces deux constituants Al et Mg [25]. La phase  $Mg_{17}Al_{12}$  est inerte dans une solution chlorure en comparant avec la matrice Mg et pourrait agir comme une barrière de corrosion [26] de façon à ce que sa distribution détermine la corrosion de l'alliage Mg-Al.



**Figure I.B.3 :** Représentation schématique de la protection de la surface corrosive (surface supérieure) par la phase  $\beta$  [26].

La résistance à la corrosion de  $Mg_{17}Al_{12}$  est due à la présence d'une fine couche de film protecteur sur sa surface (Figure I.B.4). Cependant, il existe une opinion contradictoire que la phase  $Mg_{17}Al_{12}$  est destructrice pour la matrice Mg. Il a été suggéré

que l'absence de cette phase pourrait augmenter la résistance à la corrosion des alliages Mg riches en Al en éliminant les effets micro-galvaniques. Il a été rapporté que les alliages Mg-Al se corrodent de manière prédominante par action galvanique entre la matrice Mg et les différentes phases  $Mg_{17}Al_{12}$  existantes [27] comme le montre le schéma :

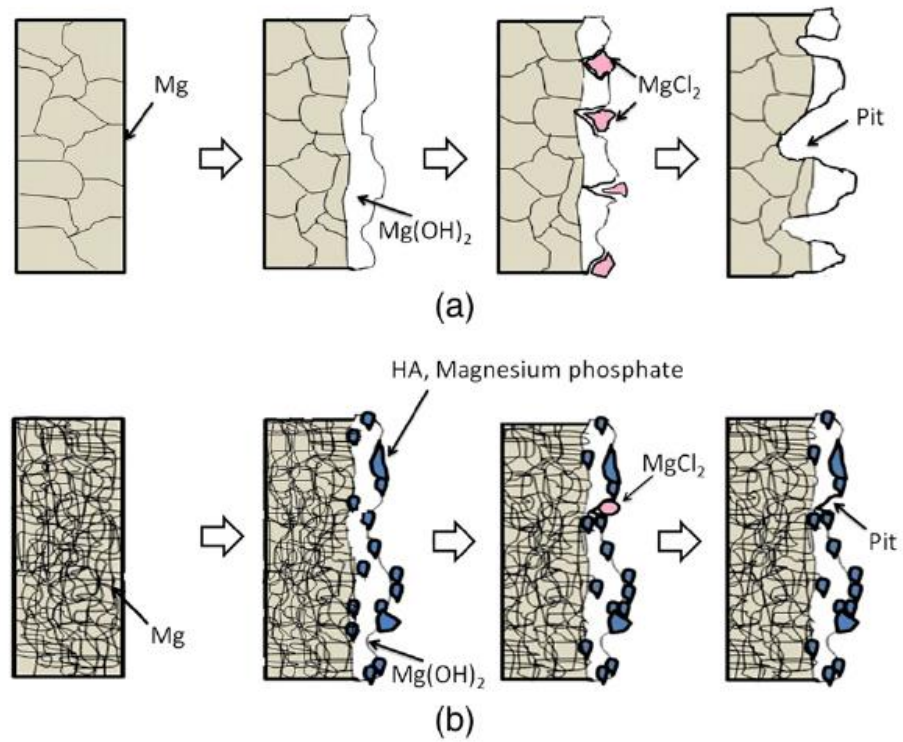


**Figure I.B.4 :** Représentation schématique de la corrosion galvanique entre la phase  $\beta$  et les phases  $\alpha$ .

### I.B.2.3. Effet de taille des grains

Il a été démontré que la densité de courant de corrosion décroît d'un ordre de grandeur dans le fluide corporel simulé (SBF, simulated body fluid) ce qui signifie une amélioration de résistance à la bio-corrosion d'un alliage LC41 laminé à chaud. Le laminage à froid de cet alliage a résulté d'un très net affinement de la taille des grains de 100  $\mu m$  à moins de 5  $\mu m$  après laminage à 300°C. La microstructure de laminage consiste en des macles de déformation et des particules eutectiques ( $\alpha$ -Mg +  $Mg_2Ca$ ) distribués de manière homogène aux joints de grains [28].

L'effet de la taille des grains sur le mécanisme de dégradation du Mg dans un environnement physiologique a été expliqué par Alvarez-Lopez [29], comme montré dans Figure en dessous :



**Figure I.B.5:** Mécanisme de dégradation du Mg dans un environnement physiologique:

(a) gros grains et (b) petits grains.

# *Chapitre 2*

*« Techniques  
Expérimentales »*

## II.1. Matériau étudié

L'alliage AZ31 nous a été gracieusement fourni par Dr. Gerrit Kurz du MagIC – Magnesium Innovations Centre, Allemagne sous forme de tôles de 2.2 mm d'épaisseur comme le montre la figure II.1.



Figure II.1 : Photographie de la tôle de l'alliage AZ31 à l'état reçu.

La composition chimique de l'alliage AZ31 est donnée dans le Tableau II.1.

Tableau II.1. Composition chimique de l'alliage AZ31( % en poids ).

Al	Zn	Mn	Ca	Cu	Fe	Mg
3.45	0.98	0.28	0.002	0.002	0.004	Balance

## II.2. Conditions expérimentales

### II.2.1. Préparation des échantillons

#### II.2.1.1. Polissage

Les échantillons ont été polis sur du papier de verre abrasif émeri (800, 1200, 2400) en mouillant à l'éthanol (voir Figure II. 2). Les échantillons sont soigneusement rincés à la fin du polissage avec de l'éthanol pour éliminer tout effet négatif et sécher à l'air froid.



**Figure II.2:** Machine utilisée pour le polissage.

### II.2.2 Préparation du milieu d'étude

Les tests ont été conduits sous deux concentrations différentes de la solution de chlorure de sodium (NaCl), il s'agit de 1%NaCl et 3.5%NaCl (% en pds.). Les deux solutions ont été préparées en laboratoire en pesant 10 et 35 g de chlorure de sodium en poudre, et les dissoudre dans un litre d'eau distillée. Les solutions ont été constamment agitées par un dispositif aimanté afin d'avoir une solution homogène.

Le pH des deux solutions a été ajusté à  $\text{pH} = 2, 7$  et  $12$  en utilisant l'acide chlorhydrique (HCl) et l'hydroxyde de sodium (NaOH). Les tests ont été effectués à température ambiante.

### II.3. Test d'immersion

Dans le but de suivre l'évolution de la morphologie des produits de corrosion et du pH en fonction du temps d'immersion, des échantillons ont été immergés dans les différents milieux pendant des périodes allant de 15 min jusqu'à 3 jours (voir la figure II.3).



**Figure II.3 :** Test d'immersion.

## **II.4. Test électrochimique**

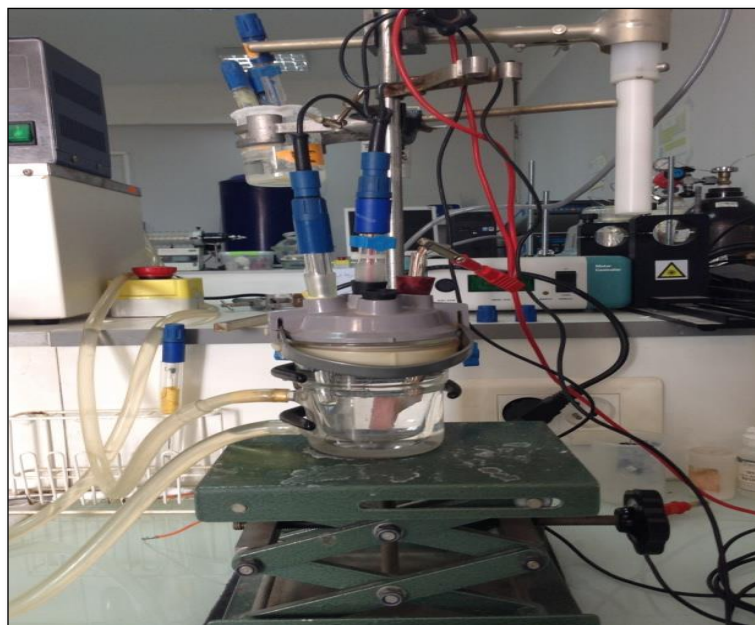
Le dispositif utilisé pour l'étude du comportement à la corrosion des échantillons est constitué d'une cellule d'essai et d'un dispositif permettant les caractéristiques électrochimiques (potentiel libre, courbes de polarisation et impédance).

### **II.4.1. Montage expérimental**

Le montage expérimental utilisé est constitué d'une cellule électrochimique en verre pyrex polycarbonate afin d'éviter toute contamination de la solution (figure. I.4). Elle comporte trois électrodes :

- Electrode de travail (nos échantillons).
- Electrode de référence, une électrode au calomel (SCE) (0.24 vs.SHE) (permet de mesurer la tension de l'électrode étudiée).
- Contre électrode en platine (permet de déterminer le courant traversant l'électrode de travail lors de tracés potentiodynamiques).

Ces trois électrodes sont plongées dans un récipient de 400 ml dans lequel sont aménagés des orifices de diamètres et d'espacements bien étudiés permettant l'introduction des trois électrodes et permet de recevoir également des systèmes d'agitation et de contrôle de température.



**Figure II.4:** Photographie de la cellule électrochimique.

Les essais électrochimiques ont été effectués à l'aide d'un poste de travail électrochimique AUTOLAB PGSTAT302N piloté par un ordinateur. La Figure illustre le montage expérimental utilisé.

Le potentiel de circuit ouvert (OCP) a été mesuré pendant au moins 20 minutes pour tous les échantillons.

Les courbes de polarisation ont été enregistrées dans la plage de -2,6 à 0 V par rapport à SCE avec une vitesse de balayage de 2 mV/s.

Alors que, les mesures d'impédance ont été effectuées après le potentiel du circuit ouvert avec un signal de potentiel sinusoïdal d'une amplitude de 10 mV dans la gamme de fréquence de  $10^{-2}$  Hz à  $10^5$  Hz. Les courbes expérimentales ont été ajustées en utilisant le logiciel Zview.

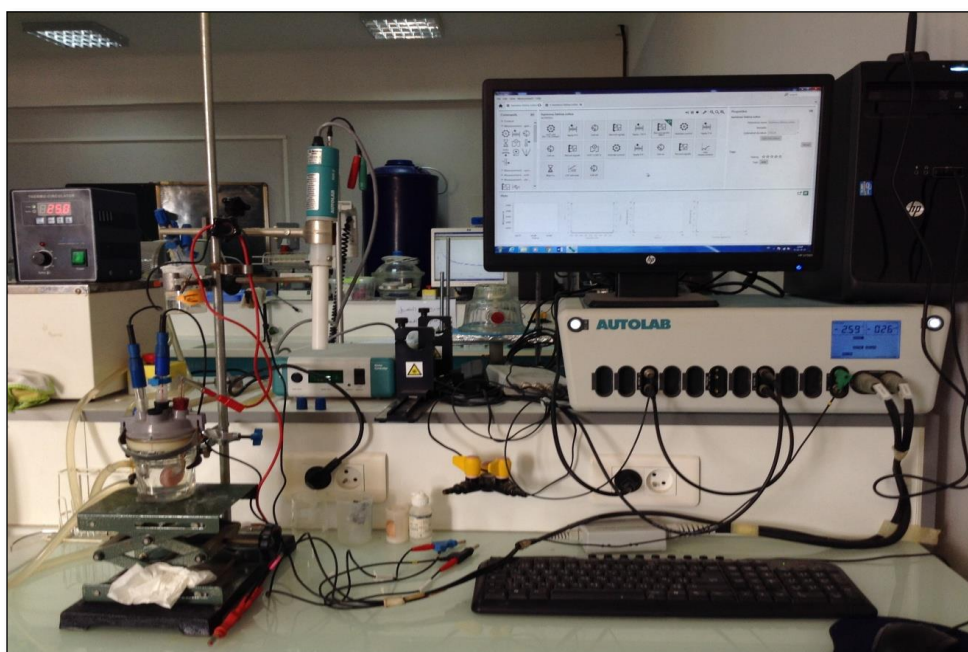


Figure II.5 : Montage expérimental de voltamétrie.

### II.4.2. Les précautions à prendre

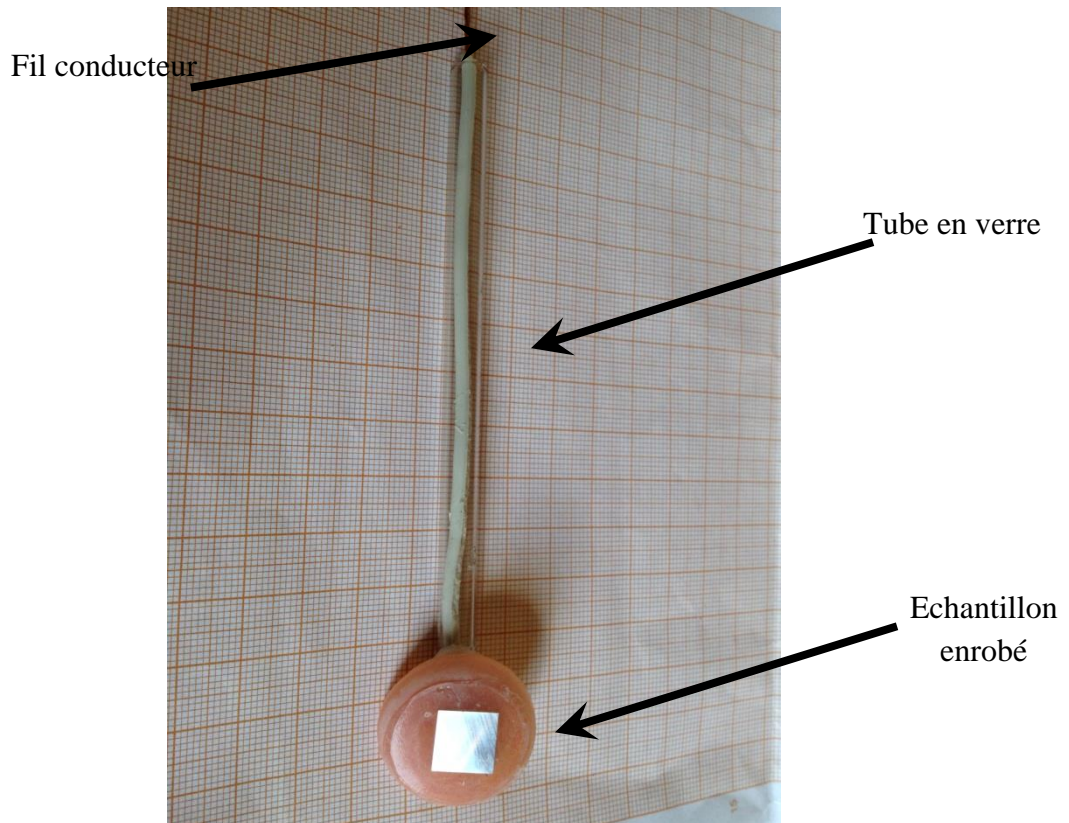
En vue d'obtenir une reproductibilité acceptable des résultats, certaines précautions doivent être prises pour les essais électrochimiques:

- les dimensions des échantillons doivent être précises et la surface doit être définie et reproductible.
- La solution doit posséder une composition déterminée invariable au cours de l'essai. L'utilisation d'une cellule à grande capacité s'impose afin de diluer les produits de réaction qui peuvent passer en solution.

- La température doit être maintenue constante.
- L'électrode de référence doit être le plus proche possible de la surface de l'échantillon afin de réduire au maximum l'effet de la résistance de l'électrolyte.

### **II.4.3. Préparation des électrodes de travail**

Lors de ce travail, nous avons utilisé des échantillons enrobés par une résine de 1 cm<sup>2</sup> de surface, reliés par un fil conducteur en cuivre. Le fil conducteur est protégé par un tube en verre (voire la Figure II.6).



**Figure II.6 :** Photo d'un échantillon enrobé représentant l'électrode de travail.

#### **II.4.3.a. Enrobage des échantillons**

Avant de passer le matériau en expérience, on doit lui faire subir un procédé classique d'enrobage avec une résine synthétique non attaquable par les acides et les bases (Voir la figure. II.7). Sur l'une de ses bases on soude un fil conducteur en cuivre. Le fil conducteur est enfoncé dans un tube de verre dont la partie soudée va au godet en plexiglas.

On remplit le godet en résine, de façon que l'échantillon et une partie du tube de verre se trouvent enrobés, et il ne nous reste qu'une seule face nue de l'échantillon, celle à exploiter.



Figure II.7: Enrobage des échantillons.

#### II.4.3.b. Préparation de la surface à étudier

La procédure de préparation retenue pour le traitement de la surface des échantillons en contact avec le milieu corrosif est décrite ci-dessous :

- afin de rendre la surface des échantillons lisse et pour éliminer toutes impuretés, les échantillons ont subi un polissage mécanique sur papiers abrasifs (du N°800 au N°2400).
- Rinçage à l'éthanol afin de nettoyer la surface de la corrosion mécanique.
- Séchage à l'air froid afin d'éviter la formation immédiate de produits de corrosion.

#### II.5. Caractérisation du produit de corrosion

A la suite de l'étude électrochimique, nous avons essayé de faire une caractérisation des produits de corrosion formés. Pour ce faire, nous avons utilisé la diffraction des rayons X, microscope optique et le MEB.

##### II.5.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode utilisée pour identifier la structure cristalline des phases présentes dans le matériau, de mesurer la composition des phases et de définir l'orientation des plans atomiques. Cette technique consiste à soumettre

l'échantillon à un faisceau de rayons X, et à récupérer le signal diffracté par les atomes des plans réticulaires (hkl).

Une partie des diffractogrammes de diffraction des Rayons X ont été réalisées au centre Nucléaires de Birine (CRNB) et l'autre partie au sein du département de Physique, Faculté de Science à l'université Mohamed Boudiaf, M'sila.

Des diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) ont été enregistrés en utilisant un diffractomètre X'PERT PRO MPD fonctionnant à 40 kV et 40 mA, en utilisant un rayonnement Cu-Ka et équipé du détecteur X'Celerator. Les données ont été recueillies sur une plage de 20-90 ° dans  $2\theta$  avec une taille de pas de 0,026 ° et une vitesse de balayage de 0,18 ° / seconde, en utilisant le détecteur X'Celerator à balayage.

### II.5.2. Microscope optique

L'évolution de la microstructure de nos échantillons avec le temps d'immersion a été suivie à l'aide d'un microscope métallographique de marque HUND équipé d'un appareil photo numérique. Nous avons réalisé cette analyse au sein du département de Physique, Faculté de Science à l'université Mohamed Boudiaf, M'sila (voir la figure II.8).



**Figure II.8:** Microscope Optique.

### **II.5.3. Microscope électronique à balayage (MEB)**

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet de réaliser des observations morphologiques, de distinguer les détails de l'ordre de nanomètre, grâce à la profondeur de champ. Sous l'impact du faisceau d'électrons, il y a émission de électrons secondaires de rétro diffusion d'électrons du faisceau incident, émission d'électrons de faible énergie, provenant de l'ionisation des atomes de l'échantillon, et émission d'électrons Auger et de rayons X caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon.



**Figure II.9:** Microscope électronique à balayage du centre CSC.

Le détecteur du MEB récupère un mélange en proportion variable d'électrons secondaires et d'électrons rétro diffusés, la proportion dépend de l'énergie primaire, de la distance échantillon-objectif, de l'angle d'incidence du faisceau primaire et du matériau observé.

Les électrons secondaires permettent de distinguer les détails de la topographie de surface de l'échantillon. Les électrons rétro diffusés permettent d'observer le contraste chimique.

Les observations au microscope électronique à balayage ont été effectuées à l'aide d'un appareil de type Zeiss Gemini 500 mené d'une caméra EBSD (CRTI) au sein du centre national de recherche en soudage et contrôle (CSC), Alger. Le microscope est couplé à un système d'analyse chimique de surface l'EDX.

# *Chapitre 3*

*« Résultats  
Et  
Discussions »*

### III.1. Caractérisation de l'alliage AZ31 à l'état initial

La figure III.1 présente une microstructure de l'état initial de l'alliage AZ31 obtenue par microscope optique. On observe des grains de la matrice  $\alpha$ -Mg avec une forme presque équiaxe ayant une taille moyenne d'environ 18  $\mu\text{m}$ . Cette dernière a été déterminée grâce à la méthode de l'interception de ligne. On note aussi la présence d'une quantité de macles de forme lenticulaires (indiqué par les flèches). Une telle microstructure a été déjà observée par Al-Samman et al. [30].

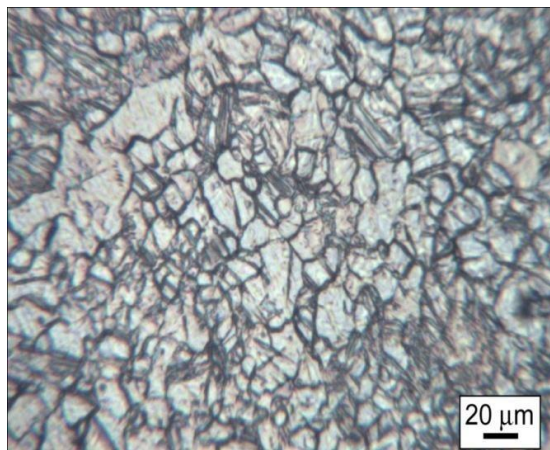


Figure III.1 : Microstructure de l'alliage AZ31 à l'état reçu.

La figure III.2 présente le diffractogramme obtenu pour l'alliage AZ31 à l'état reçu. On observe l'existence des pics caractéristiques  $\{10.0\}$ ,  $\{00.2\}$ ,  $\{10.1\}$ ,  $\{10.2\}$ ,  $\{11.0\}$ ,  $\{10.3\}$ ,  $\{11.2\}$ ,  $\{20.1\}$ ,  $\{00.4\}$  et  $\{104\}$  associés à la matrice (Mg) de structure HCP. On note l'existence d'un pic en position  $2\theta = 44.59^\circ$  qui n'a pas pu être identifié.

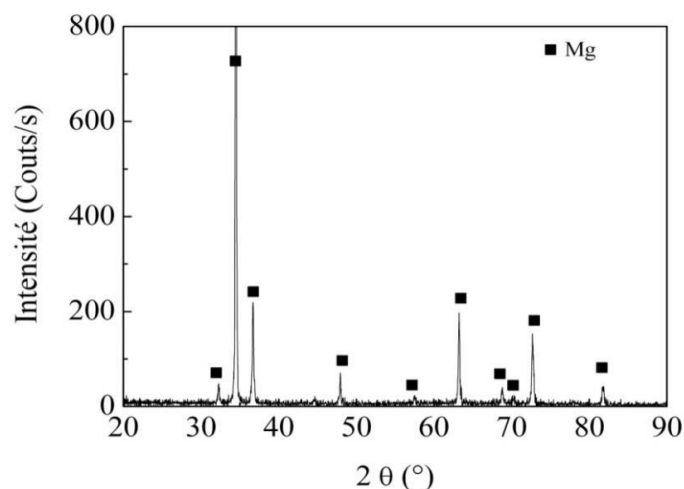


Figure III.2 : Diffractogramme des rayons X de l'alliage AZ31 à l'état reçu.

**Tableau III.1 :** Données cristallographiques du dépouillement du diffractogramme de l'alliage AZ31 à l'état reçu.

No.	$2\theta$ [°]	d [Å]	(hkl)
1	32.27	2.771	(10.0)
2	34.49	2.598	(00.2)
3	36.69	2.447	(10.1)
4	44.59	-	
5	47.92	1.896	(10.2)
6	57.51	1.601	(11.0)
7	63.23	1.469	(10.3)
8	68.80	1.363	(11.2)
9	70.21	1.339	(20.1)
10	72.71	1.299	(00.4)
11	81.77	1.176	(10.4)

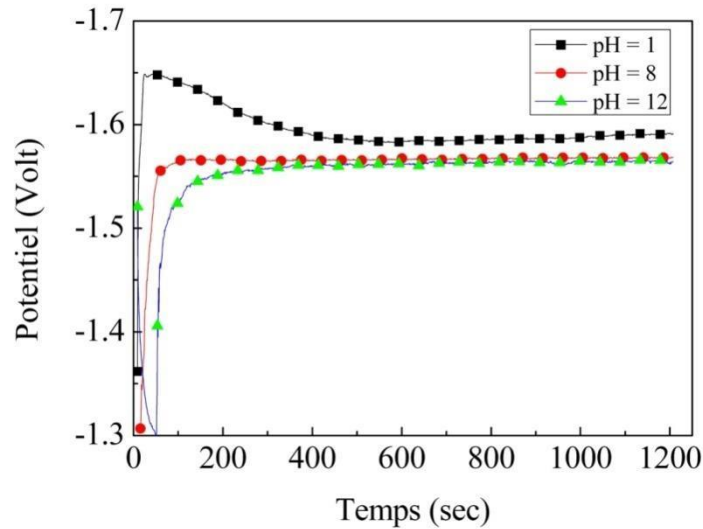
Les paramètres de maille ont été extraits après avoir réalisé un « fit » sur le diffractogramme et procéder à l'affinement des paramètres de maille. Toutes ces étapes ont été effectuées en utilisant un logiciel adéquat. On peut affirmer que nos valeurs sont proches de la valeur du Mg pur (Tableau III.2), il existe un sensible effet de contraction de la maille du réseau cristallin de l'alliage, et cela peut être expliqué par l'effet des éléments d'addition Al et Zn.

**Tableau III.2 :** Paramètres de maille calculée l'alliage AZ31 à l'état reçu.

Paramètres de maille (Å°)	Nos résultats	Littérature
a	3.202 ± 0.03	3.209 [31]
c	5.198 ± 0.05	5.210[31]

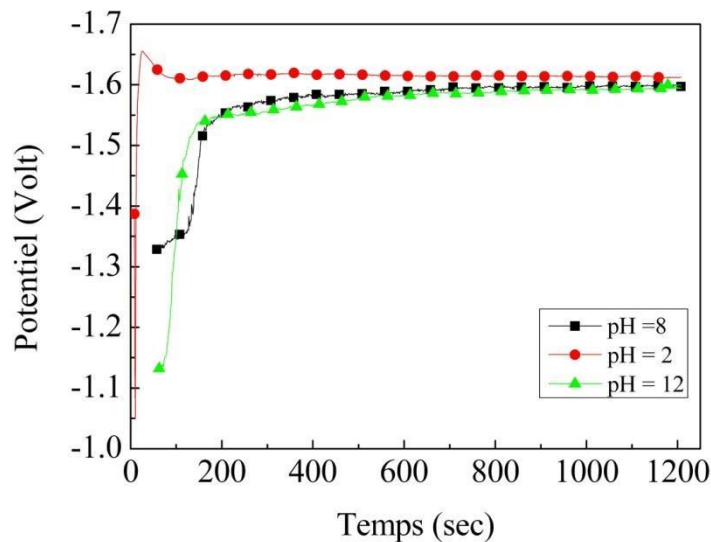
## III.2. Caractérisation de la corrosion de l'alliage AZ31 dans la solution NaCl

**III.2.1. Comportement électrochimique de l'alliage AZ31 dans la solution NaCl** Les Figures III.3 et III.4 présentent respectivement les courbes de l'évolution du potentiel à circuit ouvert de l'alliage AZ31 dans la solution 1%NaCl et 3.5%NaCl sous différents valeurs du pH (= 2, 7 et 11).



**Figure III.3 :** Evolution du potentiel à circuit ouvert en fonction du temps dans la solution 1%NaCl avec différentes valeur du pH.

Pour toutes les conditions d’immersion, le potentiel augmente en fonction du temps d’immersion jusqu’à qu’il se stabilise. Sauf pour le pH = 2 ou le potentiel augmente puis diminue avant qu’il se stabilise. Les valeurs des potentiels et du temps de stabilisation des différentes conditions d’immersion sont regroupées dans le tableau III.3. Le potentiel et le temps de stabilisation diminuent en augmentant le pH. Alors que les valeurs du potentiel dans la solution 1%NaCl sont légèrement inférieures à ceux dans la solution d’immersion 3.5%NaCl.

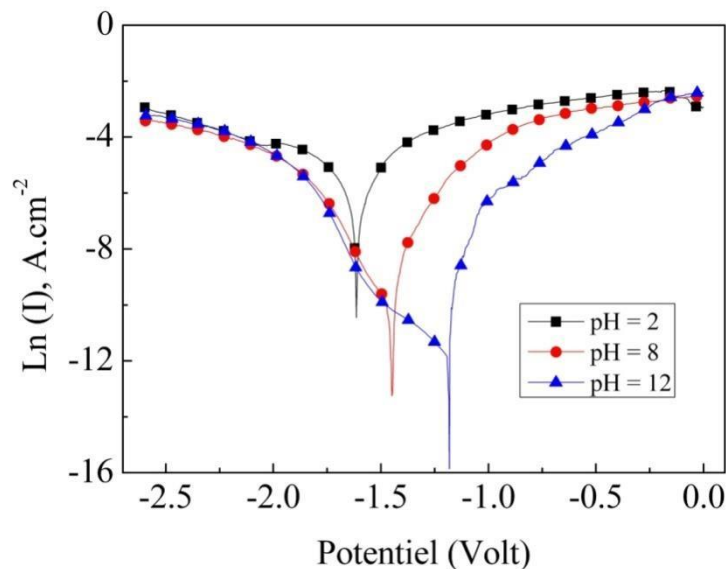


**Figure III.4 :** Evolution du potentiel à circuit ouvert en fonction du temps dans la solution 3.5%NaCl avec différentes valeur du pH.

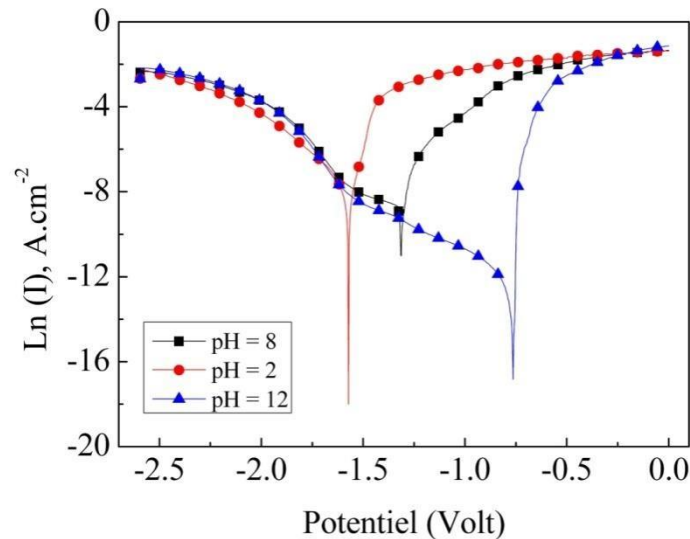
**Tableau III.3** : Valeurs des potentiels et du temps de stabilisation des différentes conditions d'immersion.

	$E_{ocp}$ (V)	
<b>1%NaCl</b>		<b>Temps de stabilisation (s)</b>
pH = 2	-1.58	460
pH = 7	-1.56	230
pH = 12	-1.56	107
<b>3.5%NaCl</b>		
pH = 2	-1.61	160
pH = 7	-1.59	250
pH = 12	-1.57	200

Une fois le potentiel à circuit ouvert a atteint l'état stationnaire, les voltamogrammes cycliques obtenus pour les différentes conditions d'immersion ont été enregistrés et leurs courbes sont illustrées dans les Figures III.5 et III.6. Les paramètres de corrosion tirés de ces courbes sont présentés dans le tableau III.4. On constate que le tracé général des courbes de polarisation est similaire pour les six échantillonsoù les branches anodiques et cathodiques ne sont pas tout a fait symétriques. Cette similitude traduit l'évolution identique de l'hydrogène dans la courbe de polarisation cathodique et la formation de  $Mg^{2+}$  due à la dissolution de Mg dans la courbe de polarisation anodique.



**Figure III.5** : Courbe potentiodynamique de l'alliage AZ31 dans la solution 1%NaCl à différentes valeurs du pH.



**Figure III.6 :** Courbe potentiodynamique de l’alliage AZ31 dans la solution 3.5%NaCl à différentes valeurs du pH.

Le tableau III.4 présente les paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation ainsi que les résistances à la polarisation et les taux de corrosion calculés pour tous les échantillons. Comme on peut le voir, le potentiel de corrosion  $E_{corr}$  de l’alliage AZ31 dans les deux solutions d’immersion est décalé vers des valeurs négatives en diminuant les valeurs du pH.

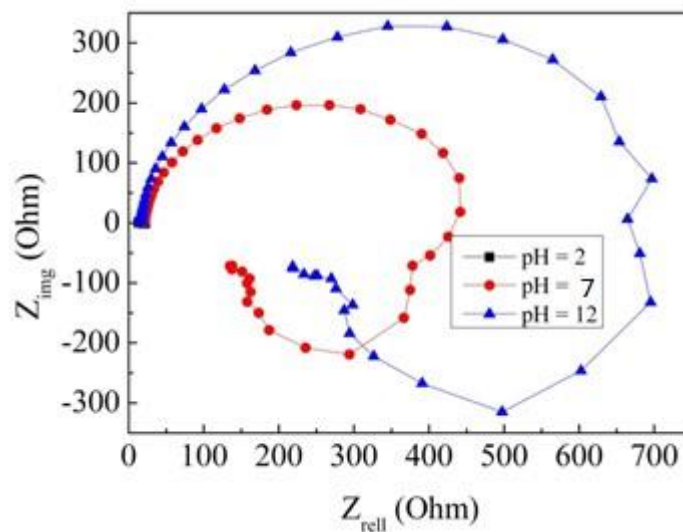
**Tableau III.4 :** Paramètres électrochimiques obtenus à partir du test de polarisation potentiodynamique de l’alliage AZ31 dans les solutions 1%NaCl et Na3.5Cl sous différents valeurs du pH.

	$E_{corr}$ (V)	$I_{corr}$ (A.cm <sup>-2</sup> )	$\beta_a$ (V)	$\beta_c$ (V)	$R_p$ ( $\Omega$ .cm <sup>2</sup> )	$CR$ (mm/ans)
<b>1%NaCl</b>						
pH = 2	-1.70	0.0078	0.311	-0.58	11.27	177.02
pH = 7	-1.36	0.0042	0.40	-0.72	26.87	95.35
pH= 12	-1.18	0.0001	0.06	-0.31	228.32	2.27
<b>3.5%NaCl</b>						
pH = 2	-1,80	0.0096	0.41	-0.43	9.65	217.07
pH = 7	-1.55	0.0075	0.37	-0.38	10.91	170.75
pH= 12	-1.41	0.0029	0.26	-0.25	19.03	66.04

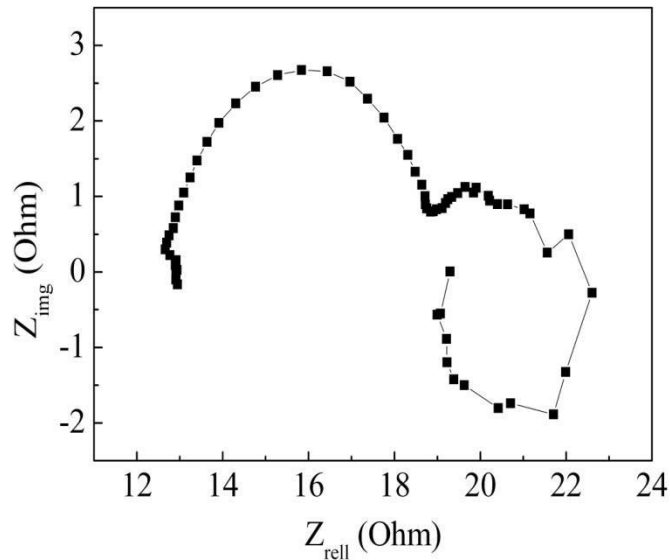
L’alliage AZ31 est plus noble dans la solution qui contient 1% de Cl. La résistance a la polarisation est plus grande dans les solutions alcalines (pH = 12) et comme on peut le

constater aussi que l'alliage AZ31 est plus résistant dans la solution 1%NaCl. L'alliage AZ31 immergé dans la solution 3.5%NaCl sous pH= 2 subit un grand taux de corrosion de 217 mm par an. Alors, le plus faible taux de corrosion trouvé est de 2.27 mm par an pour l'échantillon émergé dans la solution 1%NaCl sous pH = 12. Il convient de noter que nos valeurs sont en bon accord avec ceux tabulés pour les séries d'alliages AZ [32]. En effet, le taux de corrosion des matériaux dépend fortement du temps d'immersion. Par exemple, Wen et al. [33] ont trouvé que l'ordre des taux de corrosion de quatre alliages à base Mg émergés pendant 1 jour dans la solution SBF est comme suit: AZ91D <AZ61 <AZ31 <Mg pur. Cet ordre a changé à AZ91D <pure Mg <AZ61 <AZ31 après 24 jours d'immersion [33].

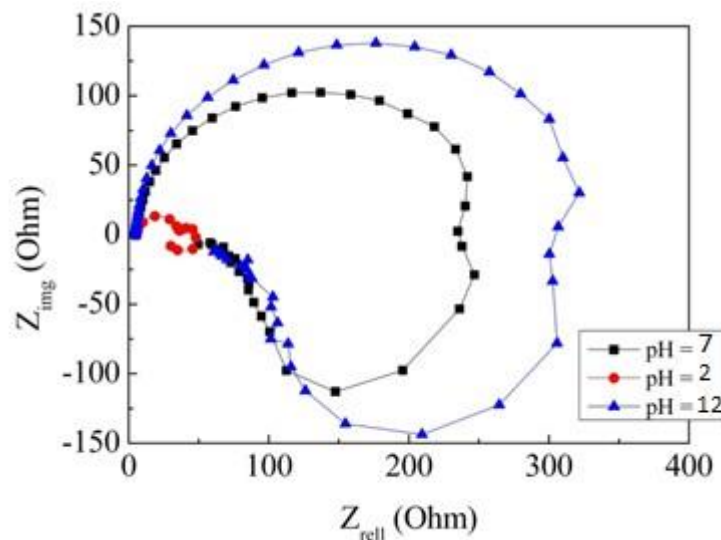
Les Figures III.7–III.9 montrent respectivement les diagrammes de spectroscopie d'impédance de l'alliage AZ31 dans les solutions 1%NaCl et 3.5%NaCl sur un intervalle du pH allant de 2 à 12. Un agrandissement du diagramme de l'alliage AZ31 immergé dans la solution 1%NaCl pour le pH = 2 est présenté sur la Figure III.8. Il est à noter que ces diagrammes ont été obtenus après la stabilisation du potentiel de corrosion.



**Figure III.7 :** Diagrammes d'impédance de l'alliage AZ31 dans la solution 1%NaCl à différentes valeurs de pH.



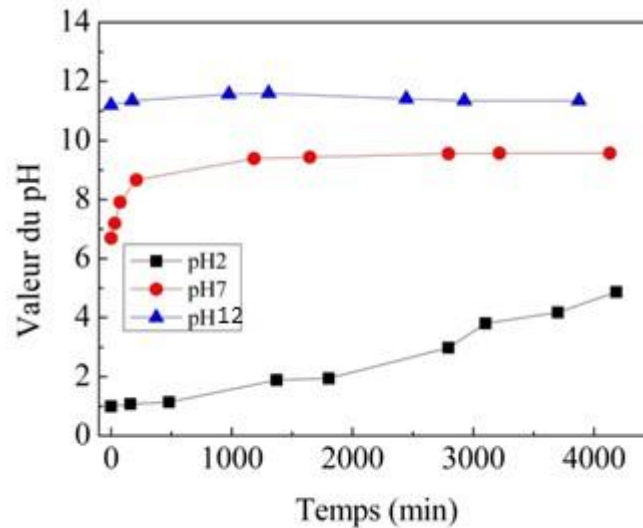
**Figure III.8 :** Diagrammes d'impédance de l'alliage AZ31 dans la solution 1%NaCl sous  $\text{pH} = 2$ .



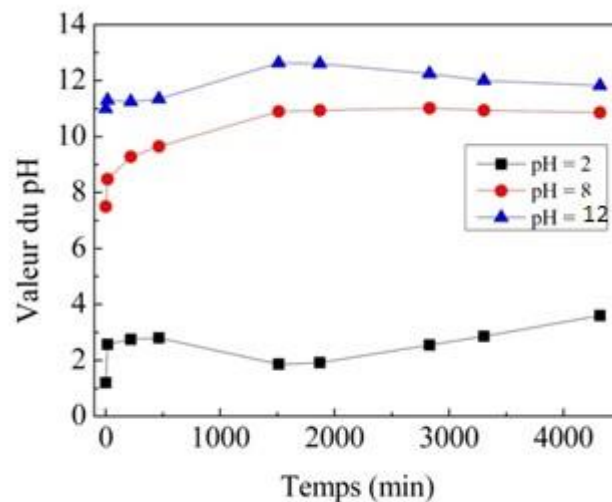
**Figure III.9 :** Diagrammes d'impédance de l'alliage AZ31 dans la solution 3.5%NaCl à différentes valeurs de  $\text{pH}$ .

Pour les deux solutions et quand le  $\text{pH} = 2$ , les diagrammes d'impédance présentés sont caractérisés par deux boucles capacitatives et une boucle inductive. Par contre, quand le  $\text{pH} = 7$  et  $12$  les diagrammes d'impédance sont caractérisés par une seule boucle capacitative et une boucle inductive. On peut conclure que le mécanisme réactionnel de la corrosion ne dépend pas de la concentration des ions chlorure mais plutôt dépend fortement de l'acidité de la solution d'immersion.

La variation de la forme des diagrammes en fonction du pH doit être expliquée en prenant en compte l'évolution du pH de la solution durant le temps de stabilisation. En effet, les Figures III.10 et III.11 montrent l'évolution du pH dans les solutions 1%NaCl et 3.5%NaCl en fonction du temps d'immersion de l'alliage AZ31 jusqu'à 3 jours.



**Figure III.10:** Evolution du pH en fonction du temps d'immersion dans la solution 1%NaCl de l'alliage AZ31.



**Figure III.11:** Evolution of pH en fonction du temps d'immersion dans la solution 3.5%NaCl de l'alliage AZ31.

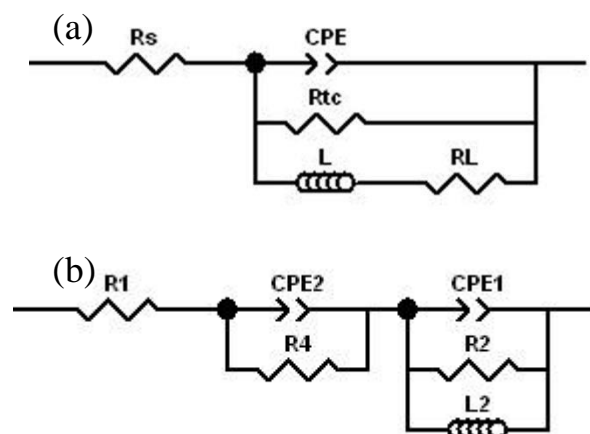
Comme il est montré le pH des solutions ayant un pH = 7 et 12 augmente et se stabilise respectivement autour de 10 et 12 à cause de la réaction d'évolution d'hydrogène. D'après la littérature, un pH supérieur à 9 favorise la formation de la couche  $Mg(OH)_2$

[34]. Par contre, le pH des solutions de 1%NaCl et 3.5%NaCl ayant un pH = 2 augmente jusqu'à pH = 4 de façon continue avec l'augmentation du temps d'immersion et aucun signe de stabilisation n'est remarqué même après 3 jours d'immersion.

La première boucle capacitive correspond au transfert de charge, alors que la seconde boucle observée sous pH = 2 est attribuée au processus de diffusion des espèces. La boucle inductive est attribuée à l'apparition de la corrosion par piqûres, la dissolution du film protecteur et la destruction de la surface de l'échantillon [35]. D'autre part, elle a été attribuée à la relaxation des espèces adsorbées (comme  $Mg^+$  et  $Mg(OH)^+$ ) à l'électrode [36].

Il est évident des Figures III-7–III.9 que les diamètres des boucles capacitives diminuent avec l'augmentation de la concentration d'ion chlorure et la diminution du pH sauf dans le cas du pH = 2. En effet, le diamètre de la boucle capacitive représente la résistance de polarisation de l'échantillon ce qui implique que l'alliage AZ31 immergé dans la solution 1%NaCl a une résistance à la corrosion plus élevée.

Afin d'analyser les mécanismes de corrosion de l'alliage AZ31 sous l'effet de la concentration d'ions chlorure et pH, un circuit électrique équivalent correspondant est proposé et les données d'ajustement des courbes d'impédance sont présentés dans la Figure III.12 et Tableaux III.5 et III.6.



**Figure III.12:** Circuit équivalent de l'alliage AZ31 émergé dans les solutions 1%NaCl et 3.5%NaCl sous : (a) pH = 7 et 12 et (b) pH = 2.

Dans le circuit équivalent,  $R_s$  est la résistance de la solution électrolyte. En fait, ces valeurs dépendent de la conductivité du milieu d'essai et de la géométrie de la cellule utilisée et ne contribuent pas au processus d'électrode.

**Tableau III.5 :** Paramètres électrochimiques obtenus par le fit des données d'impédance.

	$R_s$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$CPE$ ( $\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ )		$R_{tc}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$L$ ( $\text{H} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$R_L$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ )
		$Y$	$n$			
<u>1%NaCl</u> pH						
= 7	20.3	$4.5 \cdot 10^{-5}$	0.91	449.5	148.2	122.3
pH = 12	15.3	$4.1 \cdot 10^{-5}$	0.92	731.2	256.3	271.1
<u>3.5%NaCl</u>						
pH = 7	5.3	$6.9 \cdot 10^{-5}$	0.91	245.8	76.3	80.7
pH = 12	4.5	$5.1 \cdot 10^{-5}$	0.92	325.5	107.4	103.2

**Tableau III.6 :** Paramètres électrochimiques obtenus par le fit des données d'impédance.

	$R_1$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$CPE2$ ( $\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ )		$R_4$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$CPE1$ ( $\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ )		$R_2$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$L$ ( $\text{H} \cdot \text{cm}^{-2}$ )
		$Y$	$n$		$Y$	$n$		
<u>1%NaCl</u>								
pH = 2	12.7	0.03	0.75	6.15	$6.4 \cdot 10^{-5}$	0.92	6.02	3.13
<u>3.5%NaCl</u>								
pH = 2	5.68	0.01	0.72	20.85	$2.6 \cdot 10^{-5}$	0.93	29.6	79.97

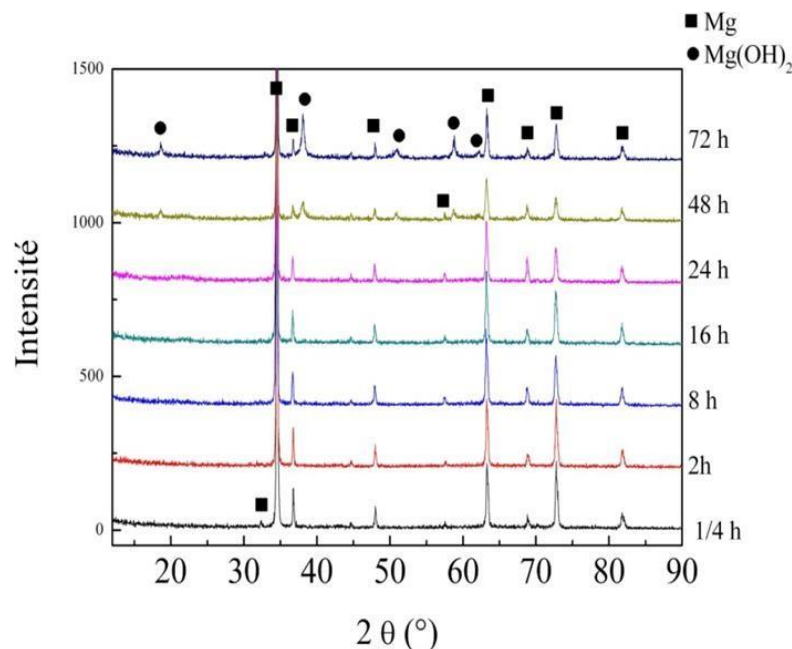
La résistance à la polarisation  $R_{tc}$  augmente en augmentant la valeur du pH de 7 vers 11 dans les deux solutions d'immersion. La plus grande valeur ( $731.2 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ) est affichée pour l'alliage AZ31 immergé dans la solution 1%NaCl sous pH = 12. Ce résultat confirme que le film d'oxydation formé à la surface de cet échantillon a une meilleure capacité à protéger l'alliage contre la corrosion.

Le diamètre de la boucle inductive dépend de la taille et de l'intensité de la corrosion localisée dans la surface de l'échantillon [37]. Il a été observé que les petites cavités de corrosion entraînaient une forte boucle d'induction, et plus la corrosion était sévèrement localisée, plus la boucle d'induction devenait moins prononcée [37].

### III.2.2. Caractérisation des produits de corrosion de l'alliage AZ31 dans la solution NaCl

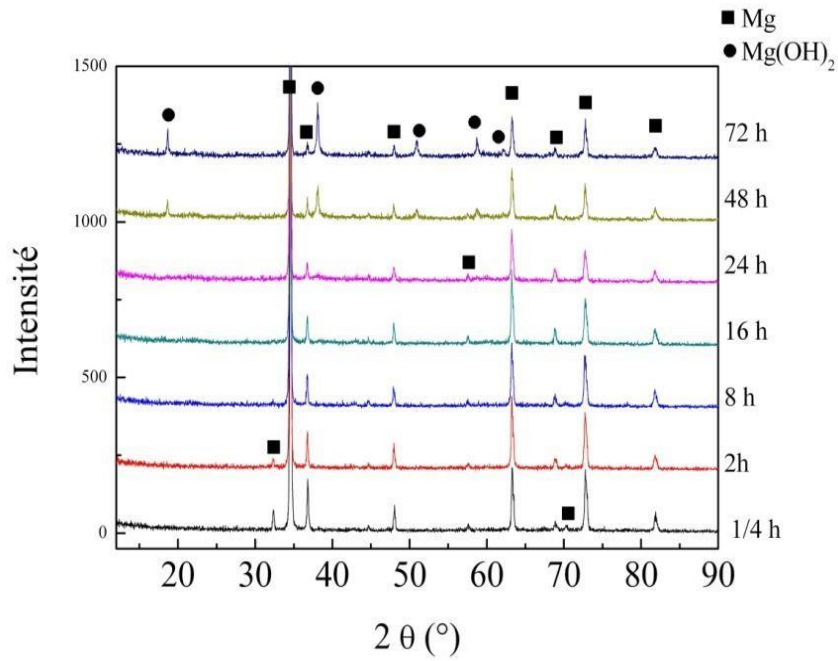
Les Figures III.13–III.17 présentent respectivement les diffractogrammes de l'alliage AZ31 en fonction du temps d'immersion jusqu'à 3 jours dans la solution 1%NaCl sous pH = 2,7 et 11 et dans la solution 3.5%NaCl sous pH = 2 et 12. Dans tous les cas

considérés on constate qu'avec l'existence des pics caractérisant la matrice Mg il y a l'apparition de nouveaux appartenant au composé  $Mg(OH)_2$ . Il est observable que la quantité de pics de la phase  $Mg(OH)_2$  développer dans la solution 1%NaCl sous  $pH = 12$  ( $2\theta = 38.03^\circ$ ) est la plus faible comparant aux autres conditions ( $2\theta = 18.69, 38.03, 51.06, 58.70, \text{ et } 62.24^\circ$ ). D'après les diffractogramme le composé  $Mg(OH)_2$  apparait après 48 h d'immersion dans les solutions sous  $pH = 2$ . Alors qu'elle apparait après 16 h d'immersion dans la solution Na3.5Cl sous  $pH = 12$ . Il est à noter que l'intensité des pics de  $Mg(OH)_2$  est plus forte dans la solution 3.5%NaCl sous  $pH = 2$  que celle dans la solution 1%NaCl sous la même valeur du  $pH$  indiquant que sa quantité est plus grande dans la solution 3.5%NaCl.

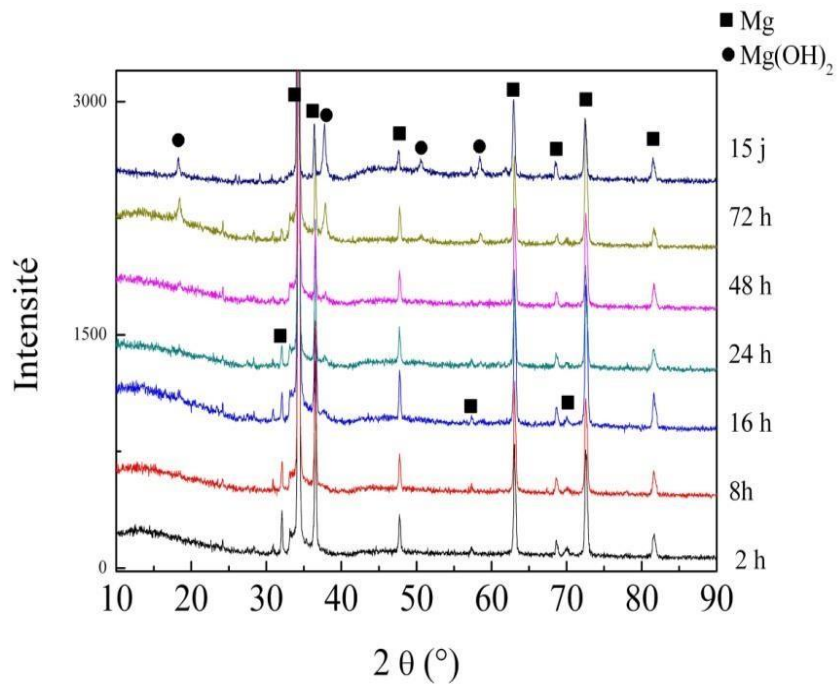


**Figure III.13:** Diffractogrammes en fonction du temps d'immersion dans la solution 1%NaCl sous  $pH = 2$  de l'alliage AZ31.

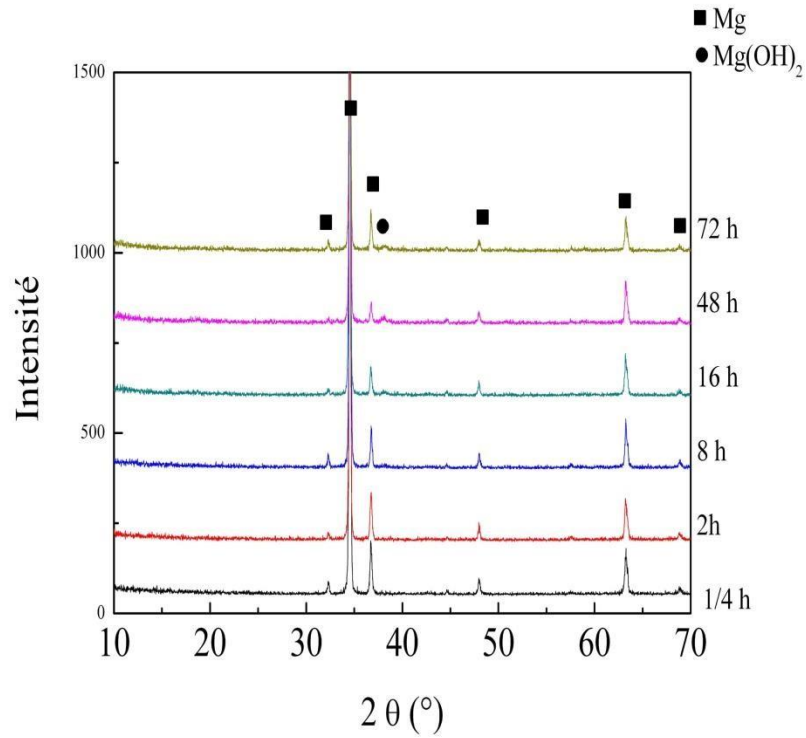
Il a été rapporté que le film du produit de corrosion formé sur la surface de Mg est multicouche et consistait en une fine couche interne de MgO recouverte de  $Mg(OH)_2$  [38]. Après hydratation, MgO pourrait progressivement se transformer en  $Mg(OH)_2$  [39]. De plus, l'épaisseur de la couche MgO diminue avec l'augmentation de la teneur en Al dans les alliages Mg-Al [39]. Le fait que ce composé n'a pas été détecté par la technique DRX semble pouvoir être expliqué par deux hypothèses : 1) ou bien il est sous forme amorphe, 2) il est cristallisé mais en quantité tellement faible, donc indétectable.



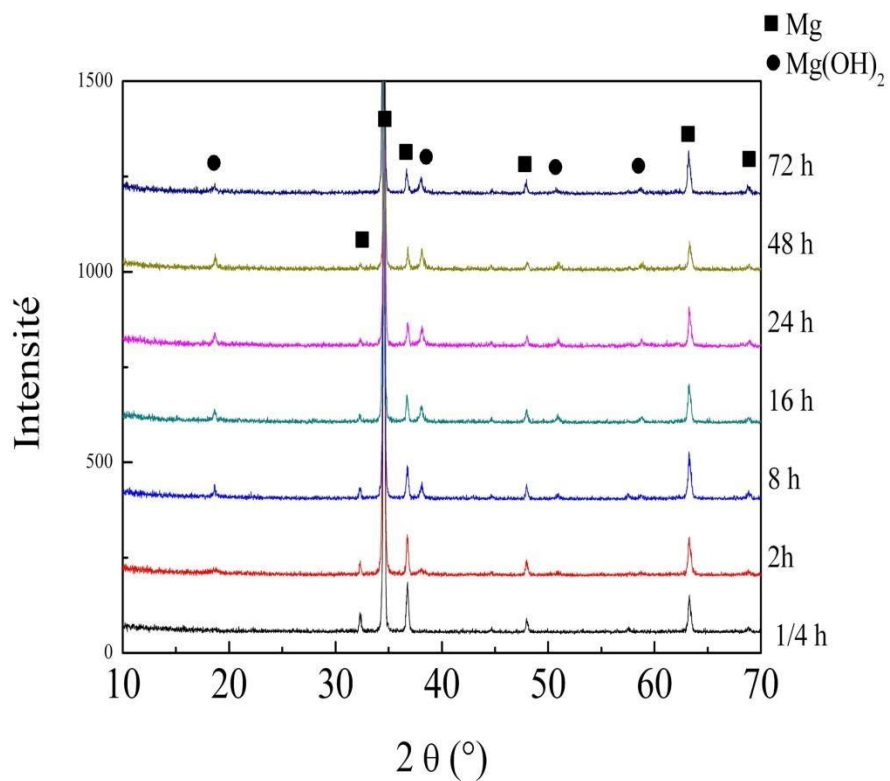
**Figure III.14:** Diffractogrammes en fonction du temps d'immersion dans la solution 3.5%NaCl sous pH = 2 de l'alliage AZ31.



**Figure III.15:** Diffractogrammes en fonction du temps d'immersion dans la solution 1%NaCl sous pH = 7 de l'alliage AZ31.

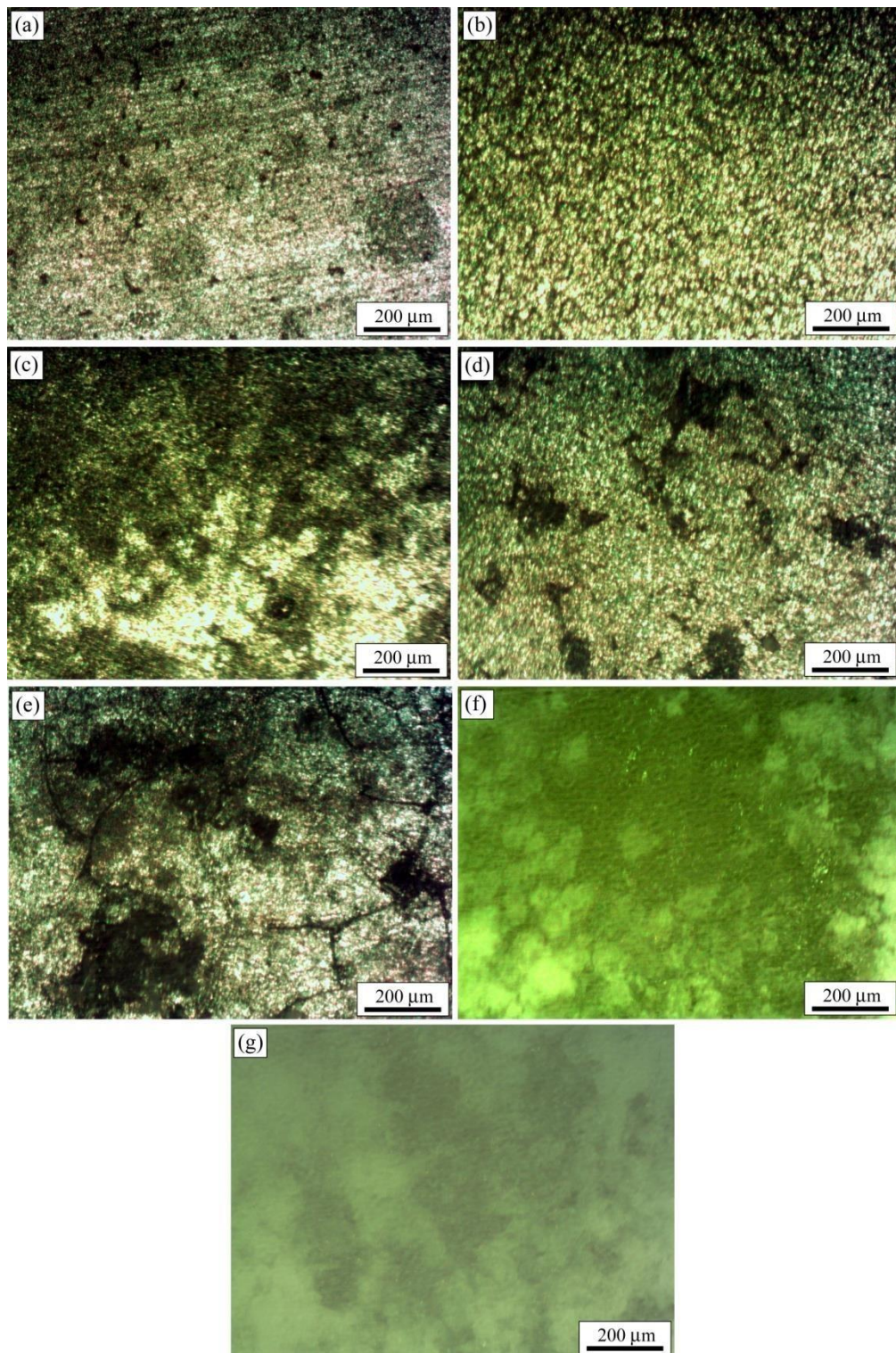


**Figure III.16:** Diffractogrammes en fonction du temps d'immersion dans la solution 1%NaCl sous pH = 12 de l'alliage AZ31.

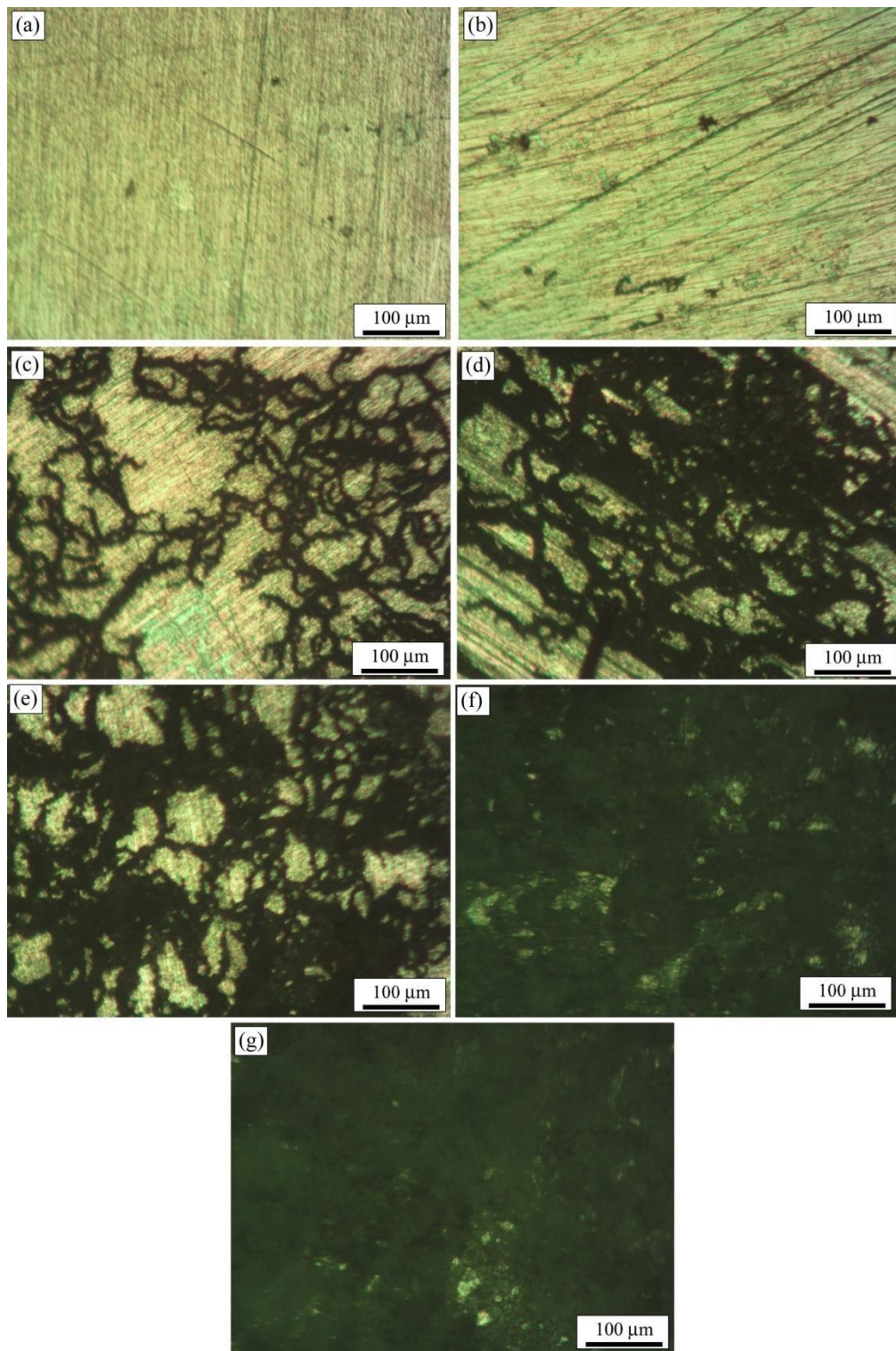


**Figure III.17:** Diffractogrammes en fonction du temps d'immersion dans la solution 3.5%NaCl sous pH = 12 de l'alliage AZ31.

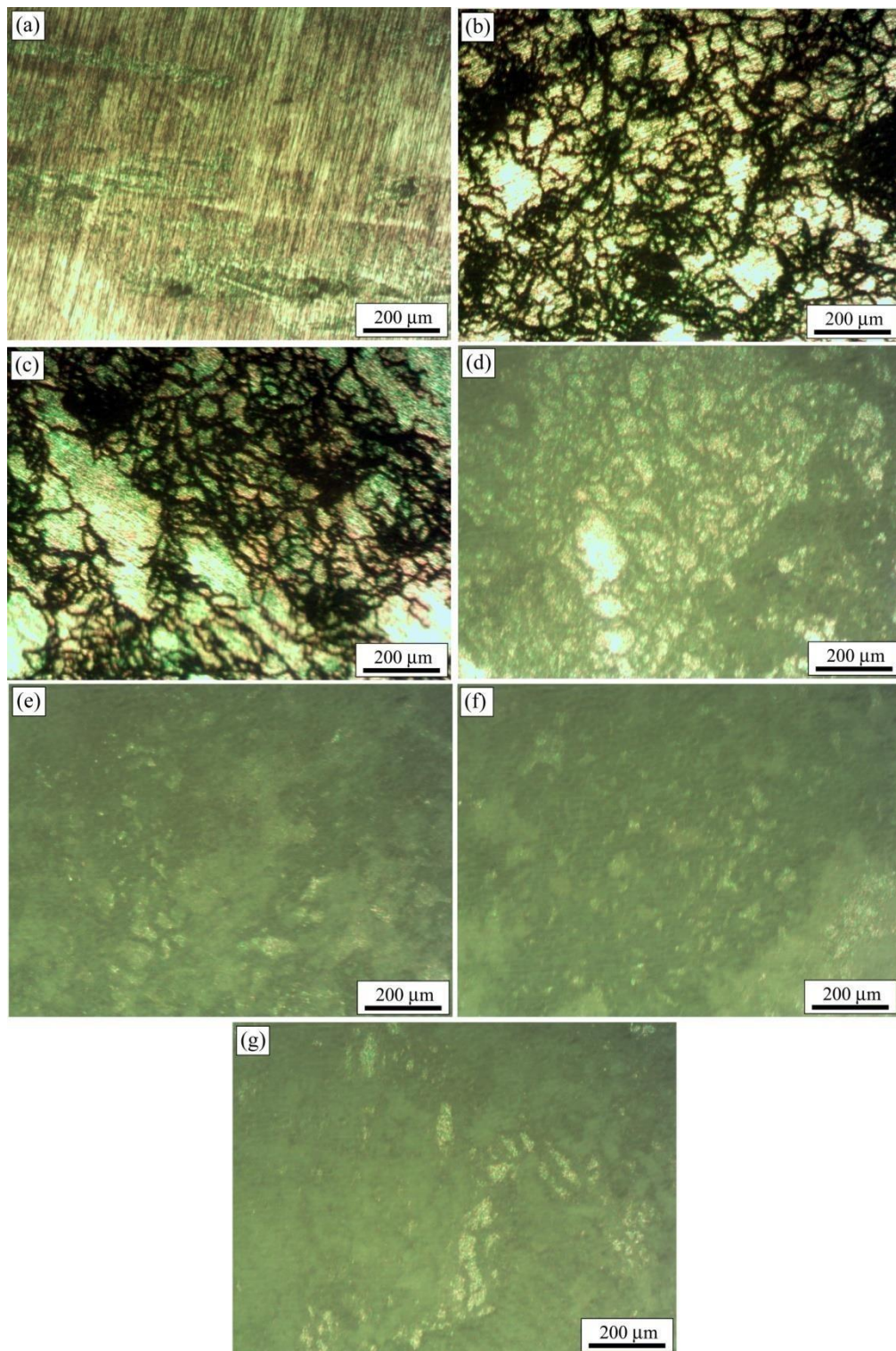
Afin de mettre en évidence l'évolution de la morphologie de la corrosion dans l'alliage AZ31 en fonction du temps d'immersion, des micrographies optiques ont été prises au niveau des surfaces des échantillons AZ31 immergés dans les solutions 1%NaCl et Na 3.5%Cl sous pH = 2, 7 et 12. Elles sont regroupées dans les Figures III.18–23. Les zones corrodées sont généralement sombres, et le métal a perdu son apparence brillante. Il est clair que la morphologie de la corrosion dépend du pH de la solution. D'après les Figures, la morphologie de la corrosion sous pH=2 est plus homogène et moins sombre sur toute la surface de l'échantillon. Ce qui dénote un taux de corrosion modéré. De plus, nous n'avons pas noté d'envahissement total de la surface par les produits de corrosion. Par contre, la morphologie de la corrosion sous pH = 7 et 12 est plus localisé et elle a une forme type « filiforme ». La surface des zones corrodées augmente en fonction du temps d'immersion jusqu'à l'envahissement total après 48 h d'immersion pour pH de 12. Ce type de morphologie a été rapportée dans de nombreux alliages à base de Mg [37, 40]. Il est à noter aussi que la quantité et l'apparition des produits « filiformes » dépend de la concentration en ions Chlorure.



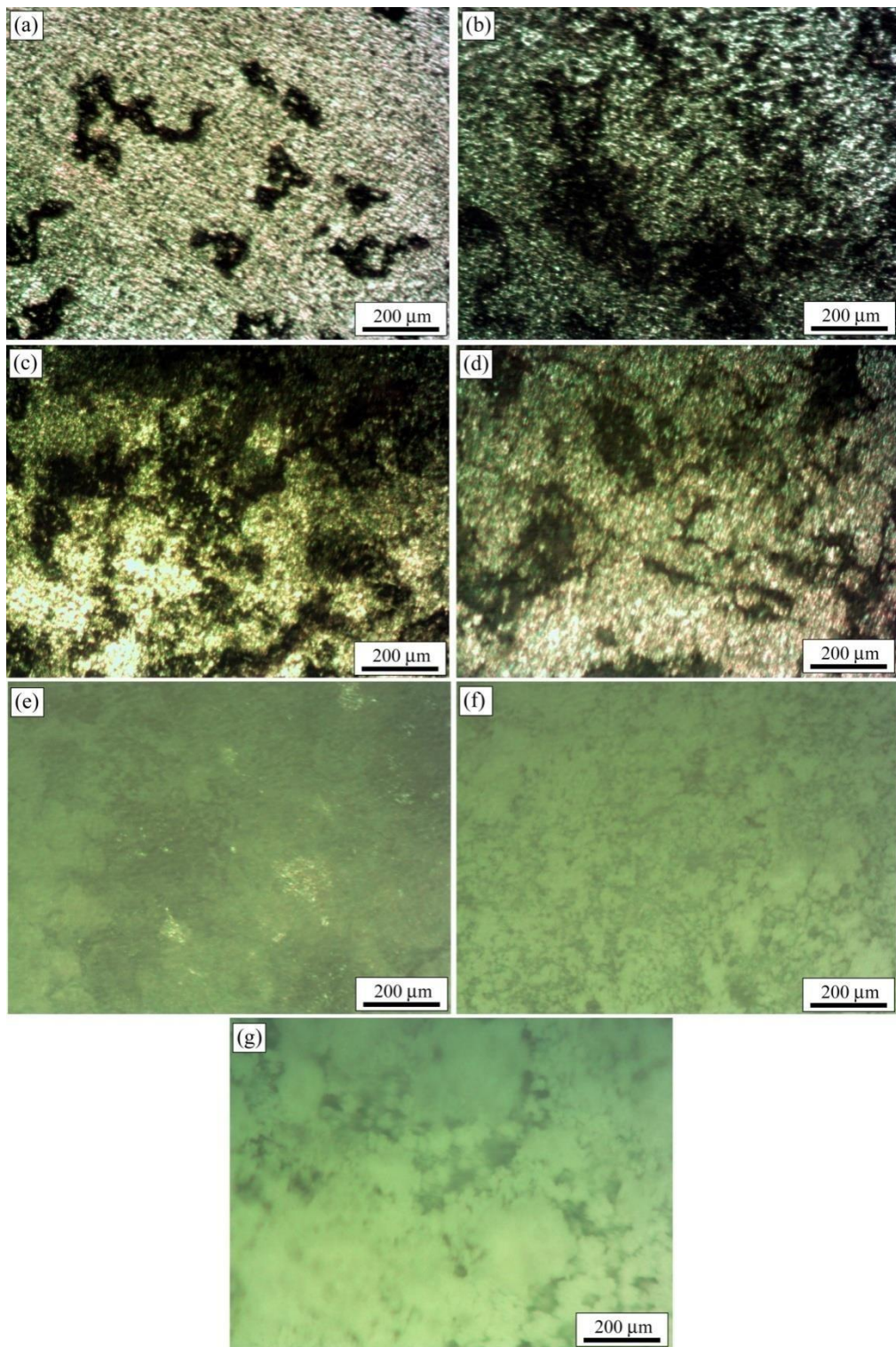
**Figure III.18:** Evolution de microstructure de l'alliage AZ31 après immersion dans la solution 1%NaCl sous pH = 2 pendant : (a) 15 min, (b) 2 h, (c) 8h, (d) 16h, (e) 24 h, (f) 48 h et (g) 72h.



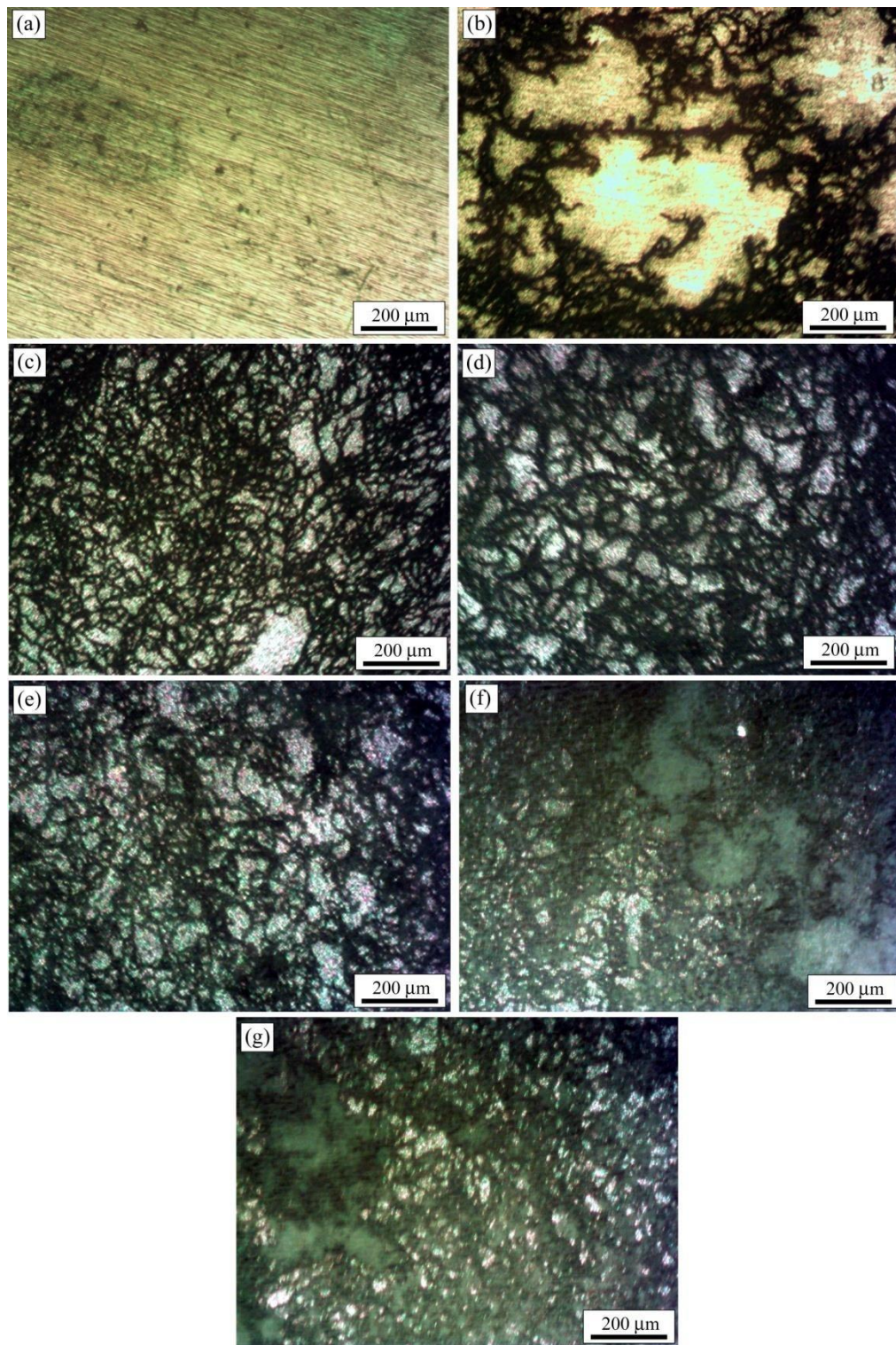
**Figure III.19:** Evolution de microstructure de l'alliage AZ31 après immersion dans la solution 1%NaCl sous pH = 7 pendant : (a) 15 min, (b) 2 h, (c) 8h, (d) 16h, (e) 24 h, (f) 48 h et (g) 72h.



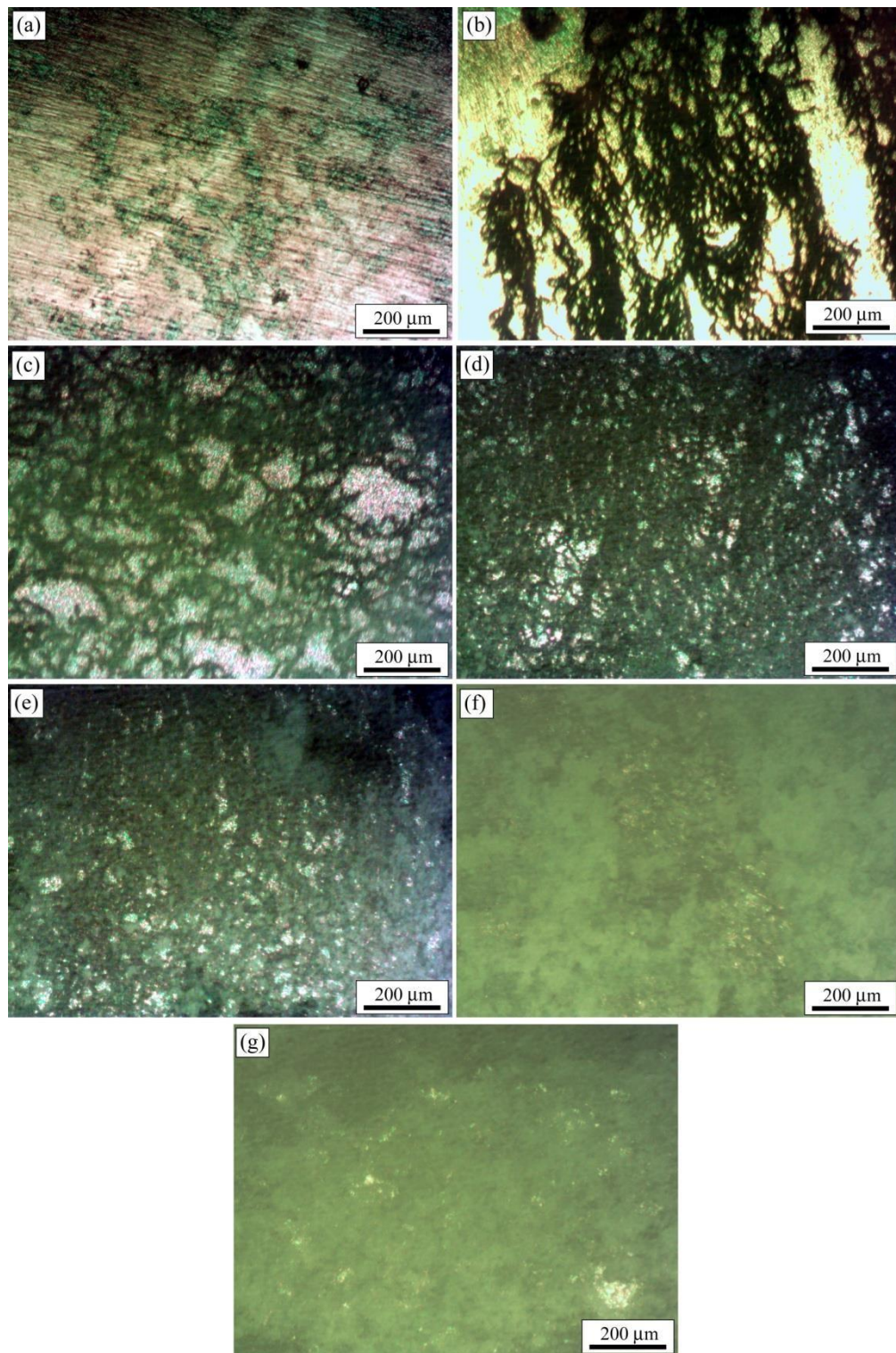
**Figure III.20:** Evolution de microstructure de l'alliage AZ31 après immersion dans la solution 1%NaCl sous pH = 12 pendant: (a) 15 min, (b) 2 h, (c) 8h, (d) 16h, (e) 24 h, (f) 48 h et (g) 72h.



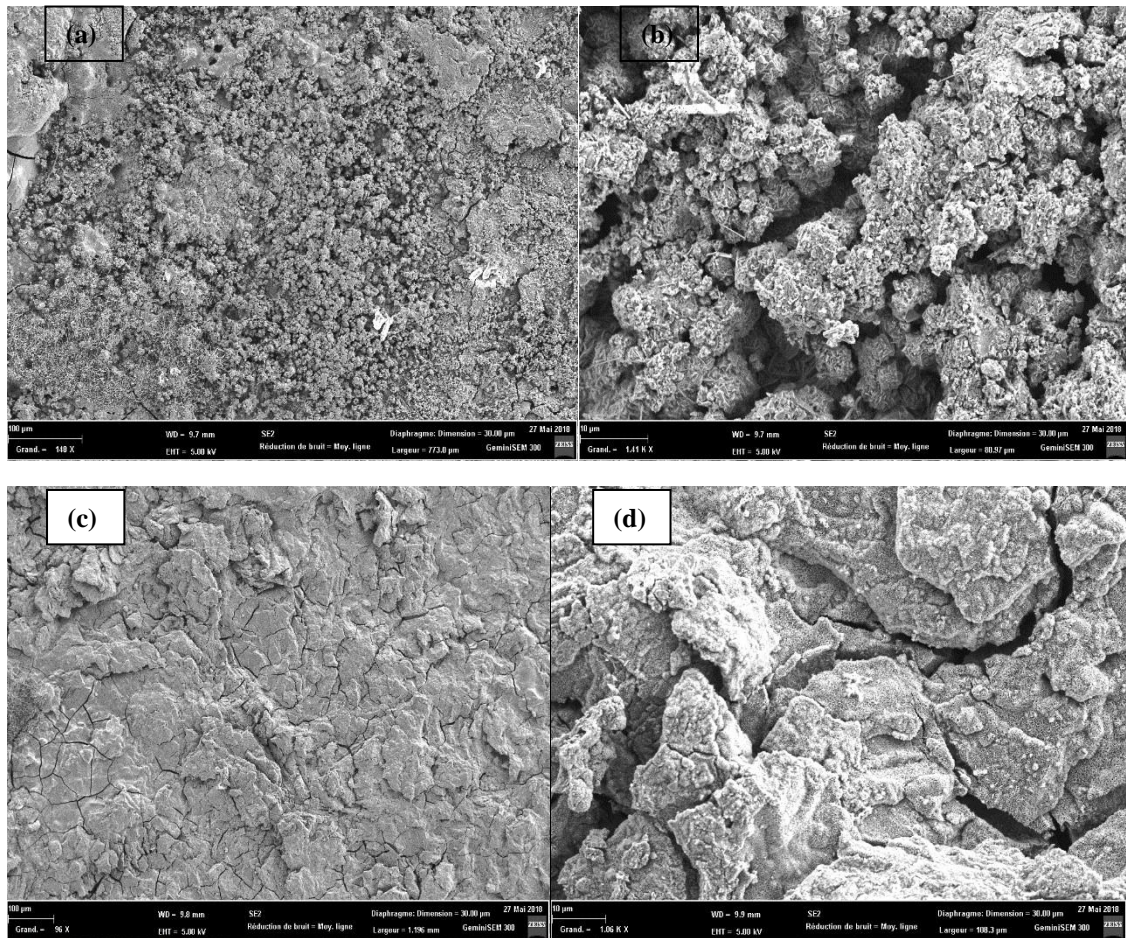
**Figure III.21:** Evolution de la microstructure de l'alliage AZ31 après immersion dans 3.5%NaCl sous pH = 2 pendant: (a) 15 min, (b) 2 h, (c) 8h, (d) 16h, (e) 24 h, (f) 48 h et (g) 72h.



**Figure III.22:** Evolution de la microstructure de l'alliage AZ31 après immersion dans 3.5% NaCl sous pH = 7 pendant: (a) 15 min, (b) 2 h, (c) 8h, (d) 16h, (e) 24 h, (f) 48 h et (g) 72h.



**Figure III.23:** Evolution de la microstructure de l'alliage AZ31 après immersion dans 3.5% NaCl sous pH = 12 pendant: (a) 15 min, (b) 2 h, (c) 8h, (d) 16h, (e) 24 h, (f) 48 h et (g) 72h.



**Figure III.24:** Micrographies SEM de l'alliage AZ31 après 72 h d'immersion dans la solution: (a), (b) 1%NaCl sous pH = 2 et (c), (d) 3.5%NaCl sous pH = 2.

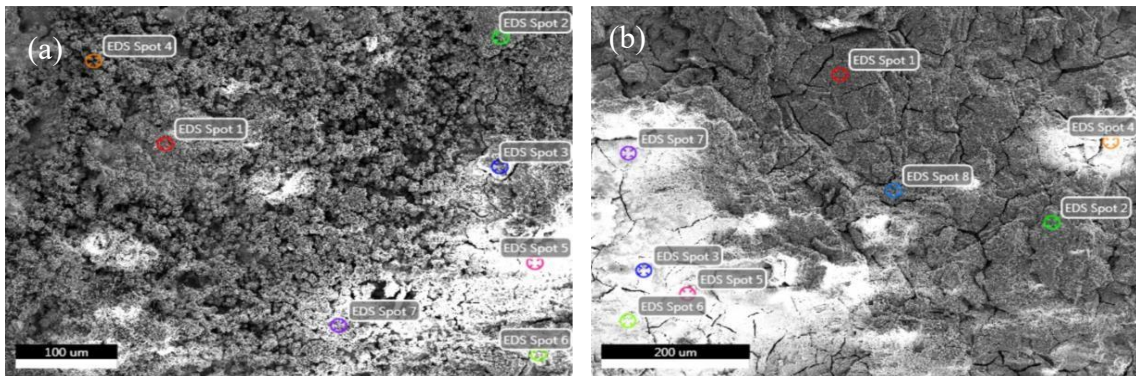
La figure III.24 montre respectivement les micrographies de l'alliage AZ31 après 72 h d'immersion dans la solution: 1%NaCl et 3.5%NaCl sous pH = 2 obtenues par microscopie électronique à balayage en mode électrons secondaires. La figure III.24a montre une zone granulaire de la surface de l'alliage (en haut à gauche) avec les joints de grains nettement mieux révélés que par rapport la Figure III.24c. La zone centrale montre une morphologie typique de corrosion. L'agrandissement de cette zone présenté en Figure III.24b montre une morphologie de type « Rose des sables ». La taille moyenne des granulats est estimée à  $d \sim 4-5 \mu\text{m}$ .

La figure III.24c montre aussi une zone granulaire de la surface de l'alliage (dans toute la surface) avec les joints de grains bien révélés par la solution chlorure qui a joué le rôle de réactif d'attaque. La zone en haut à gauche montre des produits de corrosion. L'agrandissement de cette zone en Figure III.24d montre une morphologie de type

purement « granulaire ». La taille moyenne des grains de produits de corrosion est estimée à  $d \sim 10 \mu\text{m}$ .

Ce qui semble être le double par rapport à celle observée en Figure III.22b. Ceci une preuve irréfutable de l'effet du pH sur la morphologie et la cinétique de corrosion.

La Figure III.23 présente les spots EDS collectés pour l'alliage AZ31 après 72 h d'immersion dans la solution: 1%NaCl et 3.5%NaCl sous  $\text{pH} = 2$ . Les concentrations en poids et en atomiques des différents des espèces chimiques présentes détectées sont présentées dans les tableaux III.7 et 8. Les spectres montrent la présence des pics caractéristiques des éléments Mg, O, C et Cl. Il est de notoriété que l'élément H n'est pas détectable par la technique EDS.



**Figure III.25:** Spots EDS collectés pour l'alliage AZ31 après 72 h d'immersion dans la solution: (a) 1%NaCl et (b) 3.5%NaCl sous  $\text{pH} = 2$ .

Il est évident que dans les deux solutions les concentrations de Mg et O sont dans des proportions 2 :1 et 1 :1 ce qui prouve que nous sommes en présence des composés  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  et  $\text{MgO}$ . On note la présence dans les deux échantillons une concentration considérable du Carbone surtout dans les zones blanches (Figure III.25). La présence du carbone provient principalement du processus de pulvérisation de carbone.

En plus, les résultats montrent la présence du Cl seulement dans la surface de l'échantillon immergé dans la solution 1%NaCl (spot 1, 2 et 7). La présence des ions Cl dans la surface de l'échantillon veut dire qu'ils contribuent dans la réaction de la dissolution résultant en une corrosion plus sévère. Cela peut expliquer la faible résistance à la polarisation de l'échantillon immergé dans 1%NaCl ( $\text{pH} = 2$ ) déterminée par spectroscopie d'impédance (Tableau III.6).

**Tableau III.7 :** Résultats de l'analyse EDS pour l'alliage AZ31 immergé dans la solution 1%NaCl sous pH = 2 pendant 3 jours.

	Elément	% en poids	% en atomique
Spot 1	CK	2.69	5.04
	OK	57.84	60.81
	MgK	30.73	28.52
	ClK	8.42	5.36
Spot 2	CK	8.41	14.59
	OK	54.18	55.03
	MgK	30.56	26.18
	ClK	5.93	3.48
Spot 3	CK	26.12	38.89
	OK	53.16	45.24
	MgK	13.71	10.09
	ClK	--	-
Spot 4	CK	-	-
	OK	42.45	49.84
	MgK	56.46	49.96
	ClK	-	-
Spot 5	CK	3.12	5.55
	OK	59.19	63.66
	MgK	33.62	29.6
	ClK	-	-
Spot 6	CK	-	-
	OK	24.4	32.91
	MgK	75.5	67.01
	ClK	-	-
Spot 7	CK	2.04	3.93
	OK	44.8	55.67
	MgK	31.6	28.72
	ClK	16.85	11.02

**Tableau III.8** : Résultats de l'analyse EDS pour l'alliage AZ31 immergé dans la solution 3.5%NaCl sous pH = 2 pendant 3 jours.

	Elément	% en poids	% en atomique
Spot 1	CK	1.12	2.07
	OK	53.56	58.3
	MgK	45.27	39.56
	ClK	-	-
Spot 2	CK	0.56	1.04
	OK	52.23	56.7
	MgK	47.2	42.25
	ClK	-	-
Spot 3	CK	6.75	11.86
	OK	64.89	66.84
	MgK	24.85	20.24
	ClK	--	-
Spot 4	CK	2.09	3.95
	OK	55.68	60.5
	MgK	37.43	34.04
	ClK	-	-
Spot 5	CK	4.04	7.24
	OK	62.47	65.24
	MgK	33.12	27.22
	ClK	-	-
Spot 6	CK	-	-
	OK	43.66	50.58
	MgK	56.22	49.33
	ClK	-	-
Spot 7	CK	4.3	7.81
	OK	61.32	63.84
	MgK	34.27	28.26
	ClK	-	-
Spot 8	CK	-	-
	OK	51.07	56.44
	MgK	48.59	43.28
	ClK	-	-

## Conclusion générale

Ce travail avait pour but de caractériser et étudier l'effet du PH et de la concentration en ions chlorures sur le comportement en corrosion de l'alliage Mg-3Al-1Zn (% en pds.). Quelques aspects électrochimiques ont été caractérisés par analyse OCP, courbes de Tafel et spectroscopie d'impédance. Les aspects métallurgiques des produits de corrosion ont été analysés par diffraction des rayons X, microscopie optique et électronique à balayage.

Les conclusions les plus importantes sont résumées comme suit :

- ✓ L'alliage étudié est une solution solide formé d'une matrice  $\alpha$ -Mg avec des grains presque équiaxe ayant une taille moyenne d'environ 18  $\mu\text{m}$ .
- ✓ La diminution du pH de la solution de NaCl augmente la vitesse de corrosion de l'alliage AZ31. Le taux de corrosion le plus élevé a été observé à pH= 2 et le taux de corrosion le plus faible a été observé à pH= 12. L'influence du pH était plus élevée à des concentrations plus élevées de chlorure sauf pour pH = 2.
- ✓ L'augmentation de la concentration en ions chlorure augmente la vitesse de corrosion de l'alliage AZ31.
- ✓ Le potentiel de corrosion se déplace pour des valeurs plus négatives (plus actives) avec la diminution du pH et l'augmentation de la concentration de chlorure.
- ✓ L'analyse par rayons X des échantillons traités nous a permis l'identification seulement l'hydroxyde de magnésium  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  comme produit de corrosion avec une structure filiforme sur les surfaces des échantillons immergés dans les solutions sous pH = 7 et 12. Les résultats du microscope électronique à balayage a confirmé la présence de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  mais il a prouvé aussi l'existence de l'oxyde de magnésium MgO.

## *Références bibliographique*

- [1] W. Baeckmann, W. Schwenk, W. Prinz, Cathodique corrosion protection, Theory and Practice of electrochemical protection processes, Corrosion and Electrochemical Corrosion Protection, Elsevier Science (USA), 22 (1997).
- [2] L.L. Shreir, C.Chem, R.A. Jarman, G.T. Burstein, Corrosion Volume I Metal / Environment Reactions, Plenta Tree, (1:7-1:8)1993.
- [3] F. Dabosi, G. Beranger, B. Baroux, Corrosion localisées, les éditions de physique, 1987.
- [4] V. Nobel, Thèse Docteur de l'université de Paris 6, 2004.
- [5] N. Lebozec, Thèse Docteur de l'université de Bretagne Occidentale, 2000.
- [6] S. Payan, Thèse Doctorat, de l'université de Bordeaux, 2001.
- [7] J. Benard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot. Métallurgie générale, Masson, 1969.
- [8] L. Lavigne, Thèse de Doctorat, Université du Québec à Chicoutimi, 1991.
- [9] Corrosion Volume 13: ASM Metals Handbook, Ninth Edition, Ninth Edition, 1987.
- [10] M. Stern, A.L. Geary, J. Electrochem. Soc, 105 (1958) 638.
- [11] E. Nouicer. Thèse de Doctorat de l'université Mentouri, Constantine, 2009.
- [12] S. Payan, Thèse de Doctorat de l'université de Bordeaux I, 2001.
- [13] B.L. Mordike, T. Ebert, Materials Science and Engineering, A 302, (2001) 45.
- [14] M.M. Avedesian, H., Baker, "Magnesium and Magnesium Alloys," ASM International, 1999
- [15] A. Atrens, G.L. Song, M. Liu, Z. Shi, F. Cao, M. S. Dargusch. Advanced Engineering Materials, 1 (2015) 54.
- [16] A. Atrens, G.L. Song, F. Cao, Z. Shi, P. K. Bowen. Journal of Magnesium and Alloys 1 (2013) 177.
- [17] R. Ambat, N.N. Aung, W. Zhou. Journal of Applied Electrochemistry 30 (2000) 865.
- [18] G.L. Song, A. Atrens. Advanced Engineering Materials 1 (1999)11.
- [19] M. Pourbaix. Atlas d'équilibres électrochimiques (1963) 139.
- [20] Petty R. L., Davidson A. W., Kleinberg J. J. Am. Chem. Soc. 76 (1954) 363.
- [21] J. W .Turrentine, J. of Phys. Chem. 12 (1908) 448.
- [22] J.E. Hillis, R.W. Murray, SDCE 14th International Die Casting Congress and Exposition, Toronto, 1987, Paper No. G-T87-003.

- [23] A.L. Olsen, Translation of Paper Presented at the Deutscher Verband Fur Materialforschung u. Prufung e.v. Bauteil'91, Berlin, 1991, pp. 1–21.
- [24] W.E. Mercer II, J.E. Hillis, SAE Technical Paper Series # 920073, Detroit, 1992.
- [25] K. Nisancioglu, O. Lunder, T. Aune, Proceedings of 47th World Magnesium Conference, Cannes IMA, 1990, pp. 43–50.
- [26] N. Pebere, C. Riera, F. Dabosi, *Electrochimica Acta* 35 (1990) 555.
- [27] D. Tawil, Paper No 90445, *Corrosion* 90, NACE, 1990.
- [28] Nene et al. *Journal of Alloys and Compounds* 615 (2014) 50.
- [29] M. Alvarez-Lopez, M.D. Pereda, J.A. Valle, M. Fernandez-Lorenzo, M.C. Garcia-Alonso, O.A. Ruano, M.L. Escudero, *Acta Biomater.* 6 (2010) 1763.
- [30] T. Al-Samman, G. Gottstein. *Scripta Materialia* 59 (2008) 760.
- [31] D. Elfiad. *Memoire de Magister*, USTHB, 2006.
- [32] M. Liu, P.J. Uggowitzer, A.V. Nagasekhar, P. Schmutz, M. Easton, G. Song, *Atrens. Corrosion Science* 51 (2009) 602.
- [33] Z. Wen, C. Wu, C. Dai, F. Yang, *J. Alloys Compd.* 488 (2009) 392.
- [34] R. Ambat, N.N. Aung, Zhou W. *J Appl Electron.* 30 (2000)865.
- [35] H. Feng, S.H. Liu, Y. Du, T. Lei, R.C. Zeng, T.C. Yuan, *J. Alloys. Comp.*695 (2017) 2330.
- [36] G. Baril, G. Galicia, C. Deslouis, N.Pébère, B.Tribollet, V. Vivier, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) 108.
- [37] A. Srinivasan, C. Blawert, Y. Huang, C.L. Mendis, K.U. Kainer, N. Hort, *Journal of Magnesium and Alloys* 2 (2014) 245.
- [38] M. Liu, S. Zanna, H. Ardelean, I. Frateur, P. Schmutz, G. Song, A. Atrens, P. Marcus, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1115.
- [39] G.L. Makar, J. Kruger, *J. Electrochemical. Soc.* 137 (1990) 414.
- [40] L. Yang, Y. Huang, Q. Peng, F. Feyerabend, K. U. Kainer, R. Willumeit, N. Hort, *Mater. Sci. Eng. C* 176 (2011) 1827.

## Résumé

Le but de ce présent travail est l'étude du phénomène de corrosion dans l'alliage AZ31 (Mg-3Al-1Zn, % en poids) en présence des ions chlorure (1 et 3.5 %) et en faisant varier le pH de la solution (2, 7 et 11). Certains aspects électrochimiques ont été caractérisés par des techniques électrochimiques stationnaires (potentiel a circuit ouvert et voltamétrie) et transitoires (la spectroscopie d'impédance électrochimique). Les aspects métallurgiques des produits de corrosion sont analysés par diffraction des rayons X, microscopie optique et électronique à balayage. Les résultats trouvés montrent que la résistance à la corrosion de l'alliage AZ31 est meilleure dans la solution alcaline que les solutions acide et neutre. Par ailleurs, un faible taux de corrosion a été trouvé dans la solution faiblement concentrée en ions chlorure. Le produit de corrosion a été mis en évidence principalement sous forme de composé  $Mg(OH)_2$  présentant une morphologie filiforme.

Mots clés : magnésium, corrosion, biomatériaux, chlorure.

الملخص :

الهدف من هذا العمل هو دراسة ظاهرة التآكل لسبيكة AZ31 ( % بالوزن Mg-3Al-1Zn) في وجود أيونات الكلوريد (1 و 3.5 %) وتغيير درجة الحموضة في المحلول (2,7,11)، وقد تميزت بعض الجوانب الكهروكيميائية بتقنيات ثابتة (القياس الفولطي، إمكانية الدائرة المفتوحة) ومؤقتة (مطيافية المعاوقة الكهروكيميائية)، ويتم تحليل الجوانب المعدنية لمنتجات التآكل بواسطة حيود الأشعة السينية والميكروسكوب الضوئي والإلكترونات المسح.

أظهرت النتائج أن مقاومة التآكل لسبائك AZ31 أفضل في المحلول القلوي من المحاليل الحمضية والمحايدة بالإضافة الى ذلك، تم العثور على معدل منخفض من التآكل في محلول أيونات الكلوريد ذات التركيز الضعيف .

تم إثبات منتج التآكل بشكل أساسي في شكل مركب  $Mg(OH)_2$  الذي يحتوي على مورفولوجيا خطية الشكل.

الكلمات المفتاحية: مغنزيوم، التآكل، المواد الحيوية، حمض الكلور.