



Tenue à la corrosion de structures assemblées par déformation à froid

Mohamed Biskri

► To cite this version:

Mohamed Biskri. Tenue à la corrosion de structures assemblées par déformation à froid. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Bordeaux, 2017. Français. NNT : 2017BORD0644 . tel-01730922

HAL Id: tel-01730922

<https://theses.hal.science/tel-01730922>

Submitted on 13 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

PRESENTÉE À

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR

Par **Mohamed BISKRI**

POUR OBTENIR GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITÉ : Mécanique et Ingénierie

Tenue à la corrosion de structures assemblées par déformation à froid

Directrices de Thèse: Mmes Marie TOUZET (I2M) et Angéline POULON (ICMCB)

Soutenue le : 10 Juillet 2017

Devant la commission d'examen formée de :

M. J. CREUS	Professeur des Universités	Université de La Rochelle	Rapporteur
M. V. VIGNAL	Directeur de Recherche CNRS	Université de Bourgogne	Rapporteur
M. N. PERRY	Professeur des Universités	Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers de Bordeaux	Examineur
M. O. DEVOS	Maitre de conférences (HDR)	Université de Bordeaux	Examineur
Mme M. TOUZET- CORTINA	Maitre de conférences (HDR)	Bordeaux INP	Directrice de thèse
Mme A. POULON- QUINTIN	Maitre de conférences (HDR)	Université de Bordeaux	Co-Directrice de thèse
Mme M. PUIGGALI	Ingénieur de recherche CNRS	Université de Bordeaux	Invitée
M. M. COUDRAIS- DUHAMEL	Responsable R&D	Entreprise ALSOLEN TECH	Invité

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'Institut de Mécanique et d'Ingénierie de Bordeaux (I2M) en collaboration avec l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB). Je souhaiterais remercier tous les partenaires du programme SolR2, et tout particulièrement Monsieur Vincent LASCAUX qui fut le pilote de ce projet.

Je voudrais adresser mes plus sincères remerciements à Monsieur Juan CREUS, Professeur à l'Université de La Rochelle et Monsieur Vincent VIGNAL, Directeur de Recherche CNRS à l'Université de Bourgogne, qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail en acceptant d'en être les rapporteurs. Je tiens à remercier Monsieur Nicolas PERRY, Professeur à Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers de Bordeaux, pour avoir assuré la présidence de mon jury de thèse. Je remercie également Monsieur Michel COUDRAIS-DUHAMEL responsable R&D au sein de la société ALSOLEN TECH d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Je tiens à adresser ma plus profonde reconnaissance à mes encadrantes de thèses, Marie TOUZET, Angéline POULON-QUINTIN et Monique PUIGGALI. Je les remercie pour la qualité de leur encadrement et leurs précieux conseils scientifiques. Je les remercie toutes les trois pour leur rigueur et leurs exigences qui ont fait la réussite de ce travail de thèse et qui m'ont fait évoluer aussi bien sur le plan scientifique que sur le plan humain pendant ces trois années de thèse. Vous avez toujours été disponibles dans les bons comme dans les moments difficiles et vous avez su m'apporter cette aide dont j'avais besoin pour conduire ce travail. Je tiens à remercier très chaleureusement et amicalement Monsieur Oliver DEVOS d'avoir apporté ses compétences en électrochimie. Olivier, tes conseils sur le plan humain m'ont beaucoup aidé, merci encore pour tous les moments agréables que nous avons partagés ensemble. Bref, je pourrai prendre plusieurs pages et mes mots ne suffiront peut être pas pour vous exprimer ma reconnaissance. Alors du fond du cœur, je vous dis à vous quatre simplement merci !

Je tiens à remercier Yorick MAILLARD Ingénieur d'Etudes/Développement chez ALSOLEN TECH pour sa collaboration et sa disponibilité. Merci à Jérémy GUITARD pour son aide précieuse et ses compétences techniques qui m'ont permis d'avancer. Je remercie également Lionel TEULE-GAY et Dominique MICHAU de l'ICMCB pour leur disponibilité et leurs conseils concernant les observations MEB. Je voudrais ensuite adresser mes remerciements à Sonia GOMEZ pour m'avoir formé à l'utilisation du MEB et aux analyses chimiques EDX qui ont beaucoup enrichi mon travail de thèse. Enfin merci à Michel LAHAYE de PLACAMAT pour les analyses Auger.

J'adresse mes remerciements à Isabelle AUBERT, Jean-Stéphane BASTE et Catherine FROUSTEY qui m'ont aidé dans mes tâches d'enseignement exercées dans le cadre de vacations pour l'année universitaire 2014-2015.

Je remercie Béatrice DESOUDIN et Sandrine GUIT pour leur aide et leur encouragement. Dès qu'un besoin est formulé, elles répondaient toujours présent ! Merci également à Cathy BLANCHARD.

Un très grand merci à mes collègues de bureau et amis, je pense à Racine, Karim, Aurore, Emmanuel, Abdoulaye, Mahfoud, tous les nouveaux doctorants Sarah, Lena..... C'était un très grand plaisir de travailler avec vous !

Je ne saurais terminer ces remerciements sans témoigner toute mon affection à ma famille, en particulier à ma mère, mon papa et ma femme qui ont su m'accompagner et m'encourager pendant ma thèse. Merci infiniment pour les prières que vous avez faites pour moi.

Je tiens à m'excuser auprès de toutes les personnes que j'aurais pu oublier de citer dans ces remerciements, et qu'elles reçoivent ici toute ma gratitude et ma sympathie.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
Chapitre 1 : Etude bibliographique.....	3
I.1 La galvanisation à chaud	3
I.1.1 Procédés de galvanisation	3
I.1.2 Effet des éléments d'alliages	6
I.2 Corrosion des revêtements galvanisés.....	10
I.2.1 Effet des paramètres environnementaux sur la durabilité des revêtements galvanisés	11
I.2.2 Corrosion des revêtements galvanisés Zn	14
I.2.3 Corrosion des revêtements galvanisés Zn-Al	21
I.2.4 Corrosion des revêtements galvanisés Zn-Al-Mg	26
I.3 Caractérisation des revêtements du zinc par spectroscopie d'impédance électrochimique	30
I.4 Déformation des revêtements galvanisés.	36
I.5 Effet de la déformation sur tenue à la corrosion des revêtements galvanisés.	39
I.6 Synthèse	40
Chapitre 2 : Matériaux et Techniques Expérimentales.....	42
A. Matériaux étudiés	43
B. Caractérisations microstructurales	43
B.1 Microscopie optique.....	43
B.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	43
B.3 Analyse Electron BackScattering Diffraction (EBSD)	44
B.4 La Spectroscopie d'Electrons Auger	44
C. Essais mécaniques : traction uniaxiale.....	44
C.1 Mesure des déformations locales	45
C.2 Profilométrie optique	48
D. Essais de corrosion	50
D.1 Essais d'immersion	50
D.2 Essais en enceinte climatique : Norme VDA 233-102	52

Chapitre 3 : Comportement en corrosion des revêtements galvanisée Zn et Zn-Al-Mg avant et après chargement mécanique uniaxial.....	53
--	----

I. Comportement en corrosion des revêtements galvanisés Zn et Zn-Al-Mg : Essais d'immersion	54
I.A. Etude du revêtement de zinc non déformé	54
I.A.1. Caractérisation microstructurale du zinc	54
I.A.2 Comportement électrochimique en corrosion et modélisation.....	57
I.A.2.1 Evolution du potentiel libre au cours du temps d'immersion	57
I.A.2.2 Analyse des résultats expérimentaux d'essais d'impédance électrochimique.....	58
I.A.2.3 Modélisation par un modèle électrique équivalent.....	62
I.A.2.4 Mécanismes en corrosion du revêtement du zinc	67
I.A.3 Synthèse	69
I.B. Etude du revêtement de zinc déformé	70
I.B.1 Effet de la déformation sur l'endommagement du revêtement de zinc	70
I.B.2. Effet de la déformation sur le comportement en corrosion	78
I.B.2.1 Evolution de l'état de surface après essais d'immersion	78
I.B.2.2 Evolution du comportement électrochimique après essais d'immersion	83
I.B.3 Synthèse.....	89
I.C Tenue à la corrosion du revêtement Zn-Al-Mg	90
I.C.1 Microstructure du revêtement Zn-Al-Mg	90
I.C.2. Effet de la déformation sur l'endommagement du revêtement de Zn-Al-Mg	91
I.C.3 Comportement en corrosion de Zn-Al-Mg sous chargement uniaxial	95
I.C.3.1 Evolution de la microstructure après les essais d'immersion	95
I.C.3.2 Evolution du comportement électrochimique après essais d'immersion	101
I.C.3.2.3 Modélisation par un modèle électrique équivalent.....	105
I.C.4 Synthèse.....	108
II. Comparaison de la durabilité des revêtements du Zinc et Zn-Al-Mg après chargement mécanique par essais de corrosion accélérée VDA 233-102.	110

Chapitre 4 : Comportement en corrosion du revêtement de Zn-55Al sans et après chargement mécanique uniaxial.....	120
--	-----

I. Comportement en corrosion du revêtement galvanisée Zn-55Al avant et après chargement mécanique uniaxial : Essais d’immersion.....	121
I.1 Caractérisation microstructurale des revêtements Zn-55Al	121
I.2 Effet de la déformation sur l’endommagement de revêtement de Zn-55Al.....	122
I.3 Comportement en corrosion du revêtement Zn-55Al sous chargement uniaxial (traction simple).....	126
I.3.1 Evolution de la microstructure après essais d’immersion	126
I.3.2 Evolution du comportement électrochimique après essais d’immersion	133
I.3.3 Analyse des résultats de simulation d’essais d’impédance électrochimique.....	137
II. Tenue à la corrosion du revêtement Zn-55Al après chargement mécanique par essais de corrosion accélérée VDA 233-102.	140
Bibliographie	149
Liste des figures.....	156
Liste des tableaux	163

INTRODUCTION

Les structures métalliques exposées à un environnement naturel sont généralement protégées avec des revêtements à base de zinc. Ils offrent une double protection anticorrosion. Tout d'abord, le zinc joue un rôle de barrière en formant une couche de corrosion qui isole le revêtement du milieu agressif. En outre, le zinc a un effet sacrificiel grâce à son électronégativité plus élevée que celle de l'acier. En ce qui concerne la tenue à la corrosion, les oxydes et hydroxydes de zinc pur sont réputés moins protecteurs du fait de leur plus grande conductivité électronique que les oxydes d'aluminium, de magnésium et de chrome. Les industries qui utilisent le procédé de galvanisation s'adaptent sans cesse à l'évolution des nuances afin d'obtenir des revêtements de qualité, en se basant sur les études concernant l'influence de l'addition d'éléments d'alliages comme l'aluminium, le magnésium..... Au regard de ces études, un intérêt majeur s'est développé pour les revêtements Zn-Al et Zn-Al-Mg. Ces revêtements à base de zinc peuvent être déposés par plusieurs procédés. En raison de son coût compétitif et de sa facilité d'application, le plus utilisé est la galvanisation à chaud. Dans le cadre de ce travail, des tôles destinées à la fabrication mécanique ayant été étudiées, c'est le procédé de galvanisation à chaud en continu qui a été choisi. Ces tôles doivent ensuite subir une mise en forme par déformation à froid (emboutissage, roulage, pliage, poinçonnage..) qui génère des déformations plastiques importantes, des contraintes résiduelles et de l'endommagement pouvant altérer les propriétés protectrices du revêtement. Beaucoup d'études ayant déjà été menées sur la tenue à la corrosion d'aciers galvanisés, l'objectif principal de ce travail est donc de se focaliser sur l'impact d'une déformation plastique initiale sur la durabilité en environnement agressif de ces matériaux.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet de recherche et développement SolR2 porté par la société ASTF du groupe ALCEN. Plusieurs partenaires participent à la phase de recherche et développement: l'Université de Bordeaux (I2M, ICMCB et IMS), le CEA Ines (Institut national de l'énergie solaire) et le laboratoire de recherche RESCOLL. Les ressources budgétaires sont assurées par l'Union Européenne, la région aquitaine et la BPI.

L'objectif du projet est de concevoir un démonstrateur d'usine mobile pour la fabrication des centrales solaires thermodynamiques à miroirs de Fresnel. La structure de ces centrales est constituée d'éléments métalliques mis en forme par déformation à froid. Le but de la thèse a consisté à mener une étude comparative de l'effet de la déformation sur la tenue à la corrosion de trois revêtements galvanisés à base de Zinc (Zn, Zn-Al-Mg et Zn-55Al). La recherche a surtout été orientée sur l'amplification des phénomènes de corrosion induits par les hétérogénéités microstructurales, en présence de contraintes mécaniques. Pour cela, des essais d'immersion et des essais en enceinte climatique avec des cycles représentatifs des conditions réelles ont été réalisés sur les trois revêtements. Des observations de la microstructure avant et après essais, en lien avec les mesures d'impédance électrochimique globale et le suivi de potentiel, ont été menés.

Ce manuscrit s'organise autour des quatre chapitres suivants :

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les procédés de galvanisation à chaud et sur les revêtements galvanisés Zn, Zn-Al et Zn-Al-Mg. Leurs microstructures respectives sont ensuite présentées. Puis, nous exposons les études de corrosion réalisées sur ces revêtements dans des environnements variés : milieu atmosphérique, essais en enceinte climatique et en immersion. L'impact des différents paramètres environnementaux sur la tenue à la corrosion est discuté. La caractérisation de ces revêtements par les mesures de spectroscopie d'impédance est évoquée, peu d'études ayant été menées en utilisant cette technique. L'effet de la déformation plastique sur l'endommagement mécanique et les quelques études portant sur tenue à la corrosion de ces revêtements déformés sont présentés à la fin de ce chapitre.
- Le second chapitre présente les techniques expérimentales utilisées. L'acier et les différents revêtements ainsi que les techniques de caractérisation microstructurale telles que la microscopie électronique à balayage, L'EBS, la diffraction d'électrons rétrodiffusés et la spectroscopie Auger sont exposés en début de chapitre. Nous présentons ensuite les essais mécaniques réalisés en utilisant la technique de corrélation d'images permettant d'obtenir la distribution des déformations locales. Le principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique est rappelé en fin de chapitre.
- Dans le troisième chapitre, nous développons une analyse comparative entre les revêtements Zn et Zn-Al-Mg dans le but d'étudier l'effet de l'ajout des éléments d'alliages aluminium et magnésium sur la tenue à la corrosion d'échantillons de référence non déformés et d'échantillons déformés. Des essais d'immersion et en enceinte climatique ont été réalisés de manière à comparer ces deux environnements. Ce chapitre est constitué de deux parties :
 - La première est consacrée aux essais d'immersion. Dans un premier temps, une analyse de la microstructure du revêtement de zinc a été réalisée. Puis, nous avons étudié le comportement en corrosion de ce revêtement en réalisant des mesures de potentiel d'abandon et d'impédance électrochimique afin de présenter la démarche qui a servi de référence pour la suite de l'étude. Ensuite, nous avons effectué une analyse de l'endommagement induit par différents niveaux de déformation plastique appliqués sur ce revêtement galvanisé. Enfin, nous avons étudié l'impact de cette déformation plastique sur le comportement en corrosion du matériau en réalisant des observations en surface et en coupe et des mesures électrochimiques. Cette même démarche a ensuite été utilisée pour le revêtement Zn-Al-Mg.
 - Dans la seconde partie, nous étudions et comparons la durabilité en corrosion de ces mêmes revêtements par des essais d'exposition en enceinte climatique.
- Enfin, dans le quatrième chapitre, la même démarche a été utilisée pour étudier la durabilité du revêtement Zn-55Al.

Chapitre 1 : Etude bibliographique

Nous présentons dans ce chapitre, une revue bibliographique sur les procédés de galvanisation et sur la microstructure des revêtements galvanisés. Par la suite, un grand intérêt a été consacré à la corrosion atmosphérique et accélérée (en enceinte climatique et en immersion) de ces revêtements. Après avoir passé en revue les revêtements, nous traitons l'effet de la déformation sur le comportement mécanique et la tenue en corrosion de ces revêtements.

I.1 La galvanisation à chaud

Les revêtements de zinc allié et non allié peuvent être déposés par plusieurs procédés, à savoir la galvanisation à chaud, en continu ou au trempé, l'électrozingage, les dépôts en phase vapeur (PVD). La galvanisation à chaud, sur laquelle on se concentrera ici, est pratiquée depuis 1837 [1]. Cette technique consiste à immerger une pièce dans un bain de zinc pur ou d'alliages de zinc dont la température se situe entre 445°C et 460°C [1]. La technique permet de former un revêtement constitué d'une succession de sous-couches de composés intermétalliques Fe-Zn. La qualité du revêtement (épaisseur et composés intermétalliques présents) dépend de la composition chimique du substrat, de la composition du bain, du temps et de la température d'immersion dans le bain [1, 2]. Il existe deux procédés de galvanisation à chaud : la galvanisation à chaud au trempé (*Batch hot-dip galvanizing*), destinée aux pièces finies et la galvanisation à chaud en continu (*Continuous hot dip galvanizing*) des tôles, qui par la suite pourront subir une mise en forme [1].

I.1.1 Procédés de galvanisation

➤ La galvanisation au trempé

Pour la galvanisation au trempé, la préparation de la surface de l'acier est une étape essentielle [2, 3]. Les durées d'immersion (4 à 12min) et les vitesses d'émersion définissent respectivement l'épaisseur de revêtement formé et la quantité de zinc emportée. Les bains de zinc sont en général alliés et contiennent en faibles quantités de plomb, de l'aluminium, de l'étain, du nickel ... Ces éléments sont destinés d'une part à maîtriser la croissance des intermétalliques Fe-Zn qui se développent pendant l'immersion et d'autre part à contrôler la taille des grains après solidification [3, 4]. A la température de galvanisation et pour un pourcentage de zinc supérieur à 70%, le diagramme de phase binaire Fe-Zn présente cinq composés intermétalliques Γ (FeZn_3 , $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ et $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$), δ (FeZn_7) et ζ (FeZn_{13}) (figure I.1) qui se forment lors de la double diffusion du zinc et du fer [2, 3, 4, 5, 6]. La couche externe η , riche en zinc, est solidifiée après l'entraînement de l'alliage de zinc liquide par capillarité à la sortie du bain de galvanisation [2]. Elle est extrêmement ductile, puisqu'elle présente une dureté de 70 Hv_{25mg}. A proximité du substrat, la première sous-couche Γ formée par diffusion du Zn dans Fe a une dureté très élevée de 505 Hv_{25mg}. La sous-couche δ présente une dureté de 358 Hv_{25 mg} alors que celle de la sous-couche ζ (FeZn_{13}) est de 208 Hv_{25mg} [4]. Cette succession de couches de duretés hétérogènes est typiquement liée à ce procédé [1]. De manière générale, les épaisseurs des couches obtenues par ce procédé sont supérieures à une cinquantaine de microns.

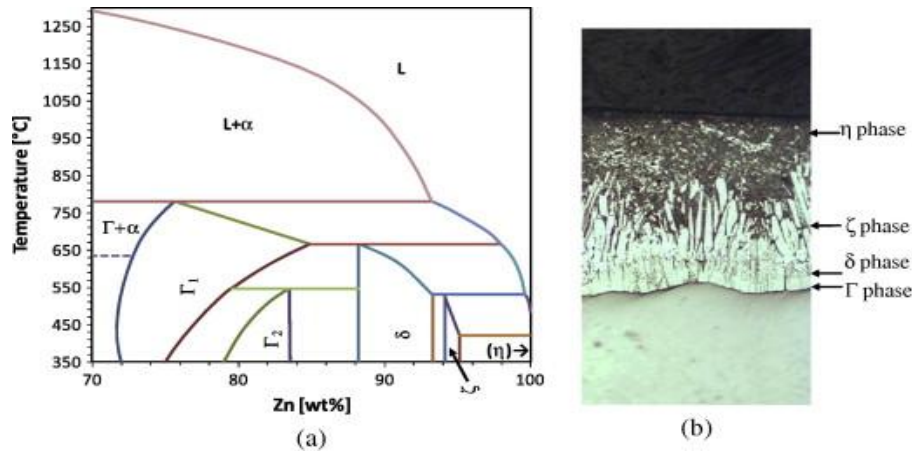


Figure I. 1 : a) Diagramme de phase binaire Fe-Zn. b) Exemple de la morphologie en coupe d'un revêtement de galvanisation au trempé [6].

➤ La galvanisation en continu

La galvanisation à chaud en continu se fait à partir de bobines d'acier laminé à froid (épaisseurs inférieures à 3 mm) ou laminé à chaud (épaisseurs supérieures à 3mm). Avant toute opération, une préparation de la surface de l'acier est réalisée dans le but de la mettre à nu et de la protéger jusqu'à son contact avec le bain de zinc. Par la suite, les tôles vont subir un traitement thermique de recuit entre 750°C et 850°C [1] sous une atmosphère protectrice. Elles sont ensuite refroidies pour atteindre la température du bain de zinc (460 °C), puis immergées dans celui-ci pendant une durée maximale de 10 secondes. Ce bain contient de faibles quantités d'aluminium (de 0,16% à 0,20% en masse) [3], ce qui permet de réduire l'oxydation du bain en formant une couche d'alumine Al_2O_3 à la surface. Elle favorise également la formation d'une couche d'inhibition à l'interface tôle / revêtement et de formule $Fe_2Al_{5-x}Zn_x$. Cette couche dont l'épaisseur ne dépasse pas quelques microns, et qui va empêcher la formation des composés intermétalliques Fe-Zn [3, 4]. De ce fait, comme le montre la figure I.2, le revêtement de galvanisation est formé d'une fine couche d'interface identifiée souvent comme étant du $Fe_2Al_{5-x}Zn_x$ recouverte d'une couche de zinc η [1, 2, 3, 4, 7] .

Lors de l'émersion, une opération dite d'essorage consiste à refroidir le film de zinc liquide présent sur la tôle par capillarité, par un jet d'eau ou d'azote [1]. La maîtrise du mode et de la vitesse de refroidissement permet de fixer l'épaisseur du revêtement. On peut par la suite, pratiquer des opérations de recuit, ce qui est le principe des revêtements dits "galvannealing" [3, 8].

Après un refroidissement final de la tôle, une opération de Skin-Pass peut être réalisée. Cette opération de laminage donne à la bande sa planéité et son degré de rugosité selon le type d'emploi de la tôle [3]. Enfin, d'autres traitements complémentaires qui sont la chromatation et l'huilage peuvent être pratiqués suivant la destination du produit. Ces traitements ont pour but la protection de la tôle galvanisée contre la rouille blanche [1].

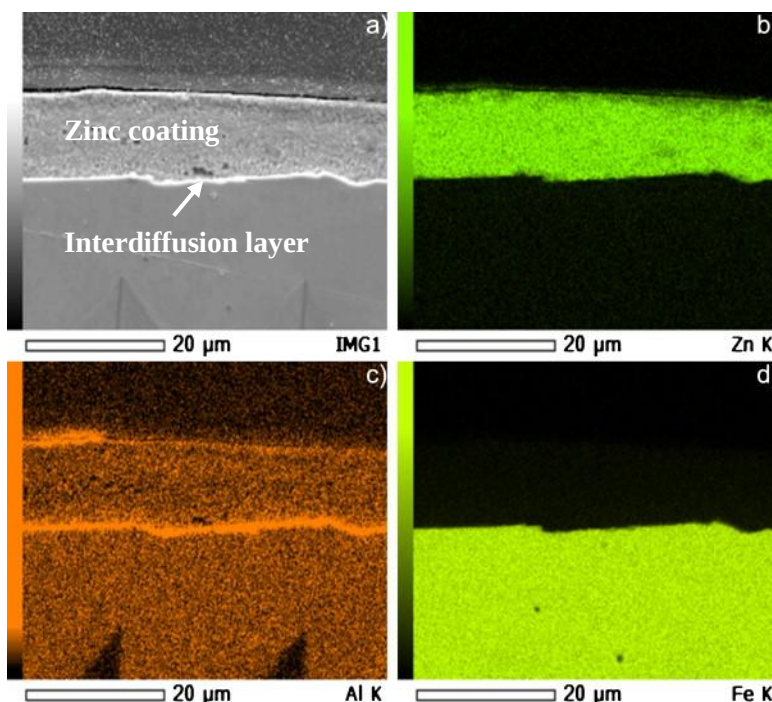


Figure I. 2 : Image MEB en mode électrons secondaires d'un acier galvanisé et analyse EDX de la distribution dans le revêtement des éléments Zn, Al et Fe mettant en évidence un enrichissement en Al proche du substrat de fer identifié comme une couche de $Fe_{2}Al_{5-x}Zn$ [7].

➤ Les aciers galvannealed.

L'acier galvanisé, très utilisé dans l'industrie automobile, s'adapte bien à la déformation à froid lors de la mise en forme. Par contre, il reste exposé à des problèmes sérieux lors de la mise en peinture et pour les opérations de soudage. Des recherches ont été menées dans les années 80 pour améliorer ces difficultés. Elles ont conduit à proposer la réduction du pourcentage d'aluminium autour de 0.135% (au lieu de 0.16-0.20% pour le galvanisé) et d'appliquer un traitement thermique de l'ordre de 480°C-500°C durant 3 à 5 secondes en sortie de bain de galvanisation [3]. Ce procédé porte le nom galvannealing. Le but du traitement thermique est d'accélérer l'interdiffusion du zinc et du fer pour favoriser la formation de couches d'intermétalliques Fe-Zn. Contrairement au procédé au trempé, qui conduit à former un revêtement constitué d'une succession de composés intermétalliques Γ , δ et ζ , le revêtement galvannealing est essentiellement composé de la phase δ ($FeZn_7$) [8]. La maîtrise de la microstructure finale de ce revêtement résulte du contrôle des paramètres procédé c'est-à-dire de la montée en température, du temps du maintien et de la vitesse de refroidissement. La présence de fer dont le pourcentage varie entre 7.87% et 10.87% dans la phase δ , donne un aspect mat à la surface bien appropriée à recevoir une couche finale de peinture. De plus, la présence de fer en surface améliore la soudabilité [3].

➤ Comparaison revêtements galvanisés et revêtements recuit après galvanisation

La figure I.3 présente un schéma comparatif de la composition d'un revêtement galvanisé (galvanised) et d'un revêtement recuit après galvanisation (galvannealed). Ce dernier est considéré, en raison de la présence de la phase δ de dureté élevée comme plus fragile que le revêtement galvanisé. De plus, des fissures sont

présentes dans l'épaisseur du revêtement (figure I.4). Elles sont provoquées par la différence de coefficient de la dilatation thermique entre la phase δ ($21.78.10^{-6}/K$) et le fer alpha ($11.3.10^{-6}/K$) [4].

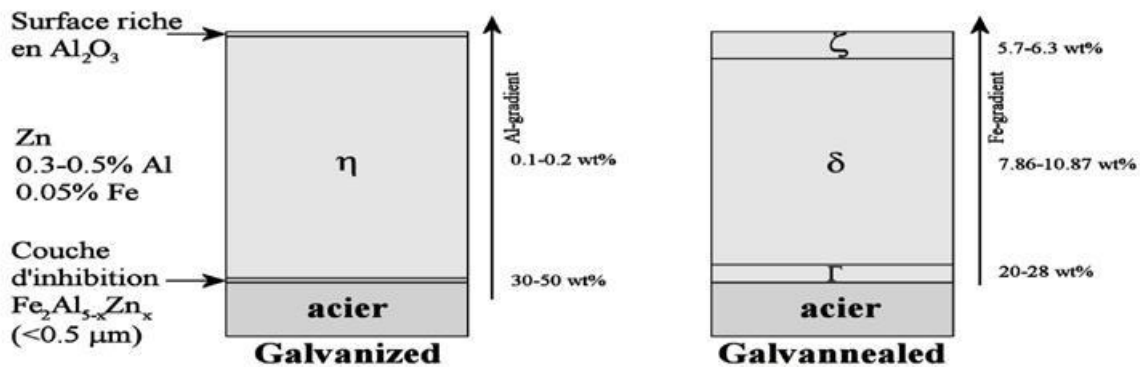


Figure I. 3 : Comparaison de la structure entre un revêtement galvanized et galvannealed [9].

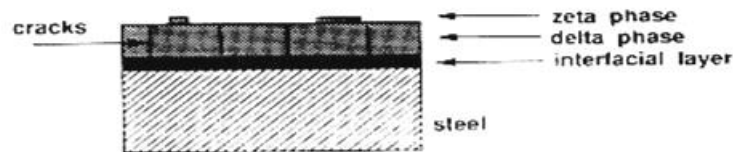


Figure I. 4 : Schéma de la morphologie finale des revêtements galvannealed [4].

Vogt et al. [10] et Reumont et al. [11] ont confirmé que le revêtement galvanisé possède une meilleure ductilité que le revêtement recuit après galvanisation. Elle est attribuée à la présence de la couche d'interdiffusion qui limite la formation des composés intermétalliques Fe-Zn durs et de comportement mécanique fragile.

Une étude récente de Song et al. [12] sur la relation entre microstructure et adhésion des revêtements galvanisés montre que l'adhérence d'un revêtement du zinc peut être améliorée en évitant la formation de composés de Fe-Zn fragiles à l'interface entre le revêtement de zinc et le substrat. Il s'agit de favoriser la formation d'une couche d'interdiffusion $Fe_2Al_{5-x}Zn_x$. L'aluminium joue un rôle prépondérant dans l'amélioration de l'adhérence et la ductilité de revêtement, en limitant la formation des composés intermétalliques fragiles [11, 12].

I.1.2. Effet des éléments d'alliages

Les revêtements de zinc constituant un moyen efficace et économique pour protéger les aciers contre la corrosion, de nombreux travaux ont été réalisés dans le but d'identifier les éléments d'alliages qui pourraient permettre, de manière substantielle, la réduction des cinétiques de corrosion. Deux catégories d'éléments d'addition ont été proposées : les éléments plus nobles et les éléments moins nobles que le zinc.

- Les éléments d'addition plus nobles que le zinc

Dans cette catégorie, on trouve les revêtements zinc / fer, zinc / cobalt, zinc / nickel, zinc / manganèse et zinc / étain. Plusieurs auteurs [13, 14, 15] montrent que l'ajout de ces éléments d'alliage améliore la tenue à la corrosion en favorisant la formation d'une couche d'hydroxydes $Zn(OH)_2$ compacte.

- Les éléments d'addition moins nobles que le zinc

Dans cette catégorie, on trouve les revêtements Zn-Al avec des teneurs en aluminium supérieures à celles du revêtement galvanisé. A titre d'exemple, certains alliages commerciaux comme le Galvalume (1972) et le Galfan (1980) contenant respectivement, 55% et 5% en poids d'Al sont utilisés depuis déjà longtemps. Des études ont montré par la suite que l'ajout de magnésium avait aussi un effet positif sur la résistance à la corrosion [16] et ont conduit au développement de plusieurs revêtements Zn-Al-Mg au cours des 30 dernières années [17, 18]. Le premier fut le SuperZinc, élaboré en 1985 par NipponSteel Corp et le dernier, développé en 2010 par Arcelor Mittal, est le Magnelis. La figure I.5 montre la chronologie du développement des revêtements Zn-Al et Zn-Al-Mg de 1970 à 2010 présentée par Schuerz et al. [17] et Azevedo [19].

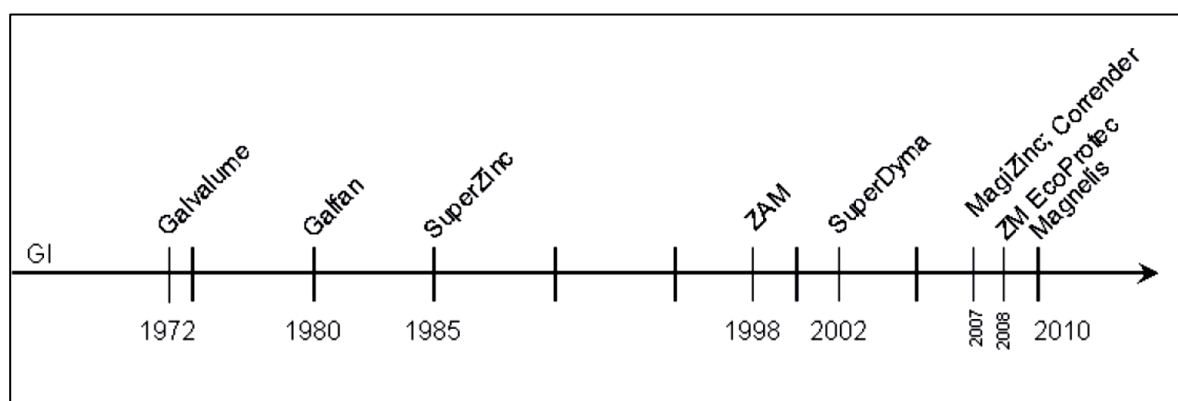


Figure I. 5 : Chronologie de l'évolution des revêtements Zn-Al et Zn-Al-Mg [17, 19].

Dans ces revêtements Zn-Al-Mg, la teneur en aluminium varie entre 0,2% et 11% en poids, celle en magnésium étant comprise entre 0,1% et 3,0%. Généralement, les revêtements européens contiennent des pourcentages en poids compris entre 0,4% et 2,0% pour l'aluminium et entre 1,0% et 2,0% pour le magnésium [19, 20]. Le tableau I.1 présente les revêtements Zn-Al-Mg les plus répandus en Europe avec leurs compositions chimiques respectives.

Entreprises	Nom du revêtement	désignation	Zn (wt. %)	Al (wt. %)	Mg (wt. %)
NipponSteel Corp	SuperZinc	Zn-4.5Al -0.1Mg	95.4	4.5	0.1
Nisshin	ZAM	Zn-6Al-3Mg	91.0	6	3
NipponSteel Corp	SuperDyma	Zn-11Al- 3Mg	86.0	11	3
Tata Steel	Magizinc	Zn-1.5Al-1.5Mg	97.0	1.5	1.5
Voestalpine	Corrender	Zn-2Al-Mg2	96.0	2	2.0
TyssenKrupp	ZM Ecoprotec	Zn-1Al-1Mg	98.0	1.0	1.0
ArcelorMittal	Magnelis	Zn-3.7Al-3Mg	93.3	3.7	3

Tableau I. 1 : Liste des revêtements Zn-Al-Mg les plus répandus avec leurs compositions respectives [19].

➤ Alliage Zn-Al

Deux alliages Zn-Al de compositions différentes (Zn-5Al, Zn-55Al) sont très utilisés actuellement. Le plus connu d'entre eux qui porte différents noms commerciaux (Galvalume, Zinalume, Aluzink, Aluzinc, Zalutite) [21] est composé d'environ 55% d'aluminium, 43,4% de zinc et 1,6% de silicium [21, 22, 23, 24, 25]. Après solidification, les microstructures typiques de ces revêtements sont composées d'une phase dendritique riche en aluminium (phase α), d'une phase interdendritique riche en zinc (phase β) et d'une couche d'intermétallique Zn-Al-Fe-Si à l'interface de l'acier revêtu comme le montre la figure I.6 [21, 22, 25, 26].

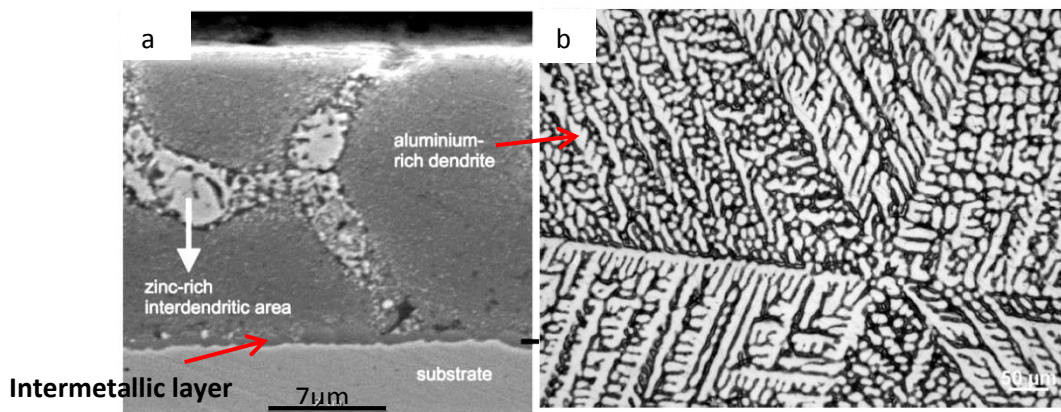


Figure I. 6 : Image MEB de la microstructure du revêtement Zn-55Al a)vue en coupe [22], b) vue de la surface [26].

La phase dendritique est une phase primaire riche en aluminium dont la composition chimique est la suivante : 64.5% Al, 35.3% Zn et 0.2% Si. La zone interdendritique, riche en zinc, présente une composition de 20.4% Al, 78.9% Zn et 0.7% Si avec de petites particules de silicium élémentaire [27]. Cette zone interdendritique est un mélange d'eutectique binaire Al-Si et d'eutectique ternaire Al-Zn-Si. D'après Townsend [28], environ 80% du volume du revêtement Zn-55Al est constitué de dendrites riches en aluminium, le reste étant occupé par la phase interdendritique. La couche d'intermétallique est constituée de quatre éléments d'alliage Zn, Al, Si et Fe.

➤ Alliage Zn-Al-Mg

Dans la microstructure des revêtements Zn-Al-Mg, les phases les plus fréquemment rencontrées sont : une phase primaire riche en zinc, une phase primaire riche en aluminium (pour des teneurs élevées en aluminium) et une phase intermétallique Zn_2Mg [17, 18, 29, 30]. Dutta et al. [18] ont détecté aussi la phase intermétallique Zn_2Mg_{11} dans le revêtement Zn-0.2Al-0.5Mg. Selon la composition utilisée, un eutectique binaire Zn- Zn_2Mg ou/et un eutectique ternaire Zn-Al- Zn_2Mg peuvent également se former. La présence et la répartition de chacune des phases dépendent de la composition du revêtement et des paramètres d'élaboration. La figure I.7 montre des exemples de microstructures en coupe des revêtements Zn-Al-Mg les plus courants. A partir de ces images, Azevedo [19] a proposé le tableau I.2 qui synthétise la distribution des phases en fonction de la quantité d'aluminium et de magnésium contenue dans les revêtements Zn-Al-Mg.

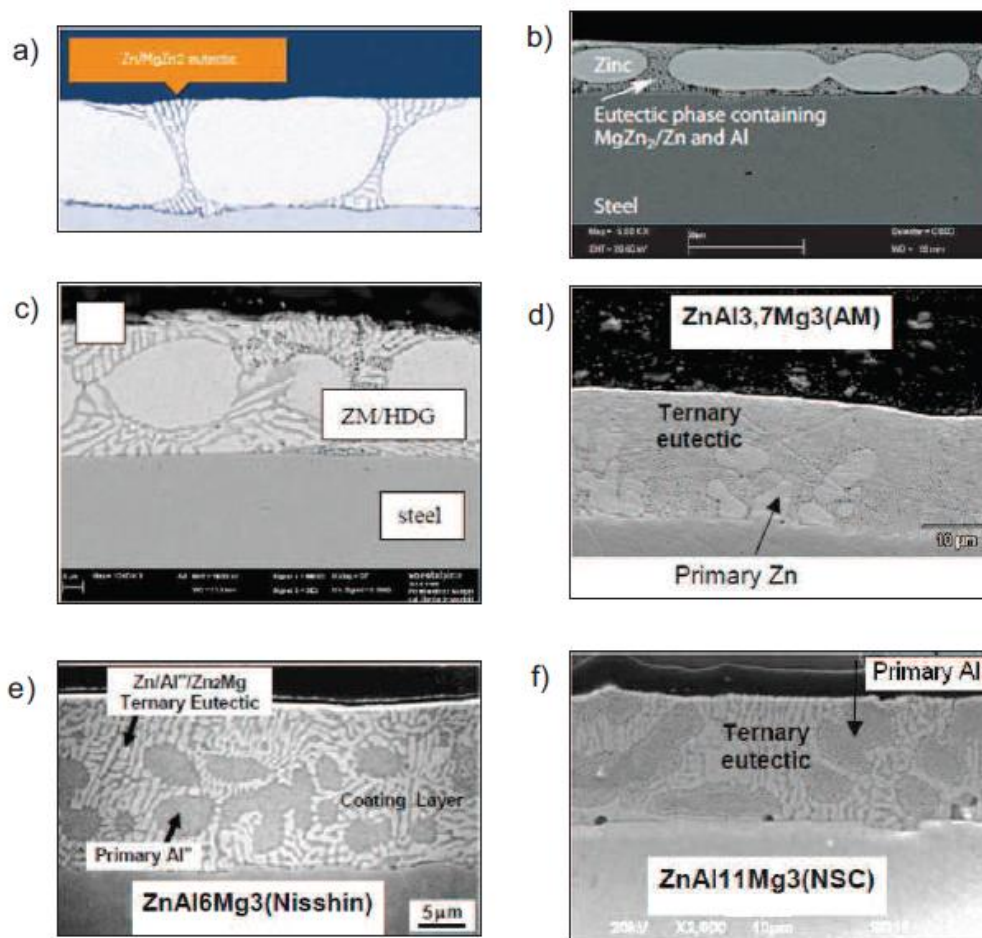


Figure I. 7 : Image MEB en Coupe des revêtements Zn-Al- Mg : a) ZM EcoProtect (ThyssenKrupp), Zn-1Al-1Mg, b) MagiZinc (Tata Steel), Zn-1.5Al-1.Mg, c) Coriandre (voestalpine), Zn-2Al-2Mg, d) Magnelis (ArcelorMittal) Zn-3,7Al-3Mg), e) Zn-6Al-3Mg et f) Zn-11Al-3Mg [19].

Désignation	Phase primaire riche en Zn	Eutectique binaire Zn-Zn ₂ Mg	Eutectique ternaire Zn-Al-Zn ₂ Mg	Phase primaire riche en Al
Zn-1Al-1Mg	++		+	
Zn-1.5Al-1.5Mg	++	+	+	
Zn-2Al-2Mg	++	+		
Zn-3.7Al-3Mg	+		+	
Zn-6Al-3Mg			++	+
Zn-11Al- 3Mg			++	++

Tableau I. 2 : Comparaison de la présence ou non de des différentes phases dans les revêtements Zn-Al-Mg d'après [19] "+" Représente la présence mineure de la phase et "++", présence importante.

I.2 Corrosion des revêtements galvanisés

La corrosion atmosphérique résulte de la réaction de réduction de l'oxygène de l'air à la surface d'un métal, lorsque celle-ci est recouverte partiellement ou totalement, d'un film d'électrolyte. La vitesse de corrosion atmosphérique qui dépend des cinétiques des réactions anodiques et cathodiques, est liée au degré d'humidité, à la température, au pH, aux polluants présents dans l'atmosphère (gaz et particules) et à la nature de la surface du métal ou du revêtement [31]. La classification de la corrosivité atmosphérique est importante pour le choix des matériaux appropriés et les mesures de protection contre la corrosion à prendre en compte au stade de la conception ainsi que pour la gestion de l'entretien des installations. Un système de classification de la corrosivité a été élaboré par l'Organisation Internationale de Normalisation ISO [32]. Les normes ISO appliquées à la corrosion atmosphérique sont illustrées dans le tableau I.3.

ISO standard	Intituler
ISO 9223	Classification, détermination et estimation
ISO 9224	Corrosion des métaux et alliages - Corrosivité des atmosphères - Valeurs de référence relatives aux classes de corrosivité
ISO 9225	Mesurage des paramètres environnementaux affectant la corrosivité des atmosphères
ISO 9226	Détermination de la vitesse de corrosion d'éprouvettes de référence pour l'évaluation de la corrosivité

Tableau I. 3 : Liste de normes ISO appliquées à la corrosion atmosphérique [32].

La norme ISO 9223 permet de déterminer la classe de corrosivité de l'atmosphère. Elle est définie à partir des vitesses de corrosion mesurées sur des éprouvettes de référence (spécifiées dans l'ISO 9226) au cours de la première année d'exposition. Cette corrosivité est évaluée en fonction des facteurs atmosphériques jouant le rôle le plus significatif. Le mesurage des paramètres environnementaux significatifs est spécifié dans la norme ISO 9225. A titre indicatif, le tableau I.4 présente les données concernant la corrosion du zinc sous différentes atmosphères. Les résultats montrent que les environnements marin et industriel où la concentration en chlorures et en sulfates est très importante, apparaissent comme les plus corrosifs [31, 32].

Classes de corrosivité	Zones géographique	Zinc ($\text{g m}^{-2} \text{ year}$)
C1	Rural	≤ 0.7
C2	Urbain	0.7–5
C3	Urbain, marin	5–15
C4	Marin, Industriel	15–30
C5	Industriel	30–60

Tableau I. 4 : Vitesses de corrosion du zinc obtenues après 1 an d'exposition définissant la corrosivité des différentes zones géographiques d'après la norme ISO 9223 [32].

Selon Roberge [31], si la méthodologie ISO représente une approche rationnelle de la classification de la corrosivité, elle reste limitée et partiellement inexacte et imprécise. En effet, les paramètres atmosphériques qui déterminent la classification de la corrosivité n'incluent pas les effets importants des polluants corrosifs tels que les nitrates, le sulfure d'hydrogène, le chlore gazeux et les pluies acides. Selon Quintana et al. [33], la température n'est pas considérée comme une variable, alors qu'elle pourrait être un facteur majeur contribuant aux cinétiques de corrosion élevées dans des atmosphères marines tropicales. La méthodologie ne prévoit pas non plus l'étude des phénomènes de corrosion localisée. En outre, les effets de la vitesse du vent et de l'angle d'exposition de la structure ne sont pas pris en compte.

En ce qui concerne la corrosion des revêtements galvanisés, la norme NF EN ISO 14713-1 reprend la définition des milieux de corrosion tels qu'ils sont définis dans la norme ISO 9223 et la complète. Cette norme caractérise la durabilité en termes de durée de vie du revêtement c'est-à-dire, jusqu'à ce que sa détérioration rende les opérations d'entretien obligatoires. L'estimation de la durée de vie d'un revêtement galvanisé de zinc est schématisée sur la figure I.8 [5]. Ces données sont souvent utilisées pour la conception des structures galvanisées. Elles ne prennent pas en compte des conditions particulières ou locales qui pourraient s'ajouter à ces environnements classiques, l'abrasion par le sable par exemple.

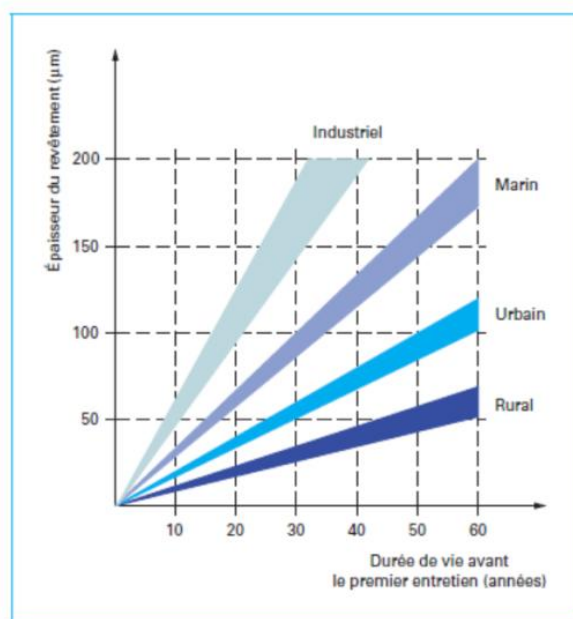


Figure I. 8 : Correspondance entre l'épaisseur du revêtement galvanisé au trempé de zinc et la durée de vie selon la corrosivité du milieu ambiant [5].

I.2.1 Effet des paramètres environnementaux sur la durabilité des revêtements galvanisés

Les études portant sur la dégradation des revêtements de zinc ont permis d'identifier les paramètres climatologiques (taux d'humidité, temps d'exposition et cycles humidité-séchage) et les polluants atmosphériques les plus influents sur la corrosion. Il s'agit principalement du dioxyde de soufre, du dioxyde de carbone et des ions chlorures.

➤ Les paramètres climatologiques

L'augmentation de l'humidité contribue à la formation d'un film d'eau de quelques microns sur la surface. Une étude récente de Cheng et al. [34] sur du zinc pur confirme que l'accroissement de l'humidité relative augmente la vitesse de corrosion du Zinc (figure I.9).

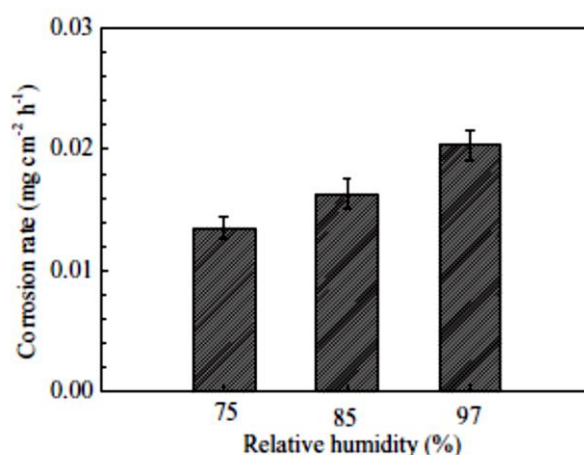


Figure I. 9 : Perte de masse de zinc pur pour différents taux d'humidité relative après 72h d'immersion [34].

Selon Zhang [35], l'alternance de périodes de mouillage et de séchage permet de représenter les conditions d'exposition réelles. Miki et al. [36] ont comparé les cinétiques de corrosion lors d'essais d'immersion, d'immersion suivie d'une période sèche, d'immersion suivie d'une période humide et d'immersion suivie d'une période sèche et d'une période humide (figure I.10). Les résultats montrent clairement l'effet néfaste des alternances comprenant des périodes humides. Les auteurs expliquent ce résultat par le fait que pendant ces périodes, l'épaisseur du film d'eau présent à la surface est beaucoup plus faible que lors de l'immersion. C'est une situation qui facilite l'apport en oxygène et accélère la vitesse de dégradation des matériaux. Le phénomène est accentué par des périodes de séchage du fait de l'amincissement du film de liquide.

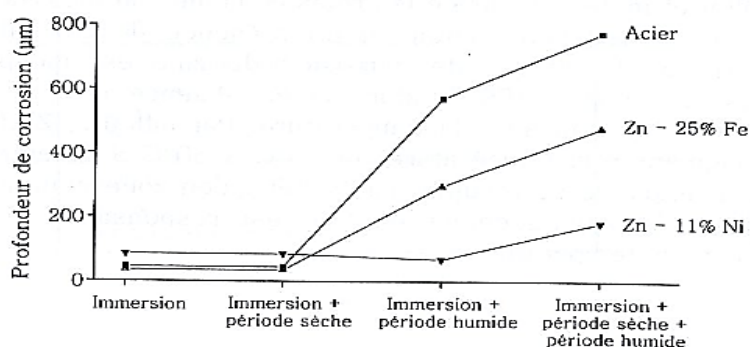


Figure I. 10 : Effet des cycles combinés immersion + séchage + humidité sur la vitesse de corrosion de différents matériaux [36].

Le pH est considéré comme un facteur essentiel pour le contrôle des mécanismes de corrosion du zinc. La (figure I.11.a) montre que la vitesse de corrosion dépend fortement du pH : elle est très faible dans la gamme de pH 6-12 et très élevée dans les domaines de pH plus acide et plus alcalin. Au voisinage du pH neutre, on note la formation prépondérante de la simonkolleite $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2$ (figure I.11.b) qui est considérée comme un

produit de corrosion plus protecteur que l'oxyde et les hydroxydes de zinc. Par contre, lorsque les valeurs de pH sont inférieures à 6 ou supérieures à 12, il y a dissolution des produits de corrosion ce qui augmente la vitesse de corrosion [37, 38, 39, 40].

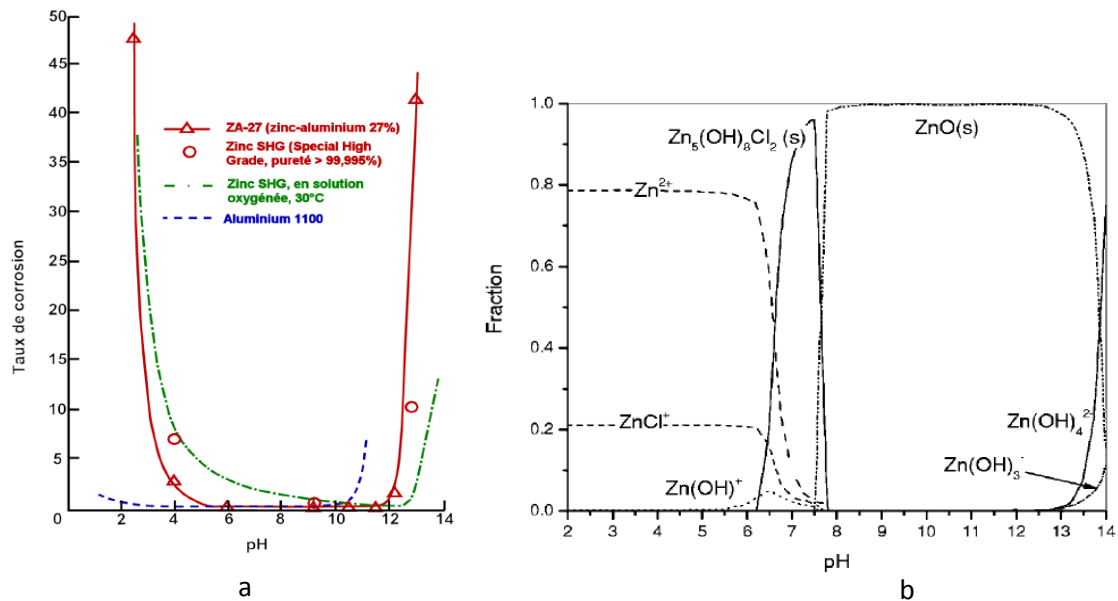


Figure I. 11 : Effet du pH sur la corrosion du zinc et de ses alliages : a) évolution vitesse de corrosion en fonction du pH [37], b) produits de corrosion présents sur le zinc pur [38].

➤ Les polluants atmosphériques

La présence des espèces SO_2 , Cl et CO_2 influence la vitesse de corrosion des revêtements de zinc et la nature des produits de corrosion. De nombreux travaux montrent que la corrosion atmosphérique est directement liée à la concentration en SO_2 [31, 39, 41, 42, 43]. De même, la salinité augmente nettement les vitesses de corrosion atmosphérique [31, 39, 41, 42, 43, 44]. Le chlore gazeux et le chlorure d'hydrogène en présence d'humidité produisant des environnements acides, ils ont tendance à induire des cinétiques de corrosion plus élevées que les milieux salins chlorurés [31]. Dans une étude consacrée à l'effet de dioxyde de carbone, Flak et al. [45] rapportent que l'augmentation de la concentration en CO_2 accroît aussi la vitesse de corrosion du zinc. Cet effet est causé par l'acidification de l'électrolyte à la surface, induisant une augmentation de la conductivité donc une dissolution accrue du zinc et des phases riches en zinc.

➤ Effet de l'oxygène.

Une étude comparative a été menée sur la tenue à la corrosion des revêtements galvanisés dans différentes conditions : tests de brouillard salin, tests d'humidité et tests d'immersion dans une solution 3.5% NaCl [46]. Les cinétiques de corrosion les plus faibles sont obtenues pour les revêtements soumis à des tests d'immersion car l'apport en oxygène est moins important que dans les tests en atmosphère humide et/ou saline. L'auteur renforce ce résultat par le fait que sur un échantillon vertical immergé, l'intensité de la corrosion diminue au fur et à mesure que l'on s'éloigne de l'interface air/solution. Le diagramme schématique courant-potentiel

présenté par Allély et al. [47] avec les différentes réactions intervenant sur la surface du zinc et de l'acier montre au potentiel de corrosion, le lien entre réduction de l'oxygène et dissolution du zinc (figure I.12).

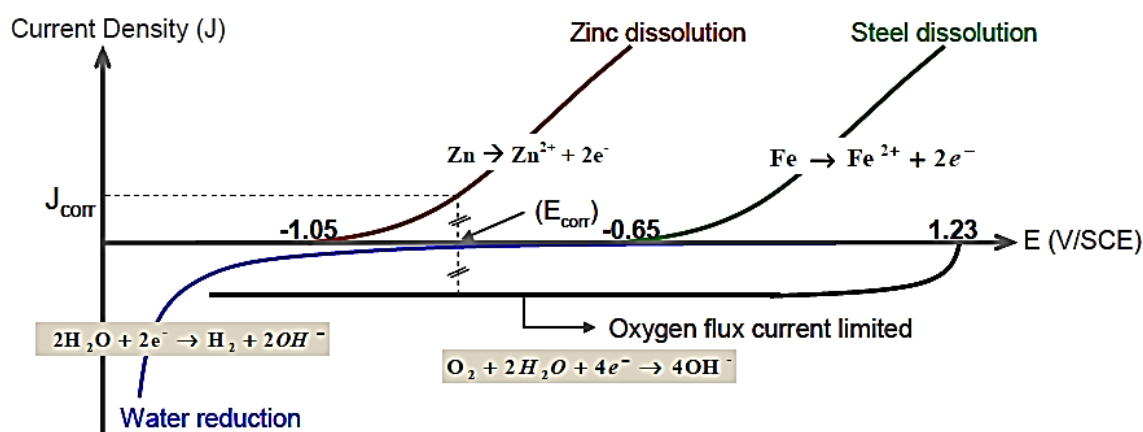


Figure I. 12 : Diagramme schématique courant-potentiel des réactions à la surface du zinc et du fer [47].

I.2.2 Corrosion des revêtements galvanisés Zn

➤ Essais en milieu atmosphérique

De La Fuente et al. [48] ont réalisé une étude complète sur la corrosion du zinc à long terme (mesure d'épaisseur de zinc consommée) suivie d'une analyse sur la nature et la morphologie des couches de produits de corrosion. Le suivi de la corrosion après 16 ans d'exposition a été réalisé sur les différents sites classés par les auteurs comme : rural (El Escorial), urbain (Madrid), industriel (Bilbao), marin (Barcelone) et marin sévère (Alicante usine d'aluminium proche de la mer). Des mesures du degré d'humidité, de la quantité de SO₂ et de Cl⁻ sur les différents sites sur une année sont données dans le tableau I.5. Les résultats mettent en évidence que la corrosivité des atmosphères est liée à la présence conjointe de dioxyde de soufre et de chlorures sans que l'on puisse dissocier l'impact de l'un ou de l'autre.

Atmosphere	Test site (code)	Time of wetness (h/year)	Deposition rate (mg/m ² d)		Zinc	
			SO ₂	Cl ⁻	First year corrosion (μm)	corrosivity category
Rural	El Escorial	3900	8	Negligible	0.9	C3
Urban	Madrid	2100	56	Negligible	1.4	C3
Industrial	Bilbao	3000	81	41	5.2	C5
Marine						
Light	Barcelona	3200	52	27	2.2	C4
Severe	Alicante	4300	126	219	5.8	C5

Tableau I. 5 : Caractéristiques et corrosivité des sites d'exposition sur une année [48].

Sur des durées d'exposition plus longues, les résultats (figure I.13) montrent que la perte en masse suit une loi linéaire quelque soit le site. Les cinétiques de corrosion très élevées dans les atmosphères marines et industrielles, sont liées à la haute agressivité de ces atmosphères comme le montrent de nombreux auteurs [49, 50, 51]. La perte en masse moins importante en atmosphère industrielle à Bilbao qu'en atmosphère marine sévère à Alicante est liée d'après les auteurs, à l'action de lessivage des polluants atmosphériques (SO_2 et Cl^-) par les pluies fréquentes qui se produisent à Bilbao.

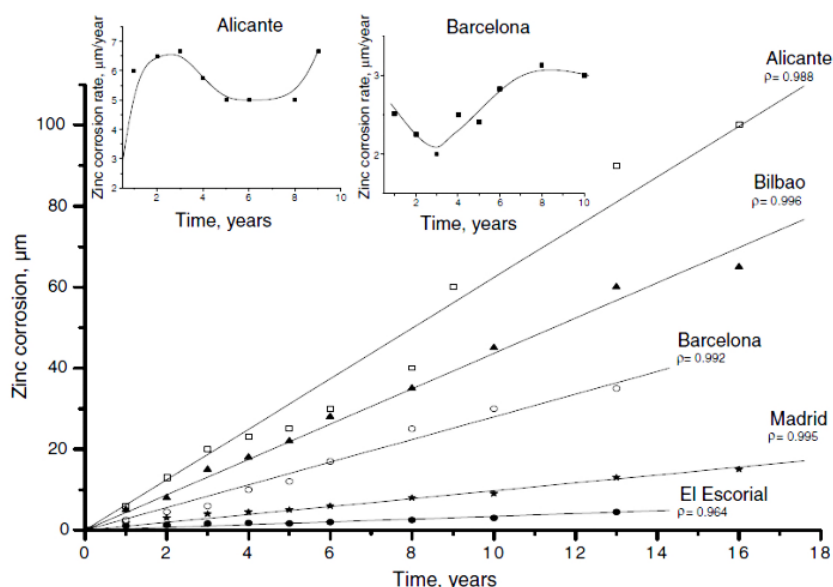


Figure I. 13 : Variation de la corrosion du zinc en fonction du temps d'exposition dans différents sites d'exposition en Espagne [[48].

La corrosion atmosphérique du zinc s'accompagne d'une transformation des produits de corrosion au cours du temps en fonction des types de polluants et des cycles d'humidité- séchage. Elle débute par la formation d'un film mince de Zincite (ZnO) à partir de la réaction du zinc avec l'oxygène de l'atmosphère [48, 49]. Cet oxyde, qui a peu d'effet protecteur [48], se transforme spontanément et très rapidement en hydroxyde $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Au cours de l'exposition, ce film se transforme en d'autres produits de corrosion qui dépendent fortement des paramètres climatologiques et de la composition chimique de l'atmosphère. Leygraf et al. [52] ont décrit les séquences de formation des principaux produits de corrosion du zinc (figure I.14). Les séquences communes pour tous les environnements sont la formation de la zincite et de l'hydroxyde de zinc dès les premiers instants d'exposition. La transformation de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ en présence de CO_2 permet la formation d'hydrozincite ($\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$). Par la suite, elle peut se transformer en Simonkolleite ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) dans le cas où l'atmosphère présente une concentration majoritaire de chlorures. La croissance de ce produit de corrosion augmente au cours du temps. Après trois mois d'exposition dans un environnement marin, toute la surface de zinc est transformée. Le réarrangement de la Simonkolleite en présence de Cl^- , Na^+ et SO_4^{2-} donne naissance à un produit de corrosion à structure cristalline nommé Gordaïte ($\text{NaZn}_4\text{Cl}(\text{OH})_6 \cdot \text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) qui, pour des temps d'exposition plus longs, devient le produit de corrosion majoritaire.

Dans les atmosphères riches en sulfures, l'hydrozincite se transforme en hydrosulfate de zinc $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ après un jour d'exposition. Ce produit se forme continuellement et au bout d'un mois,

toute la surface en est recouverte. Puis, au cours du temps, en présence de chlorures, ce produit se transforme en chlorohydrosulfate $\text{Zn}_4\text{Cl}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

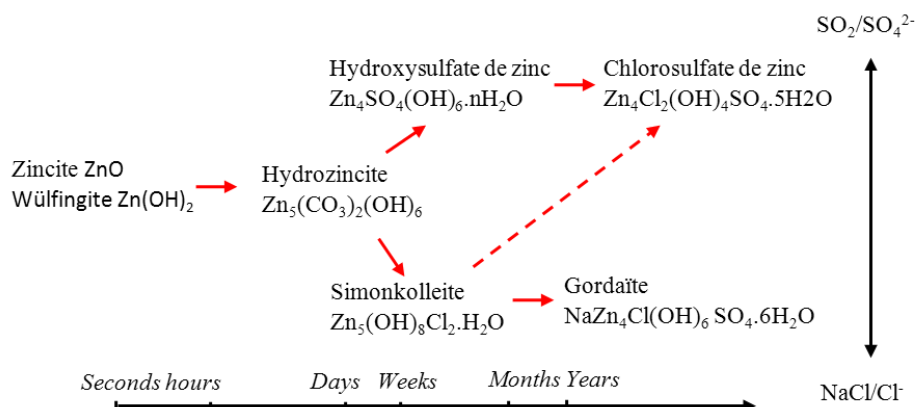


Figure I. 14 : Schéma réactionnel général pour la formation des principaux produits de corrosion du zinc dans des conditions abritées [52].

Les morphologies des produits de corrosion formés dans les divers environnements sont très différentes, comme illustré ci-après. La Fuente et al. [48] montrent que, après 13 et 16 ans d'exposition dans un milieu rural et urbain respectivement, les produits de corrosion de faible épaisseur présentent une morphologie en très petits agglomérats de diamètre inférieur à $5 \mu\text{m}$. Les analyses EDX montrent dans les deux cas la présence de zincite ZnO (figure I.15.a et b). De plus, la présence de soufre dans les spectres EDX témoigne selon l'auteur, de la présence d'hydroxysulfate de zinc $\text{Zn}_4(\text{OH})_6(\text{SO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Les sections transversales des échantillons révèlent l'existence d'une fissuration abondante dans les couches de produits de corrosion (figure I.15.c) ce qui affecte les propriétés protectrices de ces couches.

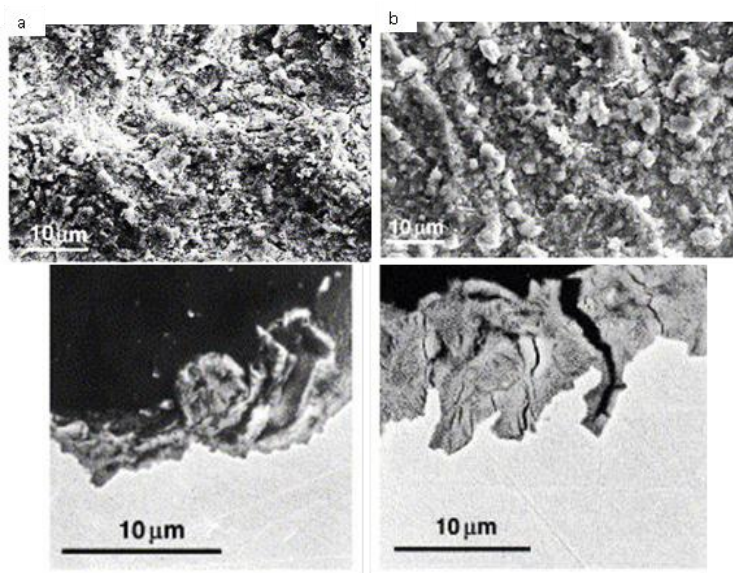


Figure I. 15 : Observation MEB de la surface et sur la section a) après 13 ans dans l'atmosphère rurale d'El Escorial, b) après 16 ans dans l'atmosphère urbaine de Madrid [48].

Dans les milieux marins, les produits de corrosion en surface après 16 ans d'exposition ont une morphologie allongée et en forme de feuille (figure I.16.a) et une épaisseur importante. Les analyses EDX de ces surfaces montrent la présence de soufre et chlorure en quantités importantes. L'observation en section montre la présence de deux couches de produits de corrosion (figure I.16.b). Une couche extérieure spongieuse

comportant un réseau extrêmement fin de microfissures favorisant la diffusion de l'oxygène et des autres polluants atmosphériques, raison pour laquelle cette sous-couche est en croissance continue. La couche intérieure présente un aspect compact et stable, empêchant le passage de l'eau et des polluants. C'est elle qui contrôle la cinétique du processus de corrosion.

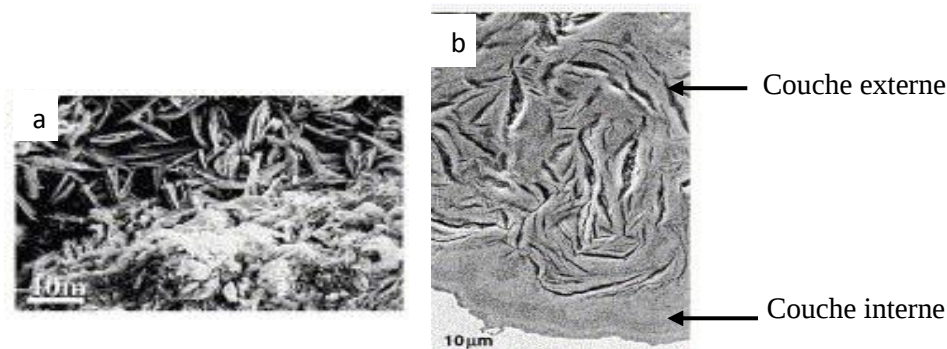


Figure I. 16 : Observation MEB après 16 ans d'exposition en atmosphère marine a) de la surface b) en coupe [48].

➤ Essais de corrosion accélérée

Les tests de corrosion atmosphérique sont intéressants car ils permettent d'évaluer la durabilité d'une structure dans des conditions proches des situations réelles. Par contre, ces essais sont coûteux et très longs. Une alternative consiste à effectuer des essais accélérés avec des durées raisonnables de quelques mois [53, 54]. Il existe différentes normes de tests accélérés. Elles ont été définies et utilisées par l'industrie automobile. Le tableau I.6 regroupe les caractéristiques de ces essais normés. Ils sont constitués de périodes continues ou alternées d'aspersion de solution saline (1% ou 5% en poids de NaCl) et de périodes de variation de température et d'humidité.

Test standard	Pollution			Temperature (°C)	Relative humidity (%), duration	Test duration (days)
	Salt solution pH deposition rate in 80 cm ²	Frequency	Chloride deposition (mg/cm ²), test			
Renault ECC1 D172028	NaCl 1 wt%, pH 4, 5 mL/h	30 min/day, 3.5 h/week	8	35 35 35	20, 1 h 35 min 55, 2 h 40 min 90, 1 h 20 min	42
Volvo VICT VCS1027,149	NaCl 1 wt%, pH 4, 120 mL/h	3 × 15 min twice a week, 1.5 h/week	27	45 35	50, 4 h 95, 4 h	42
VDA621-415	NaCl 5 wt%, pH 6.5-7.2, 1.5 mL/h	24 h/week	136	40 18-28 23	100, 8 h 50, 16 h 50, 48 h	70
Volkswagen PV1210	NaCl 5 wt%, pH 6.5-7.2, 1.5 mL/h	4 h/day (5 days), 20 h/week	68	23 40	50, 4 h 100, 16 h	42
General Motors GM9540P (method B)	NaCl 0.9 wt%, CaCl ₂ 0.1 wt%, NaHCO ₃ 0.255 wt%, pH 6-9	4 × 30 min/day, 14 h/week	nd	50 60	100, 8 h 30, 8 h	40
Daimler Chrysler KWT-DC	NaCl 1 wt%, pH 6.5-7.2, 2 mL/h	2 h/day (4 days), 8 h/week	7.3	-15 Up to 50	50-100	42
Salt spray ISO9227	NaCl 5 wt%, pH 6.5-7.2, 15 mL/h	Continuous	383	35 °C	nc	28

nd: not determined; nc: not controlled.

Tableau I. 6 : Normes et caractéristiques des essais de corrosion accélérée définis et utilisés dans l'industrie automobile [54].

LeBozec et al. [54] ont réalisé une étude comparative de la sévérité de ces différents essais. Pour cela, ils ont étudié la corrosion du zinc pur et d'un acier au carbone laminé à froid (CRS cold rolled steel) en réalisant différents tests accélérés. Ces derniers ont été comparés à des essais réalisés en environnement naturel sur différents sites. La figure I.17 présente la perte en masse du zinc et de l'acier dans les différentes conditions d'essais. Les cinétiques de corrosion du zinc sont beaucoup plus élevées dans les essais réalisés avec 5% de NaCl qu'avec 1%. De plus, l'essai NSS est le plus sévère car la pulvérisation en sel sur la surface est continue. Enfin, les essais avec 1% NaCl donnent une prédiction cohérente de la vitesse de corrosion par rapport aux données de terrain.

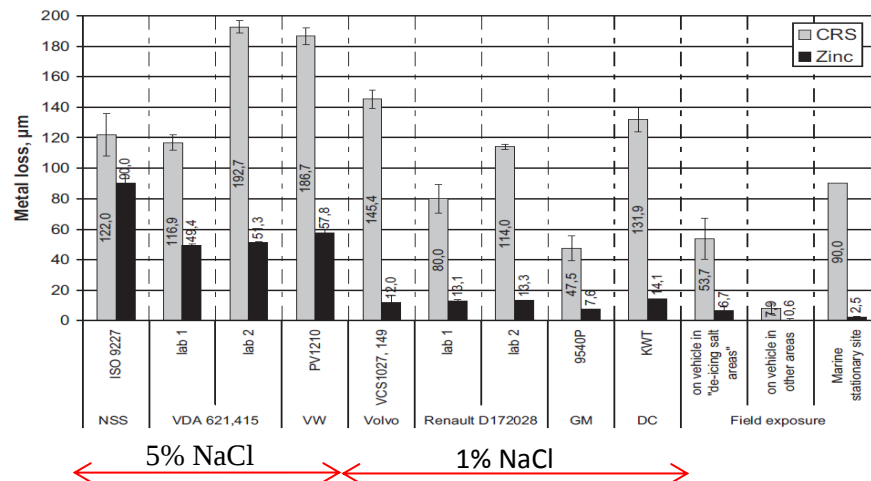


Figure I. 17 : Comparaison des vitesses de corrosion de l'acier et de zinc pur après des tests de corrosion accélérée et des essais de corrosion atmosphérique [54].

On voit une évolution récente des tests de corrosion accélérée des matériaux automobiles tels que le remplacement de l'essai VDA 621-415 par le VDA 233-102 [55] dont les cycles sont présentés sur la figure I. 18. Pour ce test la concentration de la solution saline pulvérisée est ramenée à 1% en poids de NaCl. Prosek et al. [55] se sont plus précisément intéressés à ces essais en étudiant les vitesses de corrosion dans les différentes phases du test sur du zinc pur et sur un acier au carbone. Les résultats montrent que 75% du zinc se corrode dans la phase de pulvérisation de sel qui ne représente seulement 13% du temps total. Tout test qui devrait raisonnablement reproduire les conditions de service réelles, doit impliquer des périodes plus courtes de contamination par le sel ou des concentrations en sel modérées et des périodes de séchage suffisamment longues.

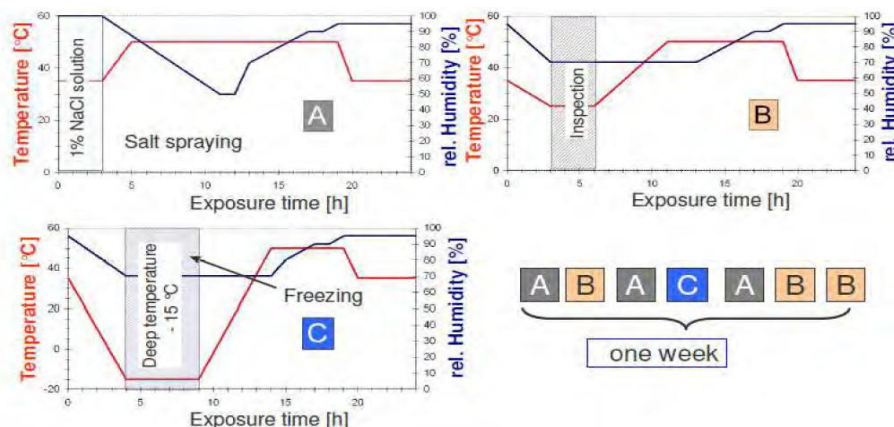


Figure I. 18 : Cycle de vieillissement VDA 233-102 [55].

Par ailleurs, Prosek et al. [56] ont étudié l'effet de la nature du sel sur la corrosion du zinc et de l'acier au carbone. Des solutions de chlorure de magnésium, chlorure de calcium et chlorure de sodium ont été déposées sur la surface métallique avec une micropipette. La quantité de dépôt de chlorure obtenue après déshydratation est de 1400 mg/m^2 . Par la suite, les échantillons ont été exposés pendant 28 jours à 20°C et à une humidité relative de 80% dans une enceinte climatique. La perte en masse du zinc et de l'acier dans les différentes solutions est présentée dans le tableau I.7. Après essais, les produits de corrosion ont été analysés par spectroscopie infrarouge.

Matériaux	CaCl ₂		MgCl ₂		NaCl	
	Perte de masse	Ratio	Perte de masse	Ratio	Perte de masse	Ratio
Acier	52.8	10.3	69.2	49.4	30.2	2.3
Zinc	5.1		1.4		12.9	

Tableau I. 7 : Perte en masse (en g/m^2) de l'acier et du zinc sous l'effet d'un dépôt de CaCl₂, MgCl₂, et NaCl avec une concentration en chlorure de 1400 mg / m^2 [56]

En ce qui concerne l'acier, les vitesses de corrosion les plus élevées ont été obtenues dans la solution contenant du chlorure de magnésium MgCl₂, les plus faibles dans NaCl. Dans le cas du zinc, le résultat est inversé. Cette différence est due aux propriétés des produits de corrosion. Les ions Mg^{2+} et Ca^{2+} limitent l'évolution du pH à l'interface. Ceci favorise sur le zinc, la formation de simonkolleite ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), connue pour limiter la corrosion. Dans NaCl, sans cet effet tampon, les produits de corrosion sont composés d'hydrozincite ($\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$), de simonkolleite et de carbonate de sodium. Au contraire, sur le fer qui se passive à des pH alcalins, cette limitation de l'évolution du pH est défavorable d'où l'augmentation des phénomènes de corrosion.

Duchoslav et al. [57] ont étudié l'effet du temps d'exposition sur la nature des couches formées sur un revêtement de zinc lors d'un test en brouillard salin normalisé (NSS). L'évolution des produits de corrosion identifiés à partir d'analyses XPS est donnée pendant les 8 premières heures d'essai (figure I.19). Une transformation très rapide de l'interface intervient dès le premier quart d'heure d'exposition avec formation d'hydrozincite ($\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$). Après une heure d'exposition, on assiste à une augmentation de l'aire des zones sombres qui contiennent des quantités importantes de Cl qui sont liées à la présence de simonkolleite. Dans ces zones, les auteurs détectent également de l'hydrozincite. Les zones claires sont liées à la présence de zincite et d'hydrozincite. Après huit heures d'exposition, la composition des zones sombres reste inchangée alors que celle des zones claires est différente de celle qui a été analysée après 1 heure et 4 heures d'exposition. En effet, l'oxyde de zinc est toujours détecté mais il est associé au carbonate de sodium (Na_2CO_3). Les auteurs expliquent que la transformation de l'hydrozincite en ZnO et en Na_2CO_3 laisse supposer une augmentation locale du pH. La formation partielle de simonkolleite ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) qui forme une couche dense et compacte avec de bonnes propriétés isolantes ne suffit pas à bloquer complètement l'activité de la réaction cathodique. L'augmentation du pH qui s'en suit conduit à la formation de produits peu protecteurs ZnO et Na_2CO_3 . Dans ces essais de corrosion accélérés qui conduisent à des vitesses de corrosion

très élevées, on retrouve toutefois des produits de corrosion similaires à ceux identifiés lors d'essais d'exposition en atmosphère naturelle avec des séquences de transformation identiques.

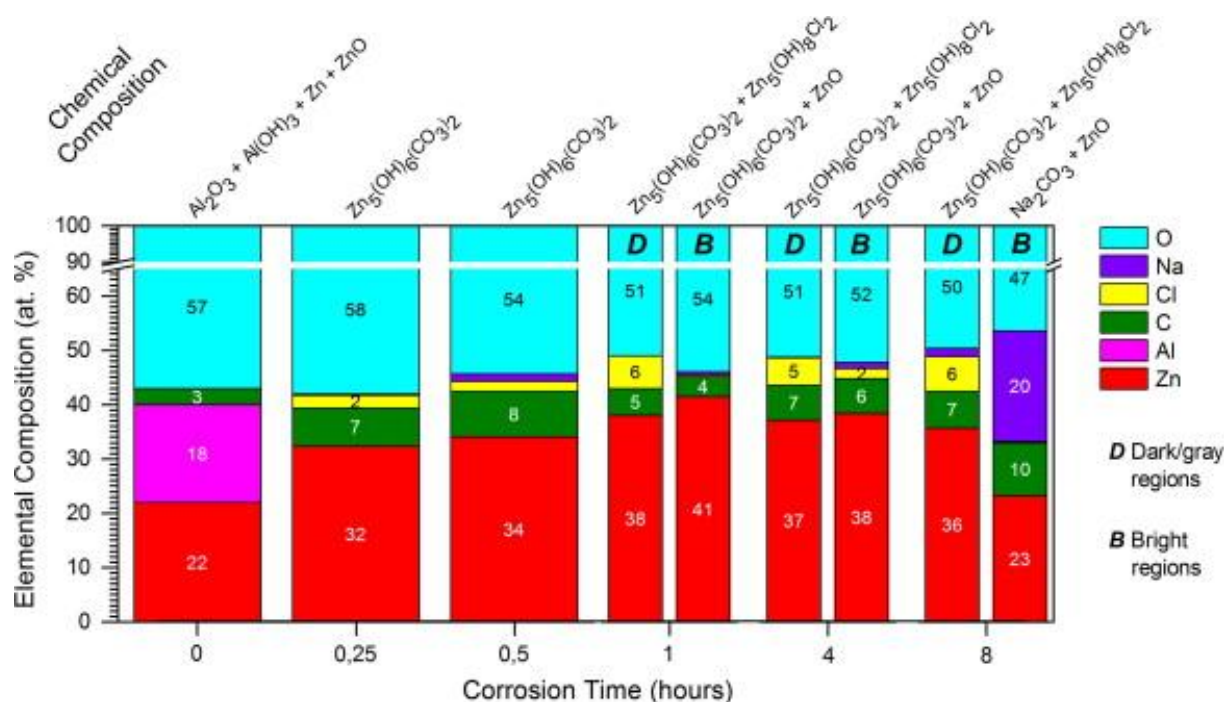


Figure I. 19 : Analyse XPS de la composition élémentaire de la surface du revêtements de Zn après exposition des échantillons en brouillard salin normalisé [57].

Le tableau ci-dessous présente une synthèse des produits de corrosion formés dans les tests accélérés en présence de chlorures et indique les références bibliographiques à partir desquelles il a été établi.

Produits de corrosion	Abréviation	Type de test accéléré	
		Standard	CCT1, SST, VDA
Zincite	ZnO	[17, 57]	[58, 59, 60]
$\text{Zn}(\text{OH})_2$		[61]	
$\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ (Hydrozincite)	HZ	[57, 61]	[58, 59, 60]
$\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Simonkolleite)	ZHC	[17, 57]	[58, 59, 60]
Na_2CO_3 Natrite		[57]	

Tableau I. 8 : Synthèse des produits de corrosion formés dans les tests de corrosion accélérés en présence de chlorures.

Selon Seré et al. [46] les produits de corrosion formés après 360h d'exposition dans une enceinte humide selon la norme ASTM D2247-94 (100% RH, 35°C) sur un revêtements standard, et en absence de chlorures, sont majoritairement de l'hydrozincite et de la zincite.

I.2.3 Corrosion des revêtements galvanisés Zn-Al

➤ Corrosion atmosphérique du revêtement Zn-Al

Townsend et al. [23] ont étudié la durabilité des revêtements Zn-Al exposés à différentes atmosphères (marine, marine sévère, rurale et industrielle). La figure I.20 montre l'effet du pourcentage d'aluminium présent dans ce revêtement, sur l'apparition de la rouille rouge en atmosphère marine sévère. Les durées de vie les plus longues sont observées lorsque ce pourcentage est supérieur à 45%. Les auteurs montrent que ce résultat est aussi obtenu pour tous les autres sites d'exposition étudiés.

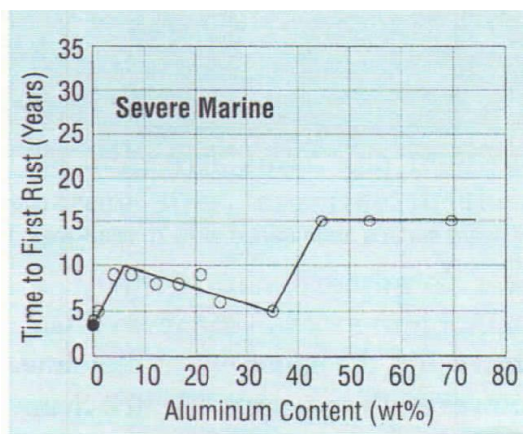


Figure I. 20 : Effet du pourcentage d'aluminium sur l'apparition de la rouille rouge lors de la corrosion des revêtements Zn-Al en milieu marin sévère [23].

D'autres études confirment que la durabilité et la résistance à la corrosion du revêtement Zn-55Al dans les conditions atmosphériques sont nettement améliorées par rapport à celles obtenues avec des revêtements galvanisés standards [21, 23, 50]. Le tableau I.9 présente le rapport de la vitesse moyenne de corrosion du revêtement galvanisé standard sur celle d'un revêtement Zn-55Al. Une amélioration de la résistance à la corrosion est clairement mise en évidence dans les différents sites d'exposition.

Location	Ratio of average corrosion rates: GI/ AZ *
Kure Beach, NC 25 m (Severe Marine)	3,8
Bethlehem, PA (Industrial)	6,4
Kure Beach, NC 250 m (Moderate Marine)	8,2
Saylorsburg, PA (Rural)	18,7
AZ : AZ150 ,150 g / m ² . GI : Z275, 275 g / m ² .	

Tableau I. 9 : Rapport des vitesses moyennes de corrosion du revêtement galvanisé standard (GI) et Zn-55Al (AZ) pour différents sites d'exposition [62].

Rappelons que la microstructure du revêtement Zn-55Al comporte différents phases comme nous l'avons montré sur la figure I.6. Plusieurs auteurs ont étudié l'évolution de la corrosion du revêtement Zn-55Al dans

différents environnements atmosphériques. Il ressort qu'en premier lieu, la corrosion est amorcée dans les zones interdendritiques riches en Zn. Ensuite, elle progresse à travers ces zones vers l'intérieur du revêtement. Enfin, pour des temps d'exposition plus longs, la corrosion des zones dendritiques riches en Al apparaît. Ces résultats sont valables pour tous les sites d'exposition : rural [50], urbain [22, 50], marin [21, 50], marin sévère [50] et industriel [50]. La figure I.21 illustre un exemple de l'évolution de la corrosion au cours du temps d'exposition en milieu marin [21].

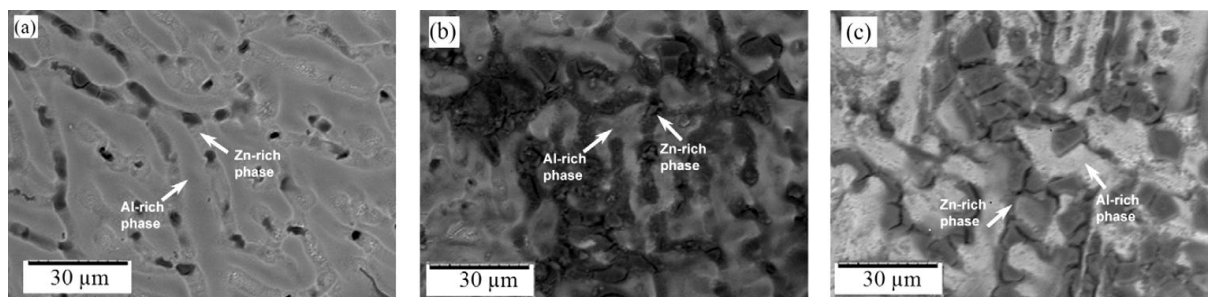


Figure I. 21 : Image MEB des produits de corrosion formés principalement dans les zones interdendritiques du revêtement Zn-55Al exposés pendant 12 semaines (a), 1 an (b) et 5 ans (c) en milieu marin [21].

La corrosion des revêtements Zn-55Al entraîne une libération sélective des éléments constituant ce revêtement [21, 63]. Comme le montre la figure I.22, le taux de libération du zinc est dans une moindre mesure, celui de l'aluminium augmente au cours de la première année. Ensuite, la cinétique de dissolution du zinc diminue alors que celle de l'aluminium se stabilise. Les auteurs montrent que la réduction de la cinétique de dissolution du zinc est liée à la croissance progressive sur la surface, de produits de corrosion enrichis en aluminium.

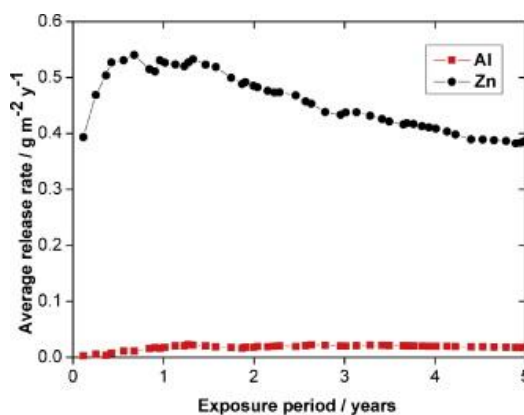


Figure I. 22 : Taux de rejet moyen du Zn et Al au cours du temps d'exposition à un milieu marin d'un revêtement Zn-55Al [63].

L'évolution des produits de corrosion qui se forment sur ce revêtement, a été schématisée sur la figure I.23 en se basant sur les résultats obtenus par Zhang et al. [63]. Dès les premiers instants d'exposition et en présence d'humidité, ZnO , ZnAl_2O_4 et Al_2O_3 sont formés. Le dioxyde de carbone présent dans l'atmosphère se dissout dans l'électrolyte, conduisant rapidement à la formation d'hydrozincite $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ et d'hydroxycarbonates de zinc-aluminium $[\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$. En présence de chlorures, la simonkolleite $(\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ et/ ou l'hydroxychlorure de zinc-aluminium $[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ sont ensuite formées.

En présence de dioxyde de soufre et pour des temps d'exposition plus longs, la Gordaïte $\text{NaZn}_4\text{Cl}(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ apparaît [63, 64]. Les mêmes séquences de transformation peuvent être obtenues dans le cas des revêtements Zn-5Al [65].

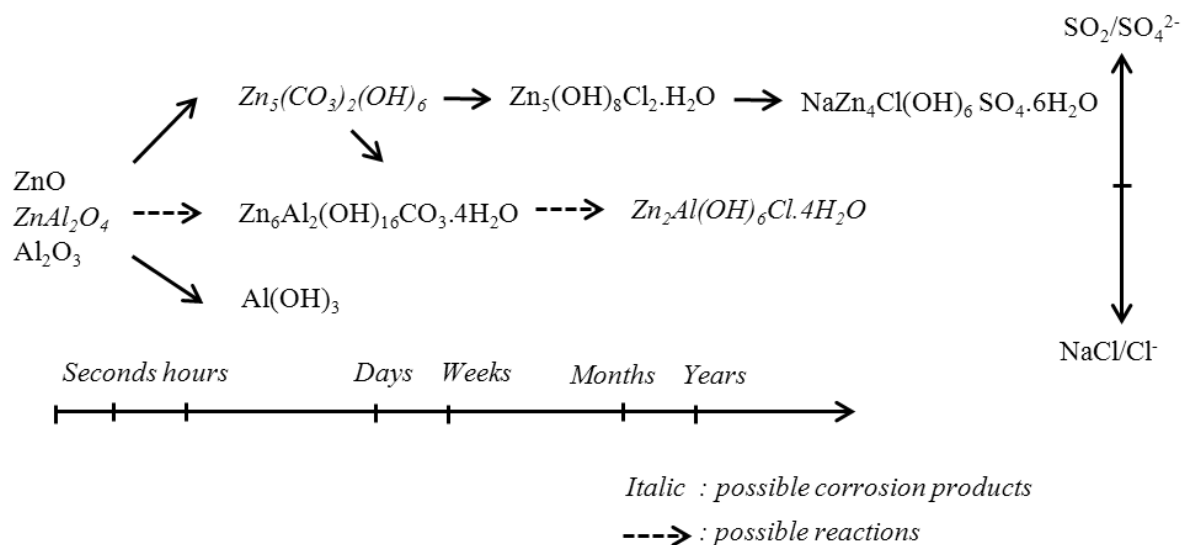


Figure I. 23 : Schéma réactionnel général pour la formation des principaux produits de corrosion du revêtement Zn-Al dans des conditions de corrosion atmosphérique [64].

Les hydroxydes contenant deux éléments métalliques sont communément appelés LDH (en anglais Layered Double Hydroxides). Ils peuvent avoir des compositions chimiques diverses qui dépendent des éléments d'alliage qui composent le revêtement comme le montre le tableau I.10. Pour être plus explicite, nous retiendrons l'appellation LDH pour l'ensemble de ces composés dans la suite de ce document.

Produits de Corrosion	Abréviation	Formule chimique
Layered Double Hydroxides	LDH	$\text{M(II)}_x\text{M(III)}_y(\text{A}^-)_m(\text{OH})_n \cdot z\text{H}_2\text{O}$ $\text{M(II)} = \text{Zn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ $\text{M(III)} = \text{Al}^{3+} \text{ A}^- = \text{CO}_3^{2-}, \text{Cl}, \text{SO}_4^{2-}$

Tableau I. 10 : Formule chimique des hydroxydes double lamellaire (LDH) [58].

Pour étudier la capacité des revêtements Zn-55Al à protéger des parties mises à nu, Panossian et al. [66] ont exposé des surfaces rayées à différents environnements atmosphériques. L'étude montre que les revêtements ne sont pas en mesure de fournir une protection cathodique efficace dans des atmosphères peu chargées en ions chlorures. Ils expliquent ce comportement par le fait que dans les atmosphères à faible taux en chlorures, la couche d'oxyde Al_2O_3 initialement présente sur la surface, n'est pas détruite puisqu'il n'y a pas de chlorures. Elle se comporte donc comme un matériau noble. Elle ne peut pas offrir une protection cathodique du substrat en acier. Par contre, dans les atmosphères riches en chlorures ($> 100 \text{ mg.Cl} \cdot \text{m}^{-2}$ par jour), les ions attaquent la couche d'oxyde Al_2O_3 ce qui permet au revêtement de jouer son rôle protecteur vis-à-vis de l'acier.

➤ Essais de corrosion accélérée

Séré et al. [46] ont comparé le comportement anticorrosif du revêtement Zn-55Al et d'un revêtement galvanisé standard en réalisant des tests en brouillard salin, en atmosphère humide et en immersion (3% NaCl). La figure 24 montre le pourcentage de surface corrodée en fonction du temps d'exposition dans un essai réalisé en brouillard salin. On remarque clairement que le revêtement Zn-55Al résiste mieux à la corrosion que le revêtement de zinc. Des résultats similaires ont été obtenus pour les deux autres types d'essais.

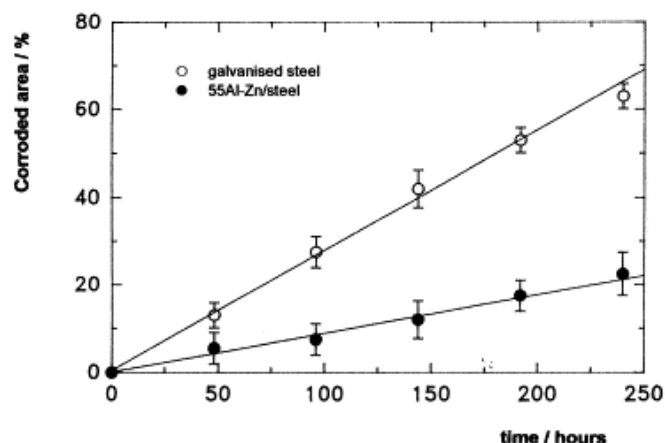


Figure I. 24 : Pourcentage de surface corrodée en fonction du temps d'exposition dans le test de brouillard salin d'un revêtement Zn-55Al et Zn pur [46].

Après 24h d'exposition en brouillard salin, de petits cristaux aciculaires d'hydrozincite se sont formés dans les zones interdendritiques témoignent d'une dissolution préférentielle du zinc dans ces zones. Après 360 heures d'exposition, l'analyse chimique par diffraction des rayons X a principalement permis d'identifier des LDH [$\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$]. Ces produits de corrosion recouvrent de façon homogène toute la surface et sont associées à une faible quantité de $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Qiu et al. [21] ont étudié l'effet des chlorures et du CO_2 sur la formation des produits de corrosion sur un revêtement Zn-55Al. Ils montrent qu'en l'absence de chlorures et avec une faible quantité de CO_2 , on ne forme que de la zincite ZnO et du Al_2O_3 . Dans ces mêmes conditions, mais en augmentant la concentration en CO_2 , on ne trouve plus de zincite ZnO mais de l'hydrozincite $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ plus stable.

Enfin, en présence d'un dépôt de chlorures préalablement déposé sur la surface, les produits de corrosion formés sont nombreux mais on note la disparition d' Al_2O_3 au profit de la formation d'hydroxydes d'aluminium et la présence de zincite, d'hydrozincite et de simonkolleite. Les auteurs montrent également que la formation des hydroxydes d'aluminium est progressive et qu'étant moins solubles, ils permettent une meilleure tenue des revêtements Zn-Al dans le temps.

Pour mieux comprendre le comportement des revêtements Zn-Al, Vu et al. [67] ont étudié l'effet du potentiel et du pH sur les conditions de dissolution sélective des deux éléments d'alliage. A partir de mesures par spectroélectrochimie d'émission atomique (AESE) dans des solutions contenant 30mM de NaCl, deux schémas explicites de cette dissolution des revêtements Zn-5Al et Zn-55Al ont été établis (figure I.25) [67].

La dissolution sélective du zinc se produit pour des potentiels anodiques à des pH faibles, tandis que la dissolution sélective de l'aluminium se produit pour des potentiels cathodiques ou pour des potentiels anodiques à des pH suffisamment élevés [67]. Ils montrent ainsi l'importance du pH local et du potentiel sur les mécanismes de dissolution du zinc et de l'aluminium.

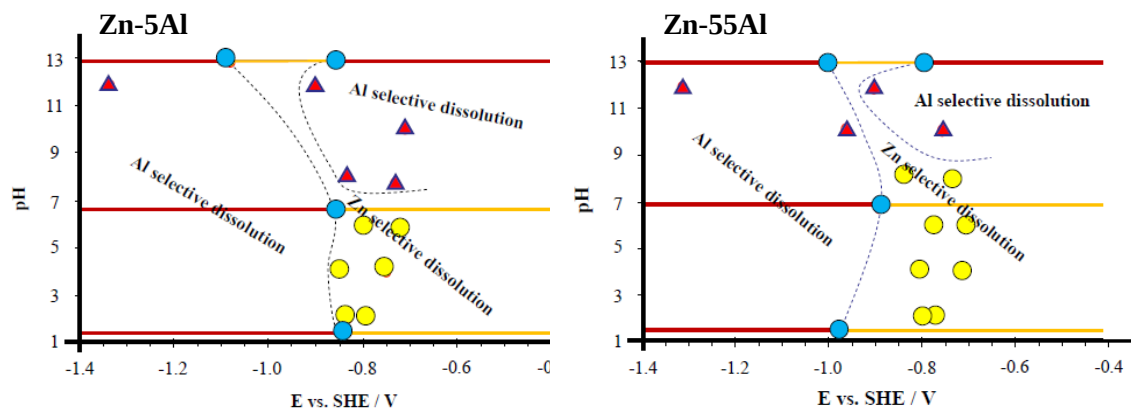


Figure I. 25 : Schéma montrant les différents domaines de dissolution sélective de Zn et Al en fonction du pH et du potentiel à 25°C [67].

Plusieurs auteurs ont évoqué les propriétés d'autocicatrisation de ces revêtements [68, 69, 70]. En se basant sur la démarche établie par Zhang et al. [71] lors de l'étude de la corrosion galvanique zinc/fer, Yadav et al. [70] ont étudié le pouvoir de protection galvanique des revêtements Zn-5Al et Zn-55Al sur des échantillons de 20*10mm² avec un rapport de surface acier/revêtement de 1. Les essais ont été réalisés en présence d'une couche mince d'électrolyte (eau de mer artificielle) pour simuler des conditions d'exposition atmosphérique. Les auteurs montrent que la protection galvanique du Zn-5Al est plus efficace sur le long terme que celle du Zn-55Al. A partir des résultats de mesures locales de potentiel (sonde Kelvin) et de pH (microscope chimique à balayage) mais aussi de la répartition des éléments d'alliage (analyse EDX sur les surfaces cathodique (acier) et anodique (revêtement)), un mécanisme de corrosion a été proposé. La figure I.26 présente un schéma de ces mécanismes pour les deux revêtements. Dans les premiers instants, il y a dissolution du zinc et réduction d'oxygène sur l'acier. L'hydrolyse des cations Zn^{2+} pour former $Zn(OH)_2$ produit également une acidification sur la surface du revêtement qui active la dissolution de l'aluminium. Cette dissolution est aussi suivie d'une hydrolyse des cations Al^{3+} qui contribue encore à acidifier la surface du revêtement. Cette hydrolyse des cations Al^{3+} est plus importante pour le revêtement Zn-55Al ce qui conduit dans ce cas, à une diminution plus marquée du pH. Dans le cas du Zn-5Al, la dissolution est lente et les produits de corrosion s'étalent sur la surface de l'acier. Par contre, la dissolution plus intense du Zn-55Al due à un pH plus acide conduit à une production importante de produits de corrosion qui s'accumulent dans une zone proche de l'interface revêtement/acier et forment une couche barrière. De ce fait, la surface d'acier sans protection reste plus importante. Cependant, il n'est pas certain que ces résultats puissent être directement extrapolés à des bords de coupe réels ou à des rayures car dans ces cas de figure, les rapports de surface sont différents.

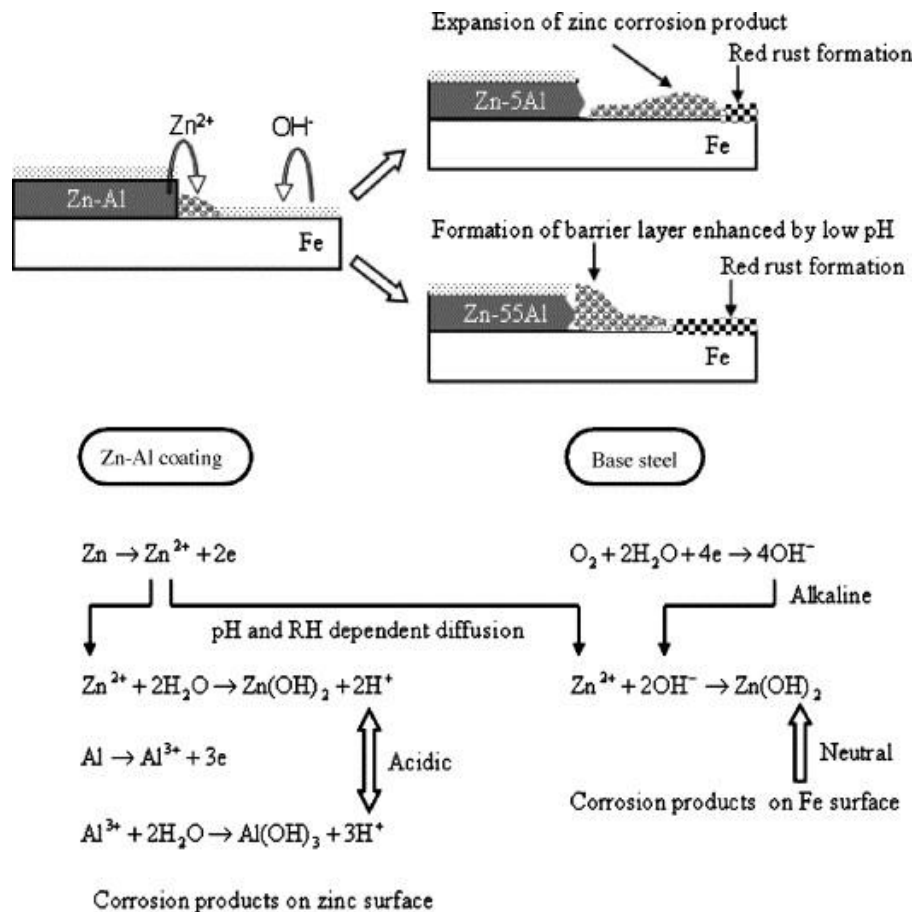


Figure I. 26 : Diagramme schématisant le mécanisme de protection galvanique de l'acier revêtu de Zn-Al sous une couche mince d'électrolyte [70].

Vu et al. [69] ont réalisé une étude sur l'effet des chlorures et des sulfates sur la corrosion des bords de coupe d'un revêtement Zn-55Al. Dans un milieu riche en ions chlorures, le revêtement protège efficacement la surface de l'acier en raison d'une activation à la fois des zones riches en zinc et des zones riches en aluminium ce qui empêche la rouille rouge d'apparaître. Par contre, dans la solution contenant des sulfates, on assiste principalement à l'activation des zones riches en zinc et très localement à une dissolution de l'aluminium ce qui ne permet pas d'assurer une protection efficace sur le long terme.

I.2.4 Corrosion des revêtements galvanisés Zn-Al-Mg

Rappelons que la microstructure des revêtements ternaires Zn-Al-Mg est composée de nombreuses phases (voir III.1.2. Effet d'éléments d'alliages) ce qui donne lieu à des mécanismes de corrosion complexes.

➤ Corrosion atmosphérique du revêtement Zn-Al-Mg

La bonne résistance à la corrosion des revêtements Zn-Al-Mg a été mise en évidence par plusieurs auteurs. Azevedo et al. [58] ont évalué la perte en épaisseur des revêtements galvanisés, Zn et Zn-3.7Al-3Mg pendant 2 ans d'exposition dans différents milieux : rural, urbain et marin. La perte d'épaisseur du revêtement Zn-3.7Al-3Mg est environ 3 fois plus faible que celle de l'acier galvanisé standard comme le montrent les résultats du tableau I.11.

Environnement	Concentration Cl- mg/m ² .jour	Perte d'épaisseur (μm)		Ratio GI /ZM
		GI	ZM	
Rural	0.01	1.0 ± 0.04	0.3 ± 0.02	3.3
Urbain	0.09	1.4 ± 0.2	0.5 ± 0.1	2.8
Marin	700	2.9 ± 0.9	1.2 ± 0.2	2.4

Tableau I. 11 : Evaluation de la perte d'épaisseur des revêtements galvanisé standard (GI) et Zn-3.7Al- 3Mg (ZM) après 2 ans d'exposition dans différents environnements [58].

Tomandl et al. [72] ont étudié l'évolution de la corrosion des revêtements Zn-Al-Mg en atmosphère marine. Ils indiquent qu'au cours de l'exposition, ces revêtements se transforment complètement en produits de corrosion (figure 27). Cette transformation commence par la dissolution des phases intermétalliques $MgZn_2$ et des eutectiques binaires Zn-Mg Zn_2 (figure I.27.a). Après 3 ans d'exposition (figure I.27.b), le revêtement est quasiment intégralement corrodé.

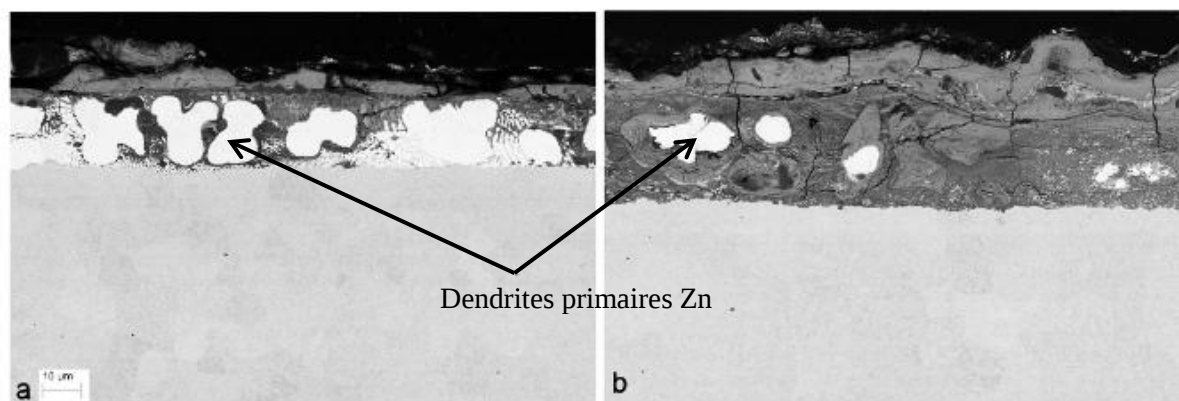


Figure I. 27 : Micrographies du revêtement d'alliage Zn-2Al-2Mg après exposition en milieu marin a) 2 ans, b) 3 ans [72].

Pour mieux comprendre l'amélioration de la résistance à la corrosion des revêtements Zn-Al-Mg, plusieurs auteurs ont comparé l'évolution de leurs produits de corrosion à ceux développés sur un revêtement galvanisé Zn pur. Takeshi et al. [73] ont étudié la corrosion des revêtements Zn-0.2Al, Zn-4.5Al-0.1Mg et Zn-6Al-3Mg en milieu rural et marin. Les produits de corrosion formés après 5 ans d'exposition en milieu rural sont composés de zincite ZnO et d'hydrozincite $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ sur le revêtement Zn-0.2Al, d'hydrozincite sur le revêtement Zn-4.5Al-0.1Mg et de LDH $[Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O]$ sur le revêtement Zn-6Al-3Mg. En milieu marin et après 5 ans d'exposition, le revêtement Zn-0.2Al est recouvert principalement de zincite et d'hydrozincite avec des faibles quantités de simonkolleite. Le revêtement Zn-4.5Al-0.1Mg est recouvert essentiellement de LDH $[Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O]$. Par contre, le revêtement Zn-6Al-3Mg est majoritairement recouvert par une LDH $[Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O]$.

Azevedo et al. [58] ont détecté les mêmes produits de corrosion que Takeshi et al. [73] en milieu marin. Par contre, la présence d'hydrosulfate de zinc $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ a seulement été mise en évidence en milieux urbain et rural. Cela montre la forte dépendance de ce revêtement aux paramètres climatologiques.

Le tableau I.12 présente une synthèse des produits de corrosion formés dans différents sites d'exposition atmosphérique. Il est constaté l'absence de ZnO et la faible quantité d'hydrozincite $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$. L'apport de magnésium limite donc la formation des produits de corrosion peu protecteurs ce qui donne à ce revêtement une meilleure tenue à la corrosion que celle du zinc.

Produits de Corrosion	Abréviation	Site d'exposition		
		rural	urban	Marine
Hydrozincite	HZ	[73]		[58, 73]
Simonkolleite	ZHC			[58, 73]
Hydroxysulfate de Zinc	ZHS	[58]	[58]	[73]
Layered Double Hydroxides	LDH	[73]		[58, 73]
Zincite	ZnO	Non détectée		

Tableau I. 12 : Synthèse des produits de corrosion formés sur revêtement Zn-Al-Mg dans différents sites d'exposition atmosphérique.

➤ Essais en milieux accélérés du revêtement Zn Al Mg

Comme nous l'avons constaté précédemment, les essais d'exposition en milieux naturels donnent des informations générales sur l'effet des éléments d'alliage sur la résistance à la corrosion des revêtements. Le recours à des essais accélérés est nécessaire pour clarifier l'effet du magnésium et de l'aluminium sur les mécanismes de corrosion de ces revêtements. L'amélioration de la tenue à la corrosion des revêtements comportant du magnésium a été confirmée par divers essais accélérés présentés par de nombreux auteurs : VDA621-415 [74], VDA233-102 [59, 58], VDA233-102 avec de l'eau de pluie [58], SST standard [17, 75, 76], SST avec de l'eau de pluie [58], CCT [77], dépôt sur la surface de $7\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de NaCl avant exposition à 80% humidité relative et une teneur en CO_2 de 350 ppm [78, 79] et immersion [80]. De plus, LeBozec et al. [74] ont montré que les revêtements Zn-Al-Mg présentaient une meilleure résistance à la corrosion dans les milieux chargés en chlorures (VDA621-415) que dans les milieux à faible teneur en Cl^- (VDA233-102, Volvo STD423-0014).

Dans des situations de confinement, le comportement des revêtements Zn-Al-Mg reste meilleur que celui du revêtement Zn, même si l'effet est moins prononcé qu'en milieu aéré [74]. En conditions de confinement correspondant à de faibles concentrations en CO_2 [74, 81], la zincite ZnO est le principal produit de corrosion formé. Au contraire, en milieu aéré, l'hydrozincite $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ et la simonkolleite $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2$ plus stables sont les principaux produits de corrosion [81]. Plusieurs auteurs [17, 58, 59] ont montré que la corrosion de ces revêtements débute par une dissolution préférentielle des phases intermétalliques MgZn_2 moins nobles que le zinc. Cette dissolution conduit à une transformation du revêtement en produits de corrosion à des stades précoces d'exposition. Ces résultats sont similaires à ceux observés lors de l'exposition en milieu marin (voir figure I.27).

L'interaction complexe entre les éléments d'alliage de ces revêtements et l'environnement d'exposition a conduit à des résultats contradictoires sur les mécanismes de corrosion et sur les raisons conduisant à une résistance accrue à la corrosion de ces revêtements. Dans ce qui suit, nous présentons quelques travaux portant plus spécifiquement sur ce point. Kamatsu et al. [77] ont étudié le comportement à la corrosion des revêtements Zn-0.2Al, Zn-4.5Al-0.1Mg et Zn-6Al-3Mg par un test de corrosion accéléré de type CCT. Les résultats montrent que l'ajout de magnésium retarde, voire empêche la formation de zincite (figure I.28.a) et d'hydrozincite (figure I.28.b). Ces auteurs concluent que l'amélioration de la résistance à la corrosion est liée à la suppression de ces produits de corrosion non protecteurs par la présence de Mg.

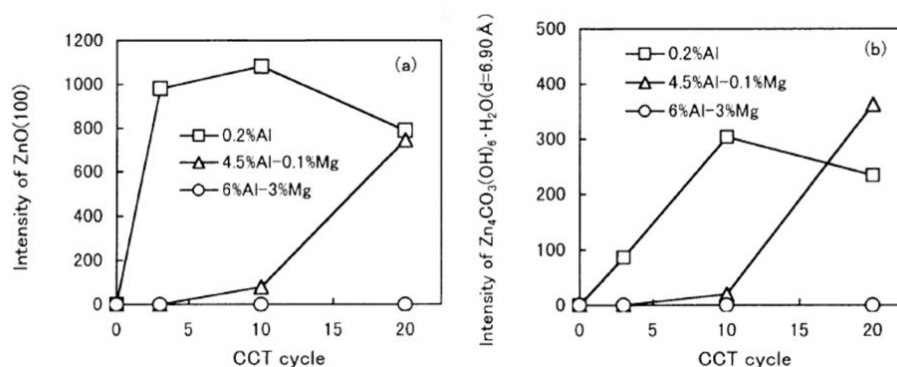


Figure I. 28 : Effet de la quantité de magnésium sur l'évolution des intensités DRX des produits de corrosion : (a) zincite ZnO, (b) hydrozincite $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ formés au cours de l'essai accélérés de type CCT [77].

Duchoslav et al. [57] ont étudié l'évolution des produits de corrosion sur des revêtements Zn-Al-Mg et galvanisé standard au cours des premières huit heures d'exposition en brouillard salin par des analyses chimiques XPS. Les résultats montrent l'apparition précoce de LDH $(\text{Zn, Mg})_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3$ sur le revêtement Zn-Al-Mg. La présence de Na_2CO_3 pour la galvanisation standard, compose ne peuvent se former qu'à des pH très alcalins n'est pas détectée sur le revêtement Zn-Al-Mg. Les auteurs en déduisent que la formation de LDH limite la réaction de réduction de l'oxygène ce qui contribue à stabiliser le pH et les produits de corrosion. Par contre, l'augmentation de la proportion d'hydrozincite et de simonkolleite au cours du temps d'exposition ainsi que la présence de zincite après 8h d'exposition montrent que cette LDH retarde la transformation d'hydrozincite et simonkolleite en zincite mais ne la supprime pas définitivement. Donc la LDH possède un rôle de protection temporaire.

Azevedo et al. [30] ont montré que la meilleure résistance à la corrosion des revêtements Zn-Al-Mg est liée à la présence des cations Mg^{2+} qui stabilisent les produits de corrosion donc suppriment la transformation des sels basiques de zinc (Hydrozincite, simonkolleite et hydrosulfate de zinc) en oxyde et hydroxyde de zinc. A partir des essais de suivi de courants cathodiques, ils ont montré que sur ce revêtement, l'hydrozincite, la simonkolleite et la LDH formées au préalable sur la surface, limitent considérablement la réduction de l'oxygène donc l'évolution du pH. Cela n'est pas le cas pour les revêtements de zinc sur lesquels une activité cathodique importante est observée. Elle s'accompagne de la transformation des produits de corrosion en oxyde et hydroxyde de zinc. D'autre part, la présence d'aluminium qui favorise la formation de LDH, augmente également la stabilité des produits de corrosion.

Schuerz et al. [17] attribuent la résistance accrue à la corrosion de Zn-2Al-2Mg à la présence de l'aluminium qui participe à la transformation du revêtement en LDH stable et riche en aluminium. De l'ensemble de ces études, il ressort que la meilleure résistance à la corrosion de ces revêtements par rapport à celle du zinc et Zn-Al est attribuée à :

- La stabilisation des couches insolubles et protectrices des sels basiques du zinc et des LDH liée à la présence du magnésium qui limite l'augmentation du pH sur la surface (par formation de carbonates et d'hydroxydes). Cet effet tampon retarde la transformation des sels basiques de zinc en oxyde et hydroxyde de zinc moins protecteurs. Un effet similaire est observé sur les revêtements de Zn pur lorsque de faibles quantités de magnésium sont présentes dans le milieu corrosif (voir III.2.2 corrosion accélérée).
- La présence des produits de corrosion sels basiques de zinc et (Zn, Mg) LDH limite la réduction de l'oxygène, par conséquent, limite la cinétique de la réaction anodique.

I.3. Caractérisation des revêtements du zinc par spectroscopie d'impédance électrochimique

Un certain nombre de travaux portant sur le comportement en corrosion des revêtements Zn, Zn-Al et Zn-Al-Mg ont été réalisés en utilisant la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE ou EIS en anglais). Le principe de la technique ainsi que les conditions de son utilisation sont rappelés dans le chapitre 2 (matériaux et techniques expérimentales).

Plusieurs auteurs ont étudié la corrosion des revêtements galvanisés standards en utilisant la spectroscopie d'impédance électrochimique. Hamlaoui et al. [82] ont montré que l'augmentation de la concentration en NaCl en milieu agité (ce qui permet un contrôle des processus de diffusion), intensifie la corrosion de ces revêtements ce qui se traduit par une diminution de la taille des diagrammes de Nyquist (figure I.29.a). De plus, en utilisant la représentation de Bode (figure I.29.b), ils montrent que le nombre de constantes du temps n'est pas modifié par cette augmentation de concentration. Ils associent la première boucle capacitive hautes fréquences (HF) aux phénomènes de transfert de charge et la seconde boucle basses fréquences (BF), caractérise les produits de corrosion. Ils ne font pas mention d'éventuels processus de diffusion qui pourraient intervenir.

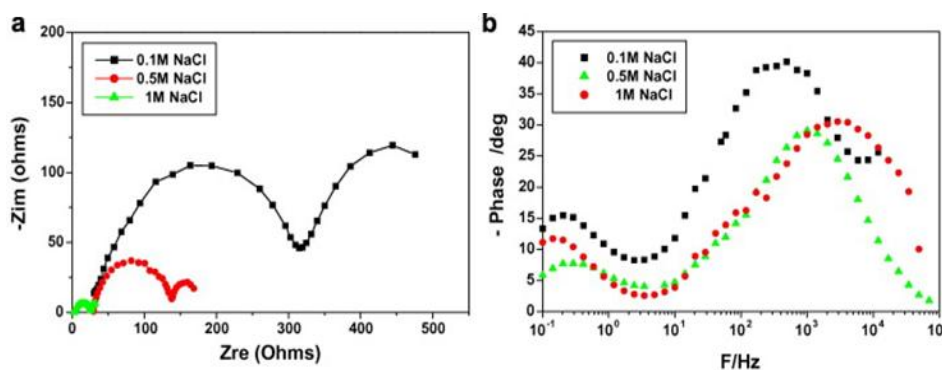


Figure I. 29 : Diagrammes a) de Nyquist et b) de Bode d'un revêtement galvanisé de zinc pur après 30min d'immersion en (a) 0,1 M, (b) 0,5 M et (c) 1 M de NaCl [82].

Dans cette même étude, une évolution de la corrosion de ces revêtements au cours du temps d'immersion dans 0,1 M NaCl a été réalisée en complétant les essais d'impédance par des courbes de polarisation. Les essais d'impédance électrochimique ont montré l'existence de deux domaines d'évolution : entre 0 et 13 jours la résistance de transfert de charge (boucle hautes fréquences) diminue rapidement et au-delà sa valeur se stabilise (figure I.30). Cette stabilisation, selon les auteurs, est due à la formation des produits de corrosion qui limitent les processus de dissolution.

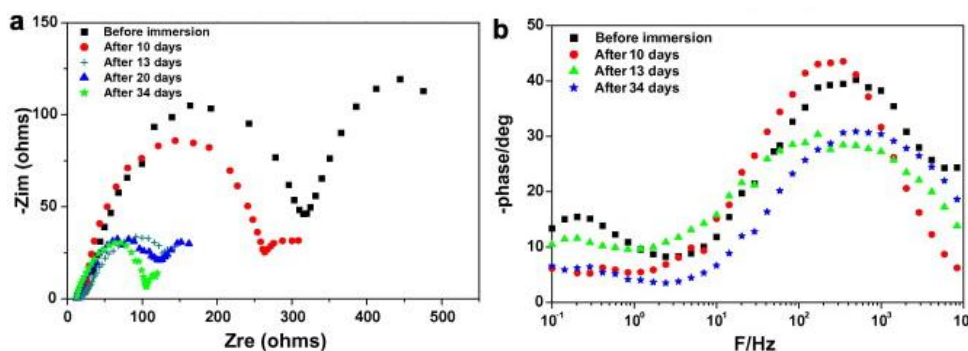


Figure I. 30 : Diagramme a) Nyquist et b) Bode du revêtement galvanisé Zn pur au cours du temps d'immersion dans 0,1 M de NaCl [82].

Baranco et al. [83] ont étudié l'évolution du comportement des revêtements Zn, Zn-5Al et Zn-10Fe dans une solution non agitée de 3% de NaCl. Durant le premier jour, une unique boucle à hautes et moyennes fréquences a été obtenue pour le revêtement de zinc pur (figure I.31.a) puis une seconde boucle apparaît à basses fréquences après 8 jours d'immersion (figure I.31.b). Comme précédemment, la première boucle est attribuée au transfert de charge tandis que la boucle basses fréquences traduit un processus de diffusion dans une couche d'épaisseur finie. Cela est caractérisé par une fermeture de la boucle. Pour le revêtement Zn-5Al (figure I.31.c et d), les deux boucles sont visibles dès le début de l'immersion et sont attribuées, comme pour le zinc pur, aux mêmes processus. On peut noter ici, que contrairement à Hamlaoui et al. [85], les auteurs considèrent que les processus de diffusion à travers les produits de corrosion sont prépondérants.

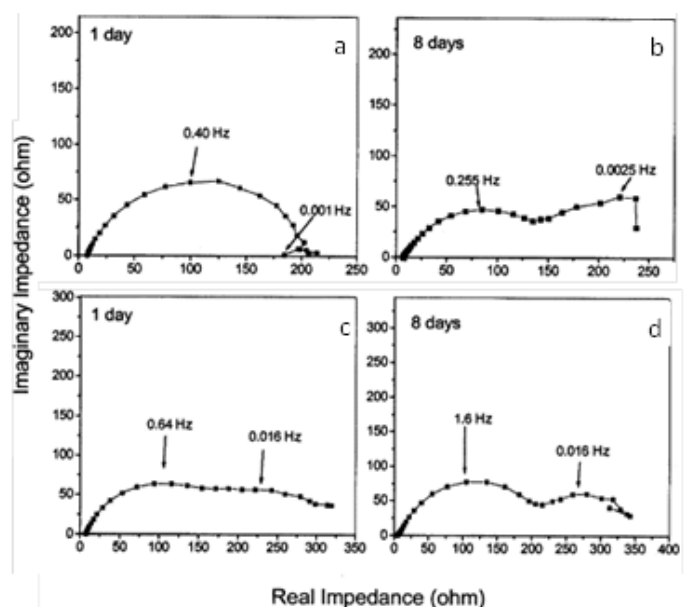


Figure I. 31 : Diagrammes de Nyquist réalisés sur les revêtements, a) et b) Zn et c) et d) Zn-5Al pour diverses durées d'exposition en solution 3% de NaCl [83].

Liu et al. [84] ont étudié le comportement en corrosion de trois aciers galvanisés (zinc pur, Zn-0,25Al et Zn-5Al) par SIE au potentiel de circuit ouvert après 16 jours d'immersion dans une solution non agitée de 3,5% NaCl. Les diagrammes de Nyquist et de Bode sont présentés sur la figure I.32. Selon les auteurs, aucune différence marquée n'a été observée sur la forme générale des diagrammes d'impédance pour les trois revêtements. L'augmentation de la boucle hautes fréquences (attribuée au transfert de charge) au cours du temps, est liée à la formation des produits de corrosion compacts qui bloquent la surface du revêtement.

La disparition de la boucle basses fréquences après 4 jours pour le Zn et 2 jours d'immersion pour le Zn-0,25Al, Zn-5Al respectivement, est due, d'après les auteurs, à la fermeture totale des pores par les produits de corrosion qui empêchent donc la diffusion de l'oxygène. Ce dernier résultat est totalement différent de celui observé par Baranco et al. [83] sur le revêtement Zn qui montre le développement d'une boucle basses fréquences lorsque le temps d'immersion augmente (figure I.31).

Cette contradiction apparente montre la complexité des phénomènes mis en jeu lors de ces processus de corrosion qui dépendent fortement des processus de diffusion de l'oxygène dans le cas de ces revêtements [82]. En outre, Liu et al. [84] justifient le glissement de la fréquence caractéristique vers des fréquences plus faibles par l'augmentation de la compacité de produits de corrosion au cours du temps d'immersion (figure I.32. b, d et f).

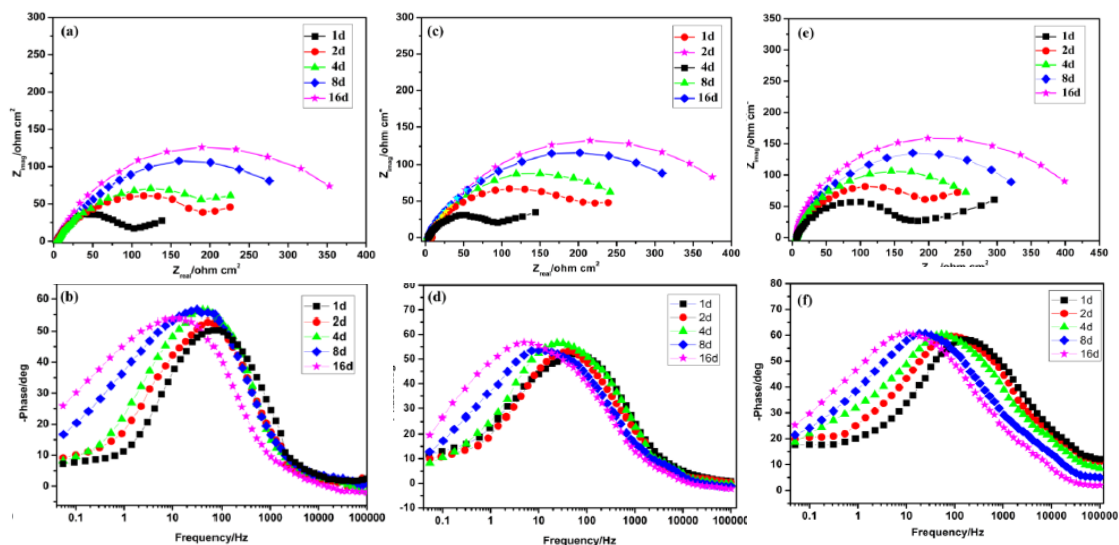


Figure I. 32 : Diagrammes de Nyquist et de Bode - phase au cours du temps d'immersion dans 3.5% NaCl : (a), (b) revêtement de zinc pur ; (c), (d) revêtement de Zn-0,25% Al ; (e), (f) revêtement de Zn-5% Al [84].

Pour modéliser les phénomènes de corrosion, les auteurs n'ont considéré que les boucles hautes et moyennes fréquences en négligeant les processus de diffusion de l'oxygène qui disparaissent au cours du temps lorsque les produits de corrosion deviennent compacts. Le modèle de circuit électrique équivalent proposé dans cette étude est présenté figure I.33. Ce modèle est utilisé dans de nombreux travaux traitant des problèmes de corrosion [85].

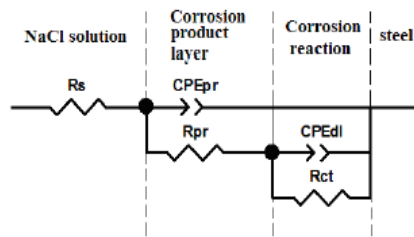


Figure I. 33 : Modèles de circuits équivalents sans résistance de diffusion [84, 85].

Le modèle présente trois parties :

- la résistance de la solution notée R_s ,
- la résistance et la capacité des produits de corrosion respectivement R_{pr} et CPE_{pr} .
- la résistance de transfert de charge R_{ct} et la capacité de double couche d'interface CPE_{dl} .

Les deux capacités sont représentées par une CPE (Constant Phase Element). Cette dernière traduit une distribution de la capacité ou un changement de capacité en fonction de la fréquence. Elle est liée notamment à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode [85].

Li et al. [86] ont étudié le comportement du zinc pur déposé par électrodéposition avec des tailles de grains micrométriques (noté PC) et nanométriques (NC) dans une solution de 3.5% NaCl (figure I.34). Au début de l'immersion, les diagrammes obtenus sur le zinc polycristallin présentent deux boucles. Ici encore, les auteurs considérant que la première boucle HF traduit les processus de transfert de charge associés à l'évolution des produits de corrosion alors que la boucle BF met en évidence les phénomènes de diffusion finie à travers une couche poreuse. Ils constatent la disparition de la boucle basse fréquences au cours du temps d'immersion qu'ils relient au décollement d'une partie des produits de corrosion. Concernant le revêtement nanocristallin (NC), la différence réside principalement dans l'évolution des phénomènes de diffusion qui se produisent à travers une couche plus homogène. L'évolution de la partie BF indique une transition de régime de diffusion dans une couche d'épaisseur finie (avant 48h) à un régime semi-infini (après 48h). Les auteurs suggèrent que ce changement peut être lié aux phénomènes de diffusion complexes à la fois dans les produits de corrosion et dans la solution. Ils considèrent que des travaux complémentaires sont nécessaires pour affiner ce résultat.

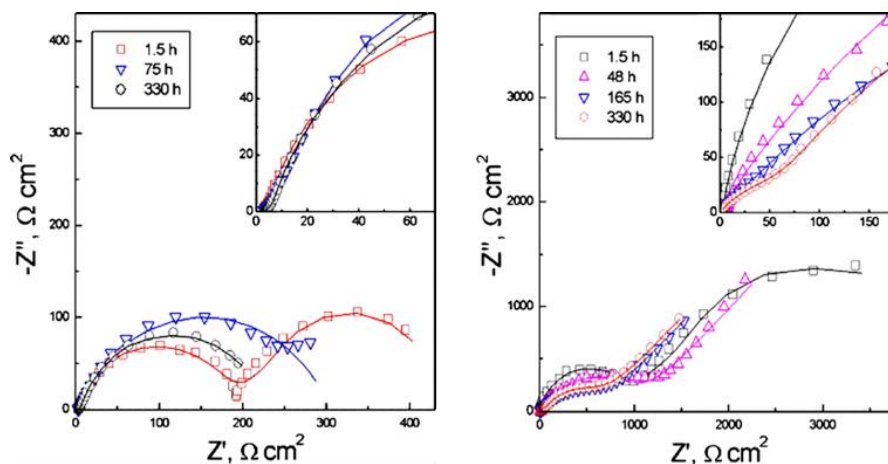


Figure I. 34 : Diagrammes de Nyquist pour le revêtement de zinc polycristallin PC (gauche) et de zinc nanocristallin NC (droite) dans une solution de NaCl à 3,5% pour différents temps d'immersion [86].

Pour la simulation du comportement du zinc nanocristallin (NC) et polycristallin (PC), le modèle utilisé est schématisé sur la figure I.35. Il présente les mêmes éléments que dans le modèle précédent mais il comporte en plus une impédance de diffusion ZD , qui peut être finie ou semi finie puisque les auteurs ont montré que ces deux types de diffusion pouvaient intervenir. Cette impédance est placée en série avec la résistance de transfert de charge [86]. Ces modèles sont largement utilisés pour étudier le comportement d'électrodes poreuses [85]. Ils ont aussi permis d'analyser les phénomènes de corrosion des revêtements de Zn dans des solutions contenant des inhibiteurs [87, 88].

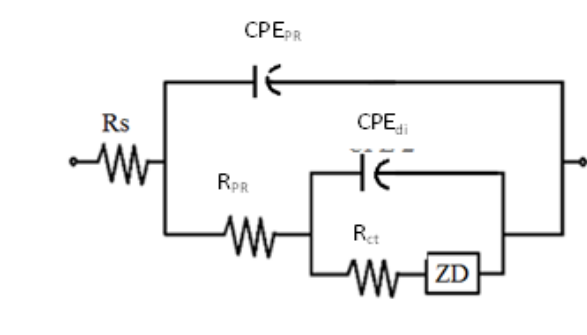


Figure I. 35 : Modèles de circuits équivalents avec résistance de diffusion [86].

D'autres auteurs ont utilisé la SIE pour évaluer le comportement en corrosion des revêtements Zn-55Al au cours d'essais d'immersion [7, 89, 90, 91] et après des essais d'exposition en milieux naturels [92]. Li et al. [91] ont étudié notamment l'évolution de la corrosion de ces revêtements lors d'essais d'immersion dans une solution 3.5% NaCl (figure I.36). Ils expliquent l'augmentation de la taille des diagrammes d'impédance après 4 jours d'immersion par le blocage de la surface par les produits de corrosion formés lors de la dissolution de la phase interdendritique riche en zinc. D'après les auteurs, la diminution de la taille des diagrammes entre 26 et 50 jours est liée à la corrosion de la phase dendritique riche en aluminium. Par la suite, une boucle inductive apparaît après 66 jours d'immersion avec des valeurs d'impédance inférieures à $1000 \Omega \cdot \text{cm}^2$. A ce stade, la phase dendritique riche en aluminium est détruite ce qui expose la couche intermétallique présente à l'interface métal/revêtement à la solution et provoque des phénomènes de corrosion galvanique.

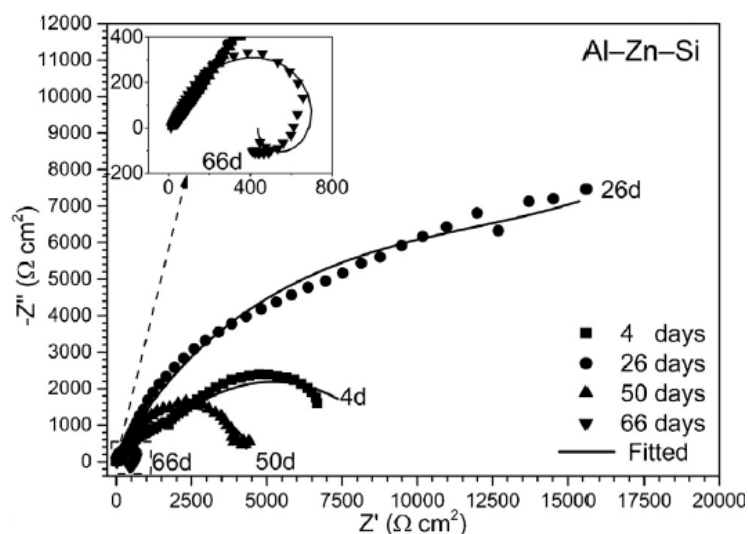


Figure I. 36 : Diagrammes de Nyquist au cours de temps d'immersion à 3,5% de NaCl [91].

Pour simuler ces diagrammes, Li et al. [91] ont utilisé les deux modèles décrits précédemment (et représentés à nouveau sur les figures I.37 (a) et (b)), complétés par le modèle de la figure I.37.(c) qui permet de traduire l'apparition d'une boucle inductive.

Les diagrammes de Nyquist des premiers 4 jours d'immersion présentent deux boucles capacitives : une à hautes fréquences est l'autre à basses fréquences ce qui implique l'utilisation du modèle (a). Au-delà de 4 jours d'immersion, l'apparition d'une ligne droite à basse fréquence suggère l'intervention d'un processus de diffusion semi finie (modèle (b)). Après 38 jours d'immersion, l'apparition d'une boucle inductive à basse fréquence suggère l'application du modèle (c).

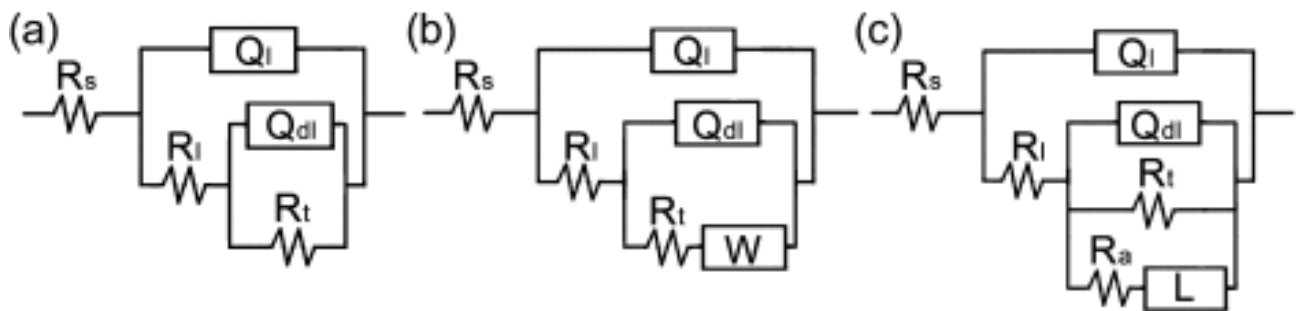


Figure I. 37 : Trois modèles de circuits équivalents utilisés dans les données d'ajustement d'impédance électrochimique [91].

A titre d'exemple, la figure I.38 présente l'évolution de la résistance des produits de corrosion (R_l) et de la résistance de transfert de charge (R_t) en fonction du temps d'immersion pour différents revêtements. Ils montrent l'effet bénéfique de l'ajout de magnésium sur les valeurs de ces résistances. Les auteurs attribuent ce résultat à la formation de LDH [$Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$] favorisée par la présence du magnésium qui induit une protection durable et dont l'effet a déjà été discuté à la fin du paragraphe I.2-4.

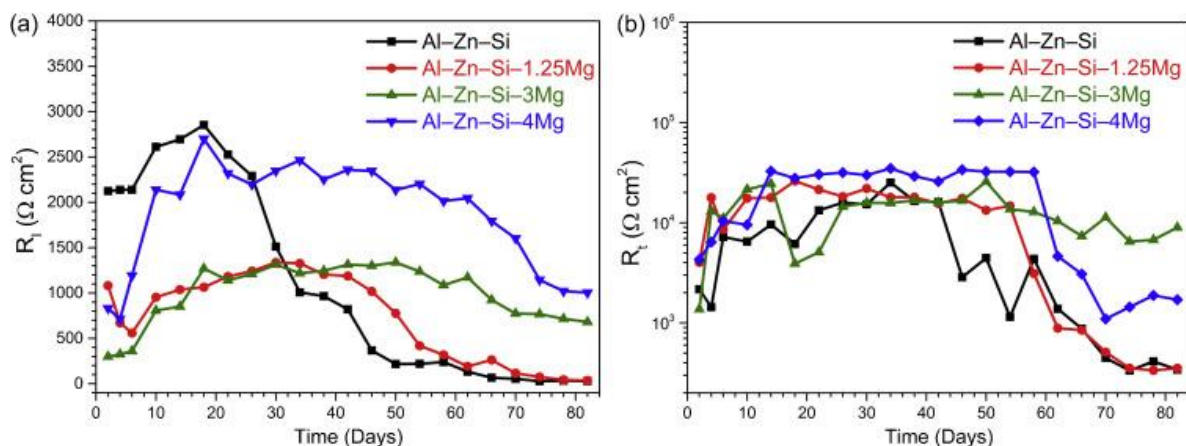


Figure I. 38 : Evolution de la résistance des produits de corrosion (R_l) et de la résistance de transfert de charge (R_t) en fonction du temps d'immersion pour différents revêtements Al-Zn-Si-xMg ($x = 0, 1.25, 3$ et 4 wt. %) dans 3,5.% NaCl [91].

Peu de travaux ont concerné l'étude du comportement en corrosion des revêtements Zn-Al-Mg par des mesures d'impédance électrochimique. Quelques études ont été réalisées dans un souci de comparer l'efficacité de l'ajout des éléments d'alliage sur la tenue à la corrosion de ces revêtements aux premiers

instants d'immersion [29, 93, 94]. Edavan et al. [29] ont comparé le comportement des revêtements Zn, Zn-55Al, Zn-5Al, Zn-6Al-3Mg et Zn-11Al-3Mg par SIE et suivi de potentiel libre (figure I.39). Ils déduisent de ces essais un classement relatif de ces revêtements sur la base de leur résistance à la corrosion déterminée à partir de la taille des diagrammes d'impédance. Ils montrent ainsi que les revêtements les plus résistants sont Zn-55Al et Zn-6Al-3Mg, le plus sensible à la corrosion étant Zn. Ils classent également ces revêtements en fonction de leur aptitude à la protection sacrificielle à partir des valeurs de potentiel de corrosion libre. Les auteurs considèrent que la protection de l'acier sera d'autant meilleure que sa différence de potentiel avec le revêtement sera grande. Ils montrent donc que c'est le revêtement Zn-6Al-3Mg qui a le meilleur pouvoir protecteur.

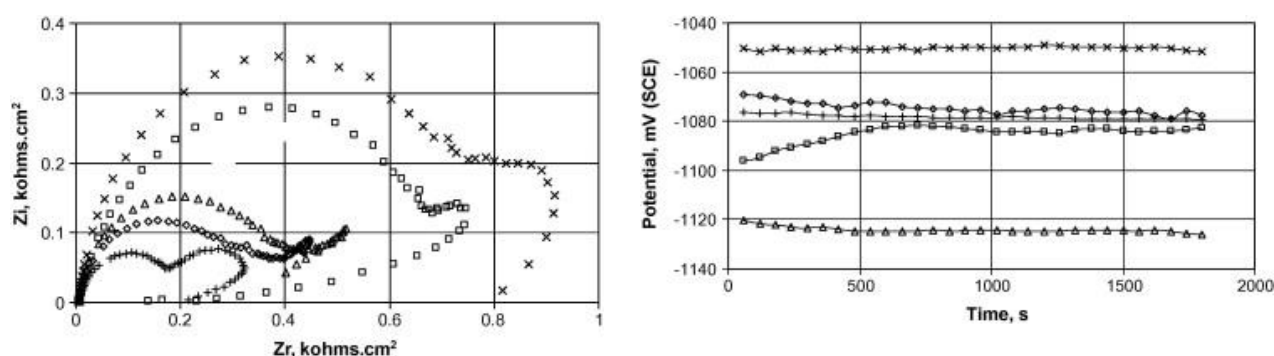


Figure I. 39 : Diagrammes de Nyquist (à gauche) et évolution du potentiel libre (à droite) de différents revêtements dans 5% NaCl. (où + Zn, × Zn-55Al, ◇ Zn-5Al, Δ Zn-6Al-3Mg et □ Zn-11Al-3Mg) [29].

I.4. Déformation des revêtements galvanisés.

Rappelons que les revêtements issus d'une opération de galvanisation à chaud et en continu peuvent, à la sortie du bain de galvanisation subir un Skin-Pass qui est un laminage de faible amplitude. Cette opération génère l'introduction de contraintes résiduelles et de déformations plastiques initiales dans le revêtement. De plus, la mise en forme des tôles galvanisées pouvant être réalisée par différents procédés (pliage, cintrage, repoussage, emboutissage...), chacun d'entre eux peut générer à nouveau des déformations à l'origine d'endommagements tels que l'écaillage ou le poudrage qui peuvent altérer les propriétés anti-corrosives des surfaces revêtues. Les travaux relatifs à l'impact de la déformation plastique sur l'endommagement et les modes de déformation sont présentés ci-dessous pour les 3 types de revêtements étudiés précédemment.

I.4.1 Revêtement de zinc

Sur ce revêtement, l'ajout d'une faible quantité d'aluminium, qui a pour effet de limiter la diffusion du fer dans le zinc grâce à la création d'une couche d'interdiffusion Fe_2Al_5 , permet d'obtenir une couche unique de zinc très faiblement alliée en aluminium [1, 2, 3, 4]. Le zinc est connu pour présenter une structure hexagonale compacte qui induit plusieurs modes de glissement dont le glissement basal qui est le mode de déformation prépondérant [95]. Outre le glissement basal, des phénomènes de maclage se produisent également. Il s'agit de la nucléation et du développement d'un cisaillement massif de réseaux cristallographique dit macle, symétrique au réseau parent par rapport à un plan, le plan du macle. Selon plusieurs auteurs, l'opération de Skin-Pass génère le maclage des revêtements de zinc [96, 97, 98] comme le montre la figure I.40 .b.

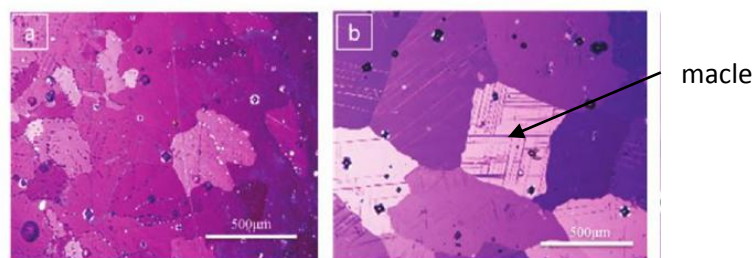


Figure I. 40 : Microstructure de revêtement de zinc a) sans Skin pass b) avec Skin pass et apparition de macles [96].

A partir d'essais de traction uniaxiale, Parisot [97] a étudié l'effet de la déformation sur des revêtements n'ayant pas subi de Skin-Pass (noté NSK). Il montre (figure I.41) que le maclage débute pour de faibles taux de déformation plastique (1.5%) et que la nucléation de ces macles se fait aux joints de grain et à travers des défauts (dans ce cas, des empreintes de dureté). Après 7.5% de déformation, il n'y a plus de germination mais les auteurs assistent à la croissance des macles précédentes. A partir de 15% de déformation, leur croissance est telle qu'elles finissent par se rejoindre. Parisot [97] montre également que le comportement mécanique du revêtement avec Skin-Pass (SK) est presque identique à celui du revêtement NSK. Cependant, il note que, sur le revêtement SK, les macles déjà présentes agissent comme des germes pour la poursuite du maclage lors de l'application d'un chargement mécanique. Il étudie également les phénomènes de fissuration. Il observe une fissuration intergranulaire pour de faibles niveaux de déformation plastique. Ces fissures sont en réalité des ouvertures de joints de grains qui permettent d'accommoder la déformation plastique mais qui n'atteignent pas le substrat. Les fissures intergranulaires sont surtout présentes lors de l'application de sollicitations biaxiales. L'analyse de la présence de ces fissures est complexe car l'auteur considère qu'elles peuvent soit être liées à la présence des macles soit au contraire, induire du maclage lors de leur propagation.

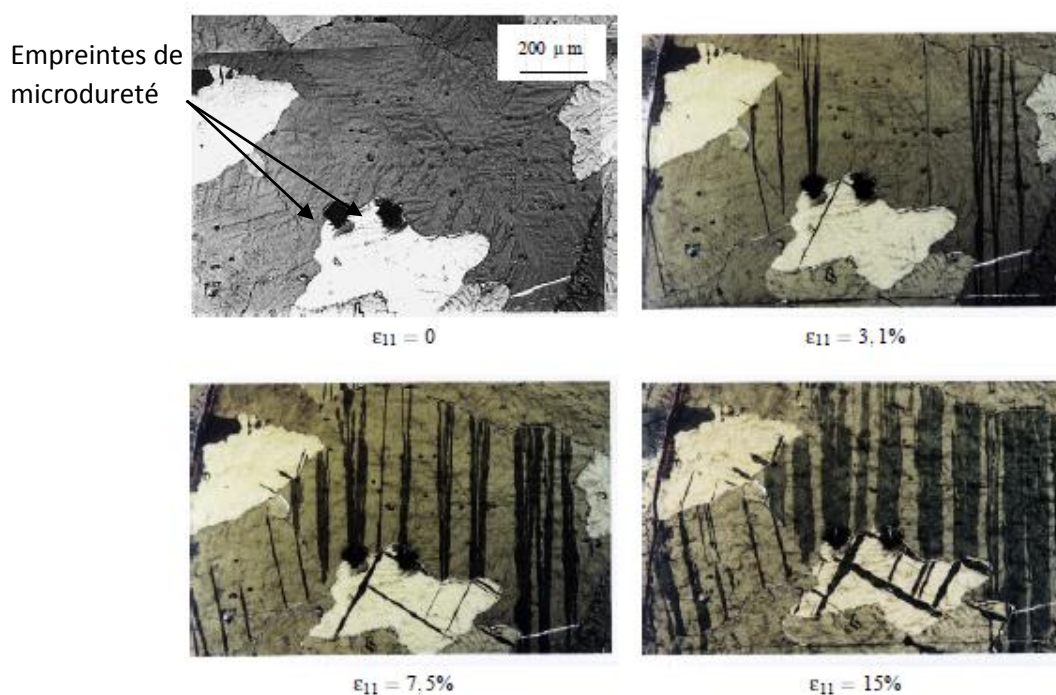


Figure I. 41 : Essai de traction interrompu sur tôle revêtu de zinc sans Skin- Pass. observations à divers taux de déformation en lumière polarisée [97].

Shah et al. [95] ont réalisé des essais de traction uniaxiale sur ce même type de revêtements. Ils retrouvent les phénomènes d'ouverture des joints de grains liés à l'incompatibilité de déformation plastique entre les grains de l'agrégat polycristallin. Ils observent aussi de la fissuration intergranulaire qu'ils n'associent pas aux macles mais au glissement basal. Maeda et al. [99] montrent qu'en flexion, la fissuration transgranulaire est accompagnée de la croissance de macles alors qu'en traction uniaxiale, ils retrouvent principalement des ouvertures de joints de grains mettant ainsi en évidence le rôle fondamental du type de sollicitation sur le mécanisme de formation de fissures.

I.4.2 Déformation des revêtements Zn-55Al

Shah et al. [95] indiquent qu'il existe quatre sites de nucléation de fissures dans le revêtement Zn-55Al. Pour de faibles niveaux de déformation, des fissures sont initiées dans les zones interdendritiques β riches en zinc dans la structure eutectique et se développent avec l'augmentation de la déformation plastique. Des fissures sont également initiées à partir des vides de retrait et dans une moindre mesure, sur des particules de silicium. Enfin, pour des niveaux de déformation élevés, ils observent une fissuration dans la phase α riche en aluminium. Il n'est pas fait de mention de l'effet de la couche intermétallique sur la progression de la fissuration.

I.4.3 Déformation des revêtements Zn-Al-Mg

Dans leurs travaux portant sur la corrosion de revêtements Zn-Al-Mg déformés, Schuerz et al. [20] montrent que pour 5% de déformation plastique, des fissures sont visibles à la surface et dans le revêtement Zn-2Al-2Mg. A partir de 10% de déformation, les fissures sont traversantes et atteignent le substrat. La taille et la profondeur de ces fissures augmentent avec l'accroissement de la déformation. Elles sont associées à la présence de la phase intermétallique fragile $MgZn_2$. Zunko et al. [100] ont étudié l'effet de la déformation de revêtements Zn-Al-Mg de trois épaisseurs différentes. La figure I.42 illustre l'évolution de la densité de fissures à 7% et 27% de déformation sur un revêtement de 24 μm d'épaisseur.

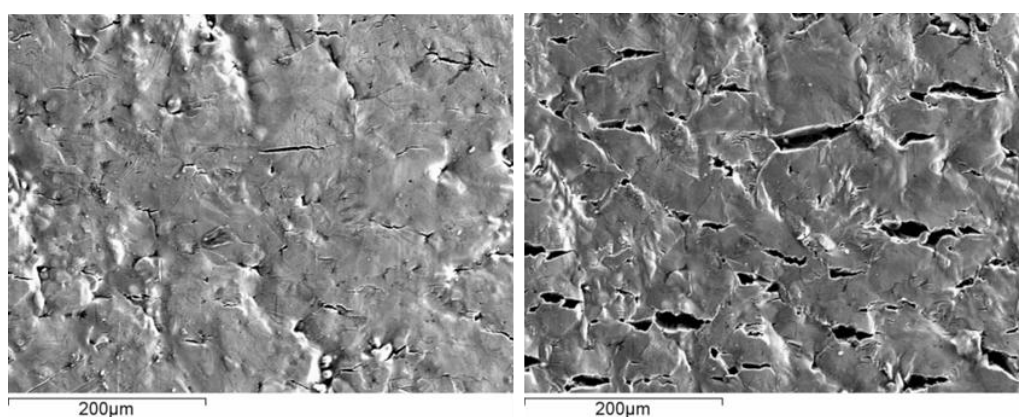


Figure I. 42 : Illustration de l'évolution de la fissuration du revêtement Zn-Al-Mg de 24 μm d'épaisseur : a) 7% de déformation et b) 27% de déformation [100].

Dans cette même étude, les auteurs ont mesuré la densité et l'ouverture moyenne de microfissures du revêtement Zn-Al-Mg pour les trois épaisseurs étudiées c'est-à-dire 7, 15 et 24 microns. La figure I.43.a montré que la densité de microfissures observée sur les revêtements d'épaisseurs respectives 7 et 15 microns augmente avec la déformation. L'accroissement cette densité est d'autant plus importante que le revêtement

est de faible épaisseur. Selon Zunko et al. [100], la pente plus prononcée du revêtement à $7\mu\text{m}$ indique que la formation des fissures est favorisée dans les revêtements minces. Dans le film d'épaisseur $24\mu\text{m}$, la densité des microfissures est faible. Elle ne varie pas avec l'augmentation de la déformation plastique. Enfin, la largeur moyenne des microfissures augmente avec la déformation et l'épaisseur du revêtement (figure 46. b).

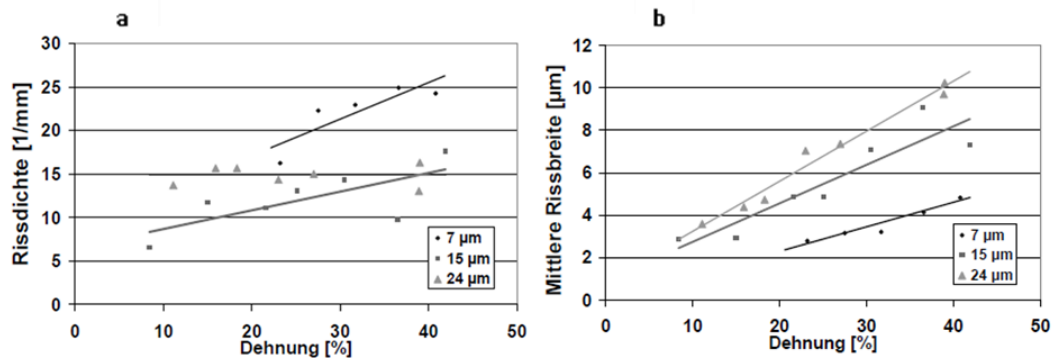


Figure I. 43 : Evolution a) de la densité de microfissures b) de la largeur moyenne de microfissures pour des revêtements Zn-Al-Mg d'épaisseurs variables 7, 14 et $25\mu\text{m}$ [100].

Ils ont également montré que le pourcentage de surface fissurée augmente avec la déformation et avec l'épaisseur du revêtement (figure I.44) ce qui est une conséquence de l'augmentation combinée de la densité et de l'ouverture des fissures.

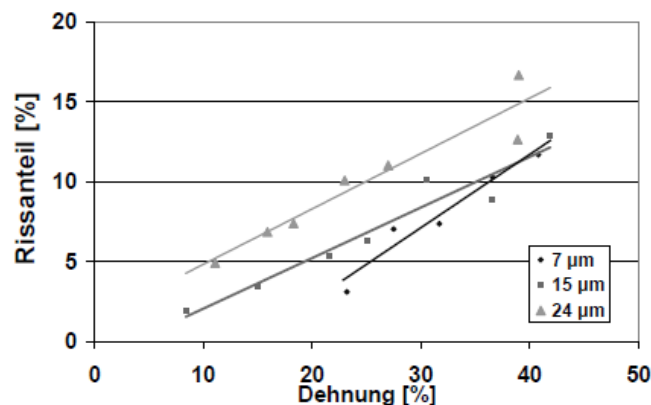


Figure I. 44 : Evolution du pourcentage de zones ouvertes en fonction de la déformation pour un revêtement Zn-Al-Mg [100].

I.5. Effet de la déformation sur tenue à la corrosion des revêtements galvanisés.

Il existe peu de travaux relatifs à l'effet de la déformation sur la sensibilité à la corrosion des revêtements galvanisés. En revanche, il existe des travaux récents sur la durabilité de tôles galvanisées prélaquées mais ils ne seront pas présentés ici car ces revêtements ne rentrent pas dans le cadre de l'étude menée dans cette thèse. Sacco et al. [101] ont réalisé des courbes de polarisation sur deux revêtements (Zn et Zn-55Al) dans trois électrolytes différents (0,5 M NaCl, 0,5 M NaClO₄ et 0,5 M Na₂SO₄) à différents niveaux de déformation. Ils montrent par la détermination de la résistance de polarisation, que la vitesse de corrosion augmente avec l'accroissement du niveau de déformation. Ils attribuent ce résultat à une activation de la réaction cathodique

due au couplage galvanique entre l'acier et le revêtement. Ils montrent également une meilleure tenue à la corrosion du revêtement Zn-55Al.

Vagge et al. [102] ont étudié l'effet des modes de déformations sur la capacité anticorrosion de revêtements galvanisés. Ils ont réalisés des essais de traction et des essais de type « punch test » qui permettent de générer différents modes de déformation qu'ils nomment uniaxial, plan et biaxial. Pour caractériser chaque essai en terme de déformation tridimensionnelle, ils calculent une déformation plastique effective à partir du critère de Von Mises. Ils montrent que, pour des niveaux identiques de déformation plastique effective, le mode de déformation biaxial est le plus néfaste pour la tenue corrosion du revêtement.

Schuerz et al. [20] ont étudié l'effet de la déformation sur la tenue à la corrosion du revêtement Zn-2Al-2Mg pour 3 niveaux de déformation plastique : 5%, 10% et 15%. Les échantillons déformés ont été exposés à un test de brouillard salin standard. L'apparition de la rouille rouge est observée après 1000h d'exposition sur un échantillon non déformé, après 800h sur des échantillons ayant subi 5% et 10% de déformation et après 700h pour un niveau de déformation de 15%. Bien que la rouille rouge apparaisse d'autant plus tôt que la déformation est élevée, les auteurs avancent cependant, que ces fissures n'influencent pas de manière significative la tenue à la corrosion car elles peuvent se boucher pendant l'exposition au brouillard salin, par la formation d'une couche dense et compacte de produits de corrosion riches en aluminium. Ils considèrent également que comme les fissures se sont amorcées dans la phase intermétallique $MgZn_2$ qui se corrode préférentiellement, la dissolution précoce de cette phase a permis de protéger le matériau limitant ainsi l'apparition de la rouille rouge.

I.6. Synthèse

Les études portant sur la tenue à la corrosion des revêtements de zinc sont assez nombreuses et montrent l'effet bénéfique de l'ajout d'éléments d'alliages tels que l'aluminium et le magnésium. Les mécanismes qui rendent les revêtements binaires et ternaires plus protecteurs sont complexes et dépendent de manière évidente d'un grand nombre de paramètres. Des études ont cependant pu montrer que la microstructure des revêtements ainsi formés induit des phénomènes de corrosion plus localisés. Sur le revêtement Zn-55Al, la problématique de la dissolution sélective du zinc ou de l'aluminium est complexe car elle dépend fortement du potentiel, du pH et de la présence ou non de chlorures. De plus si de nombreuses études s'accordent sur l'effet bénéfique de l'augmentation de la quantité d'aluminium, d'autres montrent qu'à contrario, une quantité importante d'aluminium ne permet pas au revêtement de jouer systématiquement son rôle auto cicatrisant lorsque des grandes surfaces d'acier sont mises à nu. Sur le revêtement Zn-Al-Mg, il a été clairement mis en évidence que le magnésium a un effet bénéfique sur la tenue à la corrosion, notamment grâce à la formation de LDH qui limite les phénomènes de réduction de l'oxygène donc l'augmentation du pH. Les raisons pour lesquelles cet effet existe sont encore controversées.

Dans les essais réalisés en enceinte climatique et sur site d'exposition, les mécanismes de diffusion de l'oxygène sont prépondérants alors qu'ils peuvent être limitants dans le cas des essais d'immersion. Pourtant, on retrouve les mêmes effets bénéfiques de Mg et Al dans tous ces essais. De plus, les deux cas d'études sont intéressants car les essais d'immersion peuvent traduire des situations particulières de corrosion aqueuse alors que les essais en enceinte climatique vont mettre en évidence le rôle moteur de l'oxygène.

Il n'y a que très peu d'études sur l'effet d'une déformation plastique préalable sur le comportement à la corrosion. Les quelques travaux réalisés jusqu'ici montrent que globalement, les cinétiques de corrosion sont amplifiées lorsque les matériaux sont initialement déformés et que le revêtement Zn-55Al présente une meilleure tenue à la corrosion que le revêtement Zn. Cependant, dans un objectif de choix de revêtement permettant de protéger de manière durable des structures assemblées par des grandes déformations à froid, un travail plus approfondi est nécessaire. Il s'agira donc ici de faire un lien entre l'endommagement induit par une déformation plastique préalable et la résistance à la corrosion de trois revêtements classiquement utilisés : Zn, Zn-Al-Mg et Zn-55Al.

Chapitre 2 : Matériaux et Techniques Expérimentales

A. Matériaux étudiés	43
B. Caractérisations microstructurales	43
B.1 Microscopie optique	43
B.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	43
B.3 Analyse Electron BackScattering Diffraction (EBSD)	44
B.4 La Spectroscopie d'Electrons Auger	44
C. Essais mécaniques : traction uniaxiale.....	44
C.1 Mesure des déformations locales	45
C.2 Profilométrie optique	48
D. Essais de corrosion	50
D.1 Essais d'immersion.....	50
D.2 Essais en enceinte climatique : Norme VDA 233-102	52

A. Matériaux étudiés

Dans le cadre de ce travail, nous avons étudié l'effet d'une déformation plastique initiale sur la tenue en corrosion de tôles d'acier galvanisé en continu. L'acier DX51D utilisé est un acier ferritique pour formage à froid. Sa composition chimique est donnée dans le tableau II.1 en pourcentage massique. Le faible pourcentage massique de carbone permet d'éviter la formation de carbures de fer ou de graphite qui limitent la ductilité et la malléabilité du matériau. Le chiffre 51 désigne l'indice d'emboutissage de l'acier, il est d'autant plus élevé que la capacité du matériau à subir de grandes déformations plastiques à froid est importante.

Eléments	C	Mn	P	S	Si	Ti
Composition (%)	≤ 0,180	≤ 1,20	≤ 0,120	≤ 0,045	≤ 0,50	≤ 0,300

Tableau II. 1 : Composition chimique en pourcentage massique de l'acier DX51D.

L'acier DX51D présente une résistance mécanique R_m qui varie entre 270 et 500 MPa. L'allongement à la rupture est supérieur à 22%. Ce matériau répond à la norme EN 10346 qui spécifie les exigences relatives aux produits en acier revêtus en continu par immersion à chaud.

Les compositions et les épaisseurs des revêtements de zinc étudiés sont présentées dans le tableau II.2. Pour la suite du document, nous utiliserons les abréviations suivantes Zn, Zn-Al-Mg et Zn-55Al respectivement.

Composition	Abréviation	Epaisseurs (μm)
99Zn-0,2Al	Zn	20
93,5Zn-3,5Al-3Mg	Zn-Al-Mg	25
43,4 Zn-55Al- 1,6 Si	Zn-55Al	20

Tableau II. 2 : Composition chimiques et épaisseurs des revêtements de l'étude.

B. Caractérisations microstructurales

B.1 Microscopie optique

Les observations en microscopie ont été réalisées sur un microscope Olympus PMG3 relié à une caméra Sony DXC-151P. Dans le cas du revêtement de zinc, la microstructure a été révélée sur des échantillons polis mécaniquement avec du papier SiC de grade 4000. Ils ont ensuite été attaqués chimiquement à l'acide chlorhydrique (HCl) pendant 5 secondes puis nettoyés dans de l'eau distillée dans une cuve à ultrasons.

B.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Les observations en microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées sur un MEB JEOL JSM 6360A en électrons secondaires et en électrons rétrodiffusés (contraste chimique). Les différentes phases et produits de corrosion ont été analysés par spectrométrie de rayons X à dispersion d'énergie (MEB-EDX).

Avant chaque observation des coupes transversales, les échantillons ont subi un polissage mécanique en utilisant un papier SiC de grade 800 et jusqu'au grade 4000 suivi d'un polissage à la pâte diamantée jusqu'à $1\mu\text{m}$ de granulométrie.

B.3 Analyse Electron BackScattering Diffraction (EBSD)

Les analyses EBSD ont été réalisées sur un microscope électronique à balayage ZEISS EVO50 équipé d'une caméra EBSD disponible à PLACAMAT. Cette technique permet de déterminer l'orientation cristallographique des zones balayées par indexation des plans cristallins de (dites bandes de Kikuchi) par les plans cristallins. Le traitement des données est effectué à l'aide du logiciel OIM de TSL. La tension HT est de 20kV. La taille des cartographies et le pas d'acquisitions varie en fonction du revêtement. Les détails de cette technique et des possibilités qu'elle offre en termes d'analyses peuvent être trouvés dans [103, 104].

B.4 La Spectroscopie d'Electrons Auger

La spectroscopie d'électrons Auger (AES) est une technique non destructive d'analyse élémentaire de la surface d'un échantillon [105, 106]. Elle est basée sur la mesure de l'énergie cinétique des électrons Auger, émis par un échantillon soumis à un bombardement d'électrons primaires de quelques keV d'énergie. La spectroscopie d'électrons Auger permet l'identification des éléments présents en surface, elle peut également apporter une information partielle sur les liaisons chimiques. Les analyses ont été réalisées avec une microsonde VG Instrument Microlabe 310F en utilisant un décapage par un jet d'argon à 4Kv et un spot d'environ $3\mu\text{m}^3$.

C. Essais mécaniques : traction uniaxiale

Les essais de traction uniaxiale ont été effectués sur une machine Zwick-Roell 205 avec une vitesse déplacement de traverse de 1 mm.s^{-1} . Ces essais ont été réalisés sur des bandes dont les dimensions dans le cas du revêtement de zinc sont $80 \times 30 \times 1,5\text{ mm}^3$. La longueur encastrée dans les mors est de 15 mm avec une longueur entre les mors de 50mm (figure II.1). La direction de traction correspond à la direction de laminage (en anglais Rolling Direction notée RD) pour tous les essais. Dans le cas des autres revêtements, les dimensions des bandes sont $130 \times 30 \times 1,5\text{ mm}^3$. La longueur encastrée dans les mors est de 20 mm avec une longueur entre les mors de 90mm (figure II.2).

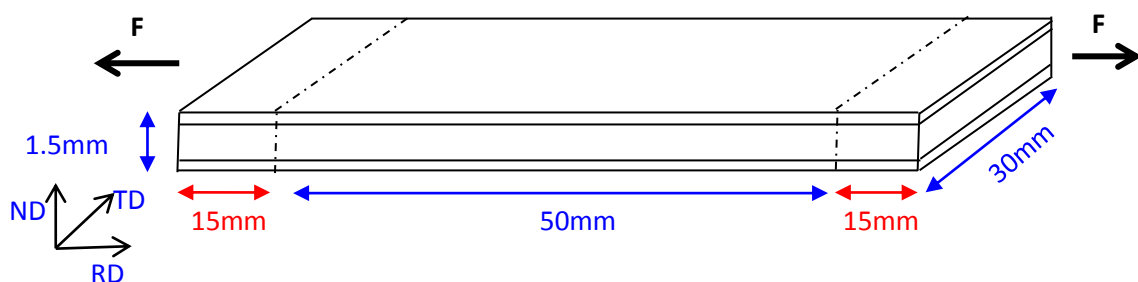


Figure II. 1 : Dimensions des éprouvettes de traction pour les échantillons avec le revêtement Zn.

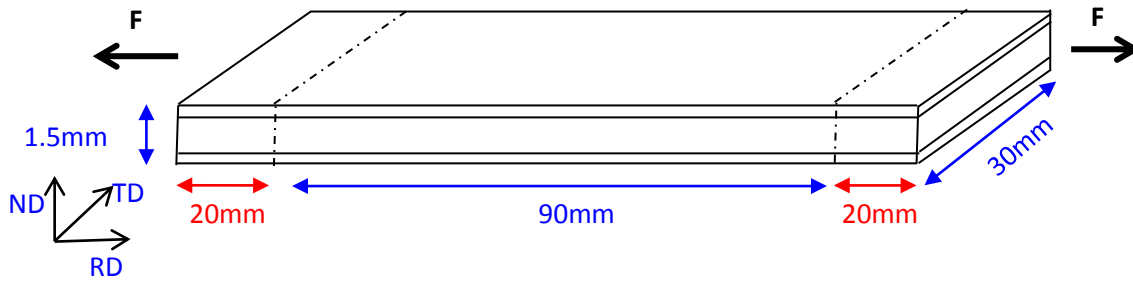


Figure II. 2 : Dimensions des éprouvettes de traction pour les échantillons avec les revêtements Zn- Al-Mg et Zn-55Al.

La figure II.3 montre un exemple des courbes de traction de référence obtenues avec chacun des trois revêtements. Nous constatons que les trois types d'échantillons correspondent bien aux caractéristiques de la norme EN 10346.

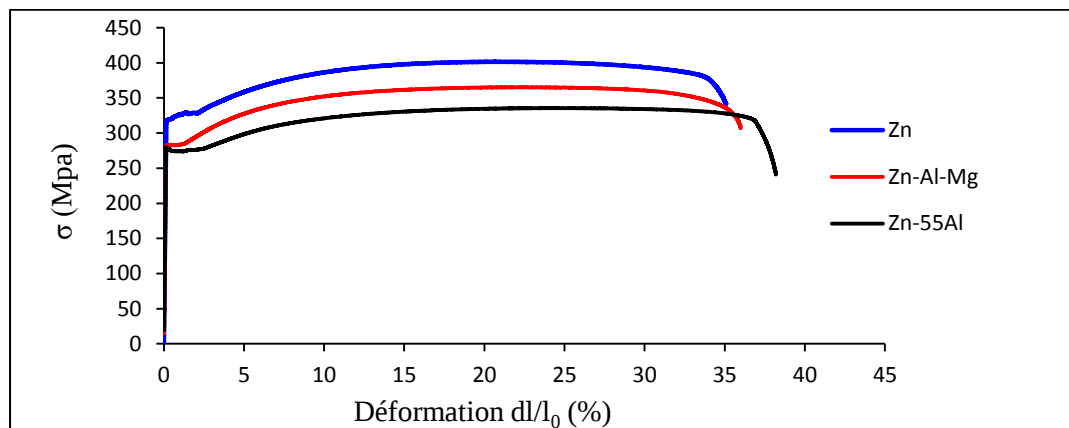


Figure II. 3 : Courbes de traction des éprouvettes avec les différents revêtements.

C.1 Mesure des déformations locales

Pour pouvoir déterminer la répartition du champ de déformation sur les éprouvettes de traction, un traitement par corrélation d'images a été utilisé. Cette technique consiste à enregistrer des images à différents instants de l'essai. Les déplacements des points de la surface observée entre l'état de référence et l'état déformé permettent de déduire les déformations. Avant chaque essai de traction, un mouchetis est réalisé sur une face de l'éprouvette. Cette opération consiste à appliquer une fine couche de peinture blanche, puis à projeter de fines gouttelettes de peinture noire au moyen de bombes Acryl Ral 9010 et Acryl Ral 9005 respectivement.

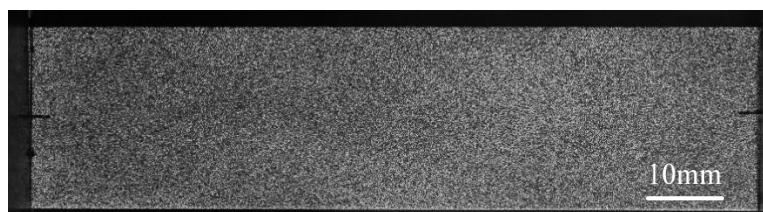


Figure II. 4 : Exemple de mouchetis réalisé sur une éprouvette d'acier galvanisé.

Pendant les essais mécaniques, un appareil photo numérique Canon EOS 600D a été placé devant l'échantillon pour l'acquisition automatique des images (figure II.5). Ces acquisitions ont été réalisées avec une fréquence d'une image par 5 secondes.

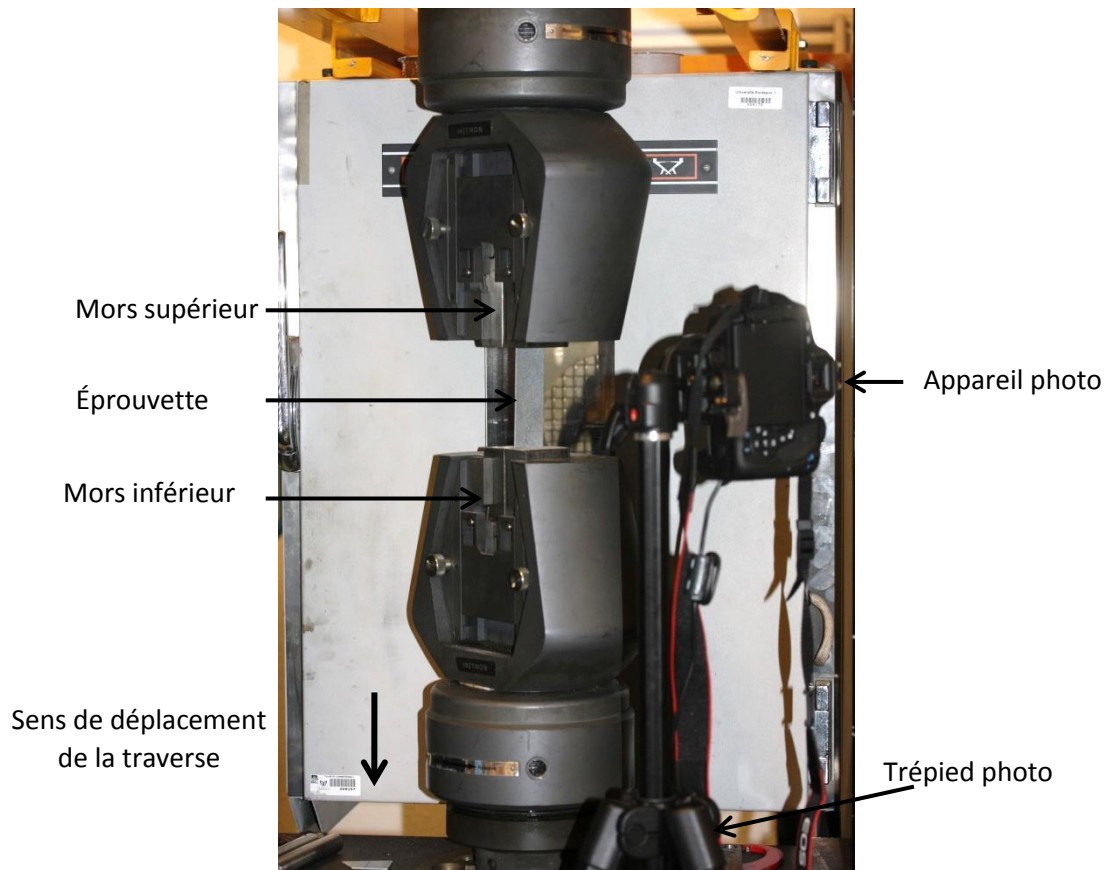


Figure II. 5 : Montage expérimental de l'essai de traction sur la machine Zwick-Roell 205 avec acquisition d'images pour la détermination des déformations.

A la fin des essais de traction, une analyse par corrélation d'images numériques (DIC) est effectuée à l'aide du logiciel Vic-2D (Correlated Solutions Inc., Columbia, USA). Pour cela, on sélectionne la zone d'analyse (figure II.6 zone rouge) qui correspond à la partie entre les mors. Par la suite, on détermine la taille des zones d'intérêt (ZOI) qui est directement liée à la taille du motif du mouchetis. Dans le cas présent, la taille de cette zone est de 29 x 29 pixels (équivalent à 200 x 200 μm^2) pour un pas d'analyse de 7 pixels.

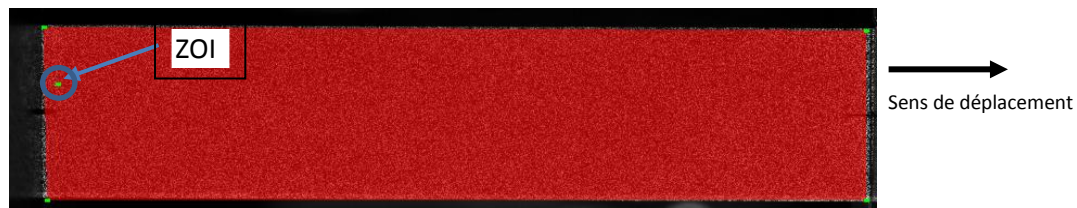


Figure II. 6 : Sélection de la zone d'analyse et de la zone d'intérêt pour la corrélation d'images.

La figure II. 7 présente l'évolution du champ de déformation plastique longitudinal ϵ_{xx} obtenue par corrélation d'images pour des déformations globales de 10, 15, 25 et 30%. Les déformations locales ϵ_{xx} mesurées par corrélation d'images sont relativement homogènes. Cependant on observe sur le revêtement l'apparition de bandes de cisaillement de l'acier bien avant la striction qui survient pour un niveau de déformation plastique d'environ 20%. En revanche, après la striction, on remarque une localisation de la déformation. A 25% et 30% de déformation macroscopique, les écarts obtenus sur les déformations locales peuvent atteindre 5% et 20% respectivement.

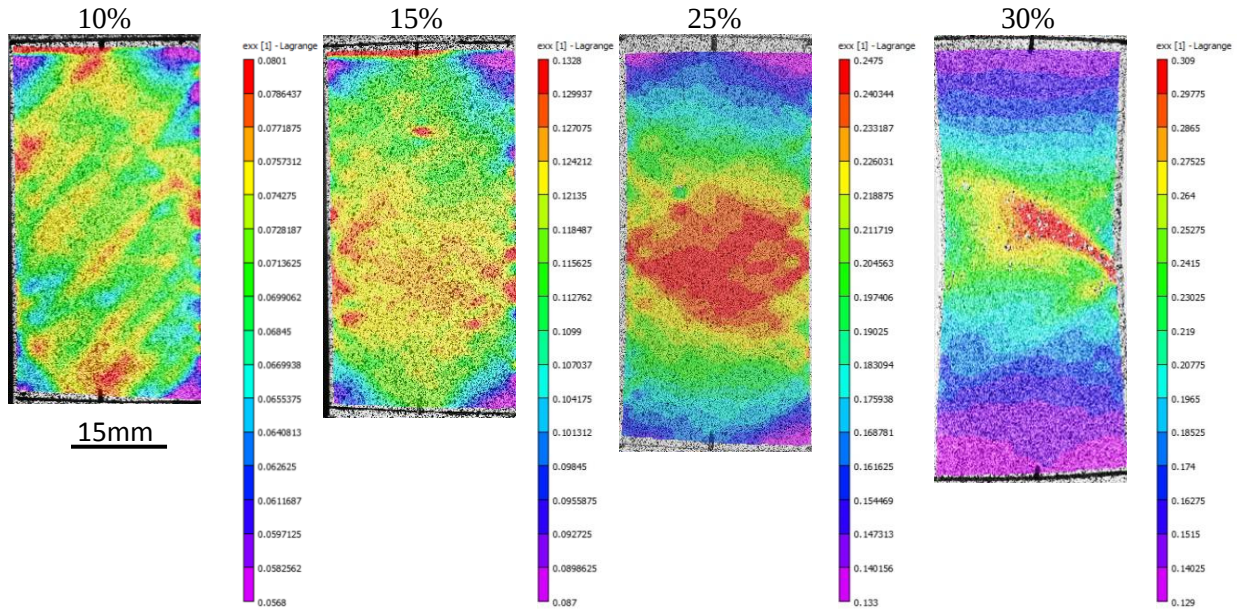


Figure II. 7 : Exemple de calcul du champ de déformation plastique longitudinale ϵ_{xx} obtenu pour le revêtement Zn par corrélation d'images pour des déformations macroscopiques de 10, 15, 25 et 30%.

Concernant les revêtements Zn-Al-Mg et Zn-55Al, trois déformations plastiques macroscopiques 10, 22 et 34% ont été choisis (figure II. 8 et 9). Ici, on n'observe pas les hétérogénéités de déformation qui étaient visibles sur le revêtement de Zn alors que ces mécanismes qui se traduisent par l'apparition de bandes de cisaillement sont évidemment indépendantes de type de revêtement. Ces résultats indiquent que les mécanismes de déformation des revêtements sont assez différents. De la même manière que précédemment, on constate une localisation de la déformation plastique après la striction.

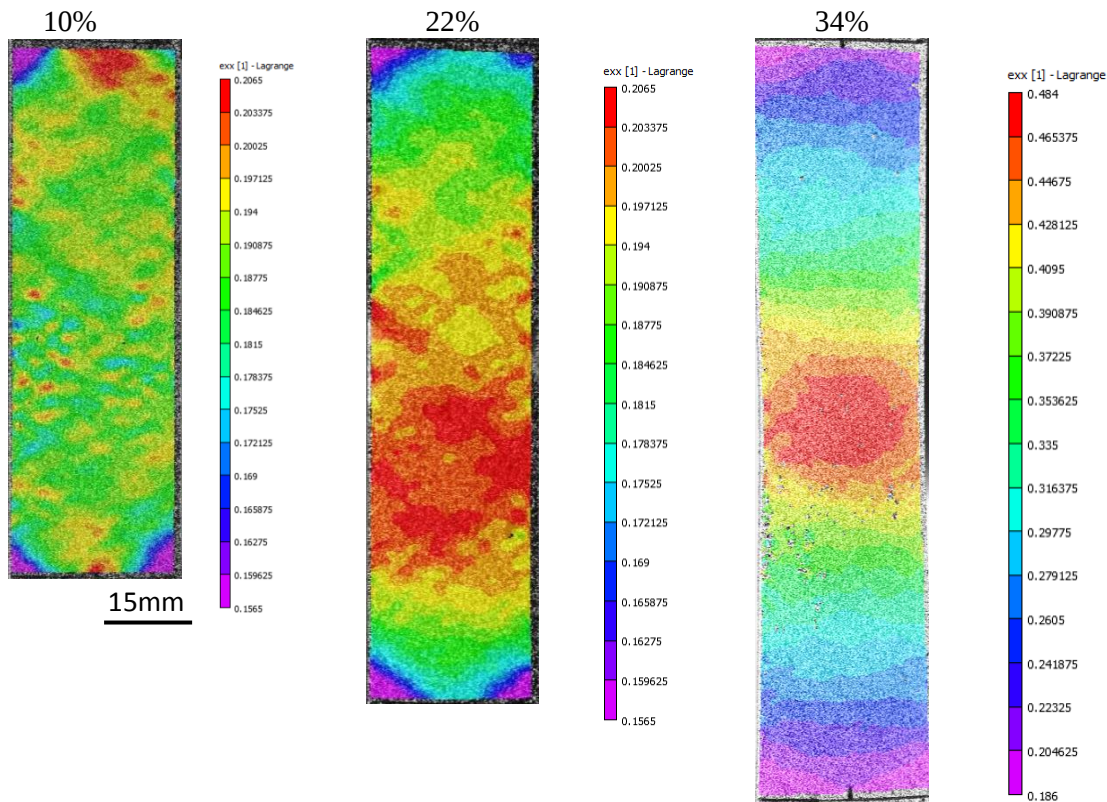


Figure II. 8 : Exemple de calcul du champ de déformation plastique longitudinale ϵ_{xx} obtenu pour le revêtement Zn-Al-Mg par corrélation d'images pour des déformations macroscopiques de 10, 22 et 34%.

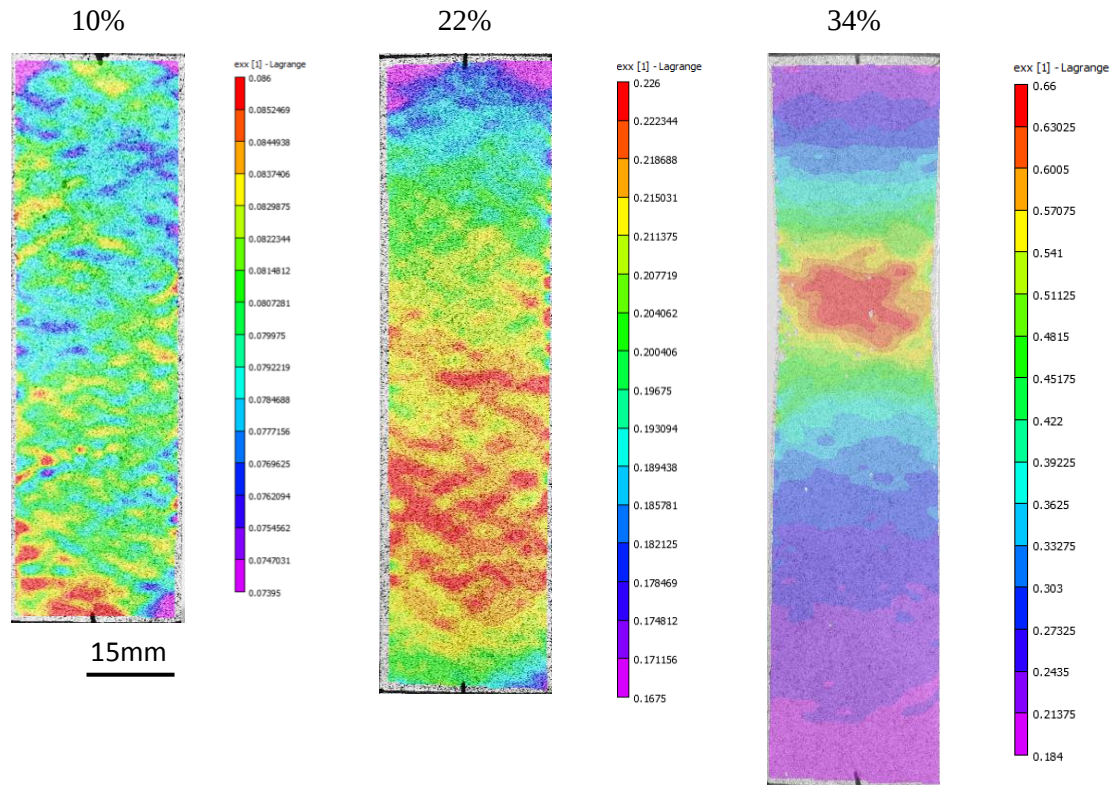


Figure II. 9 : Exemple de calcul du champ de déformation plastique longitudinale exx obtenu pour le revêtement Zn-55Al par corrélation d'images pour des déformations macroscopiques de 10, 22 et 34%.

C.2 Profilométrie optique

La profilométrie a été utilisée uniquement sur les surfaces déformées du revêtement de zinc dans le but d'évaluer l'évolution de la rugosité en fonction de la déformation. Un profilomètre optique de modèle Veeco Wyko NT1100 a été utilisé. L'appareil fournit des mesures de profils en trois dimensions sans aucun contact, en utilisant le principe de l'interférométrie en lumière blanche. Un schéma descriptif de l'instrument est illustré sur la figure II.10. Différents filtres peuvent être utilisés pour pouvoir travailler soit en mode VSI (Vertical Shift Interference) ou en mode PSI (Phase Shift Interference). Le premier mode de travail (VSI), qui est basé sur le balayage vertical interférométrique en lumière blanche, permet de mesurer des surfaces très rugueuses avec des mesures de profils pouvant aller jusqu'à plusieurs millimètres de hauteur. Le second mode de travail (PSI), basé sur le décalage de phase optique en lumière rouge, permet de mesurer avec précision des surfaces plus lisses et des motifs de faibles hauteurs. Dans notre cas d'étude, le mode VSI est utilisé. Le séparateur de faisceau éclaire une lame semi-transparente qui permet de focaliser le faisceau sur la surface de l'échantillon et sur le miroir de référence. Les faisceaux sont alors réfléchis pour se recombiner pour donner des franges d'interférences qui relient les points de l'échantillon à la même hauteur. Les franges d'interférences représentent donc la topographie de surface de l'échantillon.

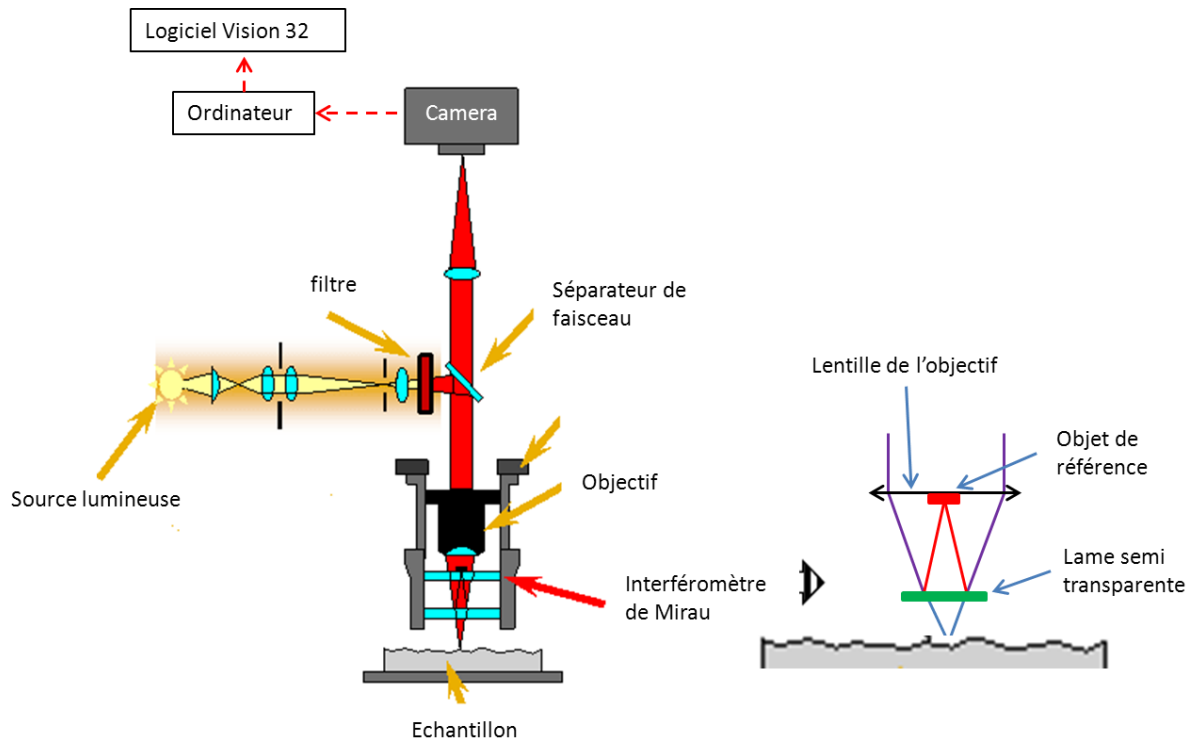


Figure II. 10 : Schéma de principe de la profilométrie optique interférentielle.

À l'aide du logiciel d'analyse de surface « Vision 32 », plusieurs paramètres liés à la rugosité peuvent être mesurés et analysés tels que :

- $R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i$ est défini comme l'écart moyen arithmétique par rapport à la ligne moyenne,
- $R_q = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2}$ est défini comme l'écart moyen géométrique par rapport à la ligne moyenne,
- R_t est défini comme la distance verticale entre le creux le plus profond et le pic le plus haut [107]. Cette grandeur, permet de caractériser la taille du plus grand défaut sur la surface analysée.

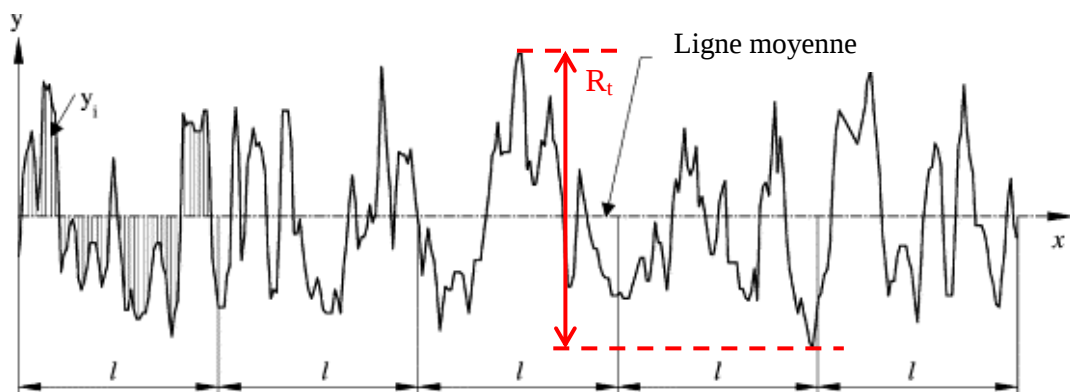


Figure II. 11 : Principe de la mesure des paramètres de rugosité [107].

D. Essais de corrosion

Au cours de ces travaux, nous avons réalisé des essais d'immersion avec un suivi de l'évolution de l'impédance électrochimique et des essais en enceinte climatique, plus représentatifs des conditions d'exposition atmosphérique mais ne permettant pas de mesures électrochimiques en continu.

D.1 Essais d'immersion

Après chaque essai de traction, des petits échantillons mesurant $15 \times 15 \times 1.5 \text{ mm}^3$ (voir figures II.6 ,7 et 8) ont été découpés avec une micro-tronçonneuse Struers Secotom - 10. Ces échantillons sont prélevés dans des zones de déformation plastique homogène (figure II.12). Un fil d'acier a été vissé sur une surface de l'échantillon pour réaliser une connexion électrique. Le fil, la surface en contact avec ce fil et les tranches de l'échantillon ont été recouverts de vernis Lacomit de manière à exposer uniquement une surface plane de $15 \times 15 \text{ mm}^2$. Une cellule à trois électrodes a été utilisée pour les mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée (ECS), la contre-électrode est en platine et l'électrode de travail est constituée par l'échantillon à analyser. Le montage est illustré sur la figure II.13. Les échantillons ont été immergés dans une solution de 0,6M NaCl sans agitation et à l'air libre dans un bécher avec 500 ml de solution. Dans notre cas, la profondeur de pénétration de l'échantillon est d'environ 3mm. Pour s'affranchir du problème de l'évaporation de la solution, le niveau est ajusté tous les jours. Les mesures d'impédance ont été effectuées au potentiel de circuit ouvert avec un potentiostat Versastat 3F. Ces mesures ont été effectuées dans la gamme de fréquences allant de 100 KHz à 1 mHz avec une amplitude de signal de 10 mV.

Zn - déformation macroscopique 8%

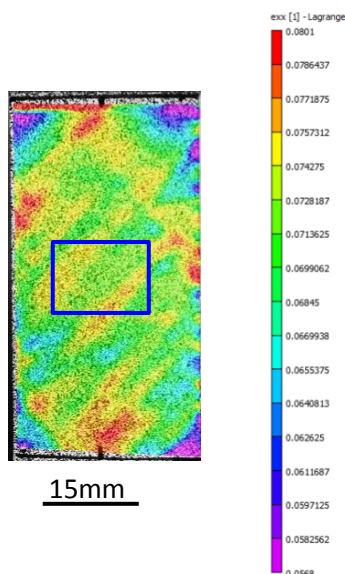


Figure II. 12 : Exemple de zone de prélèvement pour essais électrochimiques.

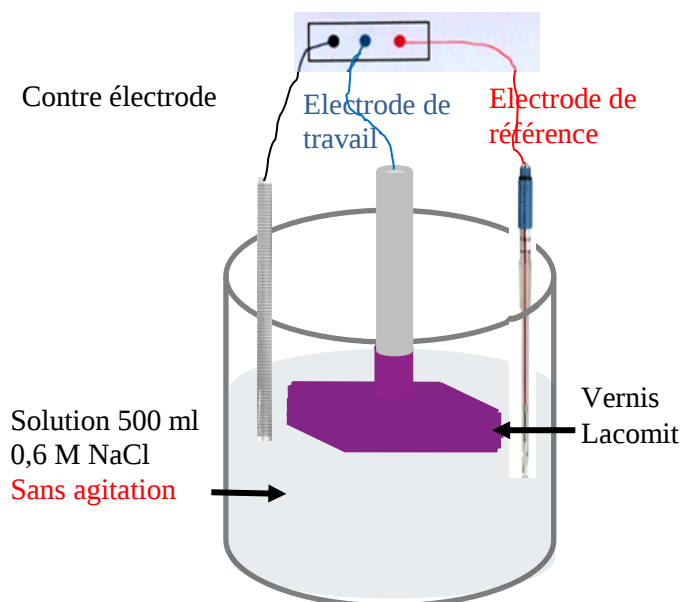


Figure II. 13 : Présentation de la cellule électrochimique

D.1.1 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La technique de spectroscopie d'impédances électrochimiques consiste à déterminer la fonction du transfert obtenue à la suite d'une perturbation volontaire d'un système électrochimique. En mode potentiostatique, on superpose autour d'un potentiel choisi E_0 une perturbation sinusoïdale en potentiel noté $\Delta E(\omega)$ de faible amplitude afin de ne pas perturber l'état stationnaire. On mesure la réponse en courant $\Delta I(\omega)$ du système électrochimique au voisinage d'une composante continue I_0 .

Le balayage en fréquences permet de distinguer les étapes élémentaires des processus électrochimiques. Un schéma illustratif est présenté sur la figure II.14. Le signal appliqué est de la forme $E(t) = E_0 \sin(\omega t)$ et la réponse du système est $I(t) = I_0 \sin(\omega t + \varphi)$ avec f la fréquence, $\omega = 2\pi f$ la pulsation et φ le déphasage [108, 109].

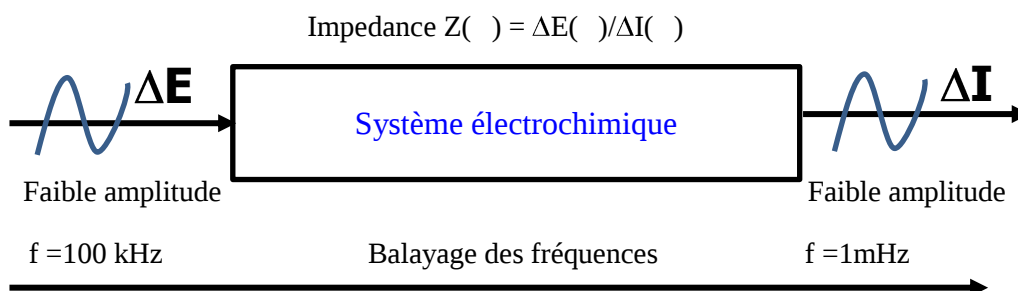


Figure II. 14 : Schéma du principe de mesure d'impédance électrochimique [109].

L'impédance électrochimique est définie par le rapport :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)}$$

On notera que pendant la mesure d'impédance électrochimique, le courant (ou le potentiel) peut évoluer au cours du temps. Cependant, comme l'impédance électrochimique est une technique stationnaire, il faut donc s'assurer de réaliser les mesures sur une durée limitée pour éviter cette dérive [108, 110].

La technique d'impédance électrochimique permet d'analyser les processus non- faradiques et faradiques pouvant se produire à l'interface matériau/électrolyte [111] .

- **Les processus non-faradiques**

Ces processus vont dépendre du potentiel de la surface de l'électrode et de celui de l'électrolyte. On suppose que le potentiel est constant en tout point de la surface de l'électrode. Par contre, le potentiel et le courant varient au sein de l'électrolyte. Cette variation conduit au concept de chute ohmique qui est définie comme une résistance de l'électrolyte $R_e(\Omega)$. Par exemple, dans le cas pratique, le potentiel mesuré en SIE ($V = R_e I + E$) est égal au potentiel aux bornes de l'interface (E) plus le potentiel de l'électrolyte [108]. De plus, lors de l'interaction électrode/électrolyte, une capacité double couche se forme à cette interface [111].

• Les processus faradiques

Ce sont des réactions avec transfert d'électrons (oxydation ou réduction $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$) qui obéissent à la loi de Faraday. La quantité d'espèces chimiquement transformées est proportionnelle à la quantité d'électricité. Le phénomène de transport de masse se manifeste sous trois modes [111].

- Diffusion : Déplacement sous l'effet d'un gradient de concentration au voisinage de l'électrode, consommation ou production d'espèce à l'électrode.
- Migration : Déplacement sous l'effet d'un champ électrique.
- Convection : Transport sous l'effet d'un mouvement d'ensemble de l'électrolyte (agitation).

Ces trois modes de transport peuvent intervenir simultanément. La réaction globale est une succession de plusieurs étapes élémentaires. Chaque étape est caractérisée par sa propre vitesse.

La plus lente d'entre elles impose la cinétique globale du système électrochimique appelée « étape cinétiquement déterminante ». Selon les vitesses de transport, on distingue trois régimes cinétiques différents.

- Régime d'activation pur : la vitesse de transport de masse est rapide devant la vitesse de transfert électronique. La vitesse globale de la réaction est donc déterminée par la vitesse de transfert électronique.
- Régime de diffusion pur : la vitesse de transport de masse est faible devant la vitesse de transfert électronique.
- Régime mixte d'activation-diffusion : la vitesse de transport de masse est du même ordre de grandeur que la vitesse de transfert électronique [111].

D.2 Essais en enceinte climatique : Norme VDA 233-102

Les essais d'exposition en enceinte climatique ont été réalisés selon la norme VDA 233-102 déjà décrite dans le chapitre bibliographique (cf chapitre I.2.2). Dans le cas des revêtements de zinc, cette norme donne lieu à des taux de corrosion proches de ceux obtenus en exposition dans les conditions réelles. Les éprouvettes ont été positionnées avec un angle de 65 ° par rapport à l'horizontale. La phase de pulvérisation de NaCl est effectuée avec une solution à 1% (0,17 M) et la valeur du pH est ajustée entre 6,5 et 7,1. Un cycle de test compte plusieurs séquences programmées sur une semaine de la manière suivante : A-B-A-C-A-B-B (figure I.18). La durée classique d'un essai est de six cycles (6 semaines). Pour étudier l'évolution de la corrosion au cours du temps d'exposition des éprouvettes ont été prélevées chaque semaine, après la séquence C.

Chapitre 3 : Comportement en corrosion des revêtements galvanisée Zn et Zn-Al-Mg avant et après chargement mécanique uniaxial.

I. Comportement en corrosion des revêtements galvanisés Zn et Zn-Al-Mg : Essais d'immersion	54
I.A. Etude du revêtement de zinc non déformé	54
I.A.1. Caractérisation microstructurale du zinc	54
I.A.2 Comportement électrochimique en corrosion et modélisation	57
I.A.2.1 Evolution du potentiel libre au cours du temps d'immersion.....	57
I.A.2.2 Analyse des résultats expérimentaux d'essais d'impédance électrochimique.....	58
I.A.2.3 Modélisation par un modèle électrique équivalent.....	62
I.A.2.4 Mécanismes en corrosion du revêtement du zinc.....	67
I.A.3 Synthèse	69
I.B. Etude du revêtement de zinc déformé	70
I.B.1 Effet de la déformation sur l'endommagement du revêtement de zinc	70
I.B.2. Effet de la déformation sur le comportement en corrosion	78
I.B.2.1 Evolution de l'état de surface après essais d'immersion	78
I.B.2.2 Evolution du comportement électrochimique après essais d'immersion.....	83
I.B.3 Synthèse.....	89
I.C Tenue à la corrosion du revêtement Zn-Al-Mg	90
I.C.1 Microstructure du revêtement Zn-Al-Mg	90
I.C.2. Effet de la déformation sur l'endommagement du revêtement de Zn-Al-Mg	91
I.C.3 Comportement en corrosion de Zn-Al-Mg sous chargement uniaxial	95
I.C.3.1 Evolution de la microstructure après les essais d'immersion	95
I.C.3.2 Evolution du comportement électrochimique après essais d'immersion.....	101
I.C.3.2.3 Modélisation par un modèle électrique équivalent	105
I.C.4 Synthèse.....	108
II. Comparaison de la durabilité des revêtements du Zinc et Zn-Al-Mg après chargement mécanique par essais de corrosion accélérée VDA 233-102.....	110

L'objectif de ce chapitre, scindé en deux parties, est de déterminer l'effet de la déformation sur la tenue à la corrosion de revêtements galvanisés. Nous avons choisi d'étudier le rôle joué par le magnésium sur la durabilité du revêtement. Pour cela, nous nous sommes intéressés aux revêtements Zn et Zn-Al-Mg dont les compositions chimiques sont assez proches par la grande quantité de zinc qui les compose. Dans la première partie, nous avons mené l'étude comparative lors d'essais d'immersion puis, dans la seconde partie, nous avons réalisé des essais en enceinte climatique.

I. Comportement en corrosion des revêtements galvanisés Zn et Zn-Al-Mg : Essais d'immersion

I.A. Etude du revêtement de zinc non déformé

Dans cette partie, nous avons réalisé l'analyse de la microstructure et étudié le comportement en corrosion du revêtement galvanisé (Zn) n'ayant pas subi de déformation. Le but est de nous doter d'une référence permettant ainsi de valider la démarche et la méthode d'analyse de manière à l'appliquer ensuite au comportement en corrosion des revêtements déformés.

I.A.1. Caractérisation microstructurale du zinc

- **Etat de surface non poli**

La figure III.1 présente l'état de surface brut du revêtement de Zn. De faibles ouvertures de joints de grains sont observables car le matériau a subi une opération de Skin-Pass générant de faibles déformations [96, 97].

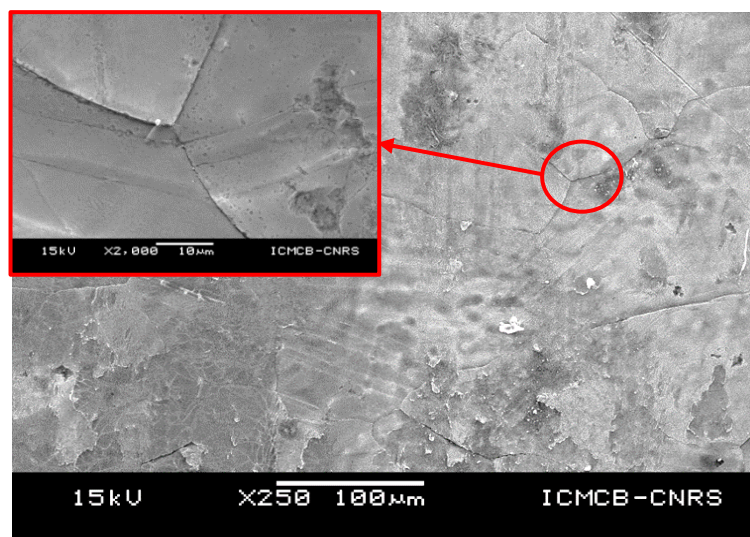


Figure III. 1 : Image MEB de la surface du revêtement de Zn : mise en évidence de l'ouverture des joints de grains après l'opération de Skin-Pass.

On remarque aussi la présence de zones fissurées en surface des grains (figure III.2) qui semblent être liées à la présence d'une couche d'oxyde. La figure III.3 présente un profil de distribution en profondeur des différents éléments chimiques lors d'une analyse de ces zones par spectroscopie d'électrons Auger (AES). Sur le profil, on trouve, à proximité de la surface ($e < 300$ nm) : O, Zn, Cr, et C. Puis à 300 nm de surface une augmentation de la quantité d'aluminium localisée et enfin du Zn en quantité constante correspondant au revêtement. La détection de Cr en faible quantité en extrême surface est cohérente avec le traitement de passivation chromique. Cette couche fissurée ne représente que 1.5% de l'épaisseur totale du revêtement. Le phénomène de fissuration des couches de conversion au chromate ou au molybdate est très connu [112, 113, 114]. Elles présentent l'aspect d'un gel lorsqu'elles sont formées et se fissurent lors du séchage [112, 115].

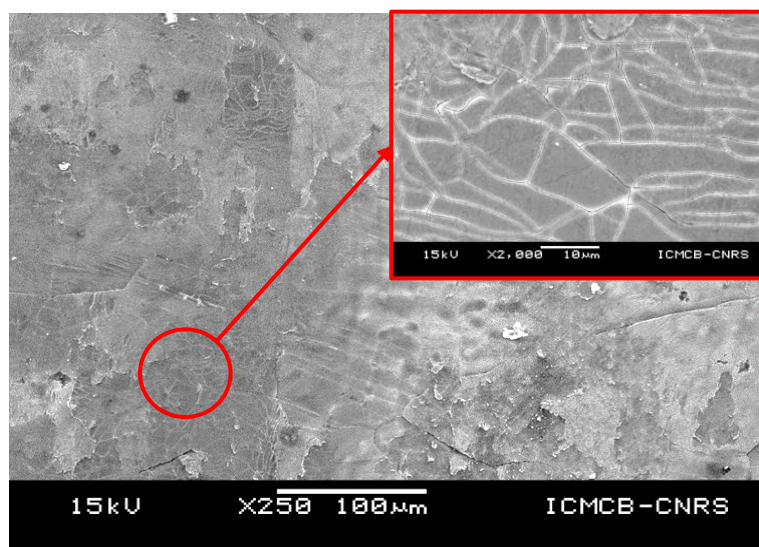


Figure III. 2 : Image MEB de la surface du revêtement de zinc : fissuration de la couche d'oxydes.

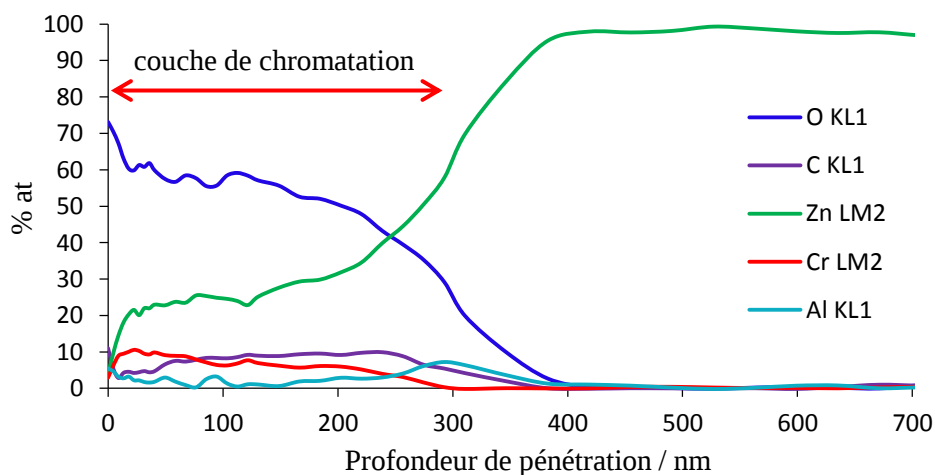


Figure III. 3 : Profil AES de distribution des éléments chimique en fonction de la profondeur d'érosion sur la surface du revêtement de Zn.

- Etat de surface après polissage

La microstructure en surface du revêtement de zinc a été observée après une attaque chimique par l'acide chlorhydrique destinée à éliminer la couche d'oxyde (figure III.4). Cette micrographie montre des grains qui ont des tailles de plusieurs centaines de micromètres et la présence de macles liées à l'opération de Skin-Pass réalisée en sortie du bain de galvanisation.

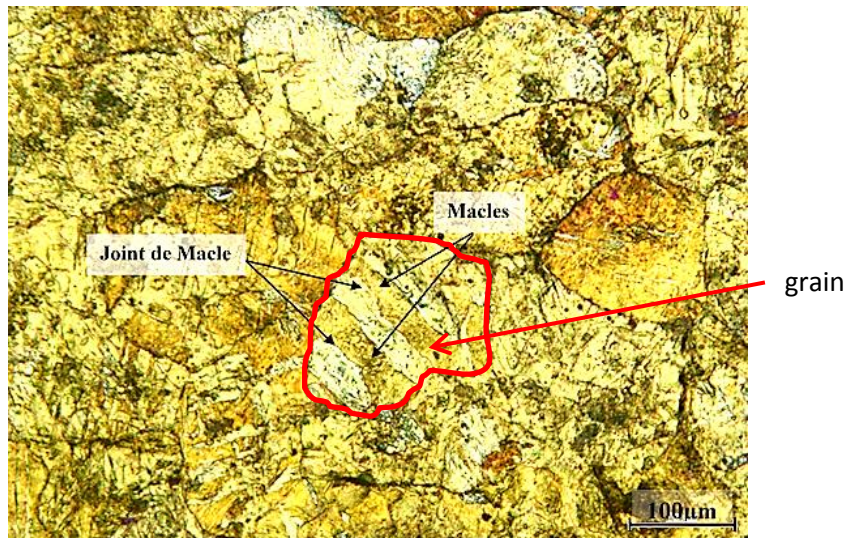


Figure III. 4 : Microstructure de revêtement de zinc obtenue par observation en microscopie optique en lumière polarisée : mise en évidence de maclages.

A partir de la cartographie d'orientations cristallographiques (Inverse Pole Figure IPFZ) et la projection stéréographique en équidensité de ces orientations (figure III.5), on constate que la majorité des grains sont rouges. Ils ont donc un axe proche de la texture basale avec une majorité des plans (0001) parallèles à la normale de la surface de l'échantillon. Ce résultat est confirmé sur toute la surface.

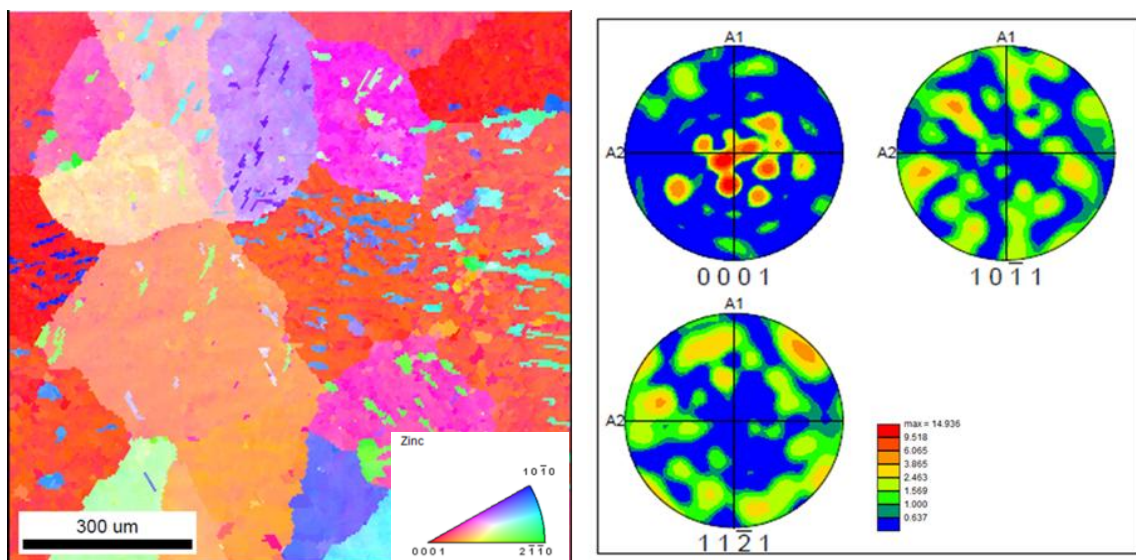


Figure III. 5 : Cartographie d'orientations IPFZ et figure de pôle $\{0001\}$, $\{101\bar{1}\}$ et $\{112\bar{1}\}$ mettant en évidence une structure préférentiellement basale dans le revêtement de Zn.

- **Analyse sur section transversale**

La figure III.6 présente une image MEB et les cartographies EDX de Zn, Al et Fe du revêtement de zinc. On note la présence de deux couches : une riche en zinc d'épaisseur $\sim 20\mu\text{m}$ (figure III.6.b) et une fine d'épaisseur $\sim 1\mu\text{m}$ (figure III.6.c) riche en aluminium au contact avec le substrat. Cette dernière couche a été identifiée comme composée de l'intermétallique Fe_2Al_5 qui limite la migration du zinc vers le substrat. C'est la raison pour laquelle le revêtement n'est formé que d'une couche unique de zinc $\eta\text{-Zn}$. Ceci est en accord avec ce qui a été rapporté dans la littérature [1, 2, 3, 4, 7].

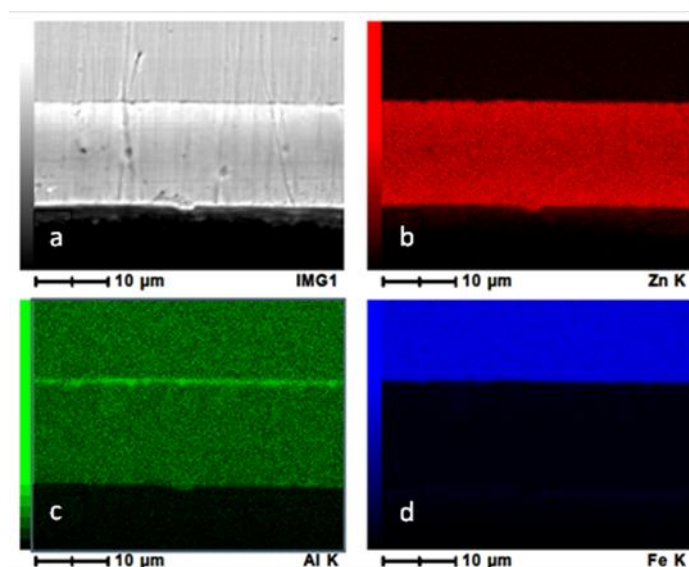


Figure III. 6 : a) Micrographies MEB en électrons secondaires de la section transversale du revêtement Zn et analyse chimique EDX des éléments b) Zn, c) Al et d) Fe.

I.A.2 Comportement électrochimique en corrosion et modélisation

Dans le cas de cette étude, nous avons choisi de réaliser les essais électrochimiques dans un milieu agressif 0,6M NaCl, qui correspond à la concentration des ions chlorures dans l'eau de mer.

I.A.2.1 Evolution du potentiel libre au cours du temps d'immersion

Le suivi du potentiel d'abandon noté E_{cor} a un double objectif. D'une part, il permet de fournir des informations concernant le comportement de la surface en milieu corrosif (corrosion, formation d'une couche d'oxydes passive...). D'autre part, il permet de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire, indispensable pour réaliser des mesures d'impédance électrochimique. Les évolutions du potentiel en fonction du temps d'immersion du revêtement Zn avec et sans polissage de la surface sont illustrées sur la figure III.7. Pour la surface polie, nous remarquons une stabilisation très rapide du potentiel en fonction du temps d'immersion. Par contre, le potentiel de la surface non pré-polie présente deux stades d'évolution (figure III.7). Dans le premier stade (entre 0 et 48h), le potentiel augmente vers des valeurs anodiques. Cela est lié principalement à la dissolution de cette couche de chromatation préexistante sur la surface du revêtement. Les valeurs initiales de potentiel plus cathodiques mesurées sur cette couche sont liées à l'action du chrome qui limite la réaction de réduction de l'oxygène [116]. Au-delà de 48h, le potentiel se stabilise à une valeur similaire à celle de l'échantillon ayant été poli. Li et al. [86] ont obtenu des résultats

semblables dans les mêmes conditions expérimentales. La forte évolution du potentiel sur l'échantillon non poli dans les premières 48 heures nous contraint à effectuer les mesures d'impédances dans un domaine de fréquences plus restreint afin de limiter le temps de mesure. Nous avons donc tracé les premiers diagrammes entre 100 kHz et 100 mHz pour les 8 premières heures d'immersion puis de 100 kHz à 10 mHz jusqu'à 24h d'immersion et enfin de 100 kHz à 1mHz pour le reste des essais. Ce procédé permet ainsi d'éviter des points de dispersion sur les diagrammes d'impédances dus à une dérive trop importante des mesures stationnaires.

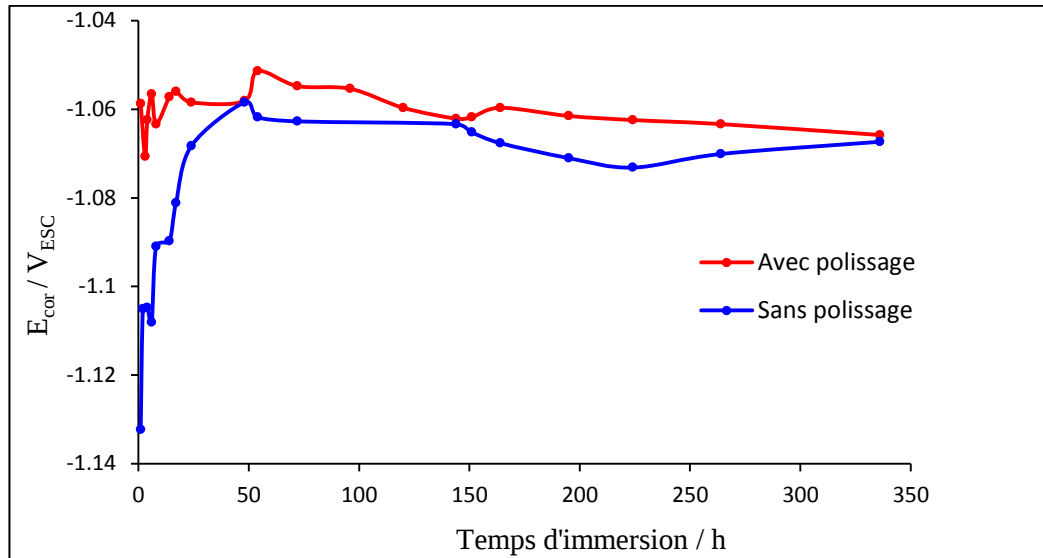


Figure III. 7 : Evolution du potentiel E_{corr} en fonction du temps d'immersion du revêtement Zn avec et sans polissage de la surface.

I.A.2.2 Analyse des résultats expérimentaux d'essais d'impédance électrochimique

L'étude réalisée ici, se référant à un contexte industriel, est menée sur des surfaces non polies.

La figure III.8 présente des diagrammes d'impédance de Nyquist obtenus sur le revêtement Zn au cours du temps d'immersion dans la solution de 0,6 M NaCl au potentiel de corrosion libre. Ces diagrammes présentent deux boucles capacitives : une boucle à hautes fréquences (HF) et une à basses fréquences (BF).

- Le domaine hautes fréquences (HF) de la première boucle capacitive met en évidence les processus rapides.
- Le domaine basses fréquences, correspondant à la deuxième boucle capacitive, traduit les phénomènes de diffusion. En effet, cette réponse démarre avec un angle proche de 45° caractéristique des processus diffusionnels en accord avec les équations de Fick.

Une première observation montre que l'amplitude de l'impédance diminue fortement durant les premières heures d'immersion. Après 48h, l'impédance ré-augmente de manière significative.

Nous pouvons donc en déduire qu'il existe deux stades d'évolution dans le processus réactionnel de corrosion du zinc en fonction du temps d'immersion. Ce résultat est en accord avec les mesures de potentiel de corrosion au cours du temps qui montrent également ces deux stades.

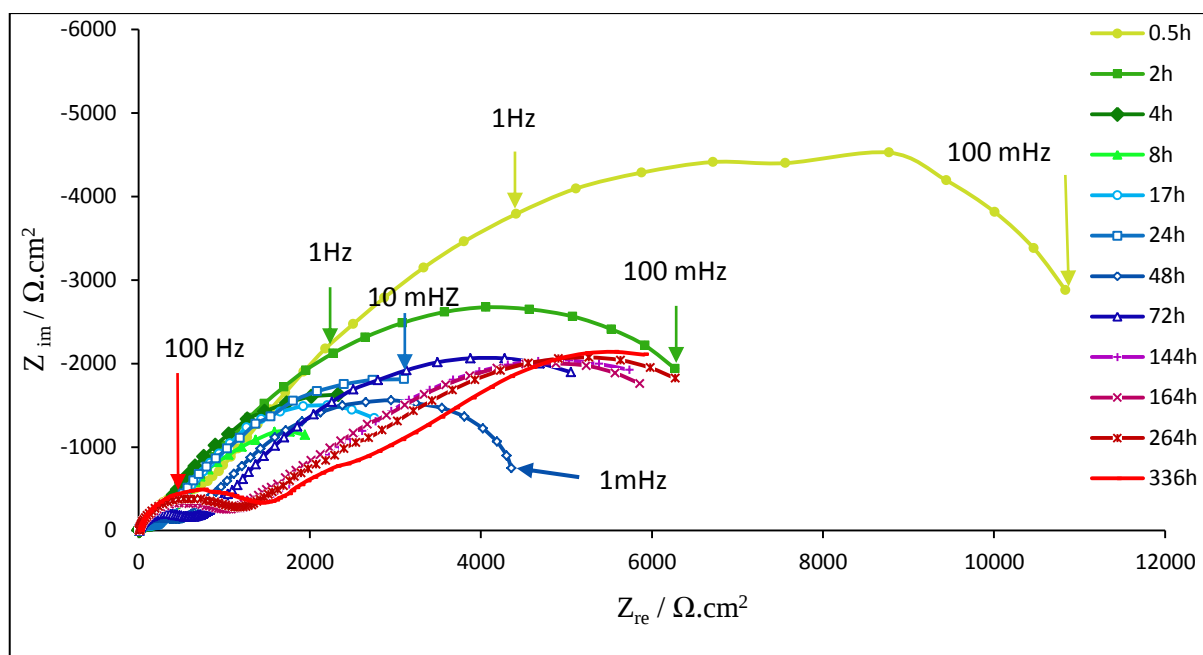


Figure III. 8 : Diagrammes de Nyquist obtenus au cours de temps d'immersion dans 0,6 M NaCl pour le revêtement Zn.

La figure III.9 présente, en représentation de Bode, l'évolution de la phase au cours du temps d'immersion. Sur tous les diagrammes, deux constantes de temps apparaissent clairement conformément aux mesures obtenues dans le plan de Nyquist. La constante de temps HF varie peu avec le temps tandis que la constante de temps BF se décale vers des fréquences de plus en plus faibles.

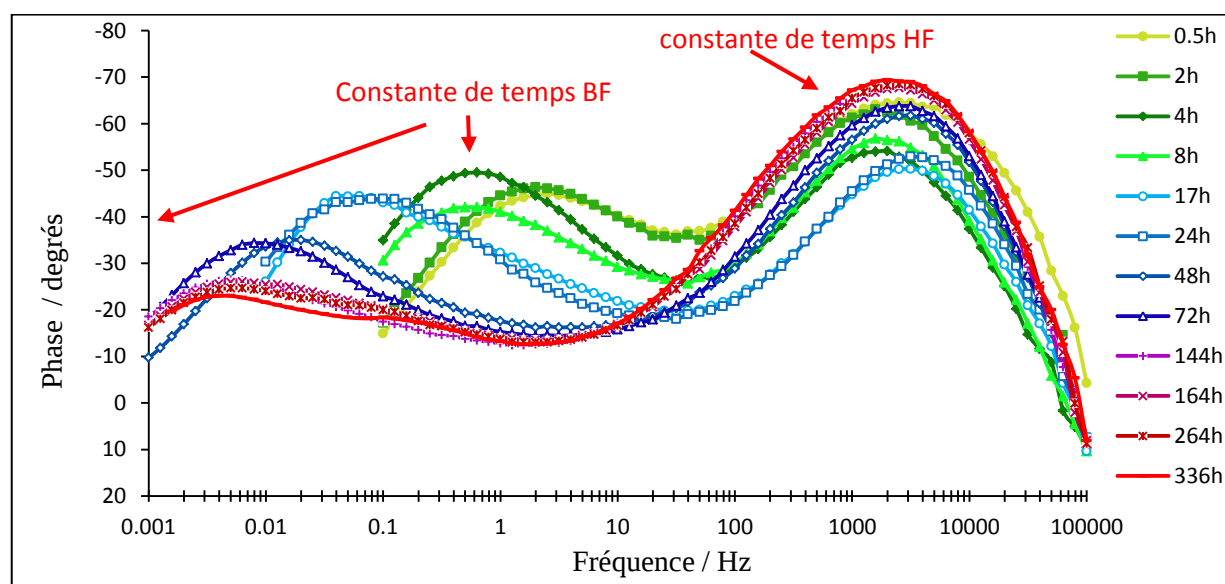


Figure III. 9 : Diagrammes de Bode – phase en fonction du temps d'immersion du revêtement Zn.

La figure III.10 présente, en représentation de Bode, le module de l'impédance obtenue sur le revêtement de zinc au cours du temps d'immersion dans la solution de 0,6 M NaCl. Notons que le module HF correspond à la résistance de l'électrolyte ($12 \Omega \cdot \text{cm}^2$) définie pour une valeur de phase nulle. L'allure des diagrammes varie de manière importante durant les premières heures d'immersion et se stabilise après 48h.

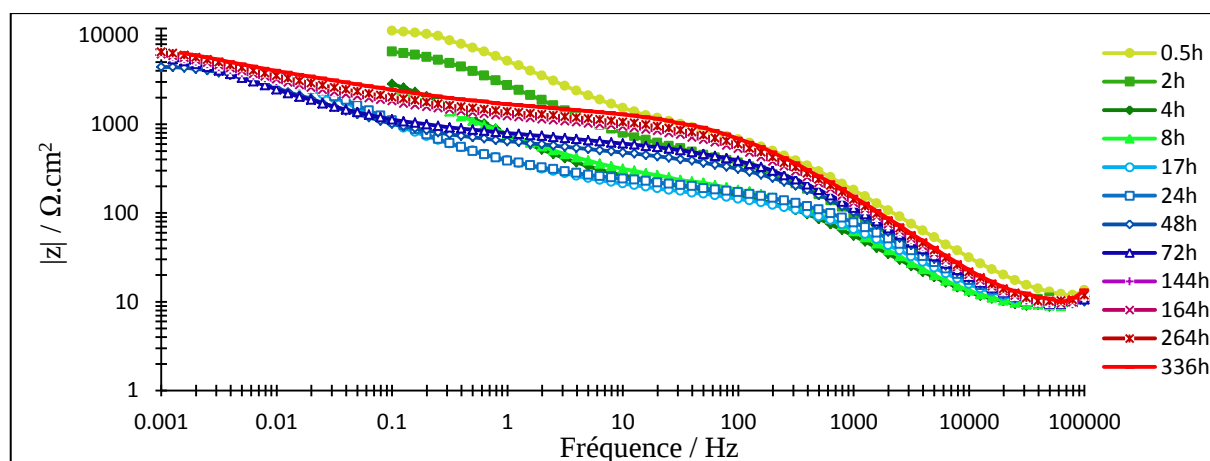


Figure III. 10 : Diagrammes de Bode - module en fonction du temps d'immersion pour le revêtement Zn.

Nous proposons dans le paragraphe suivant d'étudier l'évolution des diagrammes d'impédance en séparant graphiquement les constantes de temps. La boucle HF est donc tracée en supprimant les points expérimentaux correspondant à la réponse BF. Nous déplacerons ensuite sur l'axe des réels la réponse capacitive basses fréquences en supprimant le demi-cercle HF. Nous avons également choisi une représentation qui consiste à supprimer la résistance de l'électrolyte. Cette forme de présentation des diagrammes d'impédances a été utilisée par [109, 117]. Elle a pour but d'extraire plus facilement certains paramètres caractéristiques du processus réactionnel électrochimique, sans avoir recours à l'ajustement des spectres par des circuits électriques équivalents. Ces paramètres seront présentés ci-dessous.

• Partie hautes fréquences (HF)

Concernant la partie HF, la figure III.11 montre l'évolution des diagrammes de Nyquist au cours du temps d'immersion. Cette partie caractérise les processus de cinétique rapide. Nous constatons une diminution de l'amplitude de l'impédance jusqu'à 24 h d'immersion. L'amplitude augmente ensuite après 24h sans montrer de stabilisation jusqu'à des temps d'immersion supérieurs à 336h.

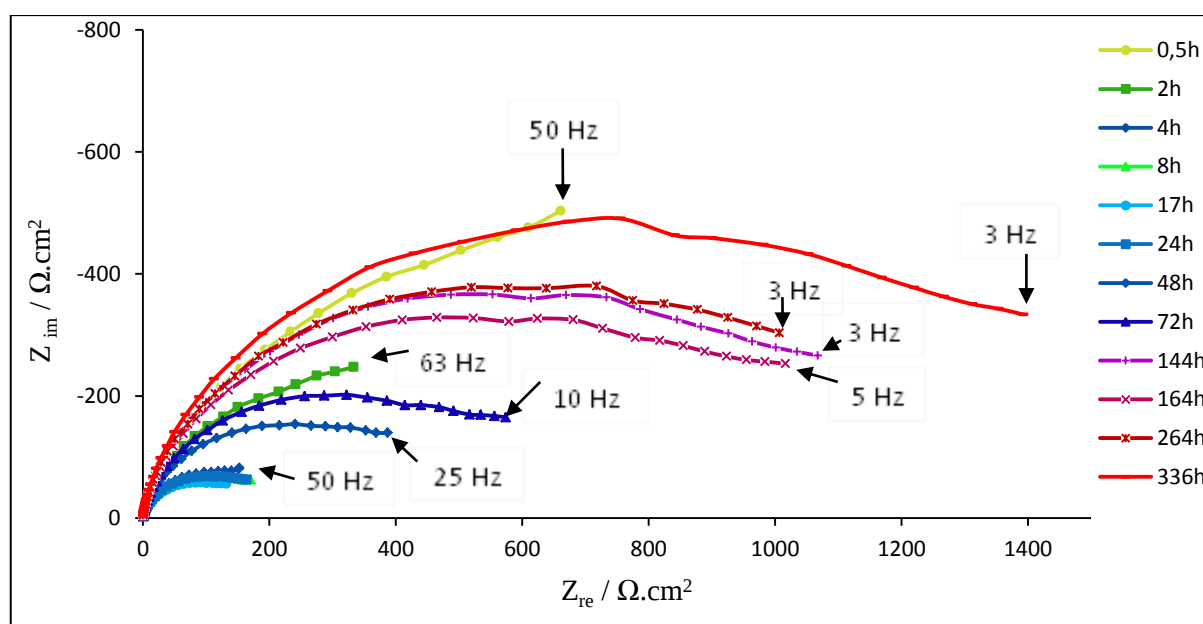


Figure III. 11 : Diagrammes de Nyquist de la HF en fonction du temps d'immersion pour le revêtement Zn.

La représentation de la phase en Bode, montre un démarrage HF aux alentours de 80 degrés (figure III.12). La présence d'une capacité pure conduirait à une valeur de 90 degrés. Ce comportement bien connu montre l'existence d'une CPE (Constant Phase Element) qui traduit une distribution de la valeur de la capacité sur la surface de l'électrode [118]. Il est à noter que ce démarrage de phase n'est observable que si la partie réelle hautes fréquences a été supprimée.

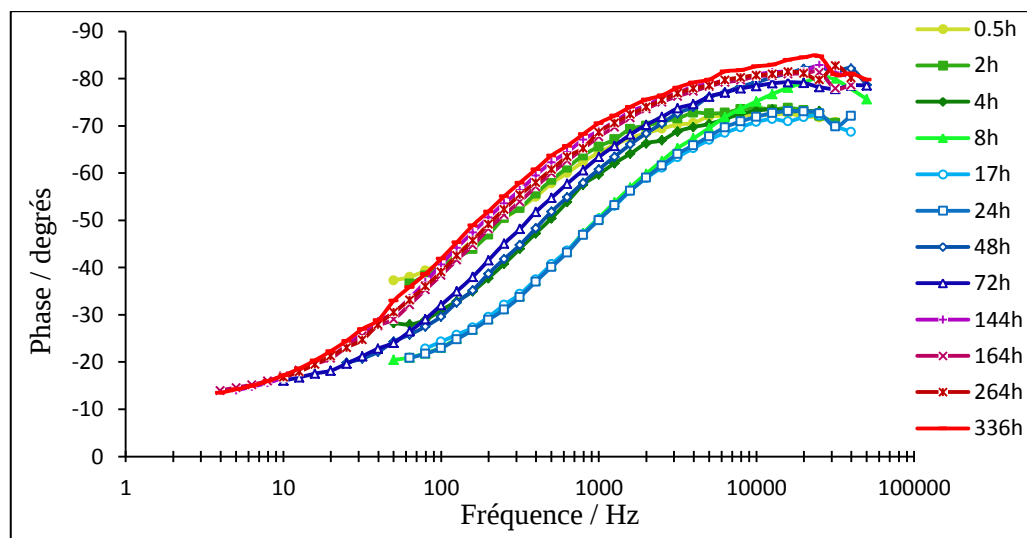


Figure III. 12 : Diagrammes de Bode boucles HF en fonction du temps d'immersion pour le revêtement Zn.

- **Partie Basses fréquences (BF)**

La figure III.13 présente l'ensemble des diagrammes caractérisant la constante de temps en BF. L'amplitude de la réponse est très influencée par le temps d'immersion avec une évolution très proche de celle observée sur la réponse capacitive BF.

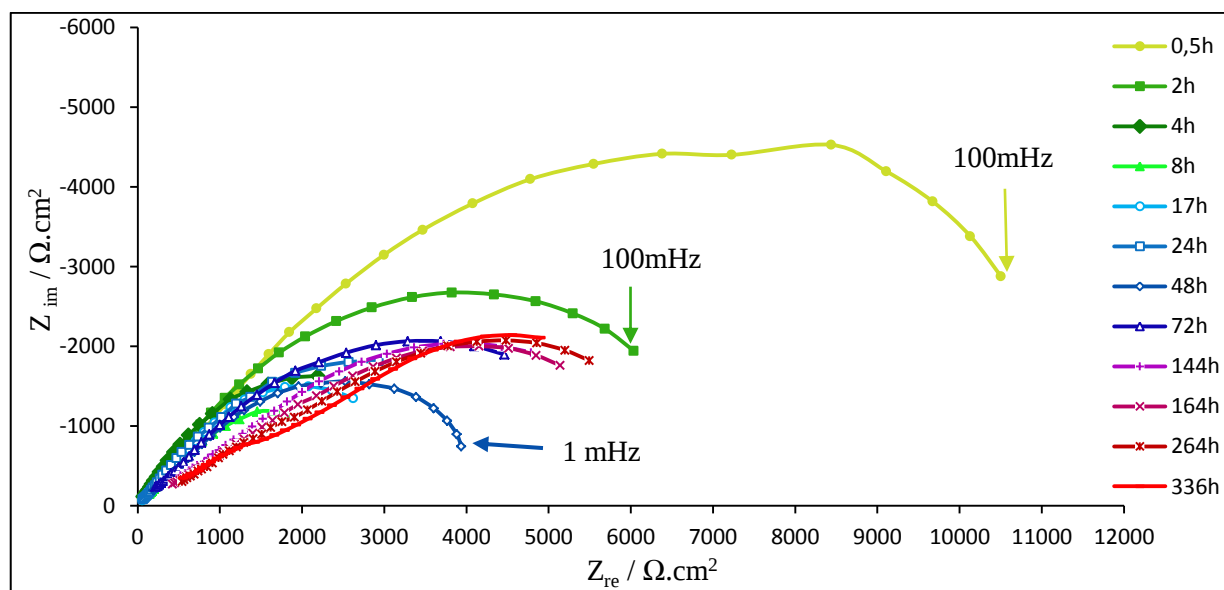


Figure III. 13 : Diagrammes de Nyquist boucles BF en fonction du temps d'immersion pour le revêtement Zn.

Nous observons de nouveau que l'impédance diminue dans les premières heures d'immersion jusqu'à 48h d'immersion. Après 48h, l'amplitude augmente vers des valeurs qui restent toutefois plus faibles que celles qui ont été mesurées pendant les premières heures d'immersion.

La représentation en Bode de la phase montre un palier identifiant un démarrage en HF à des valeurs proches de 45° (figure III.14). Ce comportement caractérise la présence d'une réponse diffusionnelle conformément à une réponse fickienne. Il est à noter que la phase BF diminue après 72 h d'immersion pour atteindre une valeur de 30° . Ce phénomène est sans doute dû à la présence d'une couche liée à la formation au cours du temps des produits de corrosion. Cette couche peut être à l'origine de processus diffusionnels à travers les pores comme l'a déjà montrée la littérature [119]. L'allure des boucles de diffusion varie peu après 144h d'immersion (figure III.13). Ce résultat semble montrer que la couche poreuse formée maintient le processus réactionnel à l'équilibre jusqu'à 336h d'immersion.

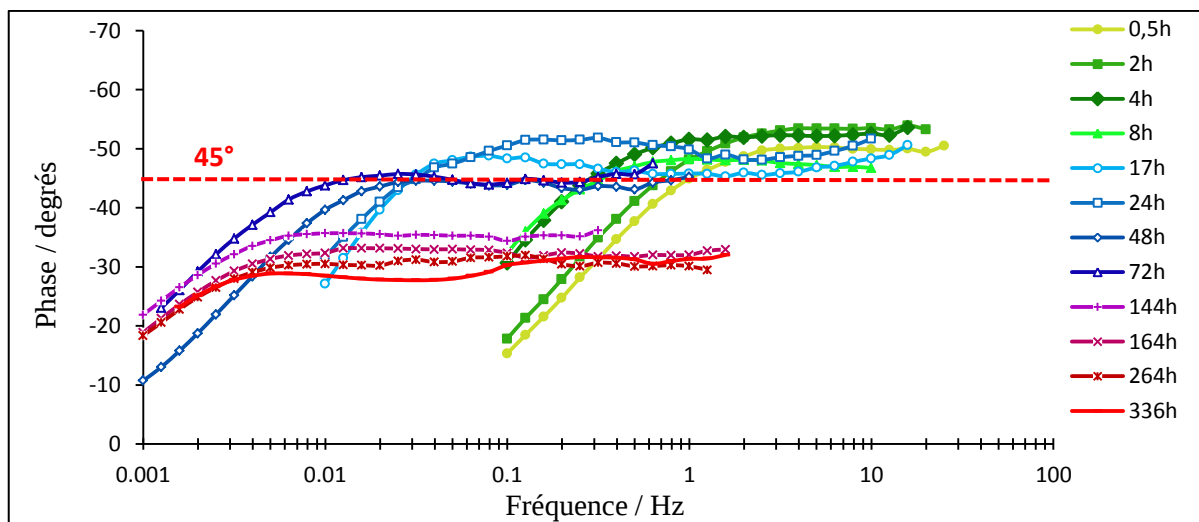


Figure III. 14 : Diagrammes de Bode boucles BF en fonction du temps d'immersion pour le revêtement Zn.

De plus, nous observons un glissement de la fréquence caractéristique de la constante de temps BF vers des valeurs plus faibles (figure III.14). Ceci s'accompagne d'une chute de la phase. Ce phénomène est lié à la présence d'un processus de diffusion à travers une couche poreuse de produits de corrosion [7]. Le glissement vers les BF provient d'un changement de l'épaisseur de la couche de diffusion lié à la formation progressive du film d'oxydes.

I.A.2.3 Modélisation par un modèle électrique équivalent

Après avoir analysé graphiquement les diagrammes, nous proposons dans cette partie de les modéliser en utilisant des circuits électriques équivalents. Une première approche issue de l'analyse précédente conduit à modéliser les diagrammes avec deux constantes de temps : une première à HF caractérisant un processus rapide impliqué sur la surface de l'échantillon faisant intervenir une CPE et une résistance de transfert de charge R_{tc} , une deuxième identifiant un processus diffusionnel dans une couche d'épaisseur finie dans le domaine BF faisant intervenir une résistance de diffusion ZD (figure III.15).

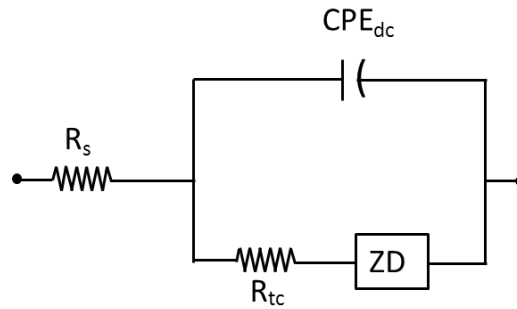


Figure III. 15 : Circuit électrique équivalent avec deux constantes de temps utilisé pour le revêtement Zn.

Le logiciel d'ajustement des diagrammes d'impédance *Zsimpwin* est utilisé. La figure III.16 montre le résultat de cet ajustement dans les plans de Nyquist et de Bode aux premiers instants d'immersion. L'analyse de ces diagrammes montre que le processus à HF est modélisé correctement alors que les mesures expérimentales dans le domaine BF s'écartent du modèle.

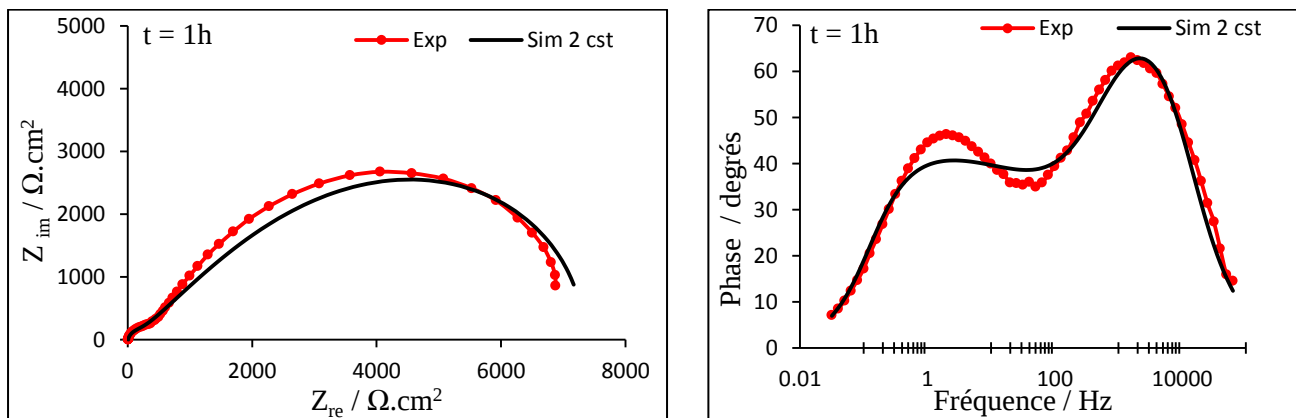


Figure III. 16 : Diagrammes de Nyquist et Bode présentant la comparaison entre les courbes expérimentales et les courbes simulées avec un modèle à deux constantes de temps après 1h d'immersion (revêtement Zn).

Le résultat de la modélisation à des temps d'immersion beaucoup plus longs montre que la courbe calculée à HF s'écarte également du modèle proposé même si toutefois l'écart reste modéré (figure III.17).

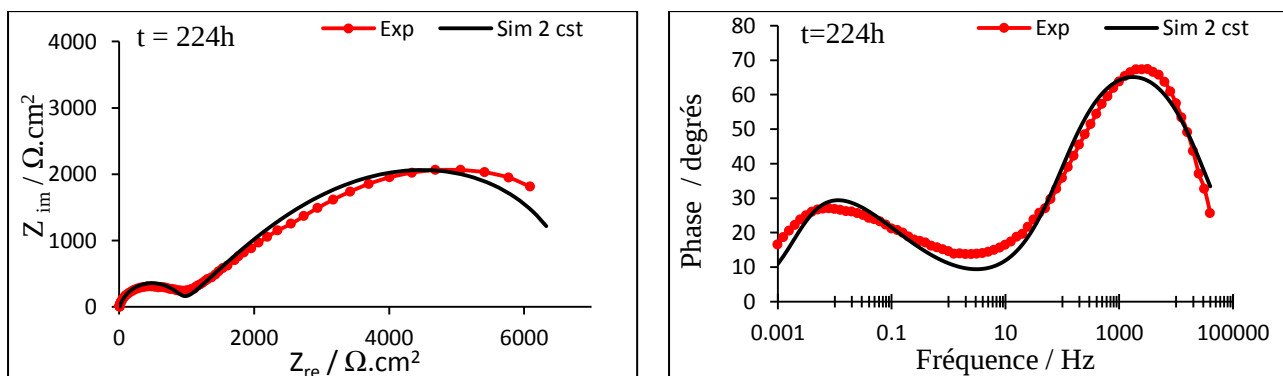


Figure III. 17 : Diagrammes de Nyquist et Bode présentant la comparaison entre les courbes expérimentales et les courbes simulées avec un modèle à deux constantes de temps après 224h d'immersion pour le revêtement Zn.

Dans la discussion précédente, nous avons envisagé l'existence d'une couche poreuse d'oxydes sur la surface de revêtement de zinc. La présence de cette couche doit conduire à considérer qu'il existe une constante de temps supplémentaire impliquée dans le mécanisme de corrosion du matériau. La figure III.18 représente le modèle proposé faisant intervenir deux CPE correspondant l'une à la caractérisation de la couche d'oxydes formée en surface du matériau et l'autre au processus de transfert de charge. Ce type de modèle est très largement employé dans la littérature pour interpréter les processus électrochimiques aux interfaces dès lors qu'une couche d'oxydes se forme sur le métal [120].

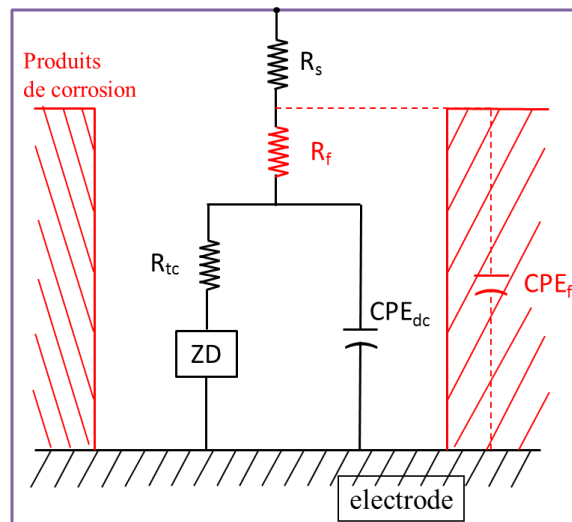


Figure III. 18 : Circuit électrique équivalent à trois constantes de temps utilisé pour optimiser la description de comportement du revêtement Zn en prenant en compte l'existence d'une couche poreuse d'oxydes.

Les figures III.19 et 20 montrent la comparaison des diagrammes de Bode et Nyquist entre les courbes expérimentales et simulées à 1h et 224h d'immersion respectivement. On constate un très bon accord entre simulation et expérience dans tout le domaine fréquentiel et ce quel que soit le temps d'immersion. Ce résultat valide ainsi la démarche proposée et le modèle utilisé.

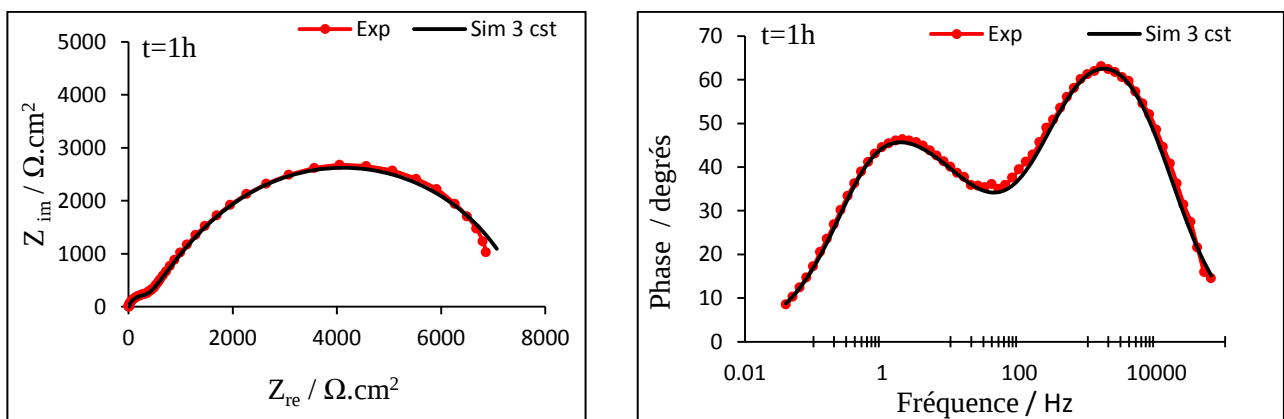


Figure III. 19 : Diagrammes de Nyquist et Bode présentant la comparaison entre la courbe expérimentale et les courbes simulées avec un modèle à trois constantes de temps après 1h d'immersion pour le revêtement Zn prenant en compte l'existence d'une couche poreuse d'oxydes.

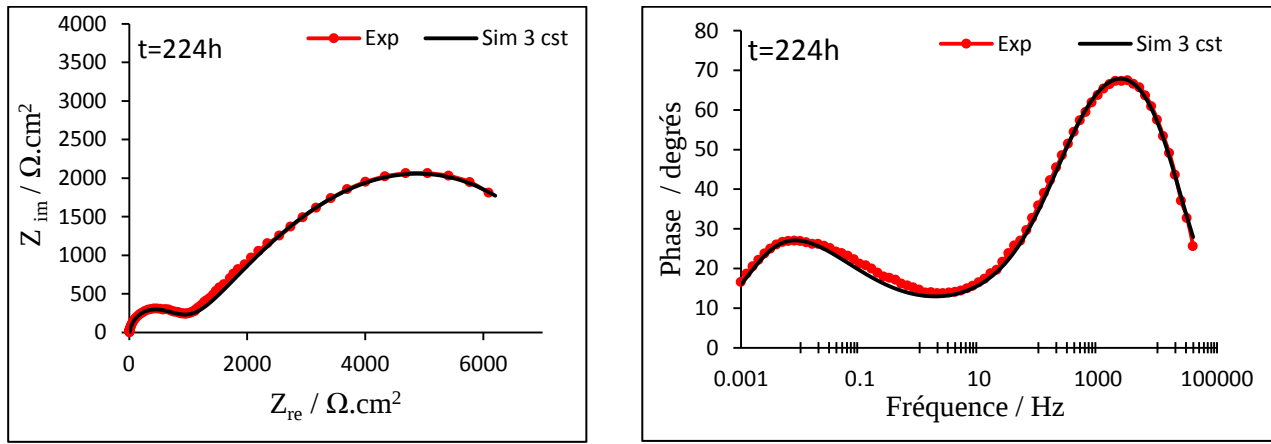


Figure III. 20 : Diagrammes de Nyquist et Bode présentent la comparaison entre la courbe expérimentale et les courbes simulées à trois constantes de temps après 224h d'immersion pour le revêtement Zn prenant en compte l'existence d'une couche poreuse d'oxydes.

Le tableau III.1 présente l'évolution des paramètres du modèle au cours du temps d'immersion après ajustement des courbes d'impédance. Notons que la Constante Phase Element (CPE) est définie par Q et n avec $0 < n < 1$. Une valeur de $n = 1$ conduit à l'obtention d'une capacité pure. Il est possible de recalculer la valeur de la capacité équivalente C_{eq} à partir des valeurs de Q et n selon la formule de Brug. Cette formule prend en considération une distribution surfacique de la capacité [118] et s'exprime de la manière suivante :

$$C_{eq} = Q^{\frac{1}{n}} \left(\frac{1}{R_s} + \frac{1}{R} \right)^{\frac{n-1}{n}} \quad (1)$$

où R représente la résistance de circuit considéré.

La diffusion dans une couche d'épaisseur finie est caractérisée par deux paramètres : une admittance Y_0 , et une constante de vitesse k. La résistance de diffusion ZD est calculée à partir de la formule suivante qui a été utilisée pour modéliser une électrode poreuse [120].

$$ZD = \frac{1}{(Y_0 * k)} \quad (2)$$

Tableau III. 1 : Paramètres électrochimiques issus de la modélisation par un circuit électrique à trois constantes de temps pour le revêtement de Zn.

temps h	R_s $\Omega.cm^2$	$Q_f (10^{-6})$ $\Omega^{-1}S^n.cm^{-2}$	n_f	$C_f (10^{-6})$ $\mu F.cm^{-2}$	R_f $\Omega.cm^2$	$Q_{dc} (10^{-6})$ $\Omega^{-1}S^n.cm^{-2}$	n_{cd}	$C_{dc} (10^{-6})$ $\mu F.cm^{-2}$	R_{tc} $\Omega.cm^2$	$Y_0 (10^{-4})$ S	K S^{-1}	ZD $\Omega.cm^2$
0,5	9	4,87	0,8	0,41	1115	7	1	7,35	5	689,8	1729,00	11025
1	9	6,56	0,83	0,88	542	15	1	14,63	1	1,3	1,34	6630
4	7	16,5	0,8	1,72	205	155	0,86	42,02	3	3,09	0,68	3931
6	8	25	0,76	1,64	151	314	0,77	48,81	19	2,67	0,71	4454
8	8	10,8	0,83	1,59	230	117	0,89	47,29	138	4,91	0,56	2716
14	8	22,62	0,75	1,26	100	1585	0,71	50	175	4,91	0,16	5060
17	8	15,3	0,77	1,01	164	620	0,69	54,98	198	8,71	0,08	4031
20	8	9,5	0,81	1,01	164	621	0,6	50	141	6,15	0,12	4676
24	8	8,8	0,81	0,93	187	646	0,68	53,13	108	7,11	0,07	5232
48	8	6,22	0,83	0,81	380	390	0,62	10,8	220	16,27	0,02	4317
54	7	6,64	0,83	0,84	392	406	0,61	9,53	220	15,02	0,02	5161
72	8	4,46	0,85	0,75	440	172	0,58	1,39	250	18,65	0,01	6042
144	7	4,01	0,86	0,73	786	425	0,43	0,2	1011	15,55	0,02	6708
151	8	3,99	0,86	0,74	768	985	0,45	2,58	1155	15,55	0,01	6432
164	7	4,6	0,84	0,64	768	573	0,46	0,86	1272	11,63	0,02	6924
195	7	4,4	0,86	0,76	745	539	0,48	1,31	1115	13,33	0,01	6276
224	7	3,45	0,86	0,62	702	631	0,4	0,2	1270	8,31	0,02	8473
264	7	4,2	0,84	0,58	900	524	0,46	0,76	1400	12,2	0,02	6529
336	8	3,63	0,86	0,66	1131	381	0,51	1,41	1651	17,59	0,02	5887

I.A.2.4 Mécanismes en corrosion du revêtement du zinc

Nous observons que la résistance de solution R_s est sensiblement constante au cours de temps d'immersion. Le milieu électrolytique est donc suffisamment conducteur pour ne pas influencer sa valeur par la présence de produits de corrosion. L'analyse du tableau III.1 montre que la valeur de n_f reste stable et proche de 1. Elle renvoie à la mesure de la capacité du film de produits de corrosion. En revanche, la valeur de n_{cd} décroît fortement avec le temps vers des valeurs inférieures à 0,5. Cette valeur caractérise la présence d'une couche poreuse de produits de corrosion sur la surface de l'échantillon formée au cours du temps. L'hétérogénéité de cette couche conduit à obtenir des valeurs de n_{dc} qui s'éloignent de plus en plus de l'idéalité pour les mesures de capacité de double couche pure correspondant à n égal à 1.

Les valeurs de capacités C_f et C_{dc} ont ainsi été recalculées à partir de l'équation (1) et reportées dans le tableau III.1. La figure III.21 présente l'évolution de la résistance R_f et la capacité C_f au cours de temps d'immersion. Aux premiers temps d'immersion, nous constatons une diminution brutale de la résistance R_f accompagnée d'une forte augmentation de la capacité C_f . Ce résultat montre que l'activité électrochimique en surface est très élevée à cause de la dissolution active de la couche d'oxydes préexistante. Ce résultat est confirmé par des mesures réalisées sur un échantillon préalablement poli sur lequel nous avons remarqué la disparition de la chute brutale de cette résistance (figure III.22). Après quelques heures d'immersion, nous observons une augmentation progressive de la résistance associée à une diminution de la capacité. Ce phénomène est causé par la formation de produits de corrosion qui recouvrent progressivement la surface active de l'échantillon. Ces produits de corrosion sont peu conducteurs et contribuent à isoler électriquement une partie de la surface du revêtement Zn en contact avec le milieu. Notons que la capacité C_f et la résistance R_f reviennent environ à leur valeur d'origine après 336h d'immersion. La diminution progressive de cette valeur de capacité qui apparaît ensuite est sans doute due à l'augmentation de l'épaisseur de la couche de produits de corrosion. En effet, il est connu qu'une capacité de film est inversement proportionnelle à son épaisseur. Ce phénomène induit une augmentation également progressive de la résistance du film ainsi formé.

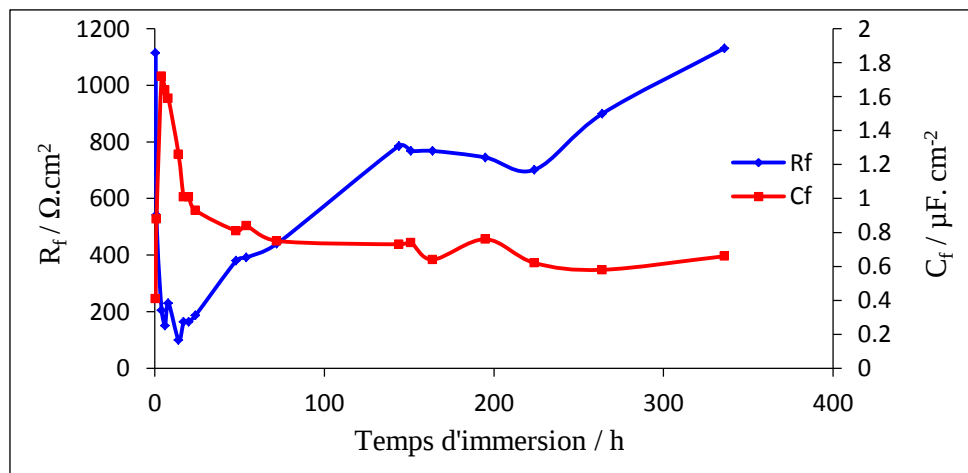


Figure III. 21 : Evolution de la résistance du film R_f et de la capacité du film de produit de corrosion C_f en fonction du temps d'immersion sur revêtement Zn.

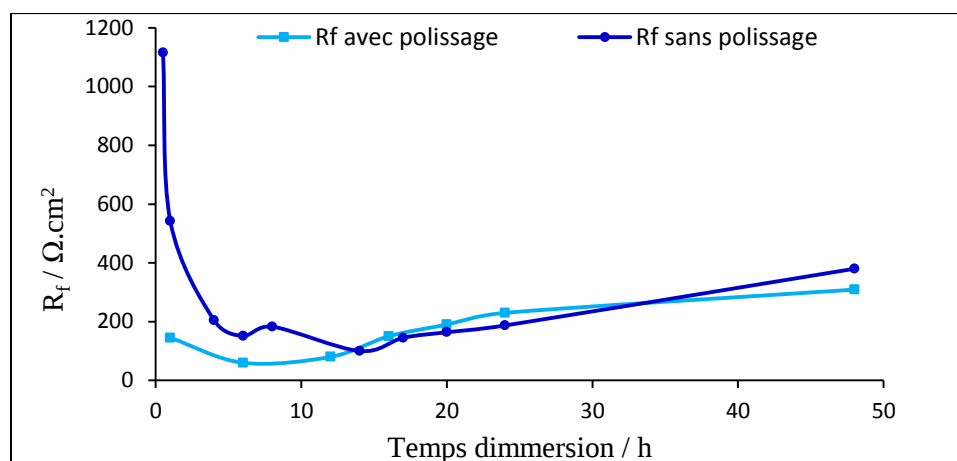


Figure III. 22 : Evolution de la résistance du R_f en fonction du temps d'immersion du revêtement Zn avec et sans polissage.

La figure III.23 présente l'évolution de la résistance R_{tc} et de la capacité C_{dc} au cours de temps d'immersion. Ces deux paramètres sont liés au processus électrochimique de transfert de charge à l'interface revêtement / solution. La résistance augmente progressivement sans montrer de palier même pour des temps longs d'immersion. Notons que la valeur de résistance R_{tc} mesurée aux premières heures d'immersion n'est que de quelques ohms. Cette valeur est par conséquent négligeable devant la valeur de la résistance de film R_f . Ce résultat confirme l'interprétation précédente montrant une très forte activité électrochimique aux premiers instants d'immersion caractérisée par une très faible valeur de R_{tc} . Cette activité génère la formation des produits de corrosion qui recouvrent la surface et conduisent à l'augmentation progressive de R_{tc} qui est inversement proportionnelle à la surface active. Les mesures de C_{dc} montrent une augmentation brutale pendant les premières heures d'immersion. Ce résultat est dû à la libération de la surface active du métal lors de l'immersion du métal dans le milieu corrosif. Ensuite, la capacité C_{dc} décroît fortement pour finalement se stabiliser vers des valeurs très faibles. Cette diminution correspond au recouvrement de la surface par les produits de corrosion qui limitent la corrosion du zinc. L'augmentation de la résistance R_{tc} peut témoigner de l'apparition d'une constante de temps causée par la formation des produits de corrosion [7]. Cette interprétation a déjà été évoquée sur la déviation de la fréquence caractéristique de BF vers des valeurs plus faibles.

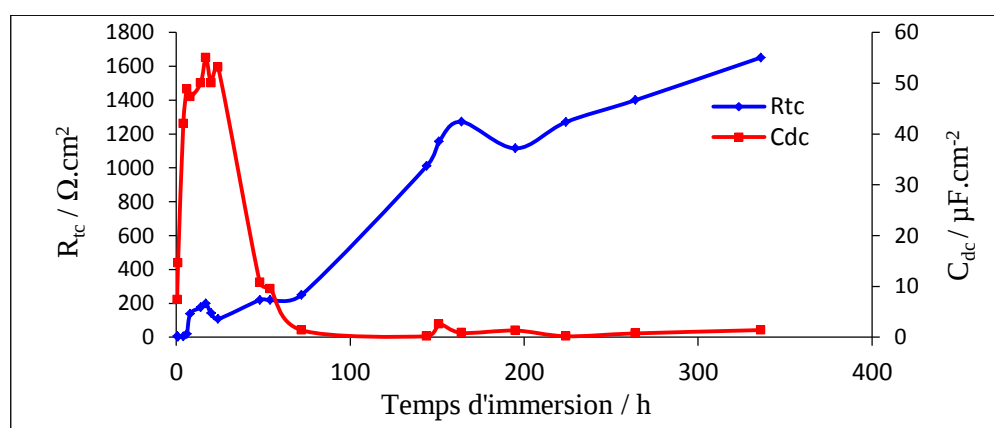


Figure III. 23 : Evolution de la résistance R_{tc} et de la capacité C_{dc} en fonction du temps d'immersion pour le revêtement Zn.

La figure III.24 présente l'évolution de l'impédance de diffusion ZD au cours de temps d'immersion. L'évolution de ZD au cours du temps montre une chute importante de la valeur avec une stabilisation à partir de 24h d'immersion. Cette impédance identifie le processus de transport de matière. La solution électrolytique n'étant pas désaérée, le diagramme d'impédance BF isole le processus de diffusion de l'oxygène de la solution vers la surface du métal. Il est important de noter que le milieu n'est pas agité et que seule la convection naturelle intervient dans le processus diffusionnel. La couche de diffusion est donc difficilement contrôlable dans ces conditions expérimentales. Nous montrons néanmoins que l'impédance de diffusion diminue fortement dans les premières heures d'immersion, caractérisant une diminution de la couche de diffusion. Elle se stabilise ensuite jusqu'à des temps supérieurs à 300h d'immersion, montrant que le processus diffusionnel rentre dans un état d'équilibre lié au renouvellement de l'oxygène sur la surface de l'échantillon.

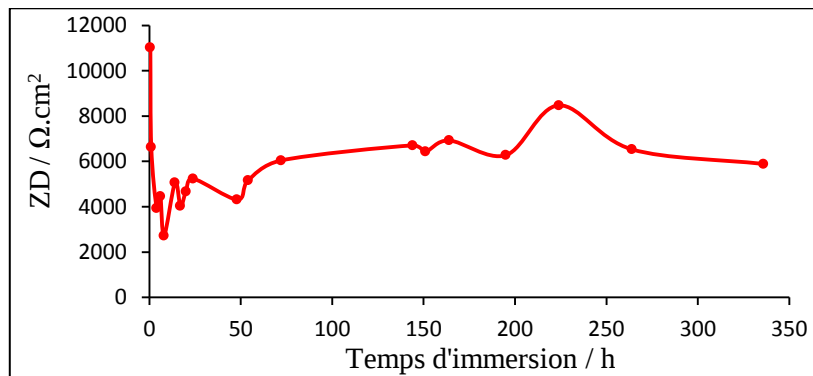


Figure III. 24 : Evolution de l'impédance de diffusion ZD en fonction du temps d'immersion pour le revêtement Zn.

I.A.3 Synthèse

Les résultats de cette partie montrent que le revêtement de zinc présente une taille de grains de quelques centaines de micromètres et la présence de macles dues au traitement de Skin Pass exercé en sortie du bain de galvanisation. On note aussi la présence d'une couche d'oxyde déjà fissurée sur la surface liée au procédé de chromatation.

L'analyse des diagrammes d'impédance électrochimique a permis de mettre en évidence l'existence de trois constantes du temps caractérisant des réponses capacitives : une constante liée au processus de transfert de charge, une constante caractérisant la couche de produits de corrosion, et une constante qui identifie un processus de diffusion.

La modélisation des diagrammes a montré un bon accord entre les résultats expérimentaux dans tout le domaine de fréquences étudié et pendant toute la durée d'immersion du matériau. Cette modélisation a permis d'extraire l'ensemble des paramètres caractéristiques du processus réactionnel de corrosion au cours du temps. Certains paramètres ont été étudiés de manière approfondie.

Deux stades d'évolution ont ainsi été mis en évidence : une dégradation de la couche d'oxydes préexistants pendant les premières heures d'immersion suivie d'une augmentation de la résistance de film liée à la formation continue de produits de corrosion.

I.B. Etude du revêtement de zinc déformé

Dans cette partie, on étudie l'effet de la déformation plastique sur le comportement en corrosion du revêtement Zn. La démarche suivie dans cette partie est la même que celle de la partie précédente.

I.B.1 Effet de la déformation sur l'endommagement du revêtement de zinc

L'effet de la déformation sur l'endommagement du revêtement Zn après des essais de traction uniaxiale a été étudié en réalisant des observations en surface et en coupe afin d'examiner les différents modes d'endommagement. Des modes de fissuration (inter et intragranulaire), l'évolution de l'épaisseur et de la rugosité du revêtement pour différents niveaux de déformation ont été quantifiés. Ces analyses permettent ensuite de faire un lien entre l'endommagement et la réactivité de surface lorsque les échantillons sont immergés en solution 0,6 M NaCl.

- **Écaillage de la couche d'oxyde.**

Après déformation, un écaillage important en surface est observé pour tous les niveaux de déformation plastique imposés aux échantillons. La figure III.25 montre des exemples de cet écaillage pour 8%, 16% et 30% de déformation. Une zone écaillée (figure III.25. 16%, cadre rouge) a été analysée par spectroscopie d'électrons Auger (AES). Le profil d'analyse chimique montre l'absence de chrome (figure III.26) dans ces zones contrairement à la surface d'origine où nous avons montré précédemment l'existence d'une couche de chromatation d'environ 300 nm (cf. figure III.3)

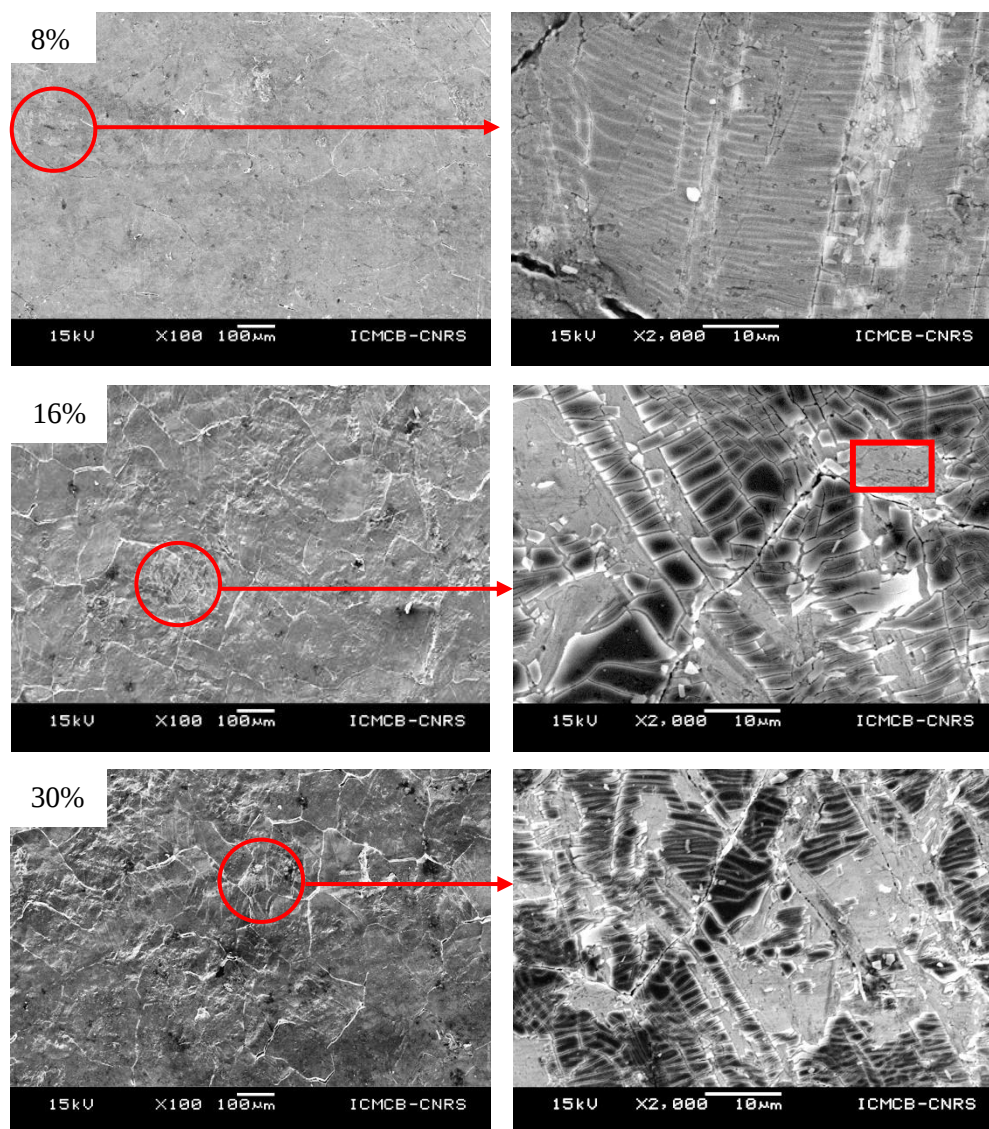


Figure III. 25 : Image MEB de la surface du revêtement Zn après 8, 16 et 30% de déformation plastique.

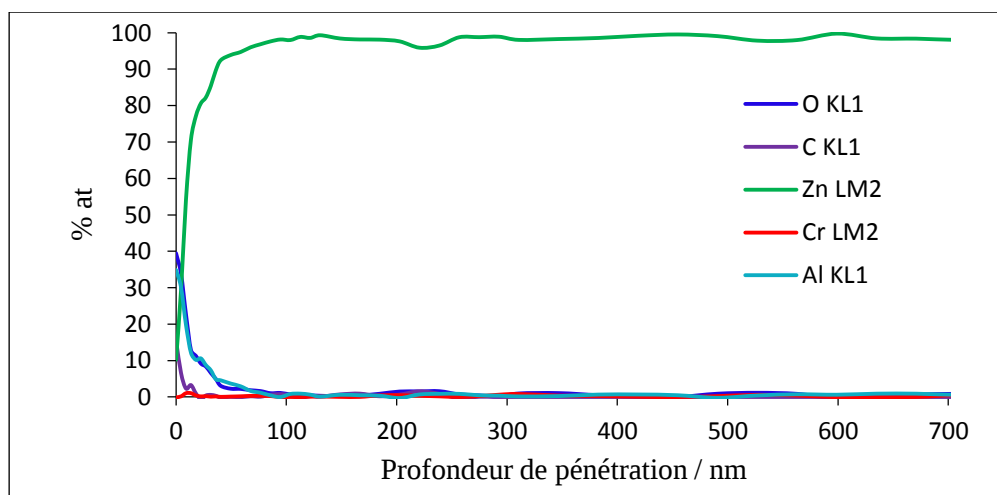


Figure III. 26 : Distribution en profondeur des différents éléments chimiques par analyse Auger de la zone écaillée pour 16% de déformation plastique du revêtement Zn.

- **Fissuration intergranulaire**

Après déformation, la couche d'oxyde déjà fissurée, craque et s'écaille. Afin de mieux visualiser l'endommagement de la surface du revêtement sous la couche de chromatation, un léger polissage de la surface est effectué avant les observations suivantes. La figure III.27 présente l'évolution de l'ouverture des joints de grains en fonction du niveau de déformation plastique imposé sur des échantillons polis. Sur la surface de l'échantillon sans déformation, de faibles ouvertures aux joints de grains sont visibles. On rappelle que ce phénomène est lié au Skin-Pass préalable. Nous constatons une augmentation de la densité des joints de grains ouverts avec la déformation plastique jusqu'à 16 % déformation. On constate également une forte augmentation du maillage avec la déformation.

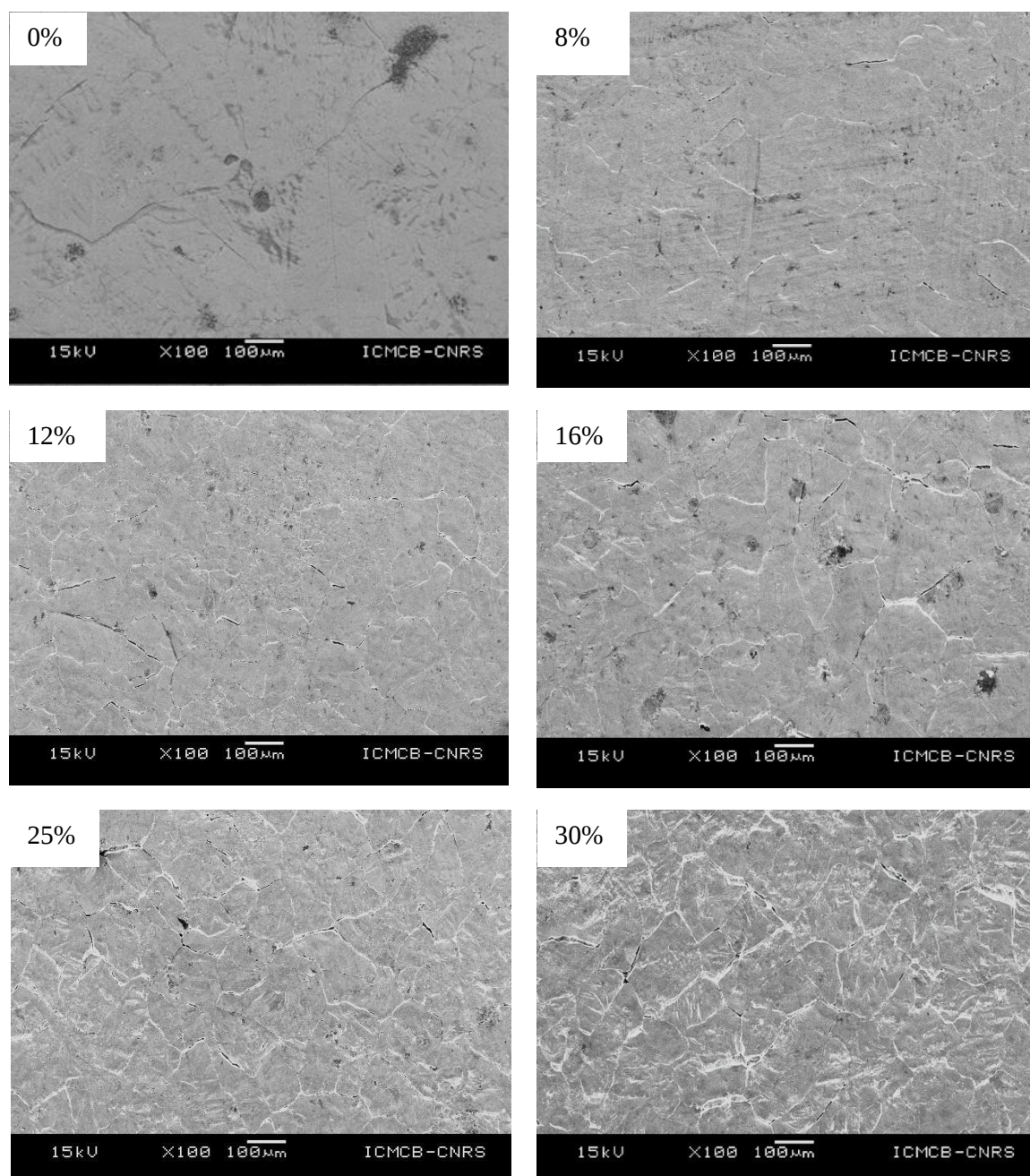


Figure III. 27 : Images MEB montrant l'évolution en surface de la densité d'ouverture des joints de grains à 0, 12, 16, 25 et 30% de déformation plastique imposée pour le revêtement Zn.

Des observations à un grossissement plus important (figure III.28) montrent l'apparition de fissures espacées de 50 μ m à quelques 100 de μ m, laissant présager leur apparition non seulement aux joints de grains mais aussi aux joints de macle.

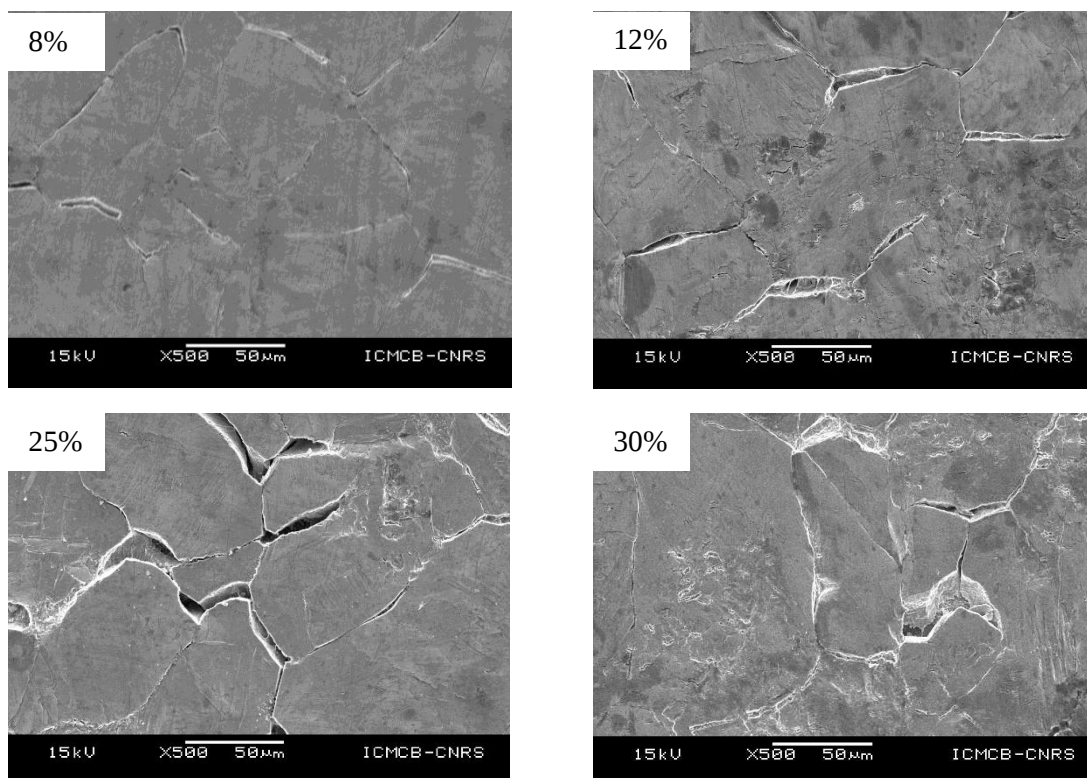


Figure III. 28 : Images MEB montrant l'évolution de la fissuration intergranulaire en fonction de la déformation pour le revêtement de Zn.

Nous avons donc réalisé des analyses EBSD sur une surface déformée à 16%. La figure III.29.a présente la cartographie d'orientation des grains. On met en évidence la forte augmentation du nombre de macles. La cartographie représentant les grains en couleurs aléatoires (figure III 29.b) confirme le morcèlement des gros grains du fait du maclage et donc une augmentation du nombre de joints de grains.

D'autres observations MEB et EBSD, nous ont aussi permis de confirmer l'ouverture des joints de macle comme on peut l'observer pour un fort niveau de déformation (figure III.31) et sur la figure III.32, grâce à la superposition de la cartographie d'orientations IPFZ et de l'image d'indice de qualité (cercle blancs = fissures aux joints de macles ; cercles rouge = fissures aux joints de grains).

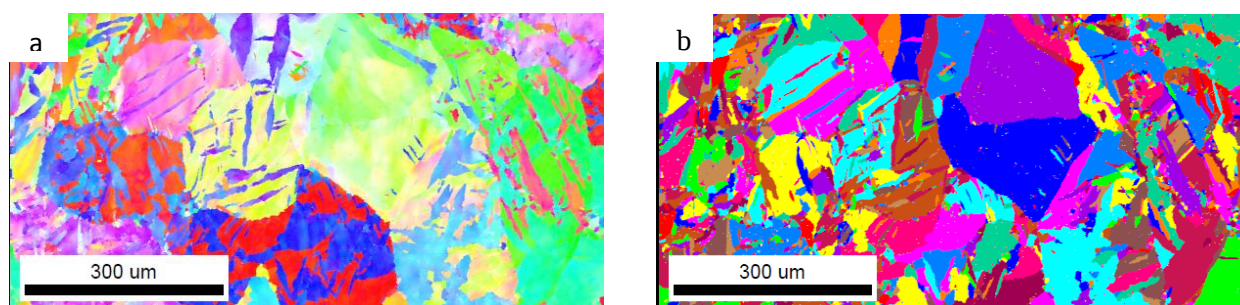


Figure III. 29 : Cartographie d'orientations IPFZ et représentation des grains en couleurs aléatoires du revêtement Zn pour 16% de déformation.

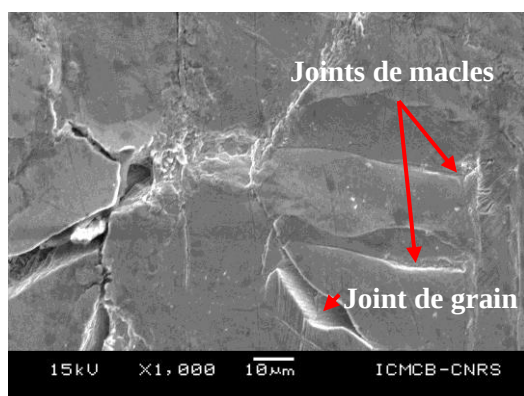


Figure III. 31 : Mise en évidence de l'ouverture des joints de macles et des joints de grains pour un échantillon déformé à 25% pour le revêtement Zn.

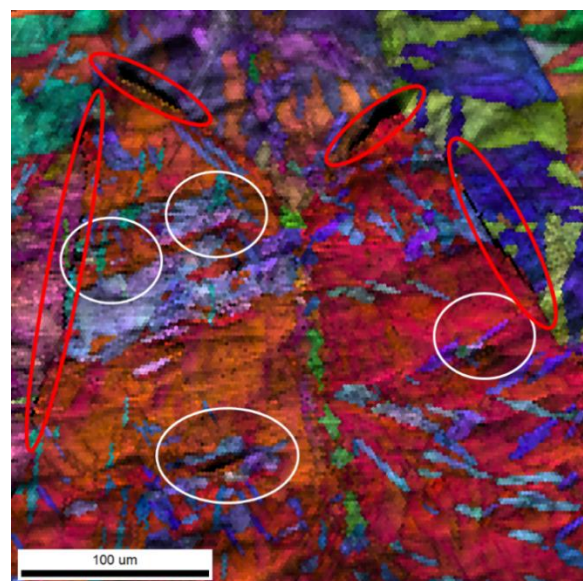


Figure III. 30 : Cartographie d'orientations IPFZ du revêtement de Zinc pour 16% de déformation.

- **Fissuration intragranulaire**

On note dans les grains non maclés, la présence de micro fissures intragranulaires (figure III.32). L'analyse par EBSD de tels grains confirme leur localisation.

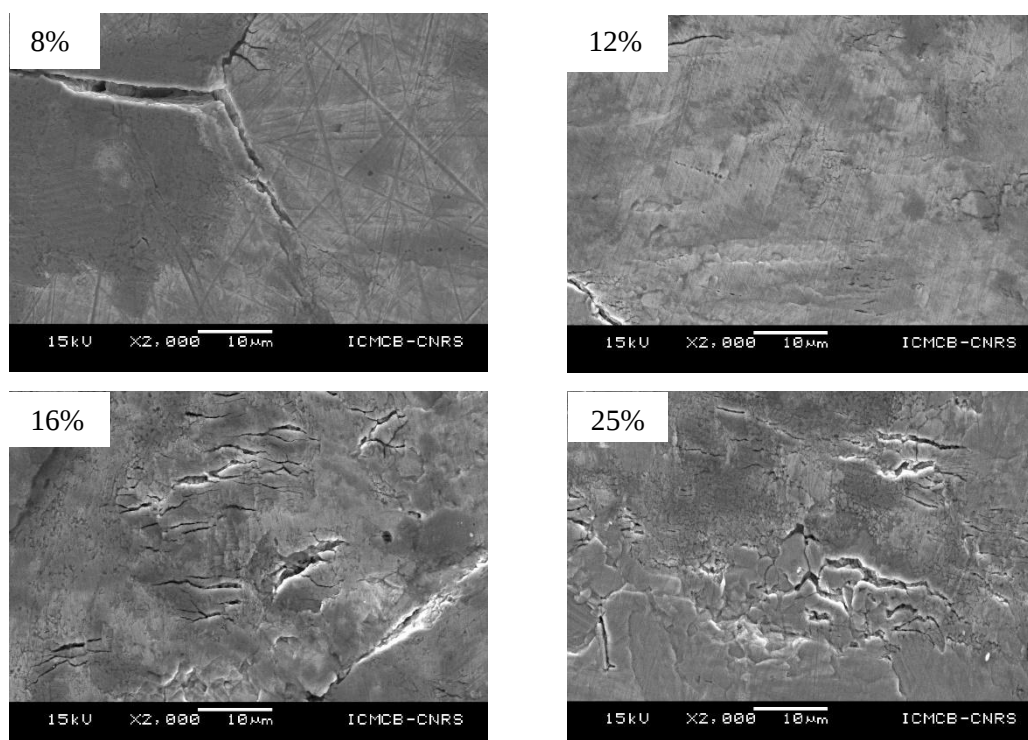


Figure III. 32 : Images MEB montrant l'évolution de fissures intergranulaires à 8%, 12%, 16% et 25% de déformation pour le revêtement Zn.

- **Rugosité de surface**

Nous venons de montrer que l'augmentation de la déformation induit l'augmentation de la quantité de fissures inter et intra-granulaire ainsi que l'apparition de macles. Ces dernières influent directement sur l'état de surface de ce revêtement. Pour caractériser son évolution, nous avons réalisé des mesures de rugosité par profilométrie optique interférentielle pour chaque niveau de déformation. La figure III.33 montre une forte hétérogénéité de l'état de surface notamment dès 16% de déformation donc avant la striction.

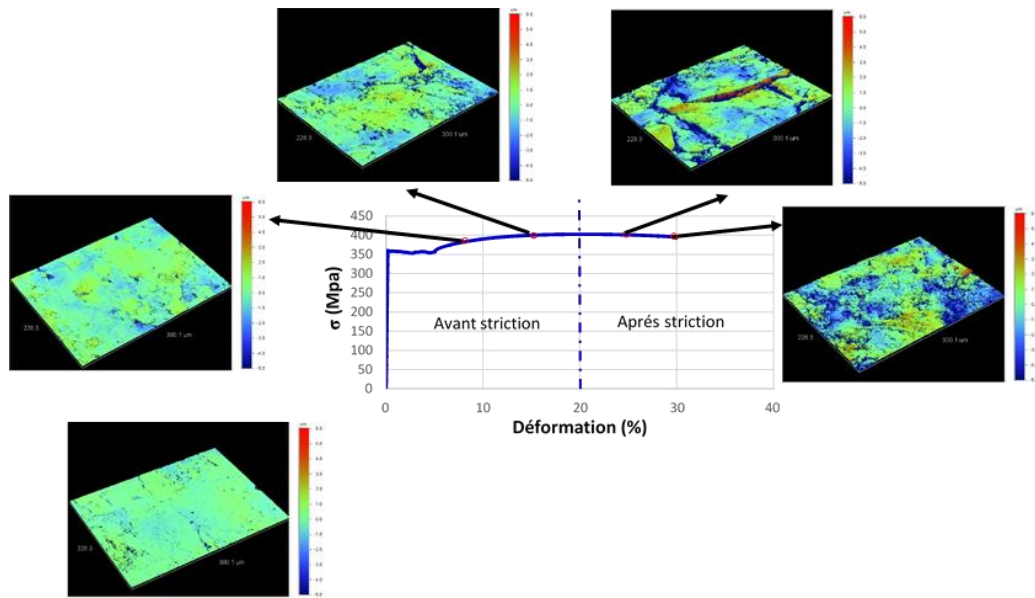


Figure III. 33 : Evolution de la rugosité de surface en fonction de la déformation sur le revêtement Zn.

L'écart moyen arithmétique R_a et la rugosité totale R_t ont été caractérisés pour chaque niveau de déformation. Pour cela, des mesures ont été réalisées sur 10 zones différentes de $300 \times 220 \mu\text{m}^2$ de manière à obtenir une valeur moyenne et un écart type. La figure III.34 montre l'évolution de l'écart moyen arithmétique (R_a) en fonction de la déformation. Nous remarquons que l'écart moyen arithmétique (R_a) augmente de manière linéaire en fonction de la déformation avec un écart type d'environ 100 à 150 nm en fonction de la déformation.

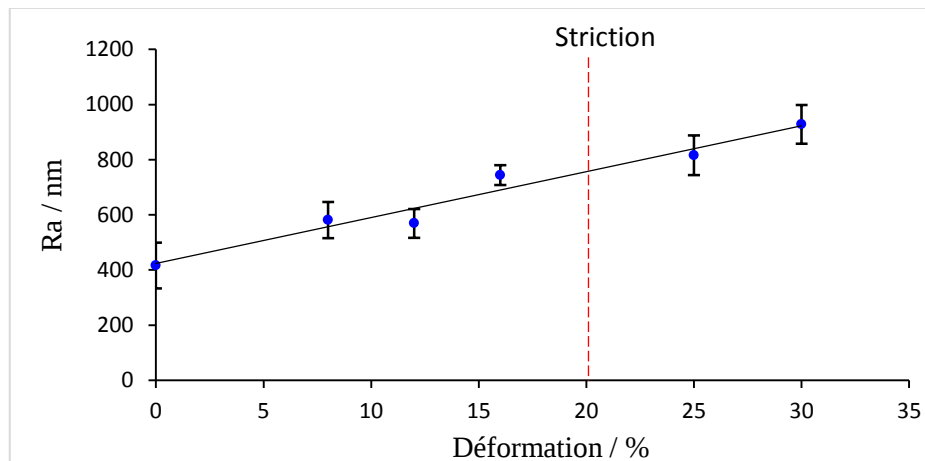


Figure III. 34 : Evolution de l'écart moyen arithmétique (R_a) en fonction de la déformation plastique pour des échantillons avec le revêtement Zn.

La rugosité totale (R_t) (figure III.35) qui traduit la somme du pic maximal et du creux maximal présente plusieurs stades d'évolution. Pour des faibles niveaux de déformation, nous constatons peu de variation de R_t . En revanche, une forte augmentation quasi linéaire de la rugosité totale se produit entre 8 et 16% de déformation. Cela s'accompagne d'une dispersion plus importante des mesures à partir de 12% de déformation. On note que ces phénomènes se produisent avant la striction. Au-delà de 16% de déformation nous constatons une stabilisation de la valeur de R_t .

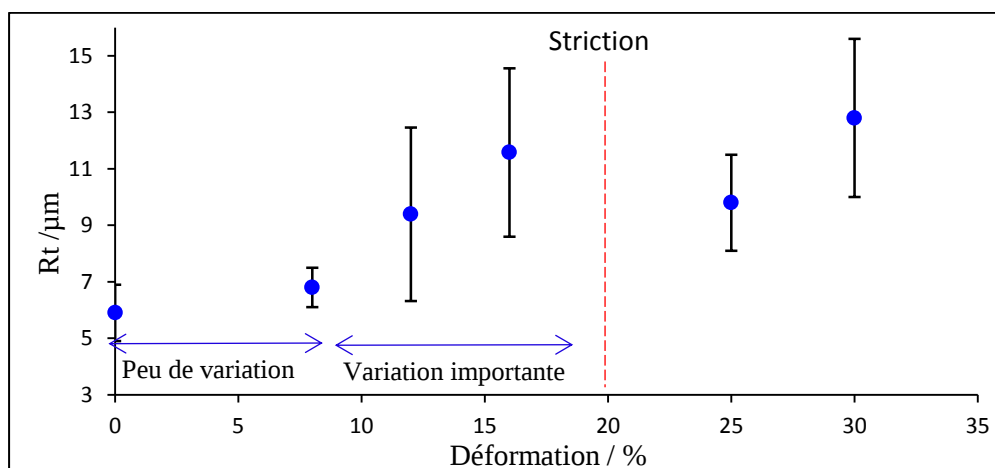


Figure III. 35: Evolution de la rugosité totale en fonction de la déformation plastique du revêtement Zn.

Les observations au microscope optique des sections transversales des échantillons déformés sont présentées figure III.36. Pour des niveaux de déformation élevés, les fissures qui restent peu nombreuses, peuvent atteindre le substrat. On observe également l'absence de décohésion à l'interface revêtement / acier. Ce résultat n'est pas étonnant car la présence de la phase intermétallique Fe_2Al_5 empêche la formation des autres composés intermétalliques qui rendent ces revêtements fragiles.

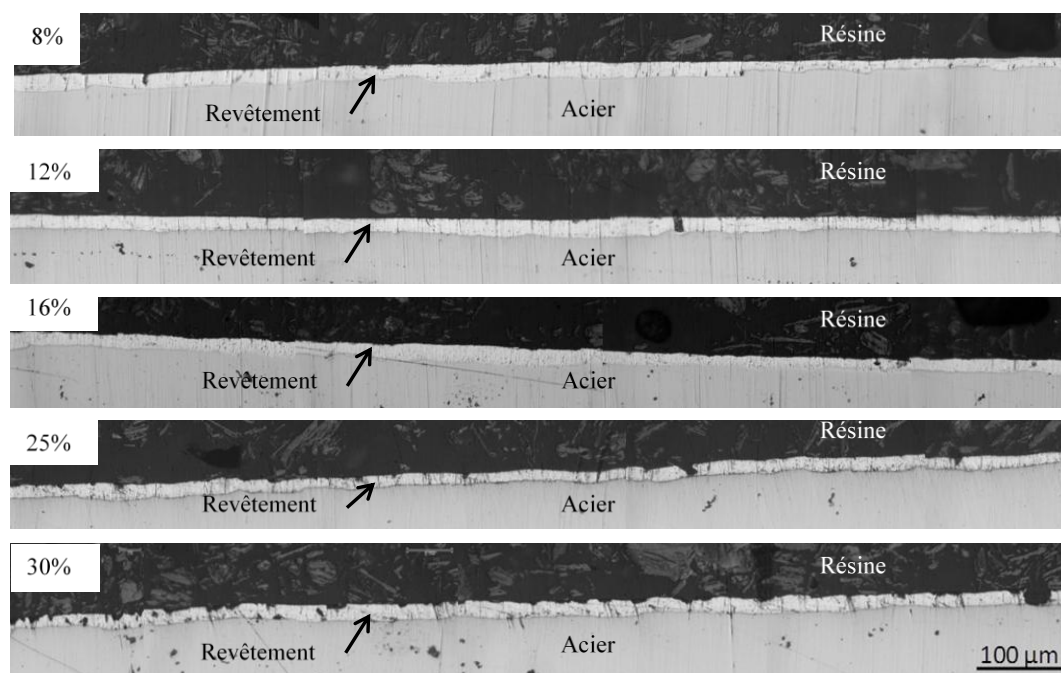


Figure III. 36 : Observations au microscope optique des sections pour différents niveaux de déformation plastique du revêtement Zn.

L'évolution de l'épaisseur du revêtement en fonction de la déformation est présentée sur la figure III.37. Les mesures d'épaisseurs ont été réalisées sur les sections à partir des images prises sur des vues en coupe au microscope optique. Pour chaque niveau de déformation, nous avons pris 15 photos au même grandissement (x200) et sur chaque photo, trois mesures ont été effectuées. Chaque point sur la courbe correspond donc à une moyenne sur 45 mesures. Notons que les deux faces de l'acier étant revêtues, nous les avons prises en considération. On observe une diminution quasi linéaire de l'épaisseur du revêtement avec l'augmentation de la déformation plastique.

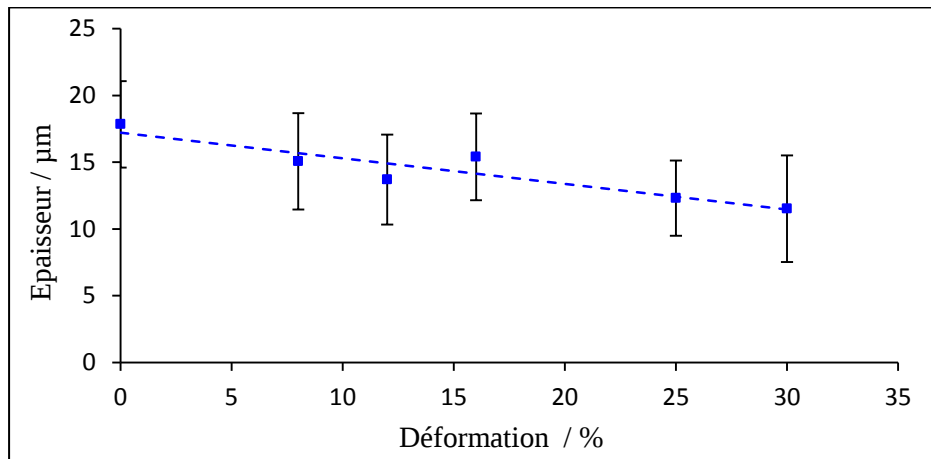


Figure III. 37 : Evolution de l'épaisseur moyenne du revêtement Zn en fonction de la déformation.

• Synthèse

- ✓ Le revêtement Zn est constitué d'une phase ductile dont l'épaisseur diminue quasiment linéairement avec la déformation.
- ✓ L'ouverture des joints de grains et la fissuration intragranulaire restent peu marquées avant 8% de déformation.
- ✓ La rugosité moyenne augmente linéairement avec la déformation alors que la rugosité totale présente trois stades d'évolution et que sa variabilité augmente de manière notable à partir de 12% de déformation.
- ✓ A partir de ce même niveau de déformation, en plus de l'ouverture importante des joints de grains, on observe l'ouverture des joints de macles et l'augmentation de la densité de fissures intragranulaires. On note cependant l'absence de décohésion à l'interface revêtement / acier.

En résumé, le revêtement Zn accommode la déformation par deux mécanismes principaux : amincissement et ouvertures des joints de grains et des joints de macle en surface.

I.B.2. Effet de la déformation sur le comportement en corrosion

L'objectif de cette partie consiste à analyser les diagrammes d'impédances obtenus en fonction du temps d'immersion dans la solution 0,6 M NaCl pour différents niveaux de déformation. Les essais ont été menés sur une durée de 15 jours. En parallèle, des essais d'immersion plus courts (24 et 72h) ont été effectués afin d'examiner l'évolution de la surface. L'allure des diagrammes d'impédance dans tout le domaine de fréquences sera discutée. Leur modélisation par des circuits électriques équivalents conduira à commenter l'évolution des paramètres calculés. Au préalable, des observations et des analyses des surfaces après essais d'immersion ont été réalisées.

I.B.2.1 Evolution de l'état de surface après essais d'immersion

La figure III.38 présente l'état de surface après 24h et 72h d'immersion pour différents niveaux de déformation. On constate que la couche de chromatation est présente sur la surface de l'échantillon non déformé. De plus, on remarque que la densité des produits de corrosion a augmenté entre 24h et 72h d'immersion et cela quelque soit le niveau de déformation plastique imposé.

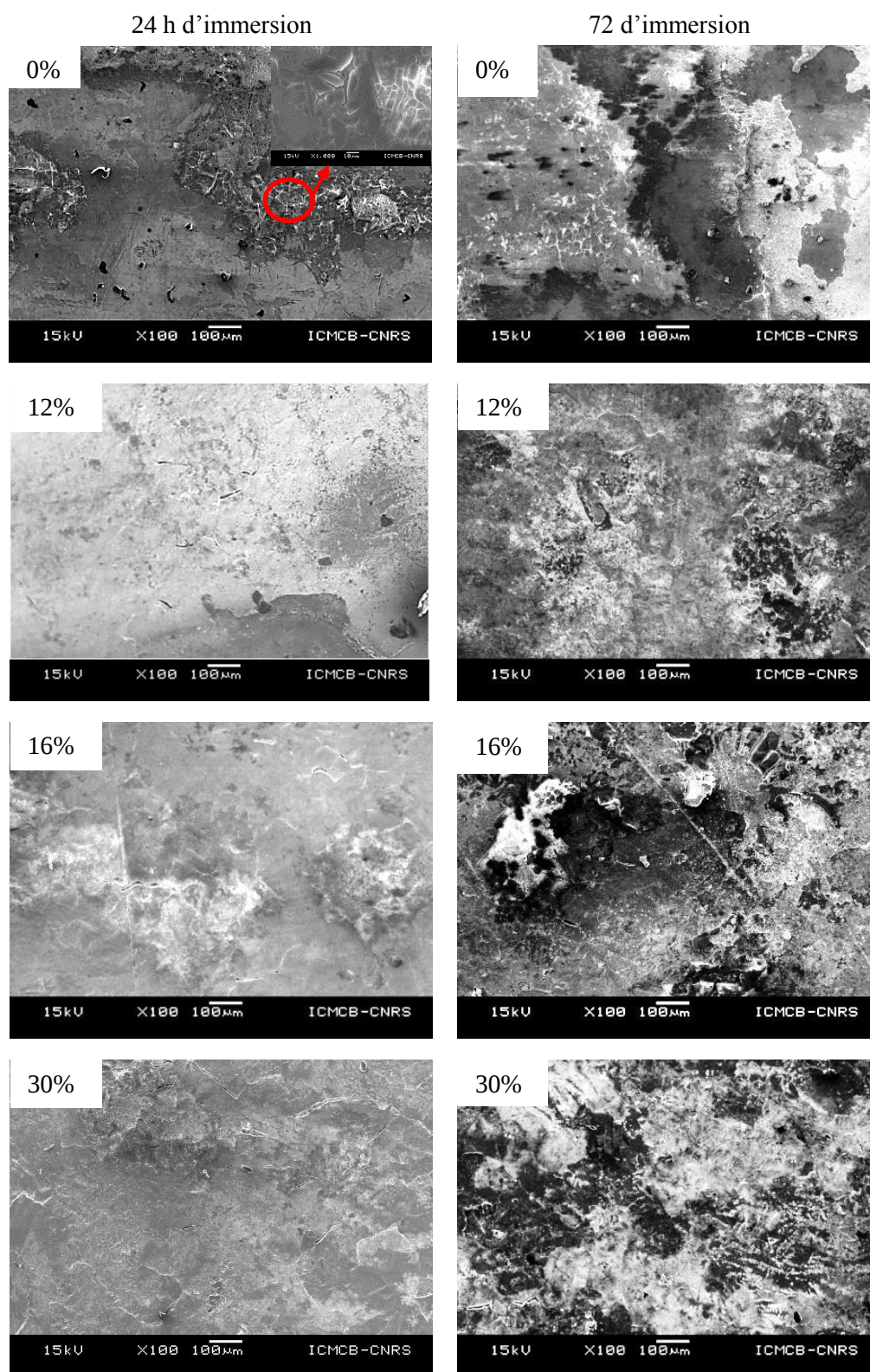


Figure III. 38 : Images MEB de l'état de surface du revêtement Zn après 24h et 72h d'immersion pour 0, 12,16 et 30% de déformation.

Après 360h d'immersion, l'échantillon non déformé présente deux zones : une zone sombre et une zone claire (figure III.39). L'analyse chimique EDX correspondant à la zone sombre révèle la présence de Zn, Al, Cr et Cl (figure III.40.a X1). La présence d'aluminium et de chrome assure que ces zones restent intactes par rapport à leur état initial puisqu'on se trouve sur la couche de chromatation. Dans ces mêmes zones, on observe des agglomérats de morphologie en aiguilles (zoom de la zone intérieure au cercle rouge) typiques de

la simonkolleite $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. En revanche, dans l'analyse correspondant à la zone claire, on ne détecte que Zn et Cl (figure III.40.b) ce qui traduit également la présence de simonkolleite sur toutes ces zones claires. L'absence de ZnO sur la surface de l'échantillon non déformé s'explique par le fait que la couche de chromatation limite la réaction de la réduction d'oxygène, donc limite la variation du pH local vers de valeurs alcalines. Ceci favorise la formation des produits de corrosion tels que la simonkolleite plus stable et plus protectrice que l'oxyde de zinc.

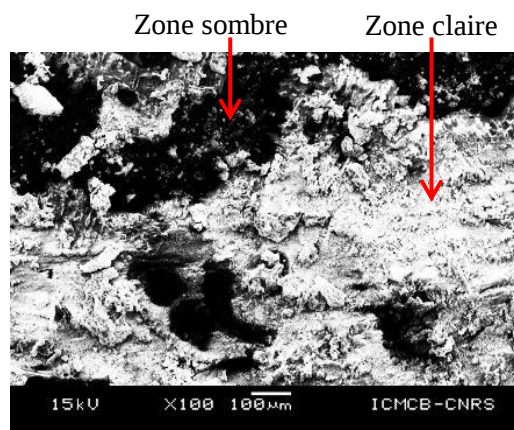


Figure III. 39 : Image MEB de la surface du revêtement Zn non déformé après 360h d'immersion.

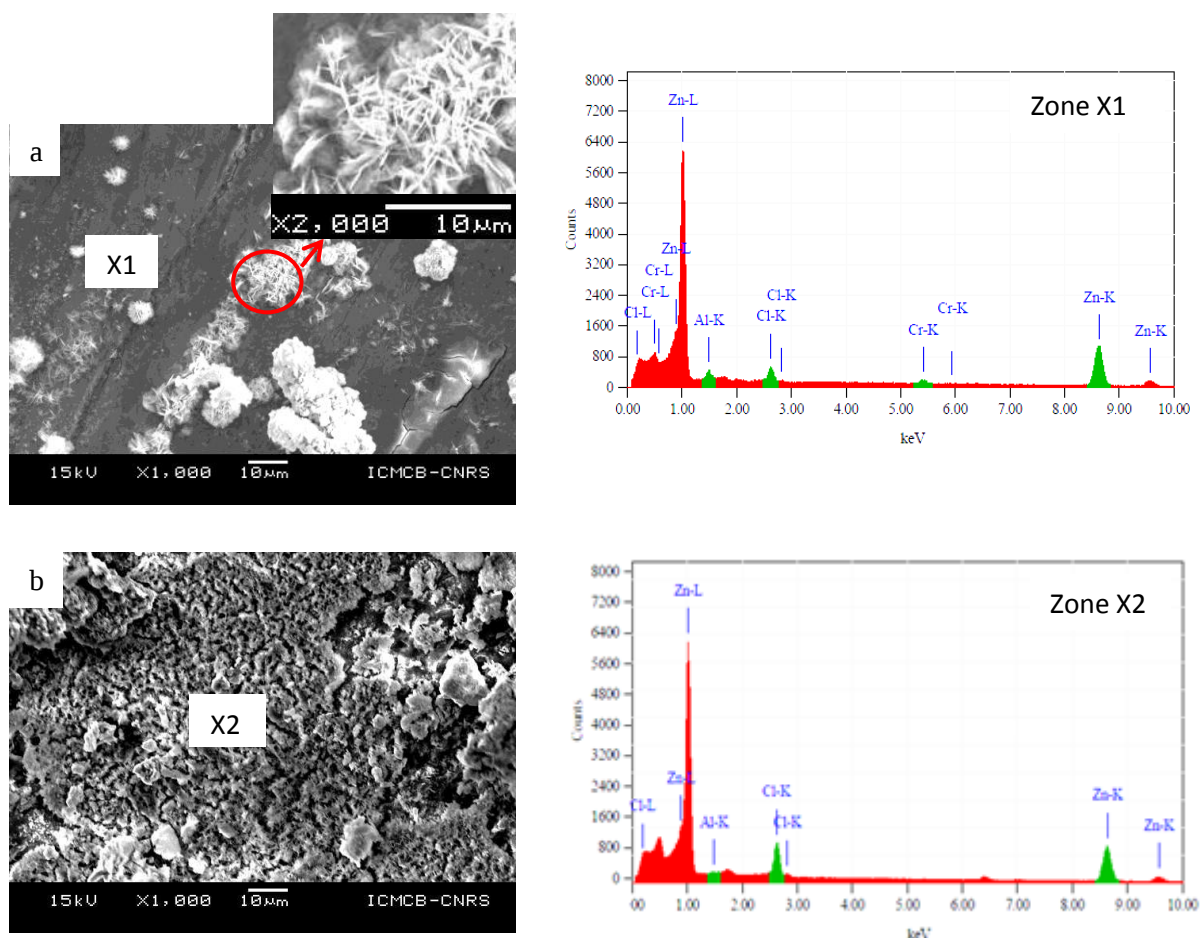


Figure III. 40 : Images MEB et analyses EDX de l'état de surface après 360h d'immersion pour le revêtement Zn non déformé, a) zone sombre et b) zone claire.

Après 360h d'immersion et pour 30% de déformation, la surface présente deux zones : des zones avec des produits de corrosion compacts et des zones avec des produits de corrosion poreux (figure III.41).

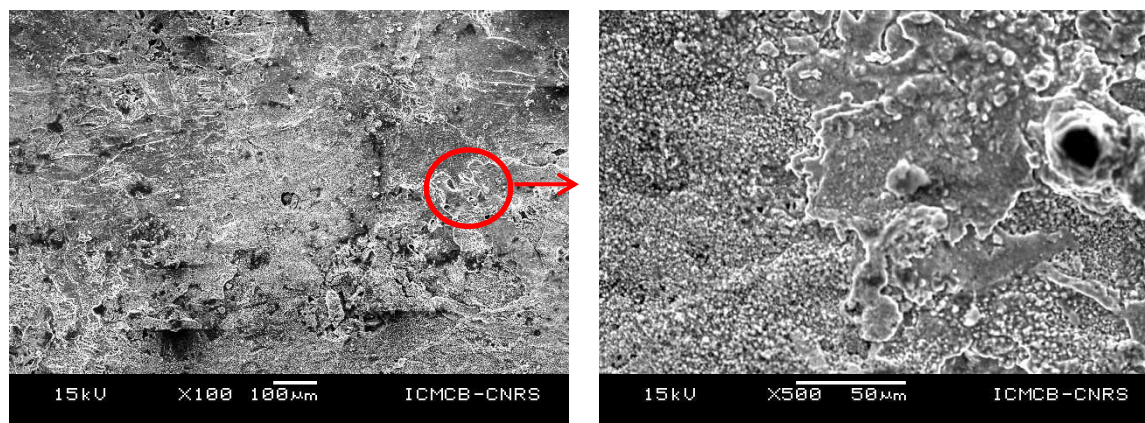


Figure III. 41 : Images MEB de la surface du revêtement Zn après 360h d'immersion pour 30% de déformation.

L'analyse chimique EDX de la zone avec produits de corrosion poreux (figure III.42 zone X1) révèle presque uniquement la présence de Zn. Cela implique que les produits de corrosion de cette zone sont des oxydes ou hydroxydes de zinc. Par contre, l'analyse de la zone avec produits de corrosion compacts (figure III.42 zone X2) révèle la présence de Zn et Cl ce qui conduit à déduire que la simonkolleite $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ est le produit de corrosion principal.

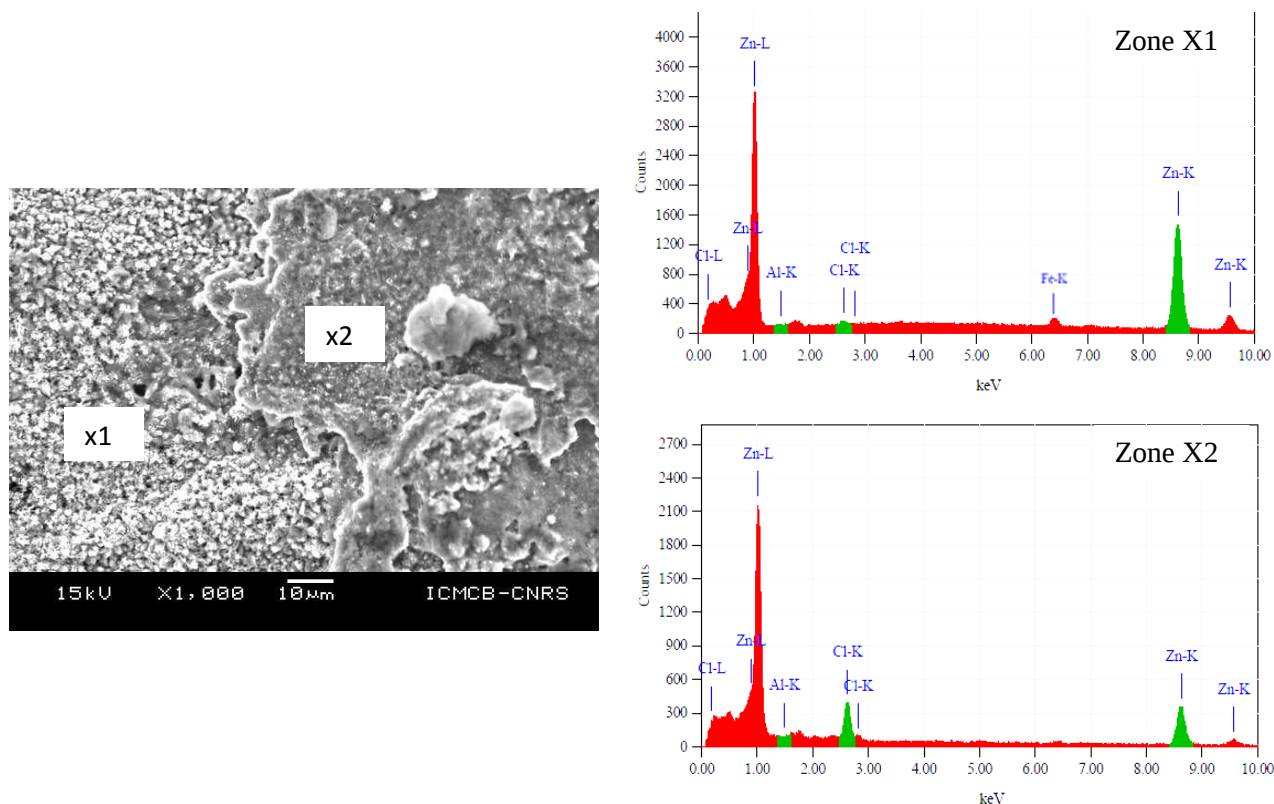


Figure III. 42 : Images MEB et analyses EDX de l'état de surface après 360h d'immersion pour 30% de déformation.

Les vues en coupes du revêtement non déformé et déformé à 30% sont présentées sur la figure III.43. L'échantillon non déformé montre la présence de deux zones : certaines sur lesquelles subsiste encore du revêtement intact et d'autres complètement transformées en produits de corrosion, conformément aux observations et analyses EDX en surface (cf figure III.40).

Sur l'échantillon déformé à 30% le revêtement est intégralement transformé en produits de corrosion ce qui coïncide avec les observations de surface (figure III.30). La couche d'intermétalliques est encore présente sur la surface de l'acier. La couche de produits de corrosion est dense et fissurée en surface et poreuse dans l'épaisseur. On note également la mauvaise adhérence de cette couche à l'interface.

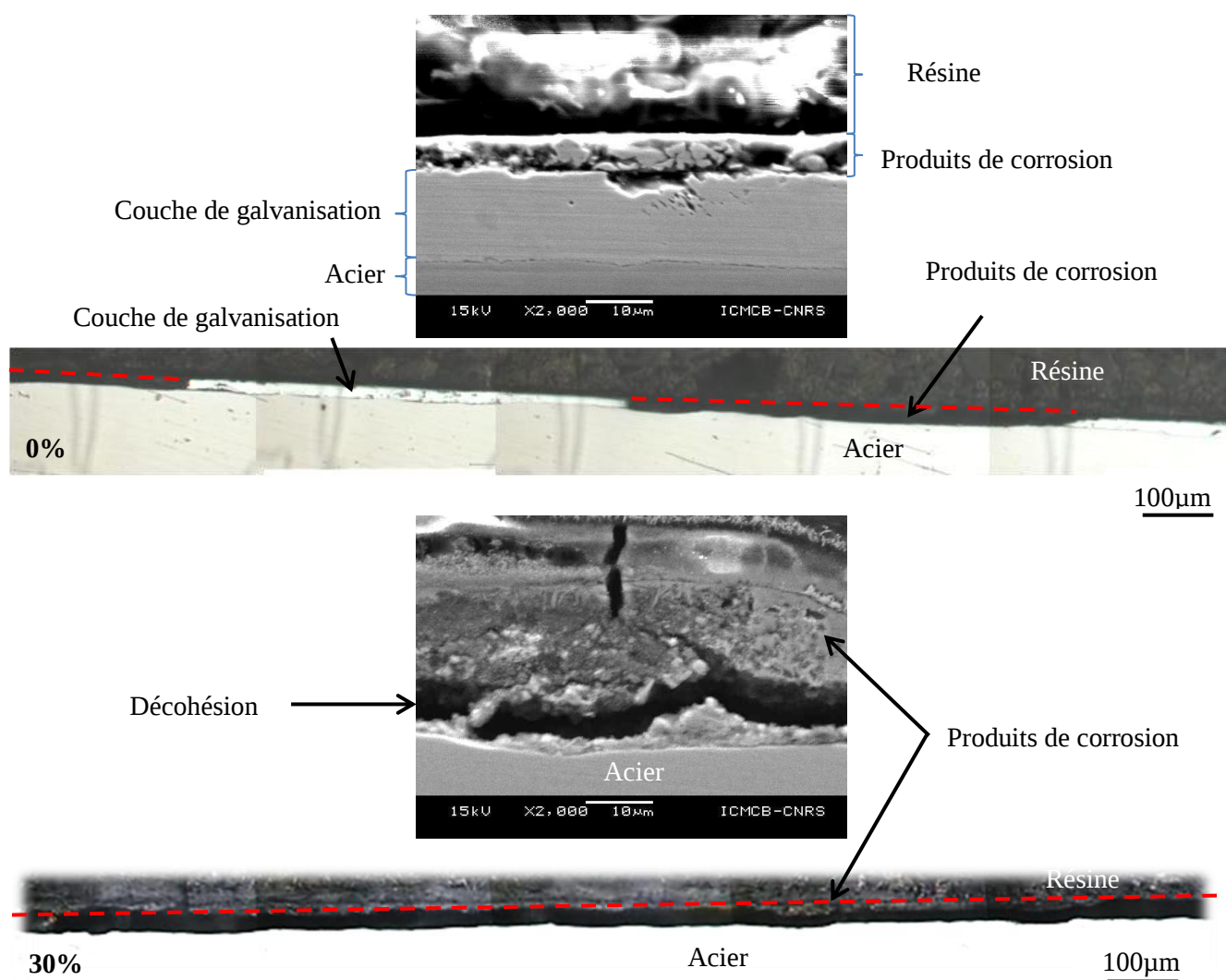


Figure III. 43 : Observation en coupe après 360h d'immersion du revêtement Zn pour 0 et 30% de déformation.

I.B.2.2 Evolution du comportement électrochimique après essais d'immersion

I.B.2.2.1 Evolution du potentiel libre au cours de temps d'immersion

La figure III.44 présente le suivi du potentiel libre de corrosion noté E_{corr} (potentiel en circuit ouvert) au cours du temps d'immersion et en fonction de la déformation. Nous constatons deux domaines d'évolution pour tous les niveaux de déformation. Une augmentation vers des potentiels anodiques puis une stabilisation. Au début de l'immersion, l'échantillon non déformé présente un potentiel plus cathodique que celui des échantillons déformés. Cela est lié à la présence de la couche de chromatation qui limite la réaction de réduction de l'oxygène comme nous l'avons évoqué lors de la comparaison réalisée sur échantillon poli ou non poli (cf paragraphe I.A.2.1). Par la suite, l'augmentation du potentiel E_{corr} est liée principalement à la dissolution du revêtement pour former des produits de corrosion comme le montrent les observations faites auparavant (figure III 37, 38,39 et 41). On ne constate pas de différences notables des valeurs du potentiel libre en fonction de la déformation.

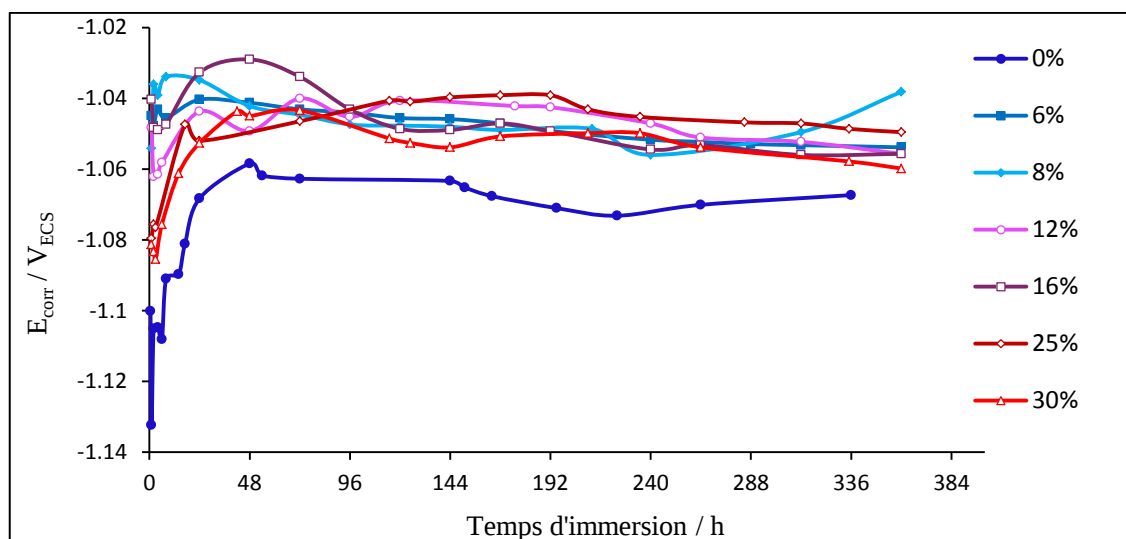


Figure III. 44 : Évolution du potentiel E_{corr} en fonction du temps d'immersion du revêtement Zn dans 0,6 M NaCl pour différents niveaux de déformation (de 0 à 30%).

I.B.2.2.2 Analyse des résultats expérimentaux d'essais d'impédance électrochimique

La figure III.45 présente les diagrammes de Nyquist pour différents niveaux de déformations obtenus au cours du temps d'immersion. L'ensemble des résultats montre toujours deux réponses principales : une réponse capacitive HF et une réponse capacitive BF identifiant le processus de diffusion. Ces résultats sont conformes à ceux obtenus lors de l'analyse précédente en l'absence de déformation. Nous constatons que l'amplitude globale d'impédance électrochimique diminue avec la déformation.

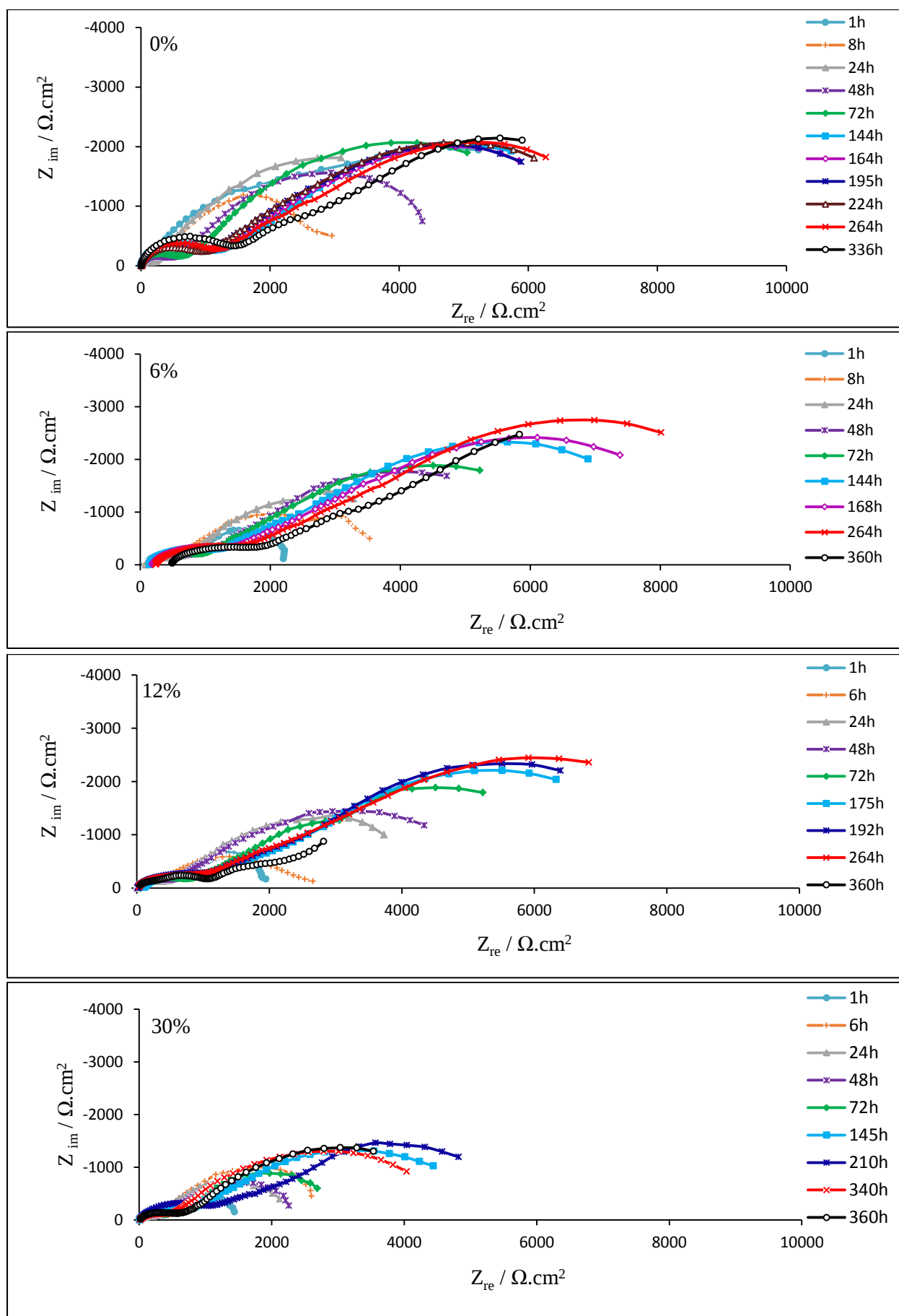


Figure III. 45 : Diagrammes de Nyquist en fonction du temps d'immersion du revêtement Zn dans 0,6M NaCl pour différents niveaux de déformation (0, 6, 12 et 30%).

La figure III.46 montre les diagrammes obtenus après 2h d'immersion dans le milieu corrosif pour différentes déformations imposées (de 0 à 30%). Nous pouvons observer une influence sensible de la déformation sur l'amplitude des mesures d'impédances notamment dans le domaine BF. On retrouve comme sur l'évolution du potentiel, une différence entre les échantillons déformés et non déformés.

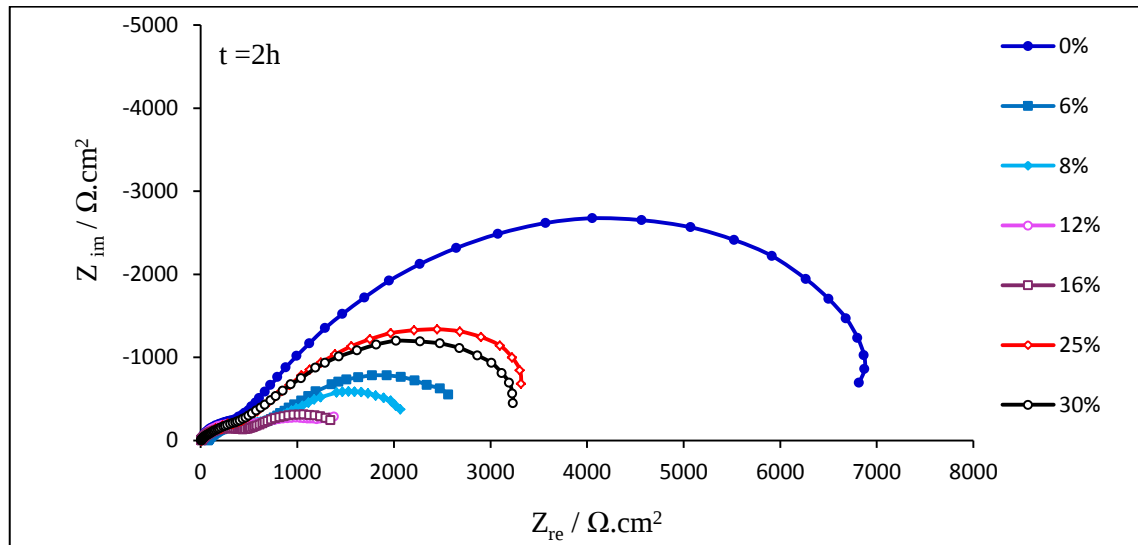


Figure III. 46 : Diagrammes de Nyquist obtenus après 2h d'immersion d'un revêtement Zn pour différents niveaux de déformations (de 0 à 30%).

I.B.2.2.3 Mécanismes en corrosion du revêtement du zinc

L'analyse des diagrammes en absence de déformation a permis de construire un modèle d'impédance conduisant à interpréter le mécanisme électrochimique impliqué lors de l'immersion prolongée en milieu chloruré. Nous avons choisi de discuter l'évolution des paramètres liés à la présence du film de produits de corrosion (R_f et C_f) et au transfert de charge (R_{tc} et C_{dc}). La figure III.47 montre l'évolution de la résistance du film en fonction du temps d'immersion pendant 48h et pour différents niveaux de déformation. L'ensemble des courbes présente la même allure c'est-à-dire une diminution rapide de la résistance suivie d'une légère augmentation. Conformément à l'analyse abordée en absence de déformation, la diminution de cette résistance est due à la réactivité importante du matériau dès lors qu'il est plongé dans la solution corrosive. La résistance R_f augmente légèrement ensuite, ce qui caractérise la formation des produits de corrosion sur la surface conformément aux observations MEB présentées sur les figures III.37, 38,39 et 41. Nous pouvons observer que la valeur de la résistance R_f de démarrage est influencée par la déformation du matériau. Elle diminue jusqu'à 8% de déformation et se stabilise pour des valeurs plus élevées de déformation appliquée. Cette évolution est due à la fragilisation de la couche de chromatisation par la déformation et la mise à nue de la surface pour des niveaux de déformation élevée (figure III.26) conduisant à une valeur initiale de R_f plus faible. Ce résultat est en bon accord avec l'évolution du potentiel (figure III.44). Après 48 heures d'immersion, les valeurs de R_f ne montrent plus de variations notables avec la déformation.

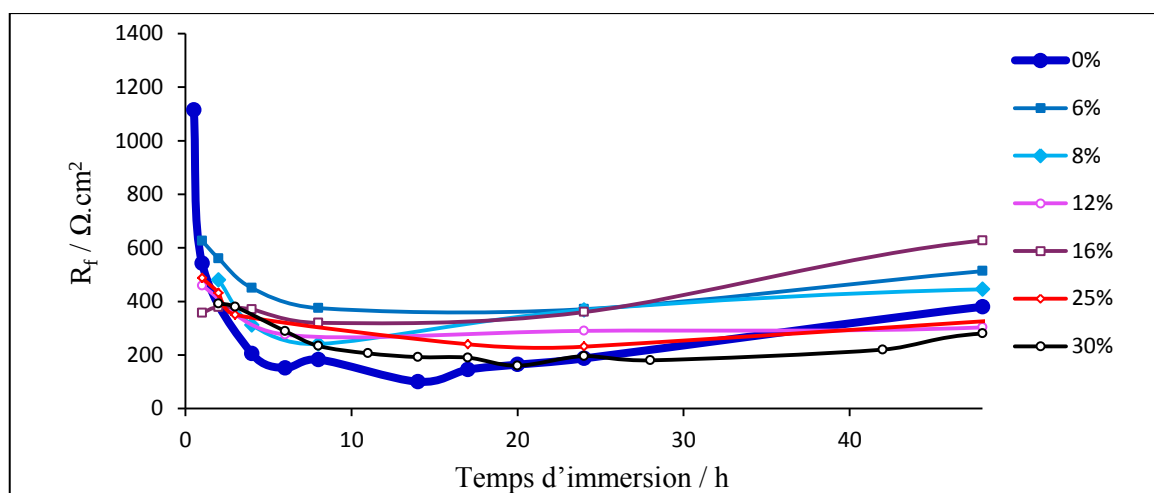


Figure III. 47 Évolution de la résistance R_f après 48h d'immersion du revêtement Zn pour différents niveaux de déformations (de 0 à 30%).

Les mesures de R_f sont représentées figure III.48 pour des temps d'immersion plus longs. En absence de déformation, la résistance R_f augmente de manière constante avec le temps. En présence de déformation, R_f augmente également de manière identique jusqu'à environ 200h d'immersion montrant ainsi que la déformation n'influence pas de manière notable la cinétique de formation des produits de corrosion sur la surface du revêtement. En revanche, après 200h, un palier apparaît pour 6 et 8% de déformation avec une valeur plus faible de la résistance pour 8%, alors qu'une décroissance s'amorce pour des niveaux de déformations supérieurs à 12%. Ces résultats sont en bon accord avec les observations de surface. En effet, nous avons notamment montré que la valeur de la rugosité totale (cf figure III.34) augmentait fortement à partir de 12% de déformation avec aussi l'augmentation du nombre de fissures intragranulaires et intergranulaires. Cette augmentation conduit très certainement la formation des produits de corrosion hétérogène lors de l'immersion du matériau en milieu NaCl 0,6M comme nous avons pu le montrer précédemment (figure III.37 et 38). Cette hétérogénéité de surface est caractérisée par une diminution de la valeur de la résistance R_f pour des temps long d'immersion.

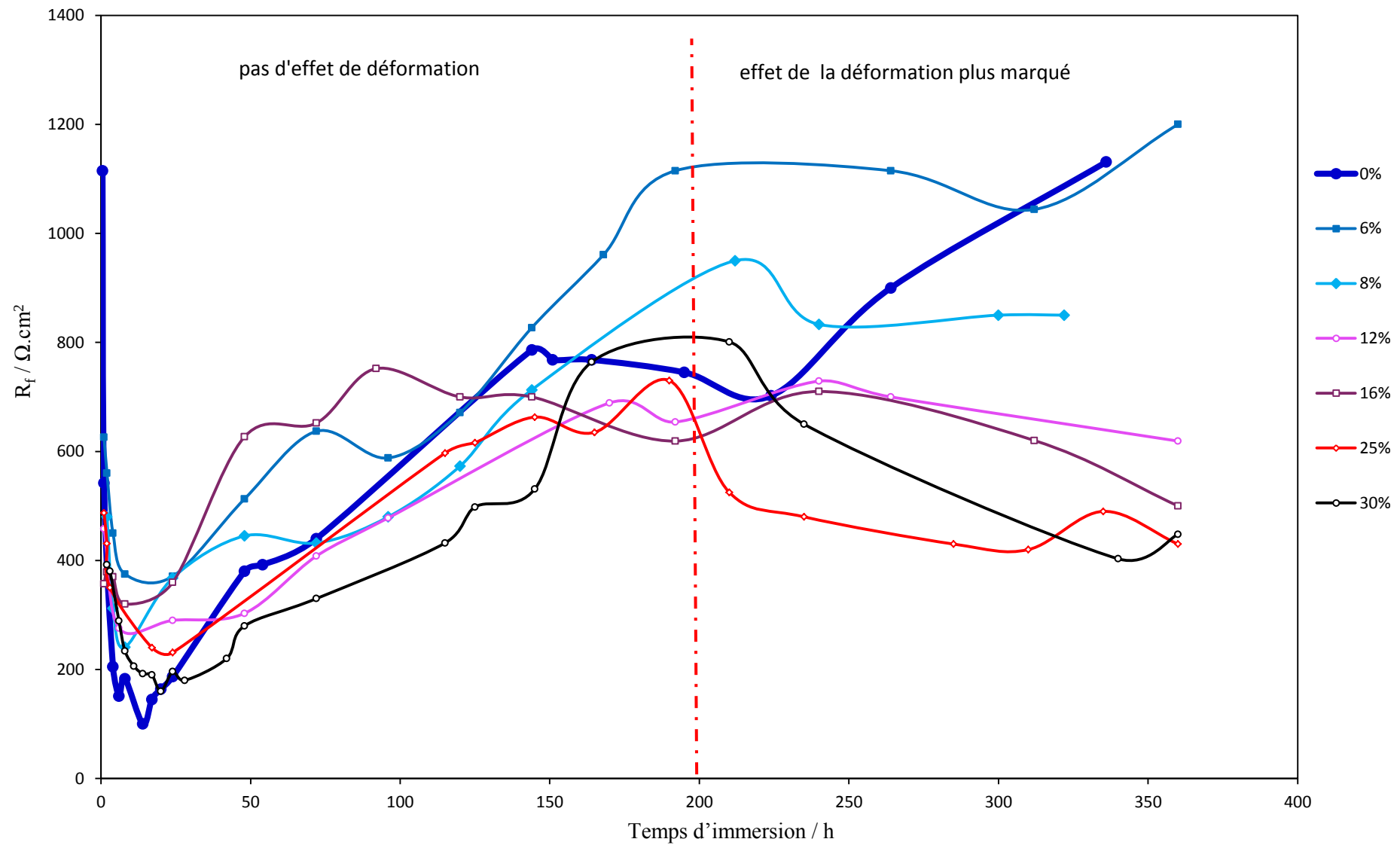


Figure III. 48 : Évolution de la résistance R_f en fonction du temps d'immersion du revêtement Zn pour différents niveaux déformations 0, 6, 8, 12, 16, 25 et 30%.

Les valeurs de C_f sont reportées figure III.49 en fonction du temps d'immersion et pour les différentes déformations étudiées. L'allure de la courbe a déjà été discutée précédemment en absence de déformation. L'ensemble des courbes ne permet pas en revanche d'observer des variations notables sur ces mesures. La mesure de la capacité C_f semble dans ce cas moins sensible que celle de R_f pour analyser l'influence de la déformation.

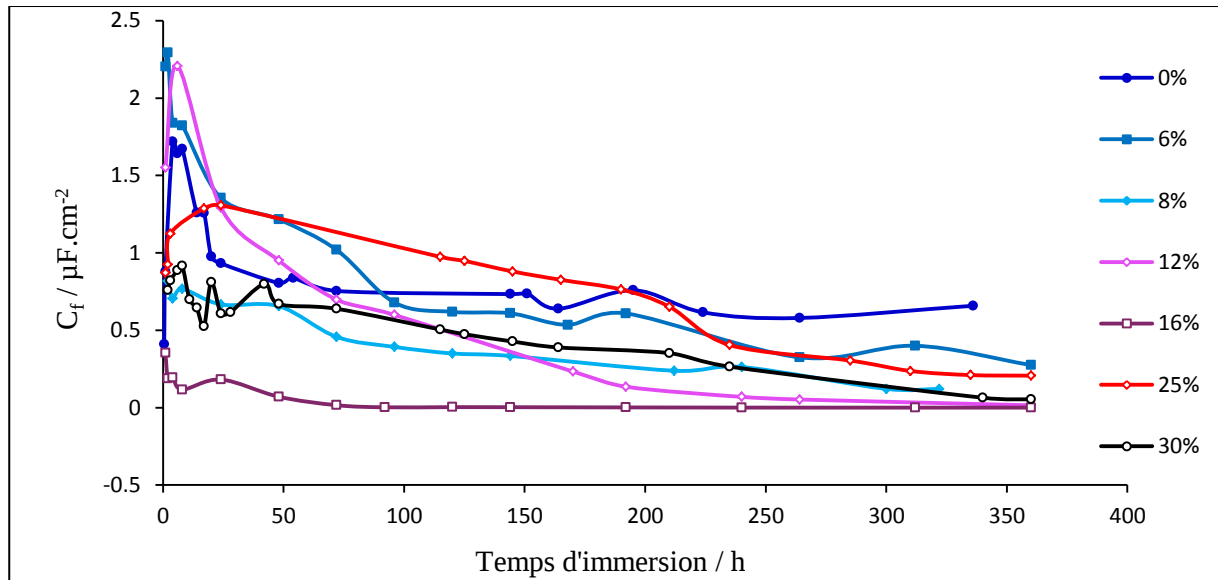


Figure III. 49 : Evolution de la capacité C_f en fonction du temps d'immersion du revêtement Zn pour différents niveaux déformations (0, 6, 8, 12, 16, 25 et 30%).

La figure III.50 montre l'évolution de la résistance de transfert de charge R_{tc} qui caractérise la cinétique de dissolution du zinc dans le milieu.

- Aux premiers instants d'immersion, l'ensemble des courbes montre une valeur initiale de résistance très faible et sensiblement identique quelque soit la déformation appliquée. Ceci correspond à une réactivité électrochimique très élevée.
- Ensuite, entre 1 et 200h d'immersion, cette résistance augmente avec le temps comme cela a été constaté en absence de déformation. Pour des déformations inférieures à 16%, R_{tc} augmente de manière légèrement plus rapide donc avec une vitesse de recouvrement plus importante que dans le cas des échantillons très déformés (25 et 30%).
- Enfin, au-delà de 200h d'immersion, pour des faibles niveaux de déformation ($< 12\%$), les valeurs de R_{tc} sont plus élevées qu'en absence de déformation. En revanche, pour des forts niveaux de déformation ($> 12\%$), nous observons une diminution de R_{tc} comme pour les mesures de R_f . Ce résultat montre que l'activité électrochimique augmente de nouveau, due à la présence des produits de corrosion très hétérogènes comme le montrent les figures III.37 et 38.

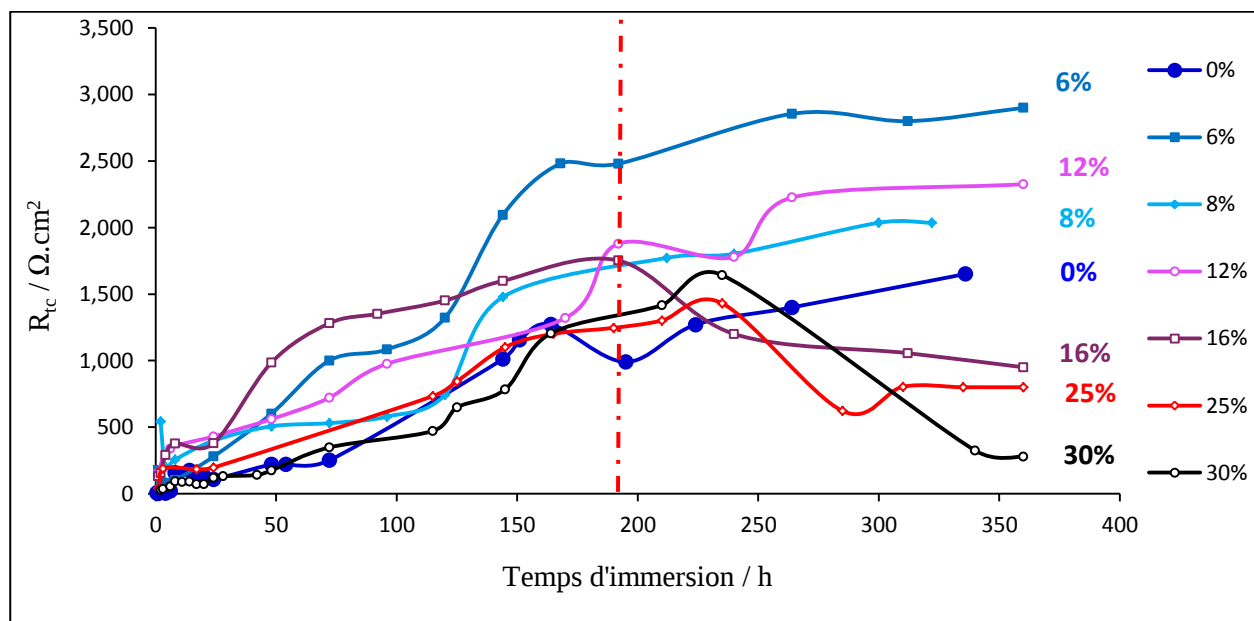


Figure III. 50 : Evolution de la résistance R_{tc} au cours du temps d'immersion du revêtement Zn pour différents niveaux déformations (0, 6, 8, 12, 16, 25 et 30%).

Les évolutions de la capacité double couche C_{dc} n'ont pas été représentées ici car elles n'ont pas permis d'observer ou analyser des variations notables traduisant l'influence de la déformation.

I.B.3 Synthèse

Plusieurs phénomènes relatifs à l'effet de la déformation sur l'endommagement du revêtement de zinc ont été mis en évidence :

- La déformation endommage la couche de chromatisation et d'oxydes préexistante. Il s'en suit une augmentation de la cinétique de réduction de l'oxygène et probablement du pH interfacial qui favorise la formation d'oxydes et d'hydroxydes de zinc peu protecteurs. La dissolution de la couche de zinc est plus rapide.
- Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique mettent en évidence un comportement différent au-dessous et au-dessus de 12% de déformation. Ceci correspond à des évolutions notables du mode d'endommagement du revêtement. Au-delà de ce niveau de déformation si l'ouverture des joints de grains et l'amincissement du revêtement se poursuivent, on observe de plus :
 - la formation et l'ouverture de joints de macles,
 - l'apparition d'une microfissuration intragranulaire,
 - la présence de défauts de surface dont la profondeur est de l'ordre de grandeur de l'épaisseur du revêtement.

Ces modifications du mode d'endommagement pour les niveaux de déformation élevés influencent directement le comportement en corrosion et accélèrent la vitesse de dissolution du revêtement Zn.

I.C Tenue à la corrosion du revêtement Zn-Al-Mg

Dans cette partie, nous présentons l'effet de la déformation plastique sur le comportement en corrosion d'acier revêtus de Zn-Al-Mg. La même démarche que celle qui a été utilisée dans le cas du revêtement de zinc sera adoptée.

I.C.1 Microstructure du revêtement Zn-Al-Mg

La figure III.51 présente une image MEB en coupe du revêtement Zn-Al-Mg qui présente des phases primaires riches en zinc ainsi que des phases eutectiques. Les phases eutectiques peuvent exister en deux formes binaire (MgZn_2 -Zn et Zn-Al) et ternaire MgZn_2 -Zn-Al (microstructure similaire à celle observée pour Zn-3Al-3Mg [19]). Les microstructures eutectiques les plus fines correspondent à l'eutectique ternaire et les plus larges aux eutectiques binaires. On constate ici qu'il n'y a pas de couche d'intermétallique à l'interface revêtement /acier.

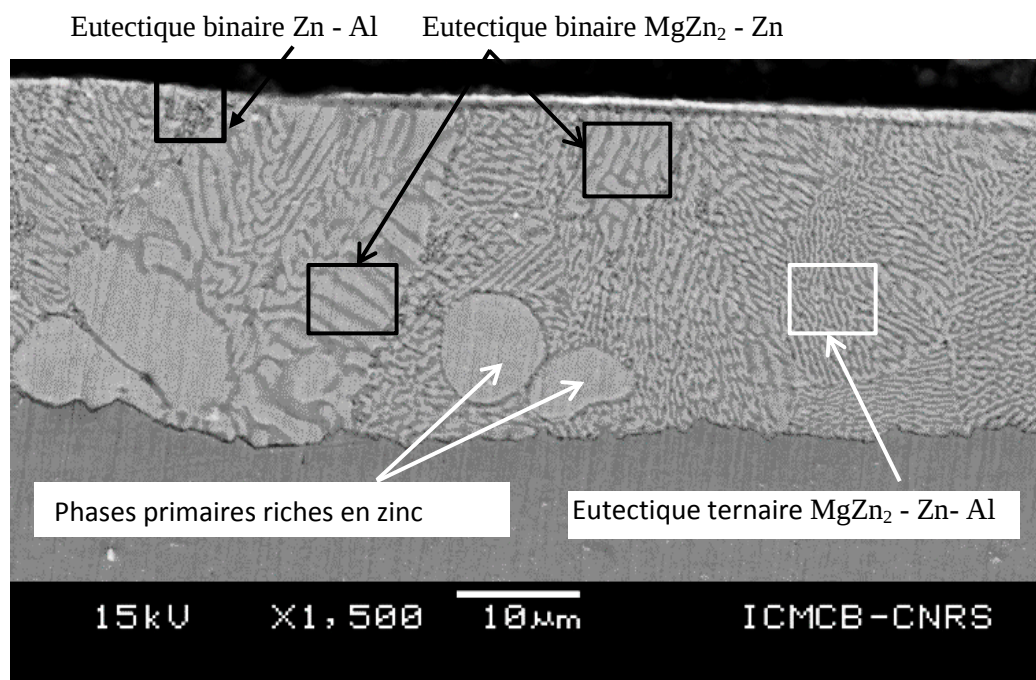


Figure III. 51 : Image MEB en coupe du revêtement Zn-Al-Mg.

La figure III.52 présente un profil de distribution en profondeur des différents éléments chimiques dans le revêtement. Il y a enrichissement en Mg en extrême surface ($e < 300\text{nm}$) dû certainement à la présence de (MgO). La faible quantité d'aluminium détectée en surface témoigne très probablement de la présence de l'alumine Al_2O_3 [57]. Théoriquement, ce revêtement avait également subi une chromatation mais nous n'avons pas détecté la présence de chrome.

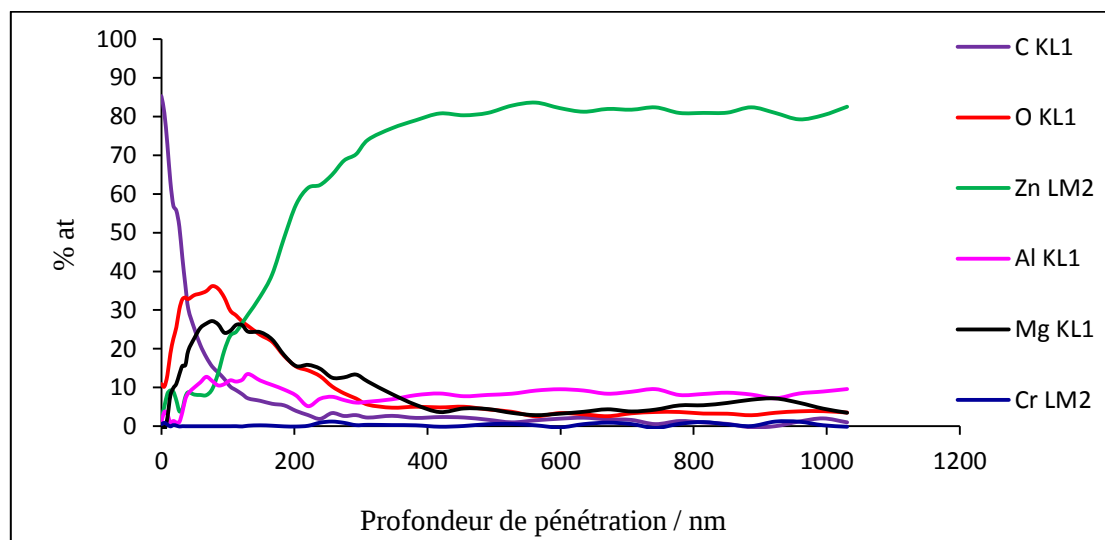


Figure III. 52 : Profil AES de distribution en profondeur du revêtement Zn-Al-Mg.

I.C.2. Effet de la déformation sur l'endommagement du revêtement de Zn-Al-Mg

La figure III.53 présente des observations MEB en électrons secondaires de la morphologie de surface pour 0, 10, 20 et 30% de déformation. On note la présence de fissures dont la densité et les ouvertures augmentent avec la déformation plastique.

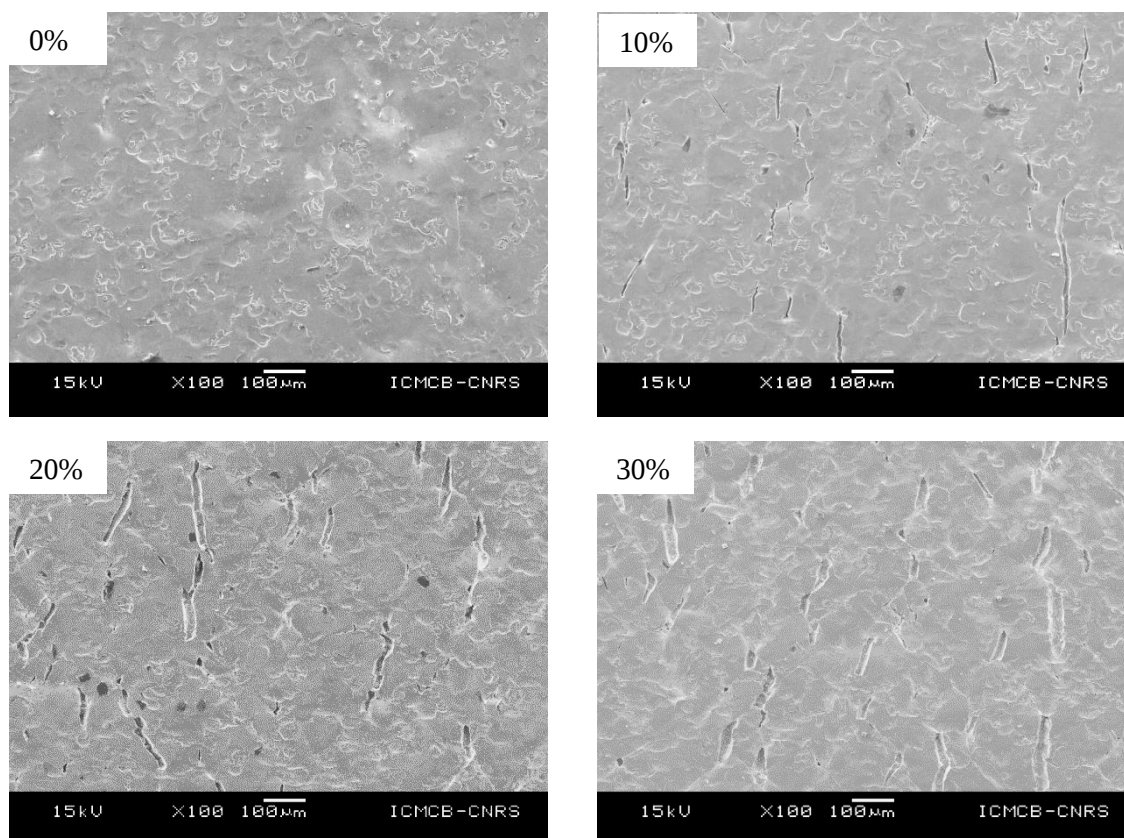


Figure III. 53 : Images MEB de la morphologie de surface après déformation du revêtement Zn-Al-Mg : évolution de la densité des fissures avec la déformation plastique.

Pour 10% de déformation et à un grossissement plus important (figure III.54) on note la présence de nombreuses microfissures localisées dans les lamelles eutectiques de phase fragile $MgZn_2$ [20]. Il est probable que les premières fissures s'amorcent dans ces phases.

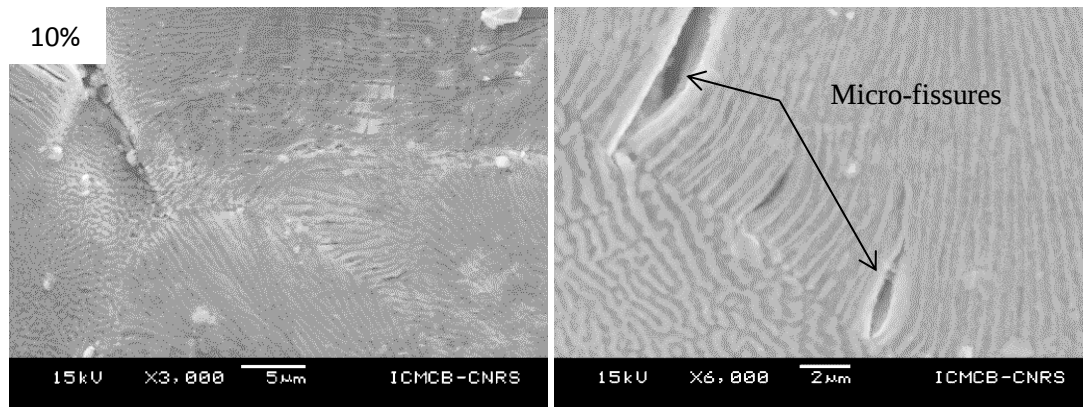


Figure III. 54 : Images MEB de la surface du revêtement Zn-Al-Mg après 10% de déformation : initiation de fissures dans les zones fragiles des phases eutectiques c'est à dire les lamelles d'intermétallique $MgZn_2$ (en gris).

La figure III.55 présente deux images MEB en coupe après 10 et 20% de déformation. On constate l'augmentation de la largeur des fissures avec la déformation. De plus, pour 10% de déformation, on note un début de décohésion du revêtement à l'interface revêtement / acier (cercle rouge figure III.55). Pour 20% de déformation, cette décohésion s'accroît.

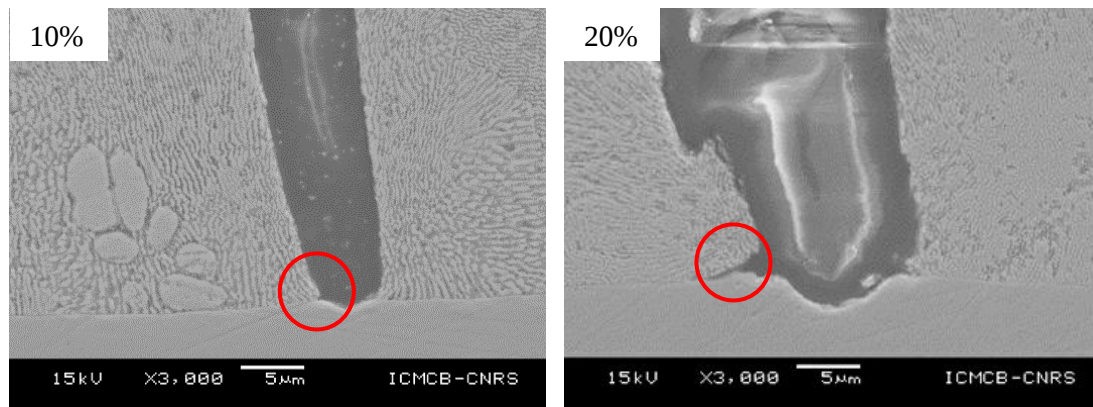


Figure III. 55 : Images MEB des sections du revêtement Zn-Al-Mg pour 10 et 20% de déformation plastique.

Des observations en coupe au microscope optique à différents niveaux de déformation permettent de mieux visualiser l'évolution de l'endommagement (figure III.56). Nous constatons que les fissures sont traversantes de la surface du revêtement jusqu'au substrat même à 10% de déformation. De plus, on peut voir que la largeur des fissures et la décohésion du revêtement à l'interface revêtement-substrat augmentent avec la déformation plastique.

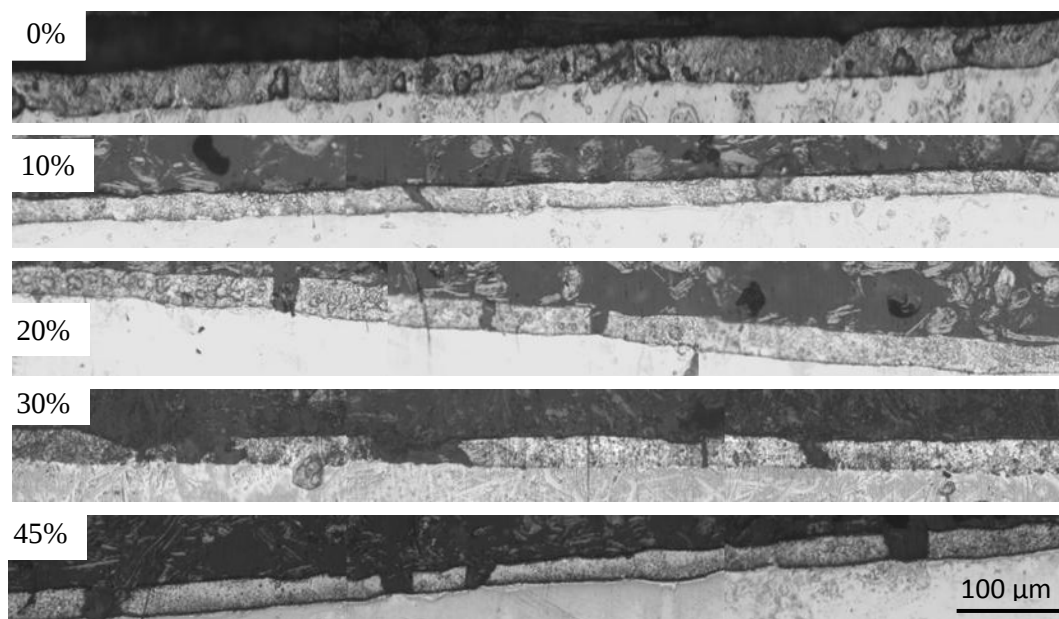


Figure III. 56 : Observation au microscope optique des sections du revêtement Zn-Al-Mg pour différents niveaux de déformation plastique 0, 10, 20, 30 et 45%.

Pour affiner ces premières observations, l'évolution de la densité linéique des fissures avec la déformation a été étudiée. Deux niveaux de déformation supplémentaires ont été ajoutés (15 et 45%). Cette dernière a été prélevée dans une zone localement très déformée d'un échantillon ayant subi déformation globale de 30%. Pour chaque échantillon, nous avons pris 15 photos au même grandissement (x200) afin de quantifier le nombre de fissures.

La figure III.57 présente l'évolution du nombre de fissures traversantes en fonction de la déformation. Pour des niveaux de déformation inférieure à 15%, la densité augmente de manière monotone jusqu'à une valeur de 35 fissures/cm. Ceci est en accord avec les observations sur les sections. Au-delà, la densité se stabilise et les fissures s'ouvrent.

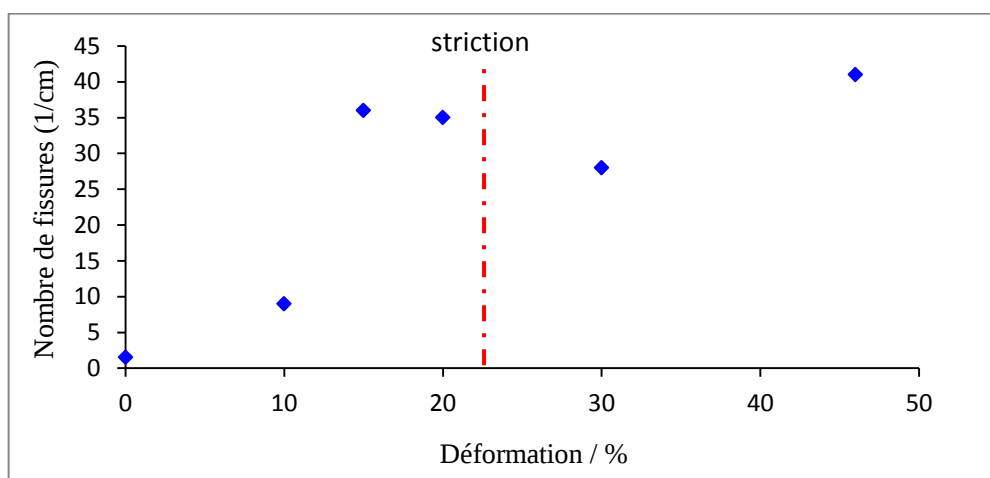


Figure III. 57 : Evolution de la densité linéique des fissures traversantes en fonction de la déformation du revêtement Zn-Al-Mg (0 à 45%).

De plus, la figure III.58 montre que l'épaisseur du revêtement Zn-Al-Mg demeure inchangée lorsqu'on augmente la déformation. Ce résultat est en bon accord avec les observations et analyses précédentes réalisées au MEB. L'augmentation de la déformation provoque l'amorçage instantané de fissures traversantes dès que la contrainte de rupture est atteinte dans les lamelles fragiles de MgZn_2 . Ce phénomène se poursuit puis il est suivi par l'ouverture de ces fissures pour continuer à accommoder la déformation plastique.

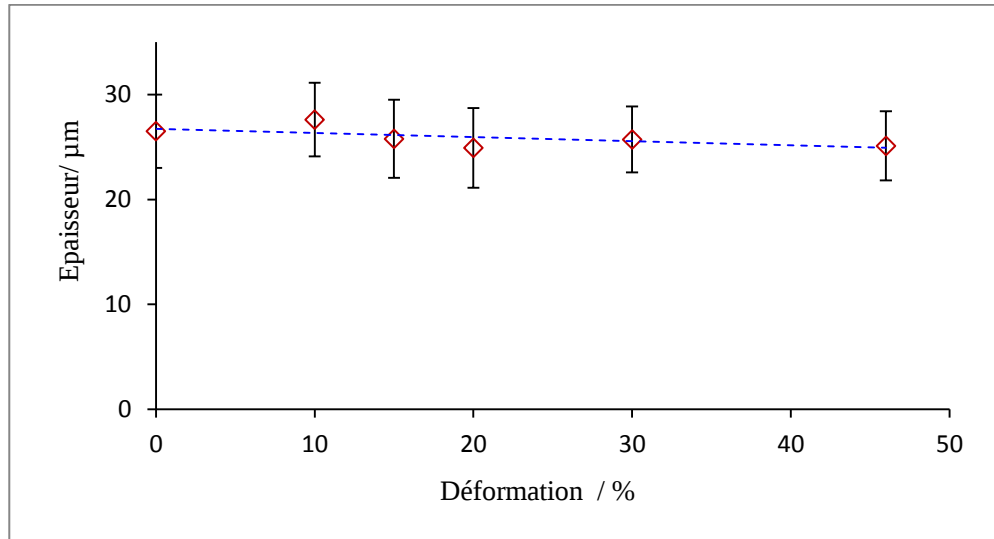


Figure III. 58 : Evolution de l'épaisseur du revêtement Zn-Al-Mg en fonction de la déformation plastique imposée.

- **Synthèse**

Le revêtement Zn-Al-Mg présente des phases fragiles dans toute son épaisseur. L'accommodation de la déformation se fait selon deux mécanismes. Pour des déformations inférieures à 15%, on observe une augmentation du nombre des fissures qui s'amorcent dans les lamelles eutectiques MgZn_2 fragiles. Au-delà de 15% de déformation, l'augmentation de la déformation produit l'ouverture des fissures et accentue la décohésion du revêtement à l'interface. L'épaisseur du revêtement demeure inchangée en fonction de la déformation.

I.C.3 Comportement en corrosion de Zn-Al-Mg sous chargement uniaxial

Dans cette partie, on étudie l'effet de la déformation sur le comportement en corrosion du revêtement galvanisé Zn-Al-Mg.

I.C.3.1 Evolution de la microstructure après les essais d'immersion

La figure III.59 présente des observations MEB de la surface du revêtement Zn-Al-Mg pour différents niveaux de déformation (0%, 10%, 20% et 30%) et après 24h d'immersion dans NaCl 0,6M. Pour l'échantillon non déformé, on remarque qu'il y a très peu de produits de corrosion en surface. Cela est dû à la présence des oxydes de magnésium et d'aluminium qui limitent la dissolution du revêtement.

Pour 10% de déformation il subsiste quelques zones de revêtement non corrodé et une corrosion localisée autour des fissures. A 20 et 30% de déformation, le même phénomène de localisation de la corrosion autour de fissures existe mais cette fois ci, la surface est complètement recouverte de produits de corrosion. Ces résultats montrent clairement l'effet de la déformation sur le caractère sacrificiel du revêtement qui conduit à former des produits de corrosion de manière plus intense pour protéger davantage le matériau.

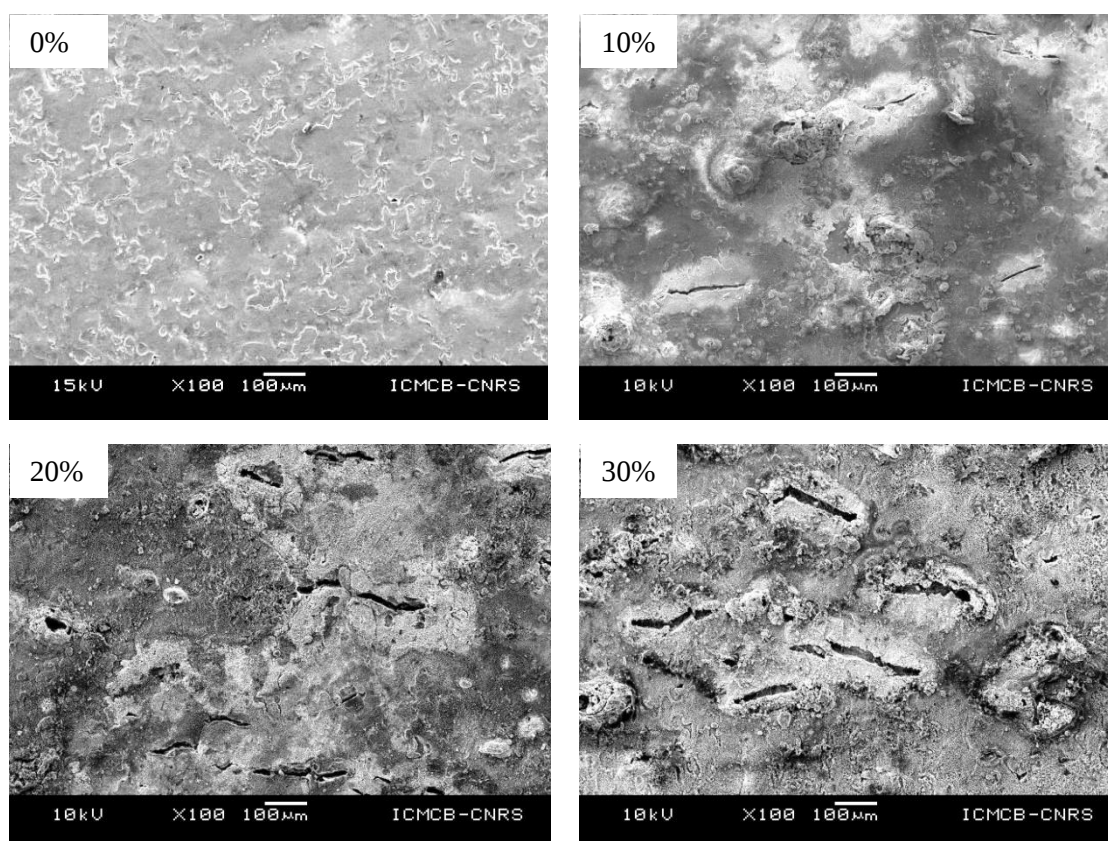


Figure III. 59 : Images MEB de la surface du revêtement Zn-Al-Mg après 24h d'immersion pour différents niveaux de déformation (0, 10, 20 et 30%).

La figure III.60 montre la surface du revêtement Zn-Al-Mg après 72h d'immersion pour deux niveaux de déformation (0 et 30 %). Cette fois, on constate la présence des produits de corrosion sur la surface de l'échantillon non déformé (figure III.60.a). Pour 30 % de déformation (figure 60.b), on observe une plus forte

densité de produits de corrosion, comparée à celle de l'échantillon non déformé. Comme il a été constaté après 24h, la localisation des produits de corrosion autour de fissures se retrouve ici. Il semble aussi que la densité de ces produits de corrosion est plus intense qu'après 24h d'immersion. On note enfin, que les fissures ne sont ni totalement recouvertes ni complètement colmatées par des produits de corrosion (figure III.60.b).

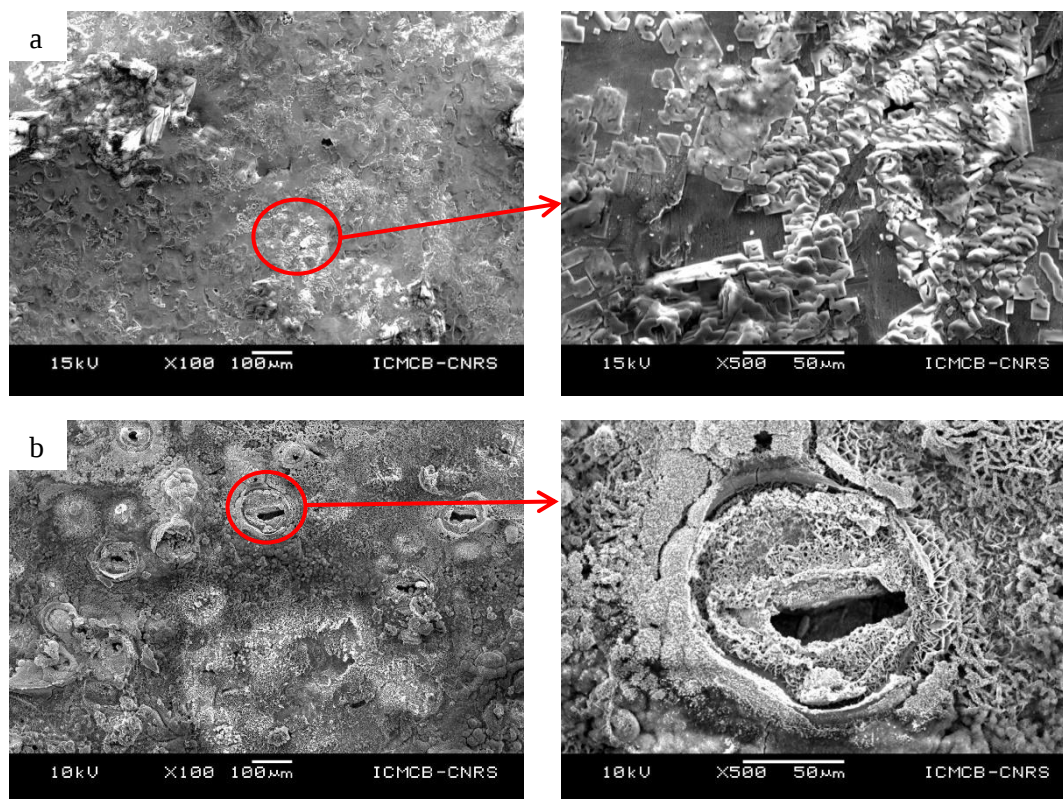


Figure III. 60 : Images MEB de la surface du revêtement Zn-Al-Mg après 72h d'immersion pour a) 0% et b) 30% déformation.

La figure III.61 présente des observations en coupe au microscope optique obtenues pour différents niveaux de déformation, après 360h d'immersion. Pour le cas de l'échantillon non déformé, on observe des zones comportant encore du revêtement et d'autres totalement transformées en produits de corrosion. Ce résultat a également été obtenu par de nombreux auteurs (cf chapitre 1). Pour l'échantillon ayant subi 10% de déformation, l'état de en coupe est tout à fait comparable à celui qui a été obtenu sans déformation. Par contre, pour 20 et 30% de déformation, le revêtement est complètement transformé. Cela implique que la déformation accélère la transformation du revêtement en produit de corrosion.

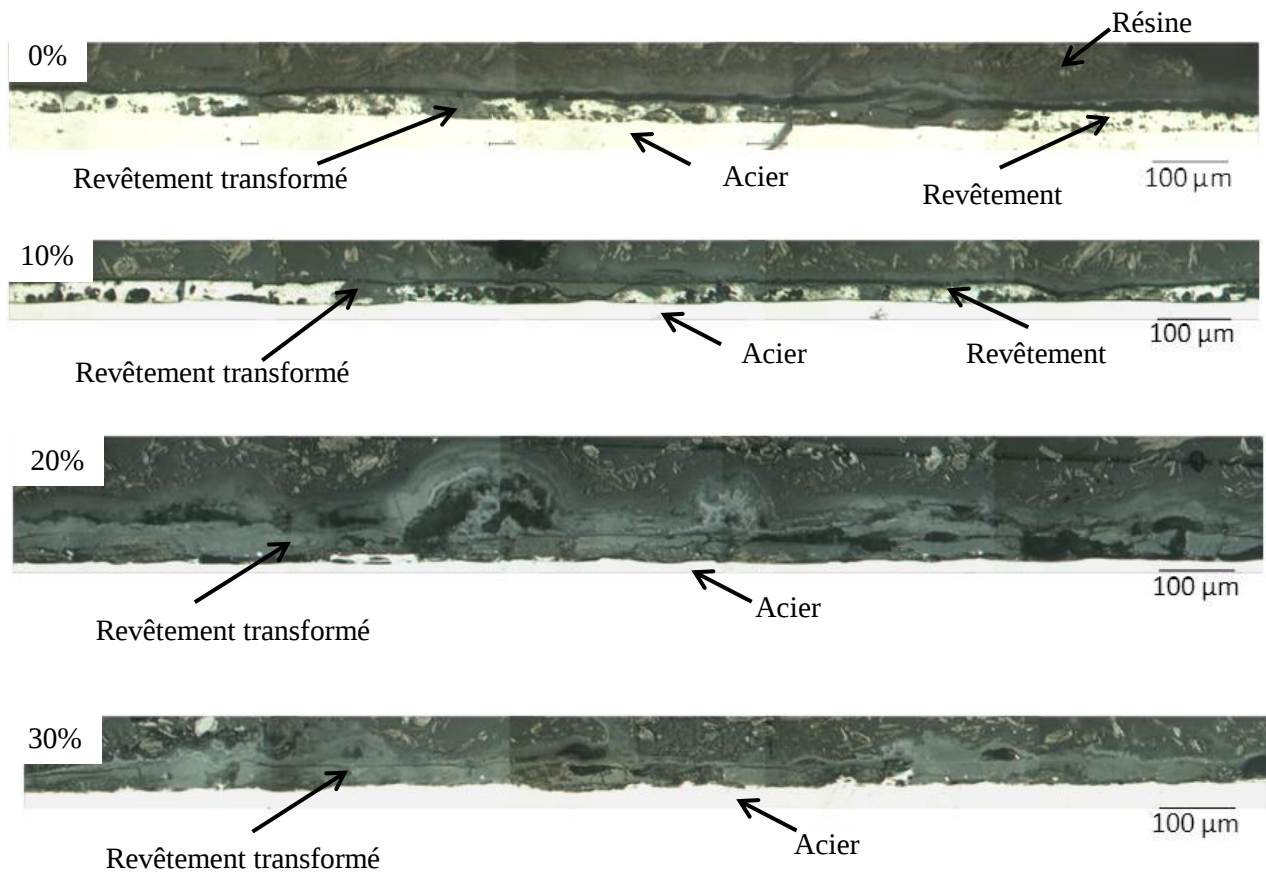


Figure III. 61 : Observation en microscopie optique des coupes après 360h d'immersion du revêtement Zn-Al-Mg pour différents niveaux de déformation 0, 10, 20 et 30%.

La figure III.62 présente des observations de la surface d'un échantillon non déformé après 360h d'immersion. Comme nous l'avons mentionné précédemment, la surface est recouverte de produits de corrosion. L'analyse de la surface par MEB-EDX (figure III.62.a) montre la présence de zinc comme élément principal ceci laisse supposer la formation de produits de corrosion tel que l'oxyde du zinc (ZnO) ou l'hydroxyde ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) de zinc. Sous cette surface, on observe des zones présentant des microfissures (figure III.62.b et c). Ces dernières pourraient provenir de la transformation du revêtement en produits de corrosion compacts.

Nous nous intéressons maintenant à l'analyse chimique des zones transformées en analysant le revêtement Zn-Al-Mg en coupe. La figure III.62.c présente une image MEB en contraste chimique et l'analyse EDX de la zone transformée (X1) pour l'échantillon non déformé. On note que les phases primaires de Zn ne sont pas encore toutes corrodées contrairement aux eutectiques. Ce phénomène est bien connu dans le cas de ces revêtements. En effet, le magnésium étant plus électronégatif que le zinc et l'aluminium, les phases Zn-Mg et Zn-Al-Mg vont subir une corrosion préférentielle [17, 60, 78]. Les analyses chimiques de cette zone, révèlent la présence de Zn, Al et Cl. Ces éléments peuvent caractériser la présence d'une LDH [$\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] et/ou LDH [$\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] en coexistence avec la simonkolleite [$\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$]. Par contre, les analyses ne révèlent pas la présence de Mg dans cette zone ce qui signifie qu'il n'est pas dans la composition des produits de corrosion.

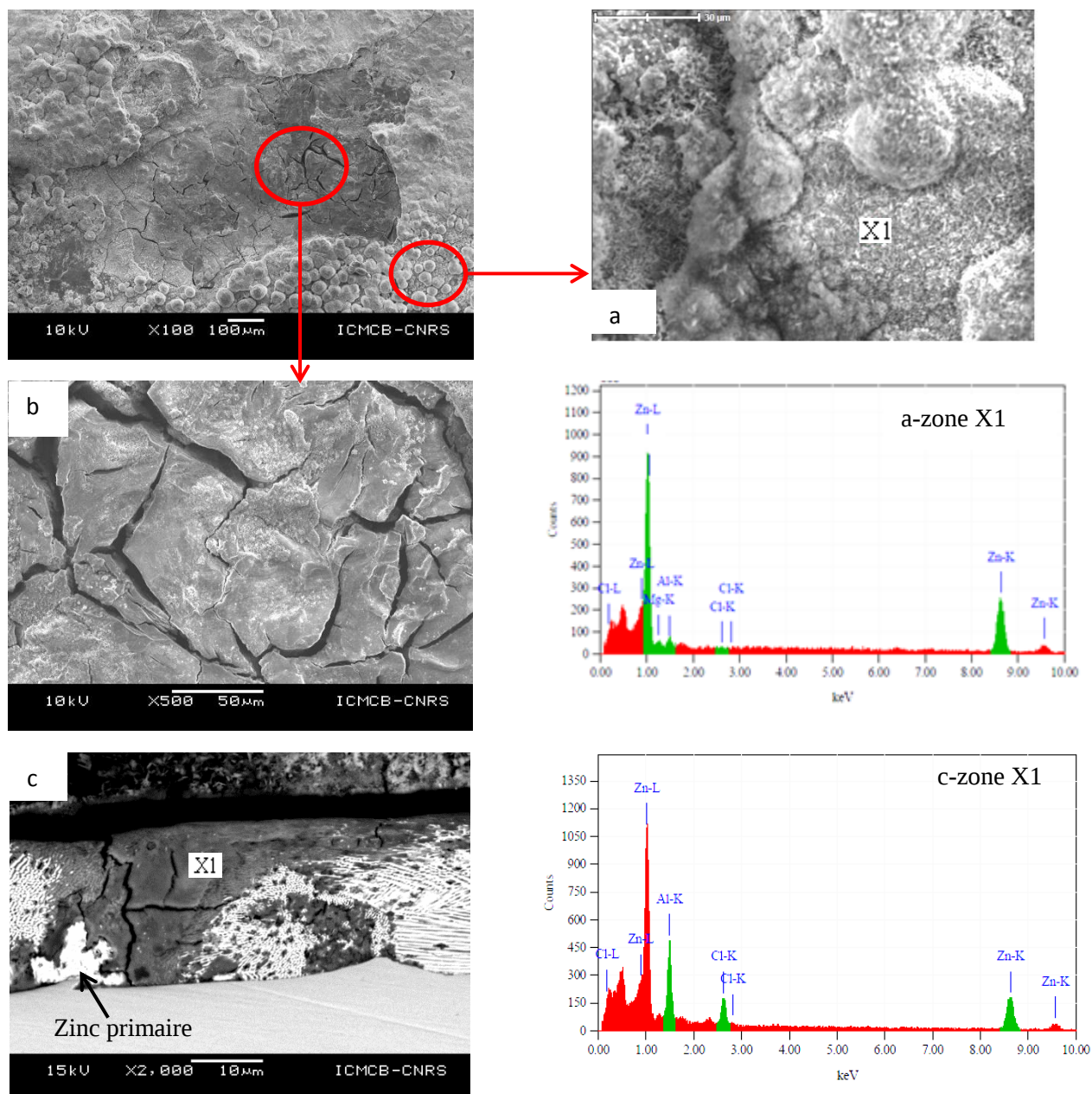


Figure III. 62 : Images MEB et analyses EDX après 360h d'immersion pour un revêtement Zn-Al-Mg non déformé.

Concernant l'échantillon ayant subi 30% de déformation (figure III.63), les mêmes conclusions qu'à 72h sont obtenues. A savoir : la présence de produits de corrosion qui recouvrent la totalité de la surface et des fissures entièrement et partiellement recouvertes. La morphologie des produits de corrosion est différente autour des fissures et dans les zones non fissurées.

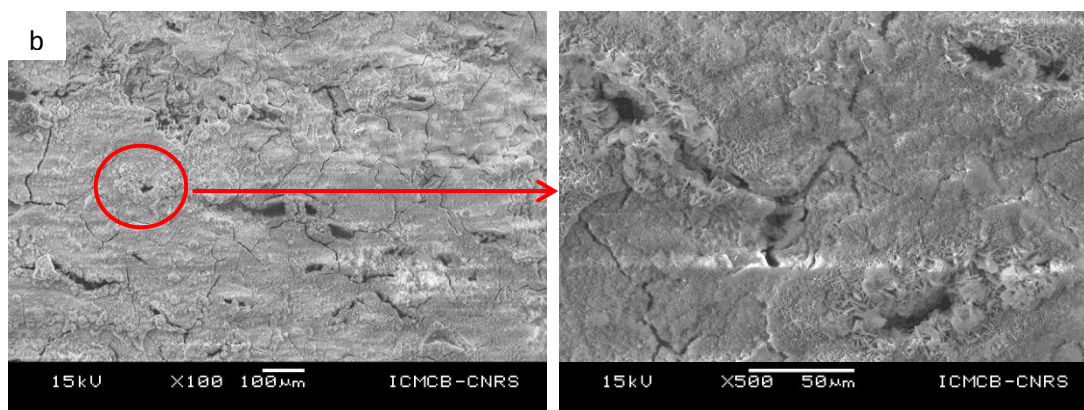


Figure III. 63 : Images MEB de la surface après 360h d'immersion du revêtement Zn-Al-Mg après 30% de déformation.

Les analyses chimiques EDX de la surface loin des fissures (figure III.64.a) montrent principalement la présence de l'élément zinc. Par contre, autour des fissures (figure III.64.b) on note la présence de zinc et d'aluminium ainsi que l'absence de magnésium et de chlore. Cela traduit la présence des produits de corrosion de type LDH $[Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O]$. Signalons aussi qu'au fond de certaines fissures non recouvertes de produits de corrosion, les analyses chimiques révèlent la présence de fer en quantité considérable qui provient évidemment de la dissolution du substrat.

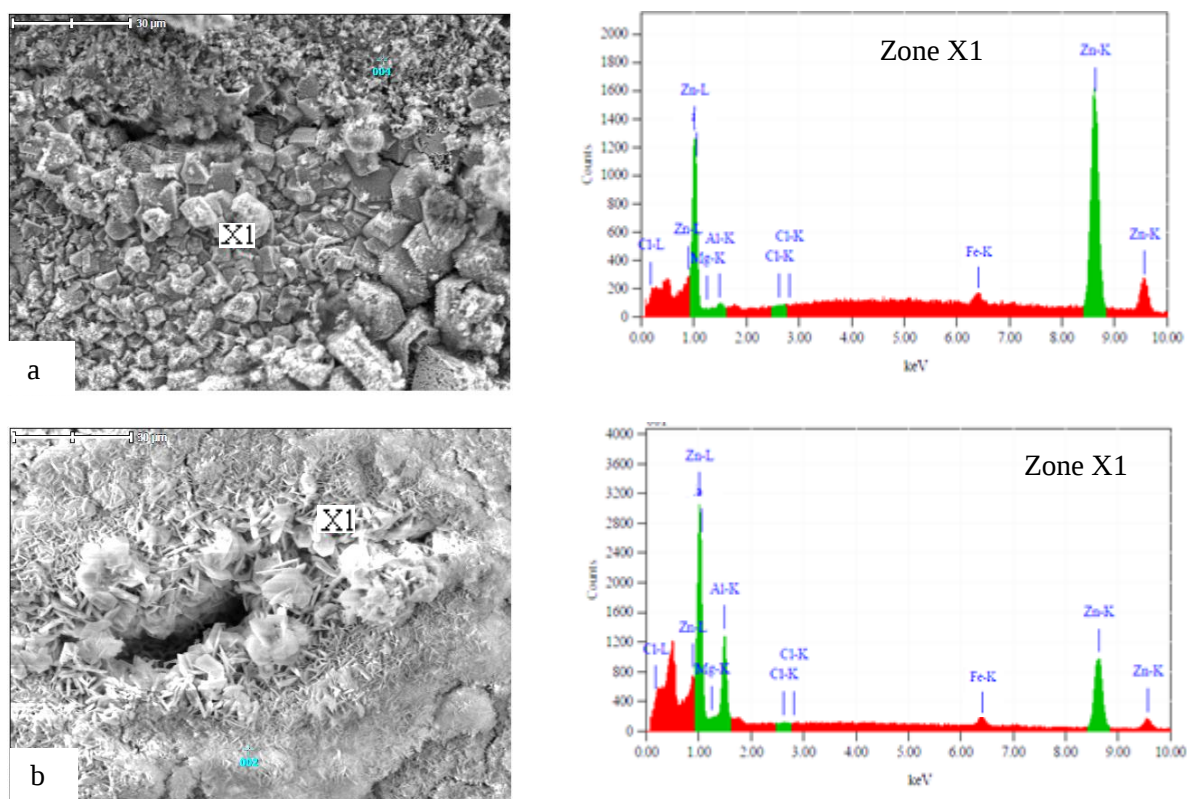


Figure III. 64: Images MEB et analyse EDX de la surface d'un revêtement Zn-Al-Mg après 360h d'immersion pour 30% déformation.

La figure III.65 présente des observations en coupe, après 360h d'immersion. Sur ce même échantillon ayant subi 30% de déformation on confirme que le revêtement est totalement transformé. De plus, on observe la présence de produits de corrosion dans la fissure ce qui met en évidence la capacité sacrificielle du revêtement. Pour identifier les produits de corrosion formés à l'intérieur et autour des fissures, nous considérons cinq zones représentées par (X1), (X2), (X3), (X4) et (X5) sur le zoom de la figure III.66.

Au niveau de la zone (X1), on observe la morphologie eutectique ternaire du revêtement de base. L'analyse chimique EDX de cette zone, révèle essentiellement la présence des éléments Zn, Al et de Mg. La morphologie est représentative du revêtement non corrodé.

Dans la zone (X2), située autour de la fissure à l'interface zone non corrodée et zone corrodée, on observe la formation d'une couronne compacte et claire en MEB-BSE. L'analyse chimique de cette zone révèle la présence majoritaire de l'élément Zn (figure III.66, zone X2) attestant de la présence d'un oxyde ou d'un hydroxyde de zinc. Concernant les zones X3 et X5, l'analyse chimique révèle la présence des éléments Zn et Al, mais pas Mg et Cl. Ces zones sont donc très différentes des précédentes (zone X1 et X2). Leur composition s'apparente à celle d'une LDH $[\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$. Enfin, l'élément Fe clairement détecté dans l'analyse chimique de la zone X4, atteste de la présence d'un oxyde de fer. Des observations similaires sont obtenues pour les différentes fissures traversantes observées.

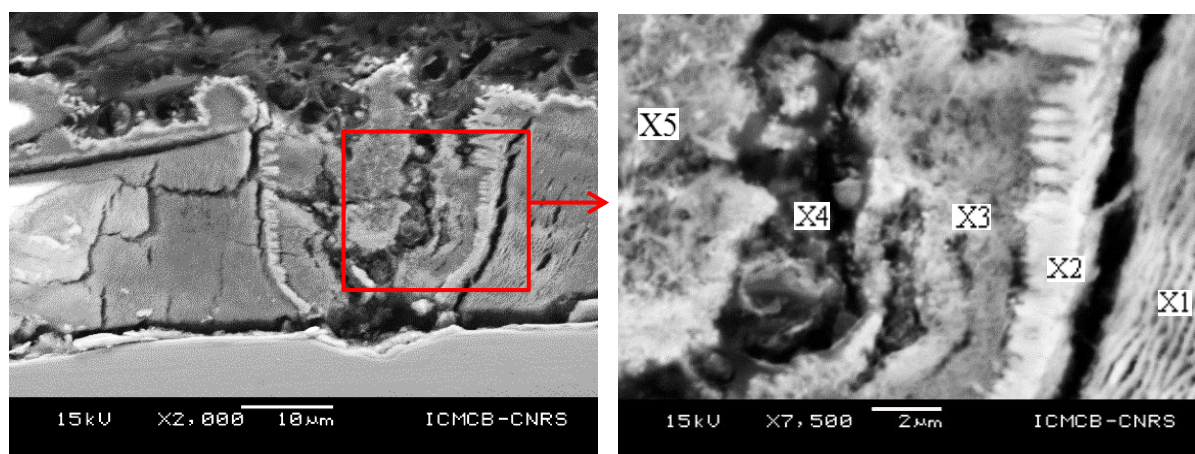


Figure III. 65 : Images MEB en coupe du revêtement Zn-Al-Mg après 360h d'immersion pour 30% de déformation mettant en évidence la capacité sacrificielle du revêtement.

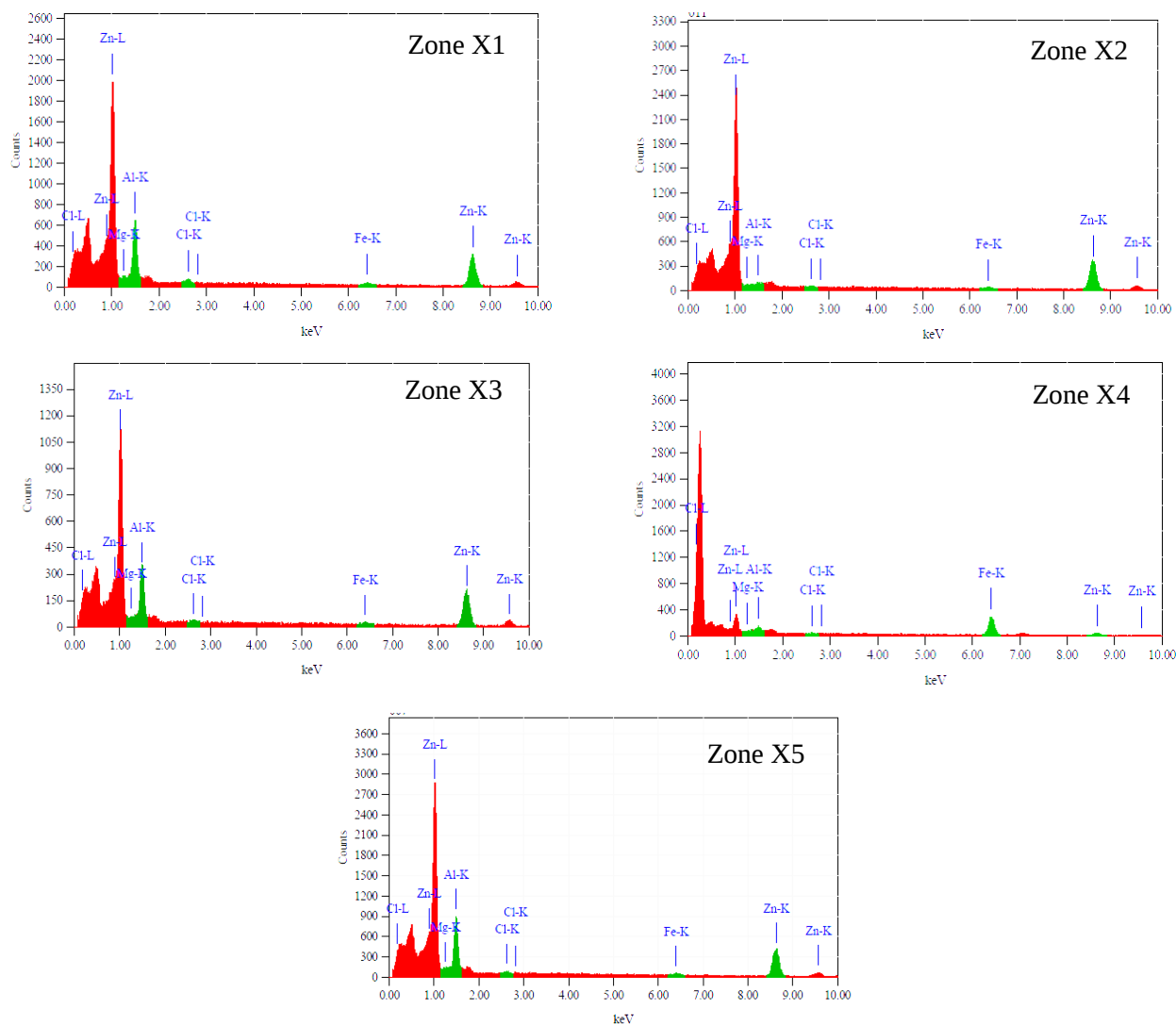


Figure III. 66 : Analyse chimique EDX de différentes zones notées sur la vue en coupe dans une fissure rebouchée du revêtement Zn-Al-Mg déformés de 30% après 360h d'immersion.

I.C.3.2 Evolution du comportement électrochimique après essais d'immersion

Les observations et analyses menées dans la partie précédentes, nous ont permis de montrer l'effet de la déformation sur la formation des produits de corrosion. Intéressons-nous maintenant à l'évolution du comportement électrochimique de ce revêtement sous l'effet du chargement mécanique afin de mieux comprendre les mécanismes de corrosion.

I.C.3.2.1 Evolution du potentiel libre au cours de temps d'immersion

La figure III.67 présente l'évolution du potentiel libre de corrosion E_{corr} au cours du temps d'immersion pour différents niveaux de déformation. Nous remarquons qu'au début de l'immersion, le potentiel E_{corr} diminue dans un premier temps puis augmente vers les valeurs plus anodiques pour les quatre essais. Cette augmentation met en évidence les processus de dissolution du revêtement pour former des produits de corrosion protecteurs. Par la suite, le potentiel se stabilise à des valeurs d'autant plus cathodiques que la déformation est élevée. On aurait pourtant pu penser que l'accroissement avec la déformation, du nombre et

de l'ouverture, des fissures provoquant une augmentation de la surface d'acier mise à nu, déplacerait le potentiel d'abandon vers des valeurs plus anodiques. Ce phénomène n'a jamais été observé expérimentalement pour ce revêtement. On peut donc penser que si la fissuration provoque un accroissement de la surface cathodique, il induit aussi une augmentation de la surface réactive liée à la libération des flancs de fissures. Sur la figure III.65 on constate effectivement que dans la zone X1 on a encore du revêtement mais $MgZn_2$ a été dissous. Ainsi la compétition entre la mise à nu de l'acier et l'augmentation de la surface réactive conduit à des valeurs de potentiel d'abandon légèrement plus cathodiques (-40mV) pour les matériaux déformés.

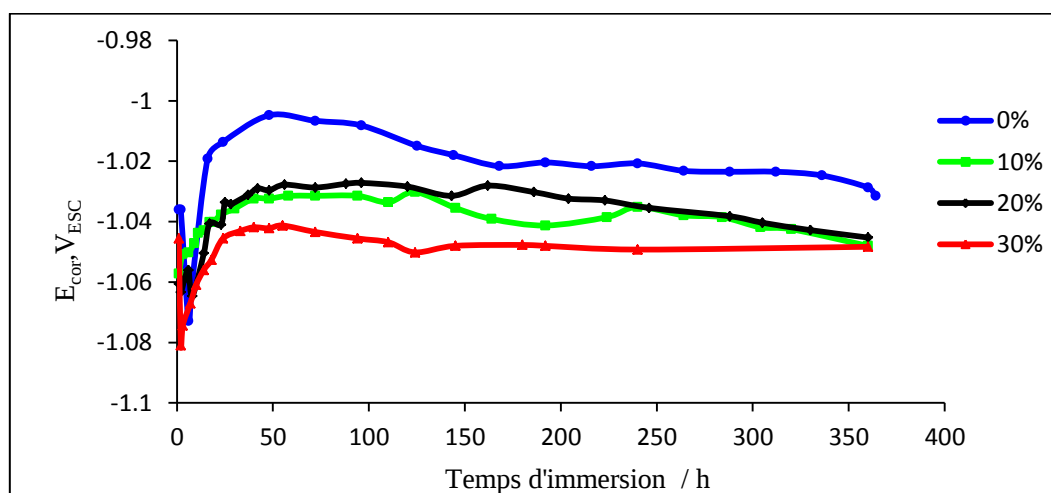


Figure III. 67 : Evolution du potentiel E_{cor} en fonction du temps d'immersion pour différents niveaux de déformation (0, 10, 20 et 30%) pour le revêtement Zn-Al-Mg.

I.C.3.2.2 Analyses des résultats expérimentaux d'essais d'impédance électrochimique

L'objectif de cette partie est d'analyser l'effet de la déformation sur le comportement en corrosion du revêtement Zn-Al-Mg. Nous présentons une comparaison des diagrammes d'impédance (EIS) pour chaque déformation ainsi que les simulations de ces essais.

La figure III.68 représente des diagrammes de Nyquist au cours du temps d'immersion pour différents niveaux de déformation. On note que l'amplitude de l'impédance globale diminue très fortement avec l'augmentation de la déformation. Cette diminution est beaucoup plus importante que celle qui a été observée sur le zinc.

Les diagrammes présentent la même allure que ceux qui ont été observés sur le zinc. Nous pouvons distinguer au moins deux constantes de temps, une en HF et l'autre en BF conduisant à des allures de boucles capacitatives. La forte diminution de l'amplitude de l'impédance avec la déformation traduit l'augmentation de l'activité électrochimique due à la présence croissante des fissures traversantes dans le revêtement. La représentation en Bode des diagrammes d'impédances (figure III.69) confirme la présence d'au moins deux constantes du temps. Nous pouvons observer un déplacement vers les basses fréquences de l'impédance BF au cours du temps d'immersion. Ce résultat a également été montré dans le cas du revêtement Zn. Les deux

étapes réactionnelles mettent en évidence le processus de transfert de charge en HF accompagné d'un processus de diffusion en BF lié à la formation d'une couche d'oxyde.

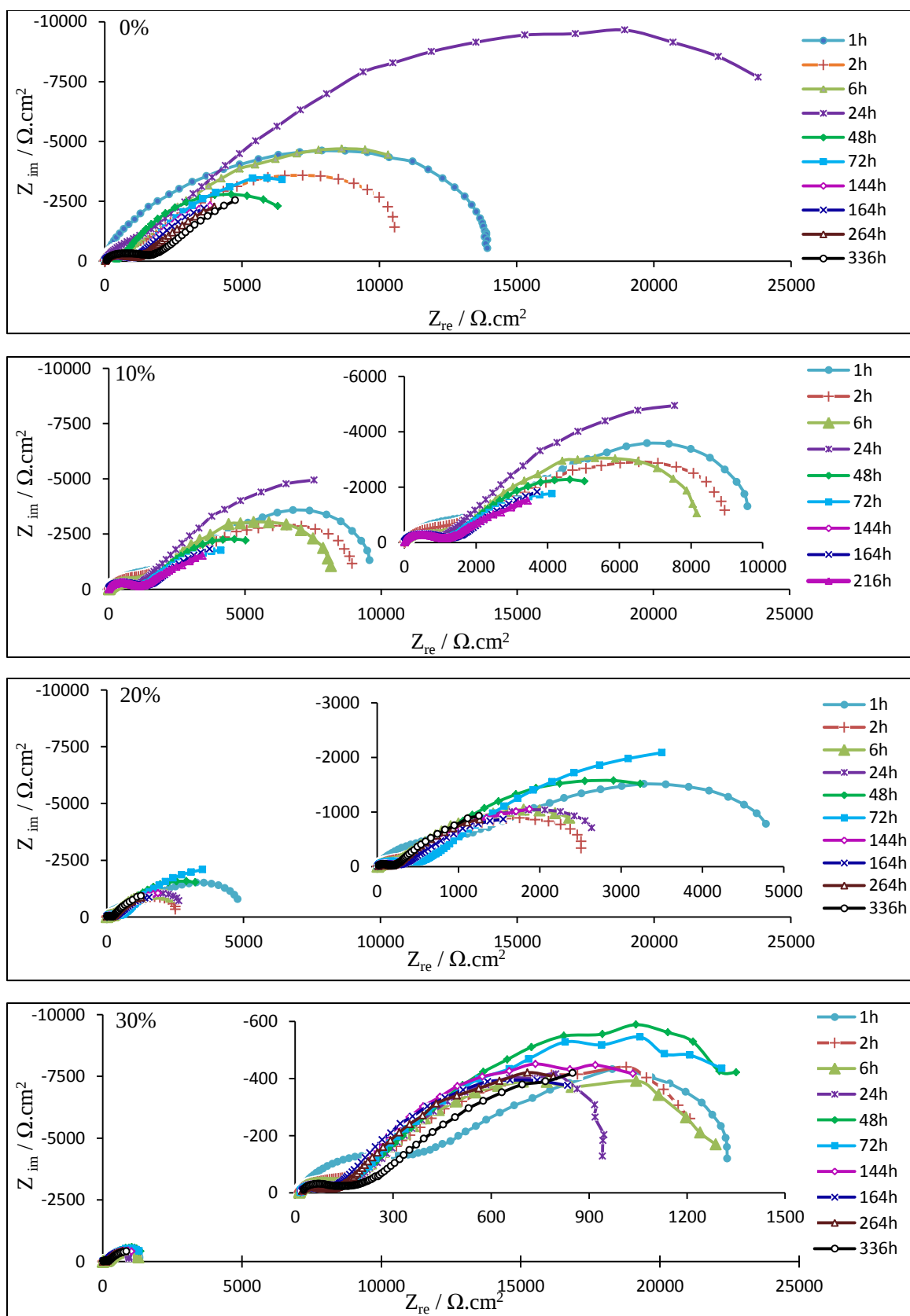


Figure III. 68 : Diagrammes de Nyquist en fonction du temps d'immersion pour le revêtement Zn-Al-Mg à différents niveaux de déformation (0, 10, 20 et 30%).

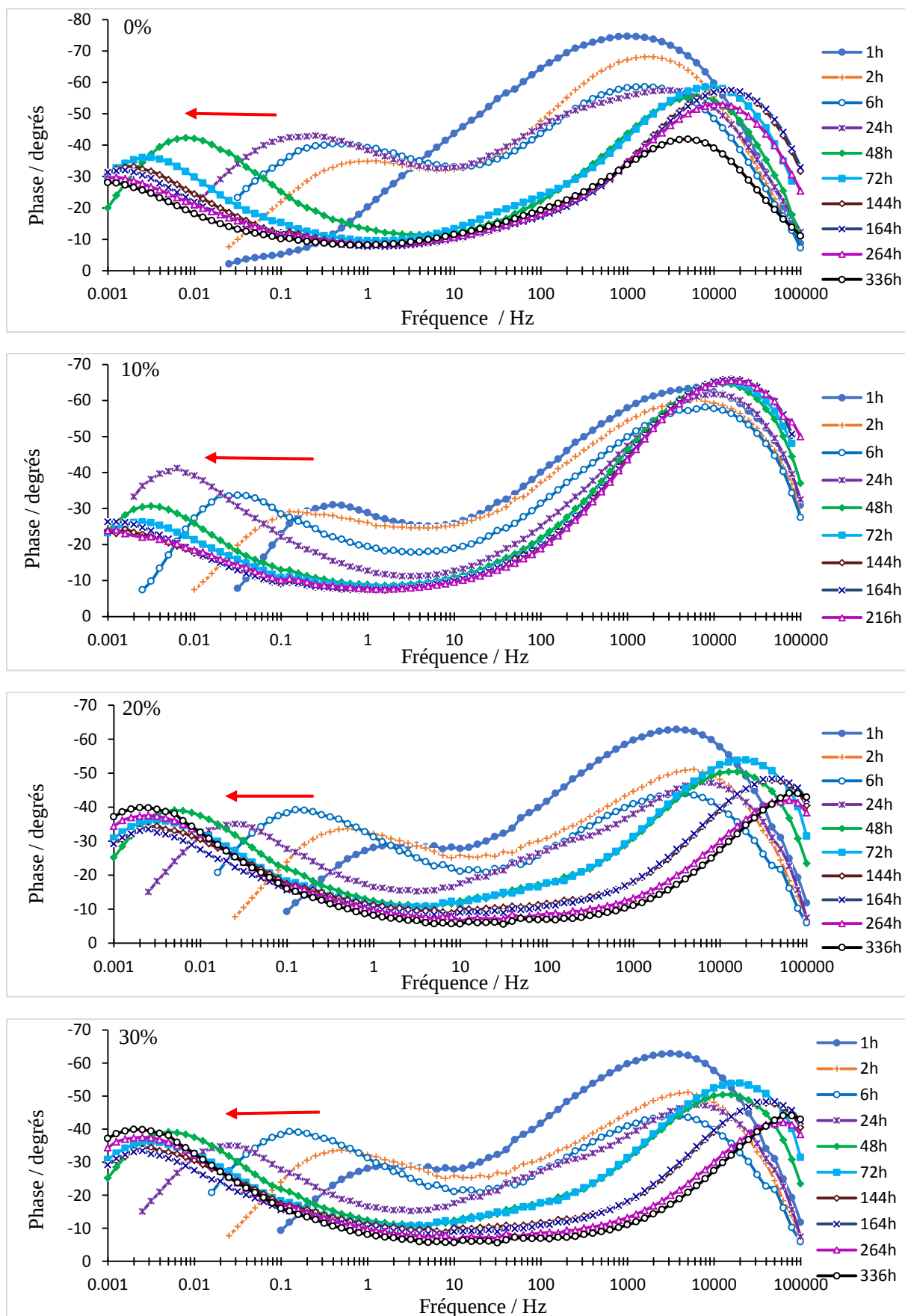


Figure III. 69 : Diagrammes de Bode – phase en fonction du temps d’immersion pour le revêtement Zn-Al-Mg à différents niveaux de déformation (0, 10, 20 et 30%).

I.C.3.2.3 Modélisation par un modèle électrique équivalent

Comme dans le cas de revêtement Zn, nous montrons que les diagrammes d'impédances sont modélisés avec un circuit électrique équivalent à trois constantes de temps (figure III.70 et 71). Ils y a un bon accord des mesures dans tout le domaine de fréquences pour toute la durée d'immersion et pour les différents niveaux de déformation étudiés. Nous avons choisi de n'exploiter que les valeurs des résistances issues de la modélisation. La dispersion des mesures de capacité est trop forte pour en exploiter un quelconque résultat.

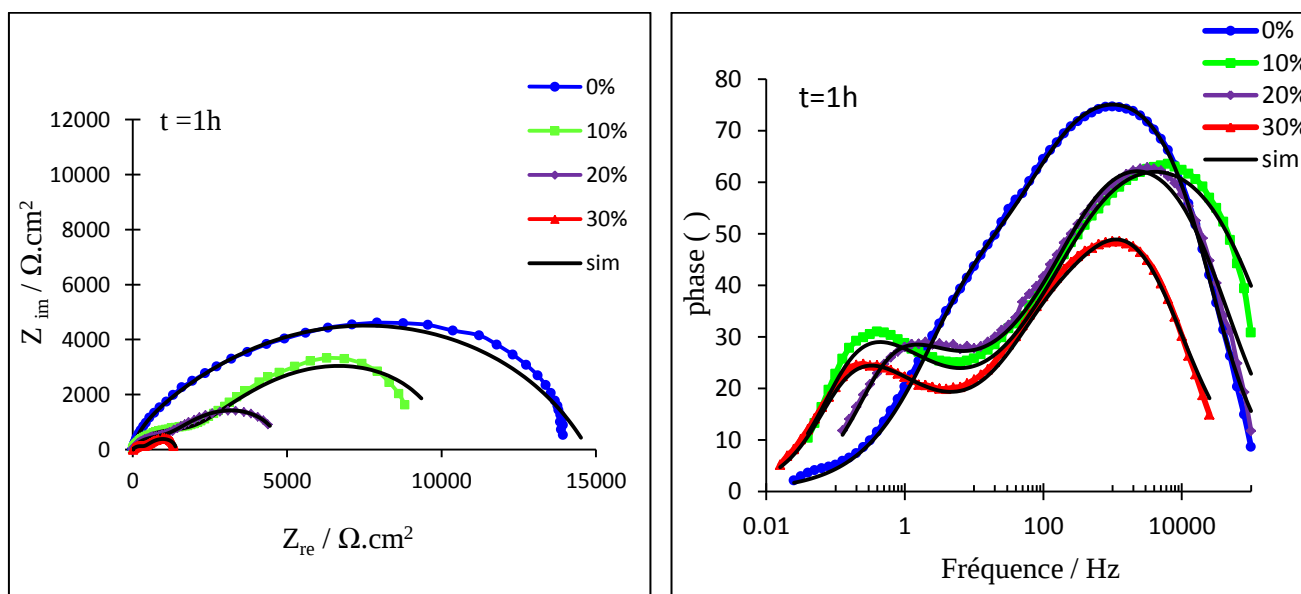


Figure III. 70 : Diagrammes de Nyquist et Bode présentant la comparaison entre les courbes expérimentales et simulées après 1h d'immersion pour différents niveaux de déformation (de 0 à 30%) du revêtement Zn-Al-Mg.

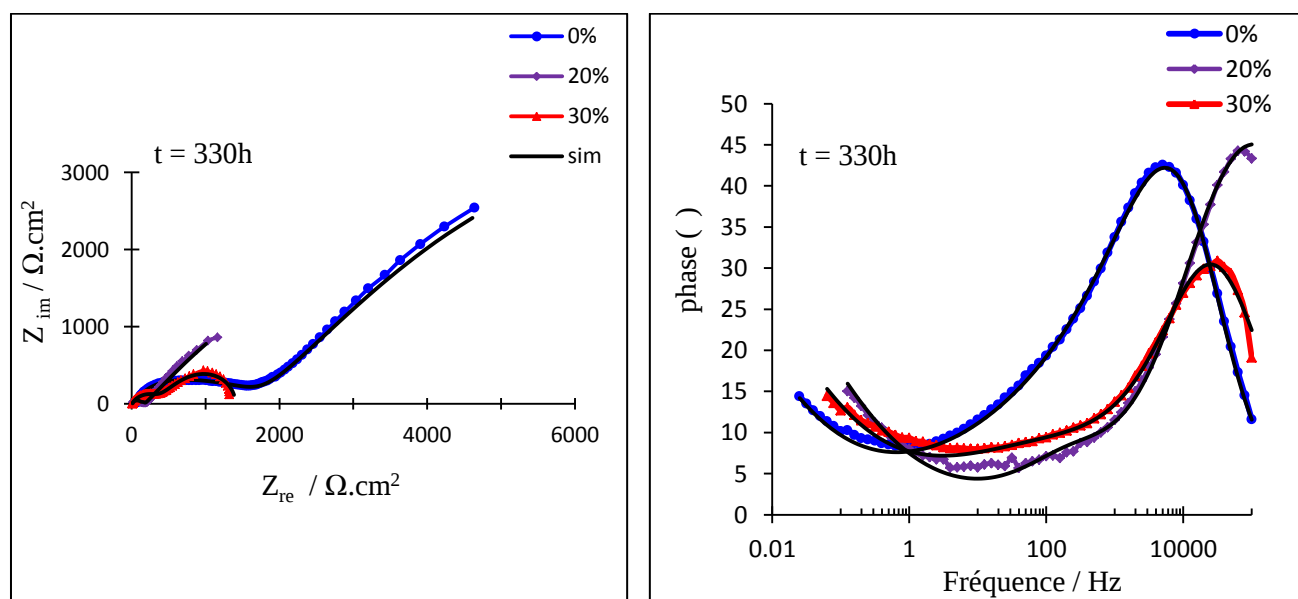


Figure III. 71 : Diagrammes de Nyquist et Bode présentant la comparaison entre les courbes expérimentales et simulées après 330h d'immersion pour différents niveaux de déformation (de 0 à 30%) du revêtement Zn-Al-Mg.

- Mécanismes de corrosion du revêtement du Zn-Al-Mg

La figure III.72 présente l'évolution de la résistance de film R_f au cours du temps d'immersion, pour chaque déformation. Nous pouvons noter, que cette résistance diminue fortement durant les premières heures d'immersion puis qu'elle se stabilise. Cette diminution est attribuée à la dissolution active de la couche d'oxydes préexistante (MgO et Al_2O_3) sur la surface de revêtement (figure III.52). Il est important de noter que même en absence de déformation, la valeur de la résistance R_f est faible durant l'immersion. Ce résultat n'est pas conforme avec la bonne tenue de revêtement en corrosion atmosphérique mais nous pouvons l'expliquer par le fait que le revêtement, dans ce cas, est plongé dans un volume important d'électrolyte ce qui s'éloigne des conditions de corrosion atmosphérique où seul un film de liquide est présent sur la surface. En effet, il est bien connu que le magnésium limite voir supprime la transformation de l'hydrozincite et de la simonkolleite en oxyde de zinc moins protecteur dans les conditions de corrosion atmosphérique [30, 57, 77]. Dans un grand volume d'électrolyte, le magnésium sous forme ionique diffuse plus largement dans le milieu conduisant à limiter son rôle protecteur et favorisant ainsi, la formation d'oxyde ou hydroxyde de zinc comme montrent les figures III.62 et 64.a. Nous pouvons également observer que la valeur des résistances, une fois stabilisée, est plus beaucoup plus élevée à 0% et 10% de déformation qu'à 20 et 30%. Ce résultat montre que le revêtement est beaucoup moins résistant lorsqu'il est fortement déformé à plus de 20%.

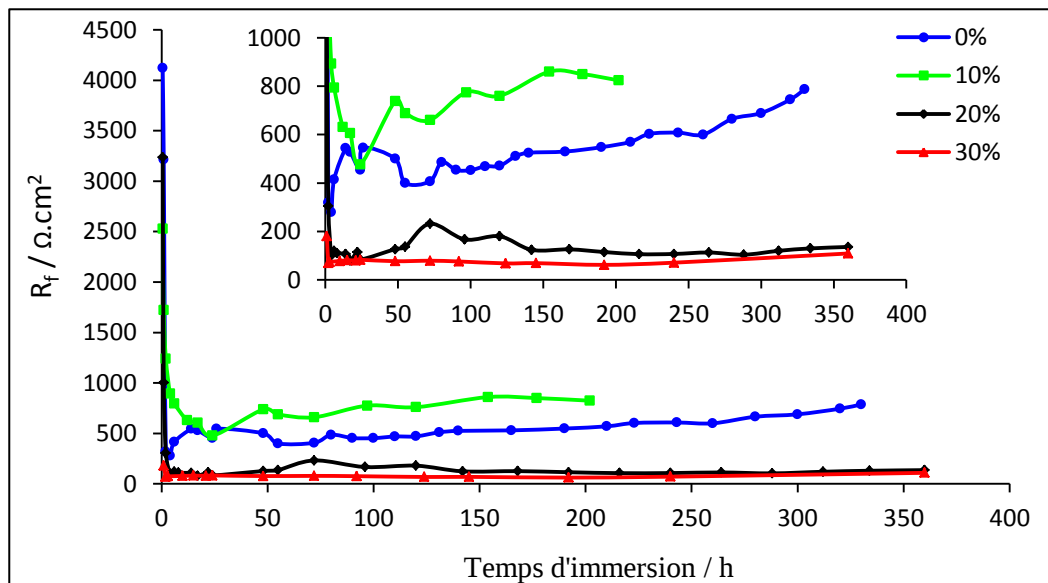


Figure III. 72 : Evolution de la résistance R_f en fonction du temps d'immersion pour différents niveaux de déformation (de 0 à 30%) du revêtement Zn-Al-Mg.

La figure III.73 présente l'évolution de la résistance de transfert de charge R_{tc} au cours du temps, pour différents niveaux de déformation. Les allures des courbes sont sensiblement identiques à celles représentant l'évolution de R_f . Une forte diminution de R_{tc} aux premières heures d'immersion démontre une augmentation de la surface active pour la corrosion du revêtement. La résistance se stabilise ensuite pour des temps allant jusqu'à 336h d'immersion. Encore une fois, les déformations de 20% et 30% conduisent à de plus faibles valeurs de R_{tc} traduisant une activité électrochimique plus intense qu'à 0 et 10% de déformation. Cette activité

électrochimique est mise en évidence par la présence des produits de corrosion en quantité importante notamment autour des fissures dans le revêtement (figure III.59).

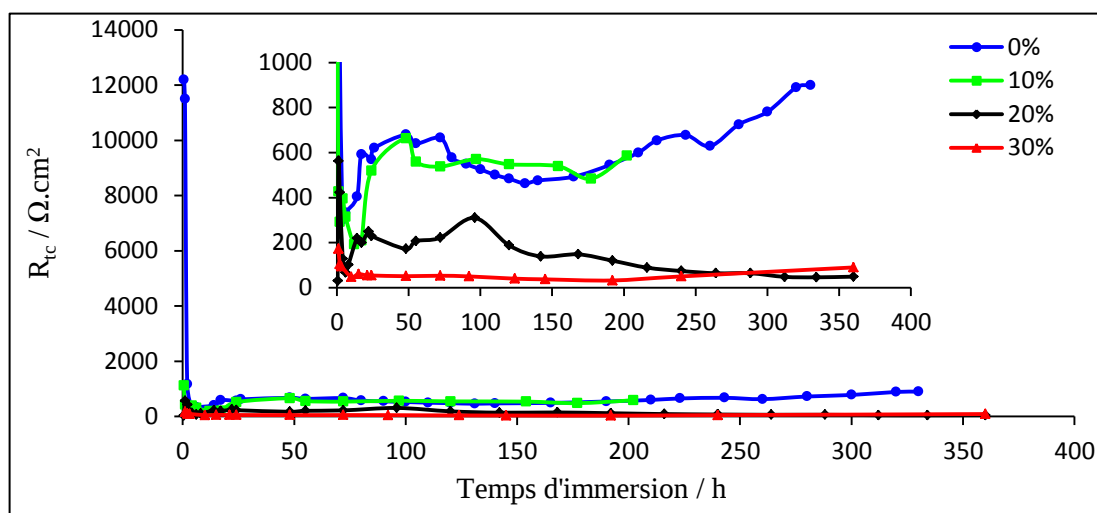


Figure III. 73 : Evolution de la résistance R_{tc} au cours du temps pour différents niveaux de déformation (de 0 à 30 %) du revêtement Zn-Al-Mg.

Nous avons également choisi de montrer l'évolution de la résistance de polarisation (figure III.74) caractérisée par la somme des trois résistances R_f , R_{tc} et R_D avec R_D la résistance de diffusion issue de la modélisation. Cette résistance R_p se stabilise après quelques heures d'immersion mais elle est très fortement influencée par la déformation. Elle diminue de manière sensible de 0% à 30% de déformation. Nous observons également, que plus la déformation augmente, plus les fluctuations sur les valeurs de R_p sont faibles. Ce phénomène est attribué au fait que la dissolution très intense accompagnée de la formation de produits de corrosion qui recouvrent la surface reste très localisée en absence de déformation et devient plus en plus homogène sur la surface lorsque la déformation augmente. Ce phénomène est également observé sur les valeurs de résistances R_f et R_{tc} . Les valeurs très faibles de ces résistances pour les niveaux de déformation très élevées montrent que le recouvrement de la surface par les produits de corrosion n'est pas suffisant pour limiter la corrosion du matériau.

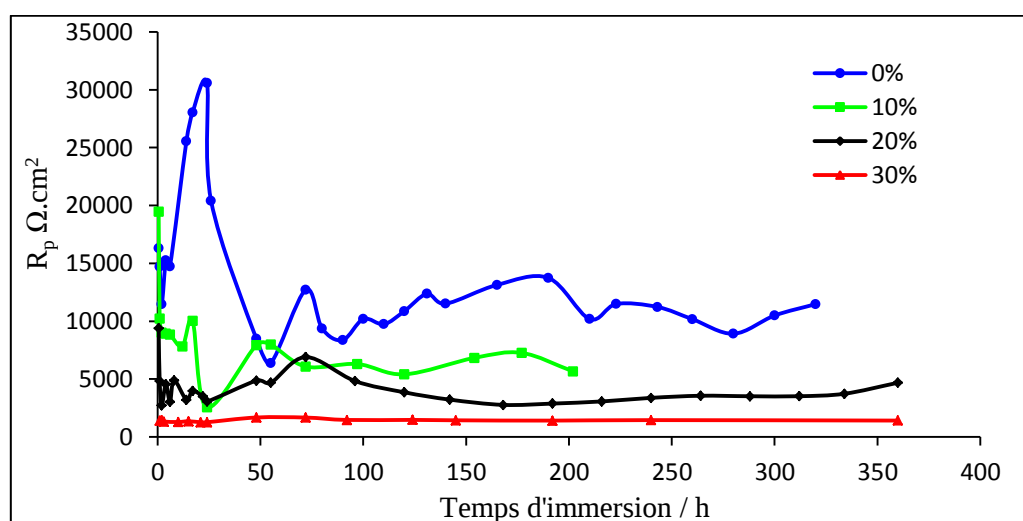


Figure III. 74 : Evolution de la résistance R_p en fonction du temps d'immersions pour différents niveaux de déformation (de 0 à 30%) du revêtement Zn-Al-Mg.

La valeur de la résistance R_p après stabilisation est tracée en fonction de la déformation (figure III.75). La diminution de R_p est linéaire. Dans ce cas, on a un impact important de la déformation sur l'accélération de corrosion du revêtement Zn-Al-Mg.

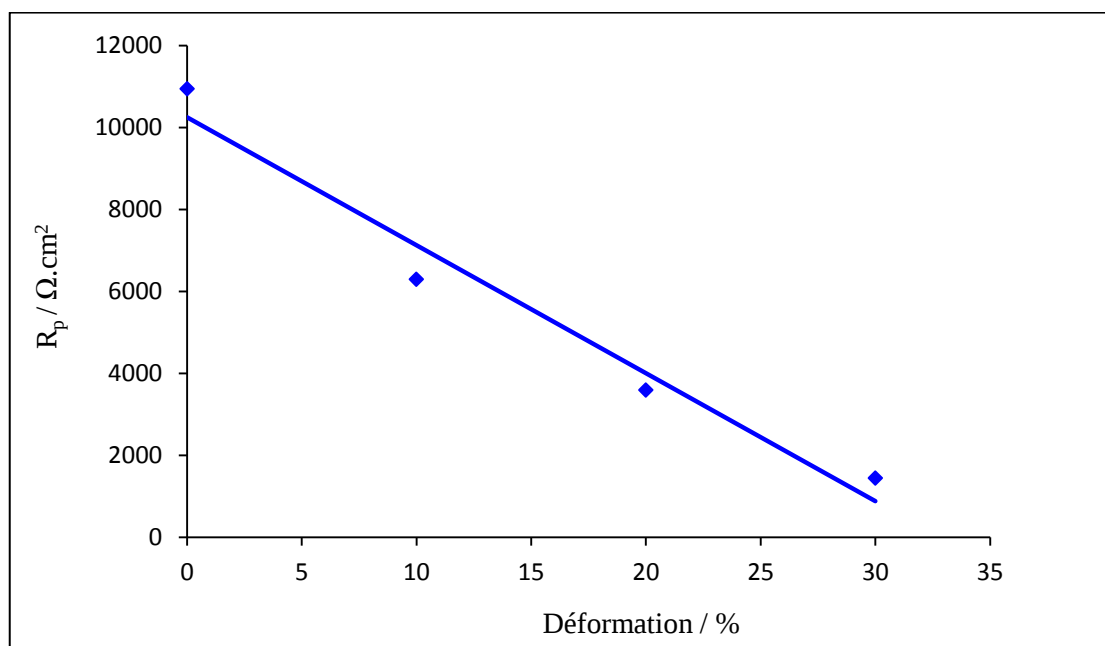


Figure III. 75 : Valeurs moyennes de la résistance R_p après stabilisation en fonction de la déformation du revêtement Zn-Al-Mg.

I.C.4 Synthèse

La figure III.76 schématise les phénomènes relatifs à l'effet de la déformation sur l'endommagement du revêtement Zn-Al-Mg. En absence de déformation, la corrosion de revêtement Zn-Al-Mg se traduit par une dissolution préférentielle des phases eutectiques et la formation de produits de corrosion de type LDH compacts et fissurés dans l'épaisseur. Certains parties du revêtement sont totalement dissoutes alors que d'autres sont intactes. On peut penser que cette dissolution préférentielle des eutectiques binaires $MgZn_2$ -Zn ou/et ternaires $MgZn_2$ -Zn-Al se traduit par des fluctuations assez marquées des différentes résistances, notamment de la résistance R_p .

Sur les échantillons déformés et pour des déformations inférieures à 15% on observe une augmentation du nombre des fissures. Au-delà de 15% de déformation se produisent l'ouverture des fissures et la décohésion du revêtement à l'interface. L'augmentation du nombre de fissures traversantes et de leur ouverture contribue à l'intensification du couplage galvanique entre le revêtement et le substrat. Cet accroissement du couplage galvanique conduit à une augmentation de la dissolution du revêtement pour assurer la protection du substrat. Cette protection se manifeste par la formation, autour et dans les fissures, de produits de corrosion qui ont des morphologies et compositions chimiques différentes : ZnO, LDH et oxyde de fer.

Les mesures de potentiel électrochimique mettent en évidence la compétition entre accroissement de surface réactive sur le flanc des fissures et augmentation d'acier mis à nu. Les mesures d'impédance mettent en évidence une dissolution intense et globalement plus homogène que ce qui se produit sur le revêtement non déformé.

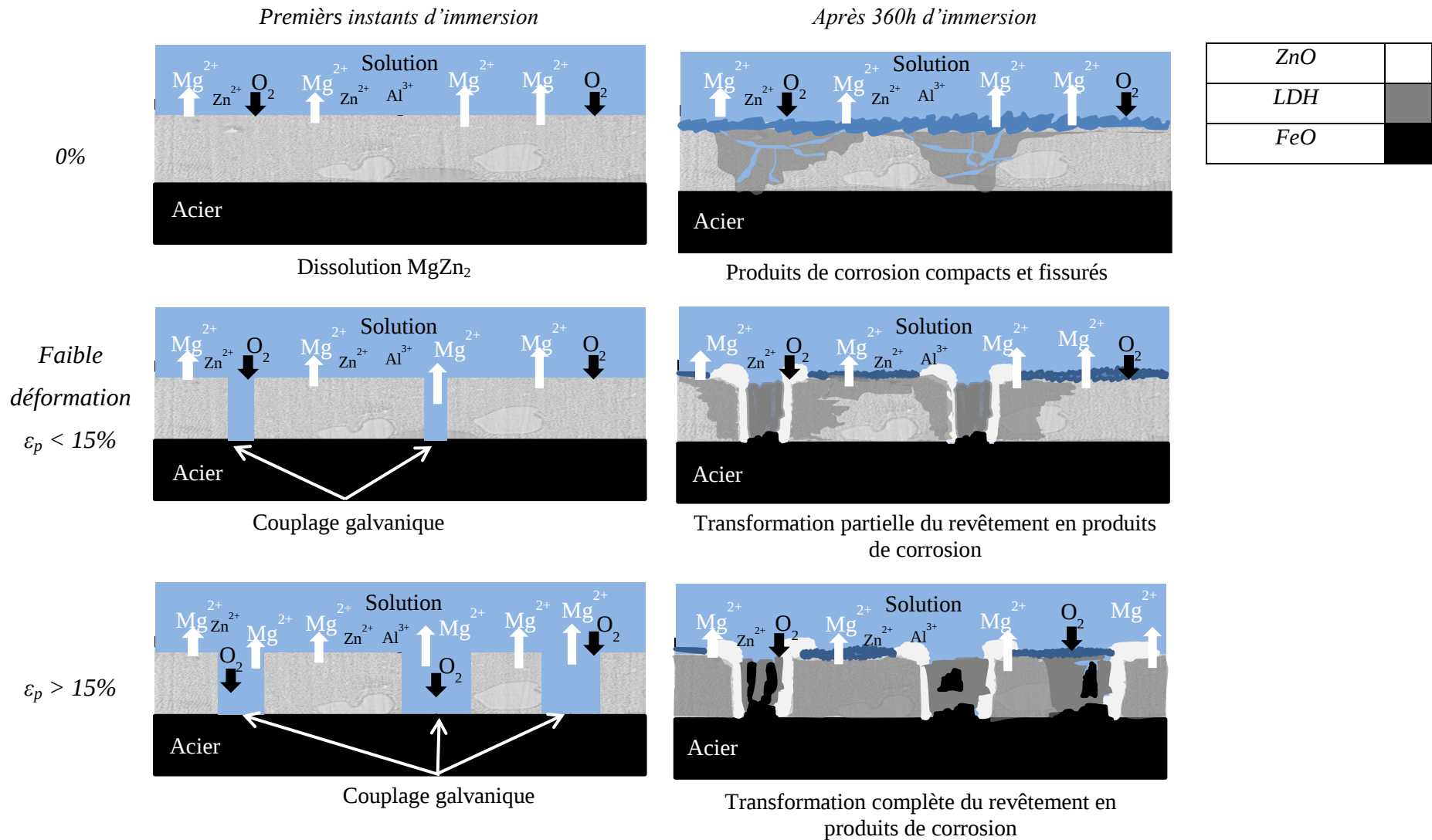


Figure III. 76 : Schéma présentant les mécanismes de corrosion liés à l'effet de la déformation sur le revêtement Zn-Al-Mg pour 0%, $\epsilon_p < 15\%$ et $\epsilon_p > 15\%$.

II. Comparaison de la durabilité des revêtements du Zinc et Zn-Al-Mg après chargement mécanique par essais de corrosion accélérée VDA 233-102.

Dans cette partie, nous présentons une comparaison de la tenue en corrosion des revêtements Zn et Zn-Al-Mg avec et sans déformation. Des coupons ont été exposés dans une enceinte climatique en utilisant les cycles VDA 233-102 (cf. chapitre 2). L'objectif de ces essais est de se rapprocher le plus possible des conditions réelles d'exposition avec des périodes courtes de contamination et avec une quantité plus faible en sel. Le maintien des éprouvettes est assuré par un support rectangulaire avec des rainures comme le montre la figure III.77.

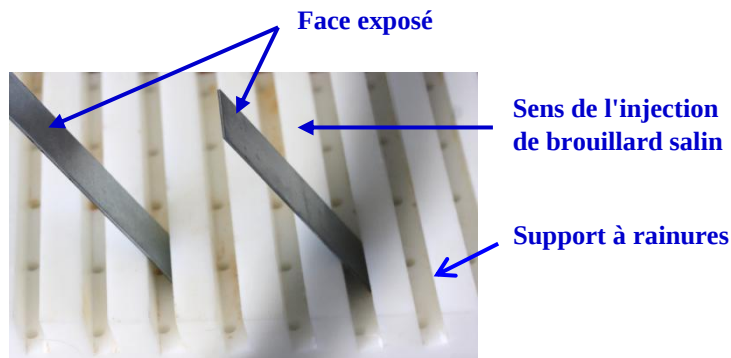


Figure III. 77 : Support de maintien des éprouvettes à l'intérieur de l'enceinte climatique.

La figure III.78 présente les faces exposées des deux revêtements Zn et Zn-Al-Mg pour différents niveaux de déformation (0, 10, 20 et 30%) après 1, 3 et 8 semaines d'exposition. Au premier abord, la corrosion est beaucoup plus intense dans la partie basse (à proximité de la zone de maintien de l'éprouvette), que dans la partie haute. Ce résultat est probablement lié à l'accumulation de liquide sur le support et dans les rainures. Dans ces conditions particulières, l'alternance des phases d'humidité et de séchage est beaucoup moins bien maîtrisée que dans la partie haute. On se trouve alors ici, dans des zones où les phénomènes de corrosion se rapprochent de ce qui se produirait dans des zones confinées. De telles situations étant tout à fait envisageables sur des structures réelles, il est intéressant d'étudier les deux zones (haute et basse). Dans un premier temps, nous présentons une description de la zone basse et par la suite, nous présenterons la zone haute. Après trois semaines d'exposition, la rouille rouge apparaît dans la partie inférieure du revêtement Zn. La surface qu'occupe cette rouille augmente avec la déformation (ligne rouge). En revanche, les échantillons Zn-Al-Mg ne présentent qu'une corrosion blanche qui s'intensifie avec la déformation ce qui traduisant une augmentation de la dissolution du revêtement.

Quel que soit le niveau de déformation, après 8 semaines d'exposition, on remarque que le revêtement Zn est complètement corrodé avec une corrosion rouge très intense. Le revêtement Zn-Al-Mg non déformé ne présente que de la corrosion blanche contrairement à celui à 30% de déformation où nous constatons l'apparition de la rouille rouge (figure III.79). On remarque aussi que le revêtement Zn-Al-Mg est moins dégradé que le revêtement Zn ce qui atteste d'une meilleure tenue à la corrosion du revêtement contenant du magnésium.

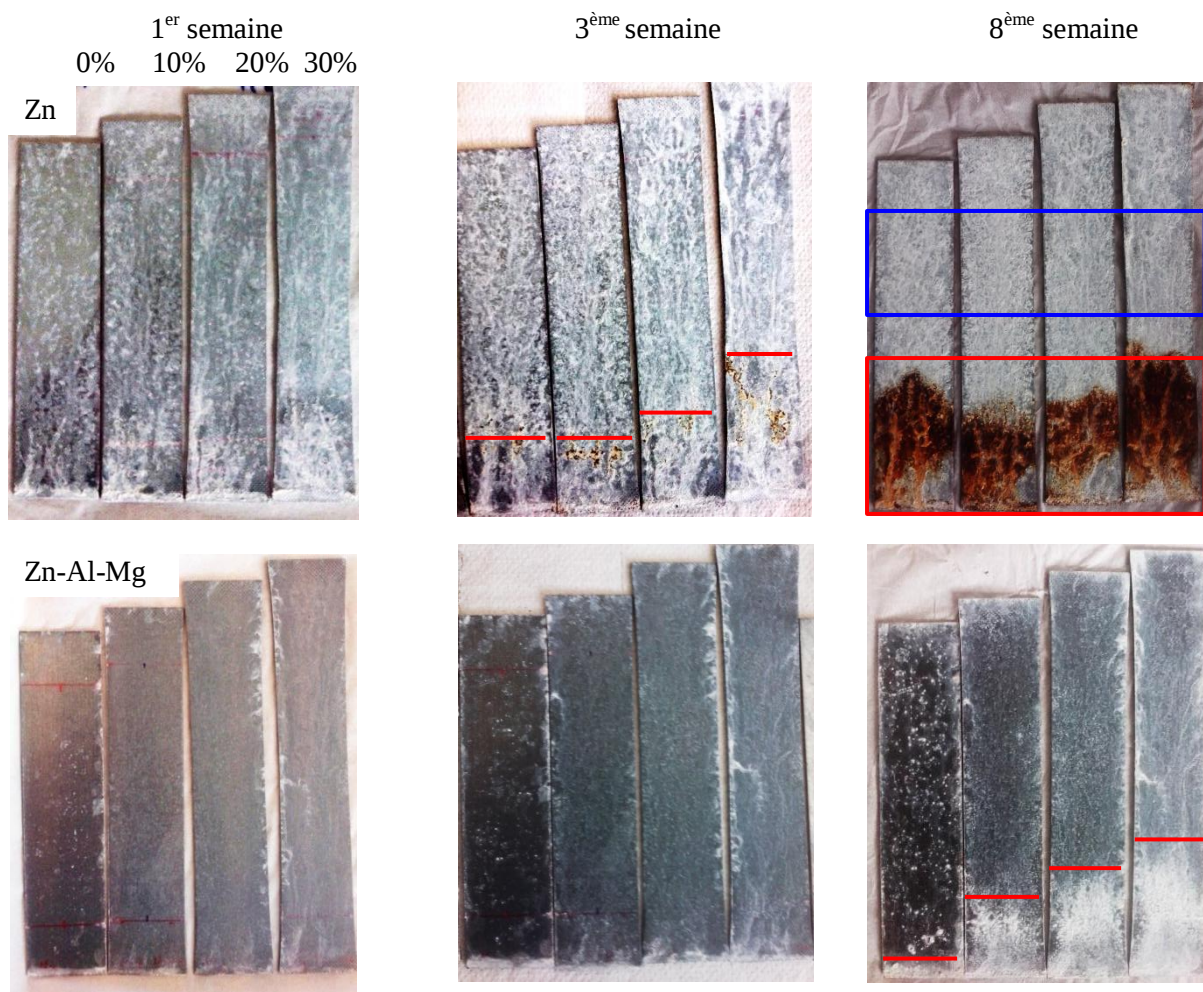


Figure III. 78 : Observation des surfaces des revêtements Zn et Zn-Al-Mg pour différents niveaux de déformation (0 à 30%) après 1, 3 et 8 semaines d'exposition.

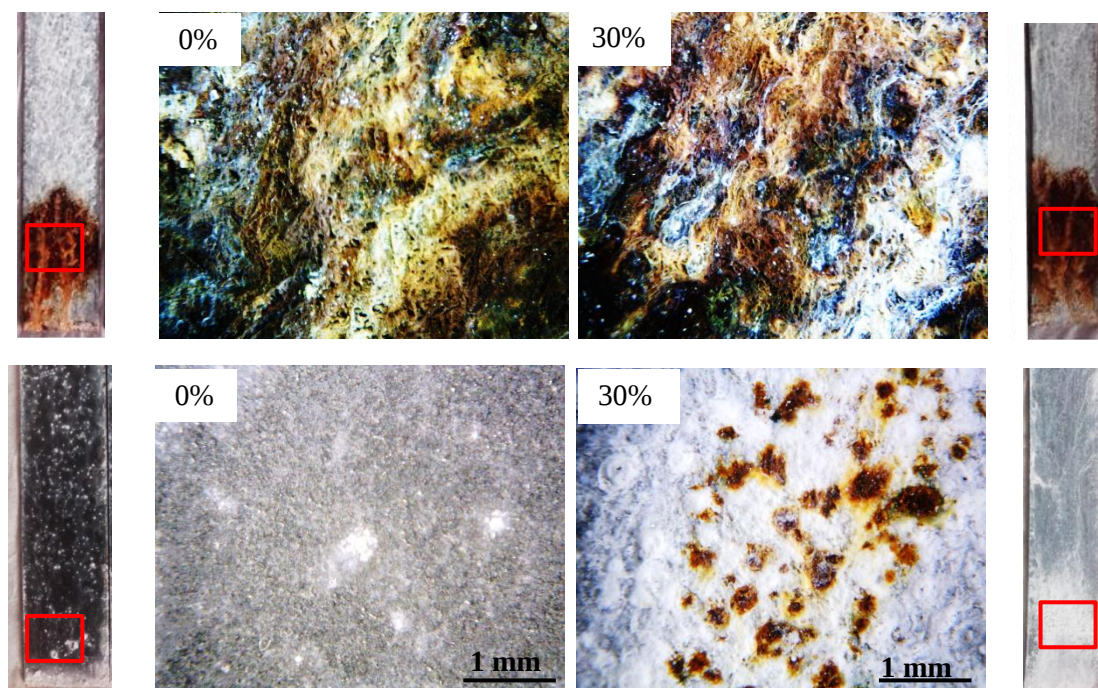


Figure III. 79 : Observation au microscope optique des surfaces après 8 semaines d'exposition des revêtements Zn et Zn-Al-Mg non déformés et déformés à 30% - agrandissement des zones localisées dans la partie basse.

Dans la partie supérieure, des observations en coupe du revêtement Zn ont été réalisées pour différents niveaux de déformation après 8 semaines d'exposition (figure III.80). On retrouve l'effet de la déformation. Les résultats sont tout à fait comparables à ceux qui ont été obtenus avec les essais d'immersion. On note une intensification de la dissolution sur les revêtements très déformés qui sont aussi, on le rappelle, moins épais.

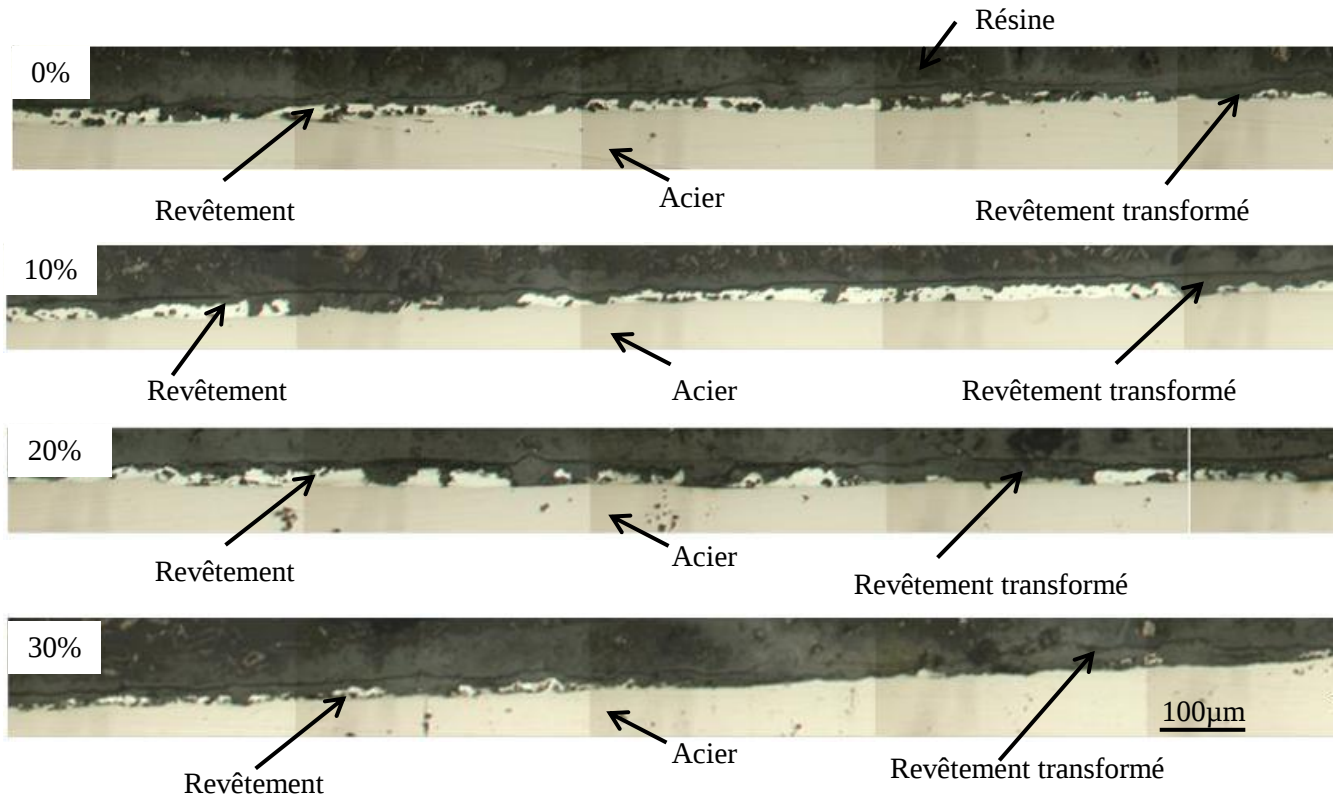


Figure III. 80 : Observation au microscope optique des coupes du revêtement Zn après 8 semaines d'exposition en brouillard salin pour différents niveaux de déformation 0, 10, 20, et 30%.

La figure III.81 présente des observations MEB en surface du revêtement Zn pour 0 et 30% de déformation après huit semaines d'exposition. Des produits de corrosion de morphologies semblables sont visibles sur les échantillons non déformés et déformés à 30%. L'agrandissement de ces zones montre la présence d'agglomérats répartis à priori de manière homogène. Cela n'a pas été constaté dans le cas des essais d'immersion (cf figure III.40 et 41). L'analyse chimique de ces agglomérats est illustrée sur la figure III.81. (0% zone X1 et 30% zone X1). Ils sont riches en élément Zn et pauvres en Cl, on les identifie donc comme des oxydes ou des hydroxydes de zinc. Nous avons aussi observé des zones en forme d'aiguilles (figure III.81. 0% zone X2 et 30% zone X2) qui contiennent du zinc et du chlore, ce qui traduit la présence de simonkolleite. La plupart des cas, la simonkolleite se positionne au-dessous des oxydes ou hydroxydes du zinc.

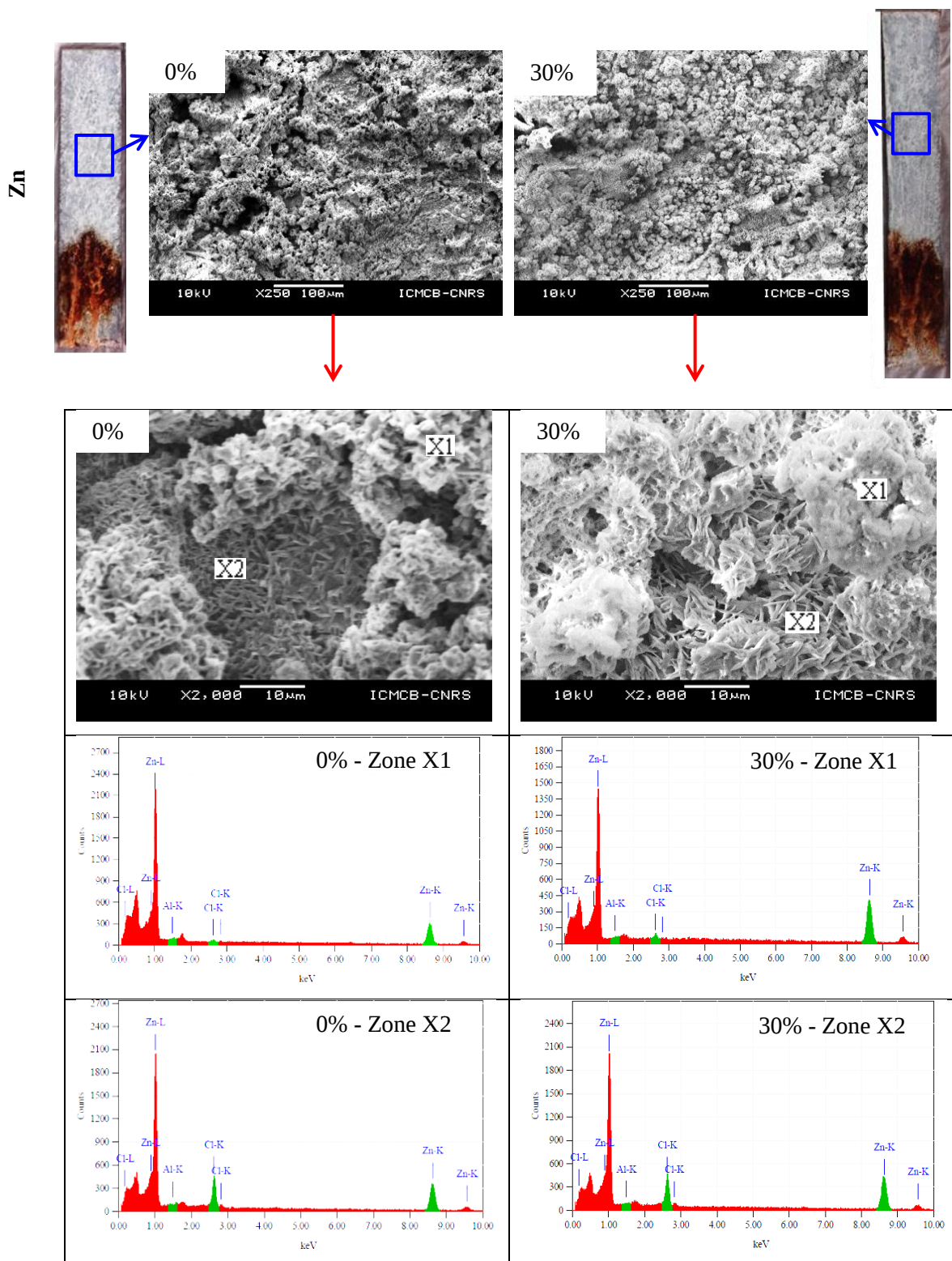


Figure III. 81 : Images MEB et analyses EDX du la surface du revêtement Zn après 8 semaines d'exposition en brouillard salin pour 0 et 30% de déformation.

La figure III.82 présente des images MEB et analyses EDX en coupe du revêtement Zn après 8 semaines d'exposition pour 0 et 30% de déformation. Comme dans les essais d'immersion, la quantité de revêtement transformé en produits de corrosion augmente avec la déformation. Les analyses chimiques près de la surface dans les deux cas (0 et 30% zone X1) révèlent la présence des éléments Zn et Cl donc de simonkolleite. Ceci

est en bon accord avec les analyses en surface. Par contre, les analyses des zones plus proches du substrat (0 et 30% zone X2) révèlent la présence de l'élément Fe, ce qui signifie que la corrosion du substrat a déjà commencé.

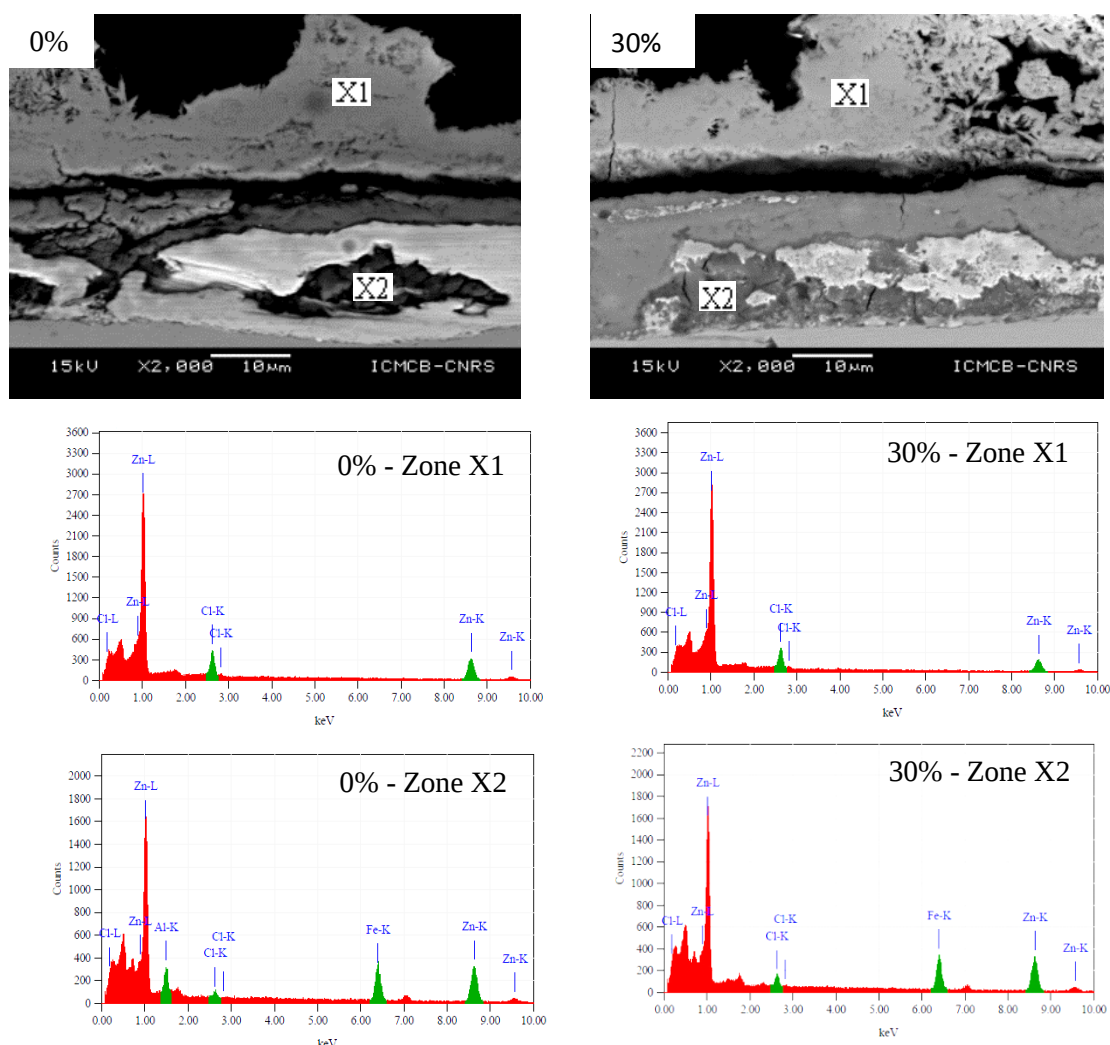


Figure III. 82 : Images MEB et analyses EDX en coupe du revêtement Zn après 8 semaines d'exposition en brouillard salin pour 0 et 30% de déformation.

La figure III.83 présente des observations en coupe du revêtement Zn-Al-Mg pour différents niveaux de déformation après 8 semaines d'exposition. On remarque que pour 0, 10 et 20% de déformation, le revêtement est quasiment intact. En revanche, l'échantillon à 30% de déformation, présente une légère dégradation autour des fissures. A la lumière de ces observations, on constate qu'à l'échelle macroscopique, le revêtement Zn-Al-Mg a une meilleure tenue à la corrosion que le revêtement Zn.

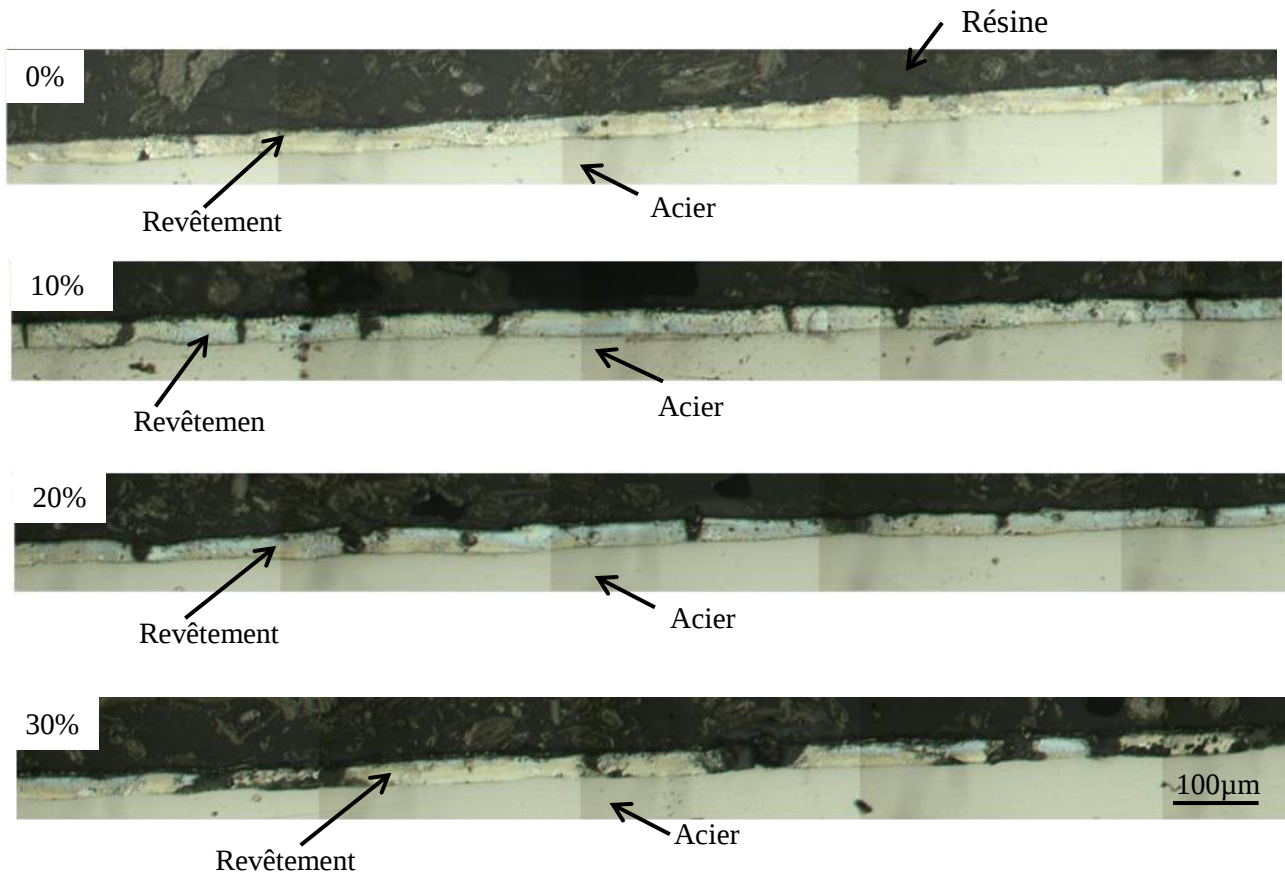


Figure III. 83 : Observation en microscope optique des coupes du revêtement Zn-Al-Mg après 8 semaines d'exposition en brouillard salin pour différents niveaux de déformation (de 0 à 30%).

La figure III.84 présente des images MEB et des analyses chimique EDX de la surface du revêtement Zn-Al-Mg pour 0 et 30% de déformation après 8 semaines d'exposition. La surface de l'échantillon non déformé est quasiment intacte mais on observe quelques zones corrodées sur lesquelles on discerne des agglomérats (figure III.84, 0% X1) et des zones moins corrodées (figure III 84, 0% X2). L'analyse chimique des zones X1 révèle la présence des éléments Zn et Cl, donc de simonkolleite, alors que la zone X2 révèle la présence de magnésium et l'aluminium en plus des deux éléments précédents.

La surface de l'échantillon à 30% de déformation présente des fissures partiellement masquées par des produits de corrosion. La présence de produits de corrosion à l'intérieur des fissures signifie que le revêtement a la capacité d'assumer une protection sacrificielle du substrat. Ce phénomène a déjà été présenté dans le cas des essais d'immersion. Par contre, la différence réside dans le fait que la densité de produits de corrosion autour des fissures est très faible en brouillard salin par rapport à celle qui avait été observé après les essais d'immersion. Cela nous conduit à supposer que la cinétique de dissolution du revêtement Zn-Al-Mg est plus lente. Les analyses chimiques EDX sont les mêmes que celles qui ont été obtenues sur l'échantillon non déformé.

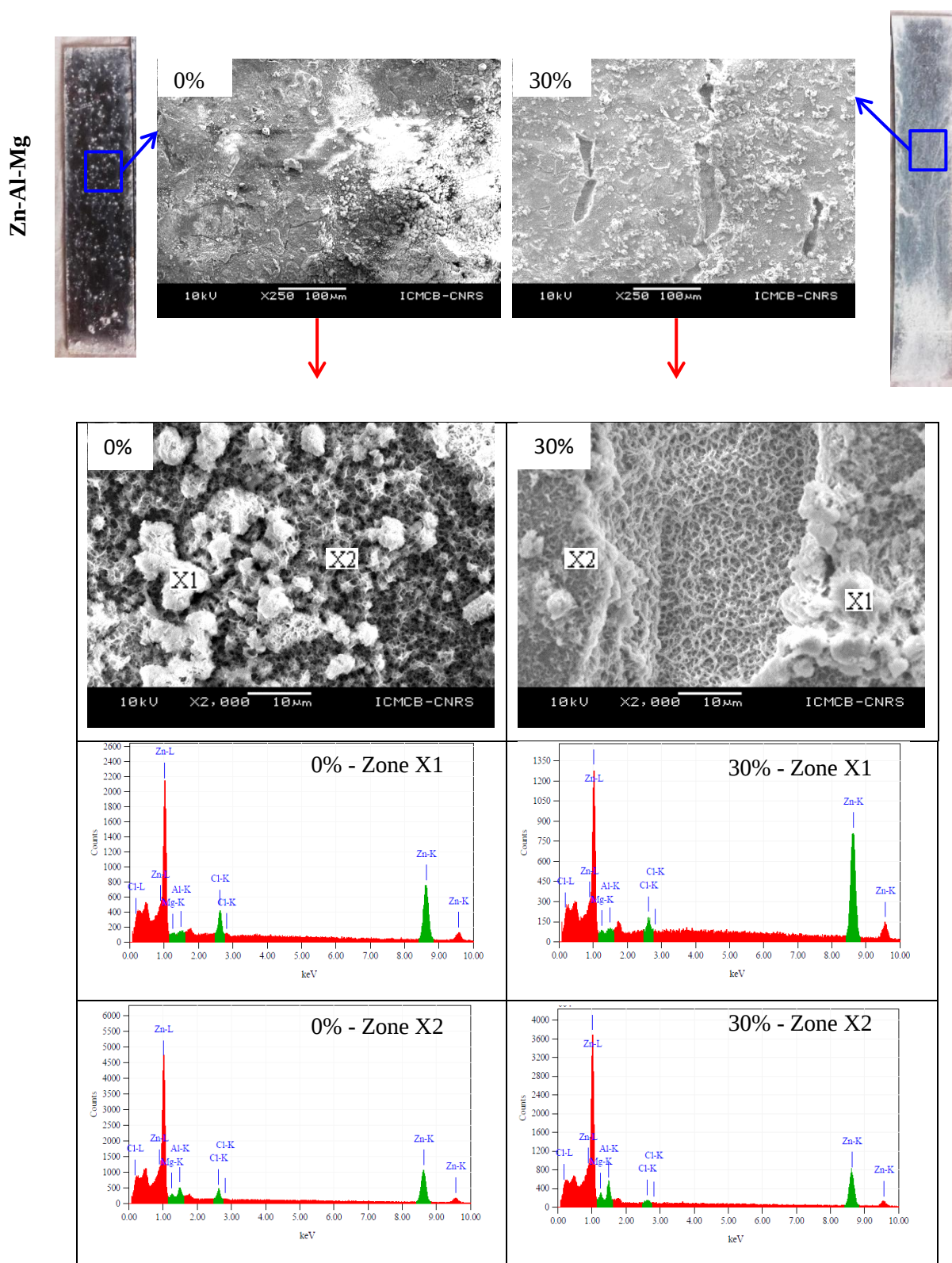


Figure III. 84 : Images MEB et analyses EDX du la surface du revêtement Zn-Al-Mg après 8 semaines d'exposition pour 0 et 30% de déformation.

Les analyses chimiques réalisées sur une coupe du revêtement Zn-Al-Mg non déformé après 8 semaines d'exposition (figure III.85) révèlent la présence des l'éléments Zn et de Mg contrairement à ce que nous avons observé en immersion. Juste en dessous de cette couche (zone X2), nous constatons la formation d'une couche

riche en éléments Zn, Al et Mg. Cela traduit sans doute la présence de produits de corrosion de type LDH ($(\text{Zn, Mg})_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3$). Les analyses chimiques de la zone X3 révèlent la présence des éléments Zn, Al et Cl, caractéristiques d'une LDH [$\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$]. On note ici que le magnésium ne participe pas à la formation des produits de corrosion dans l'épaisseur alors qu'il contribue à la formation des produits de corrosion près de la surface.

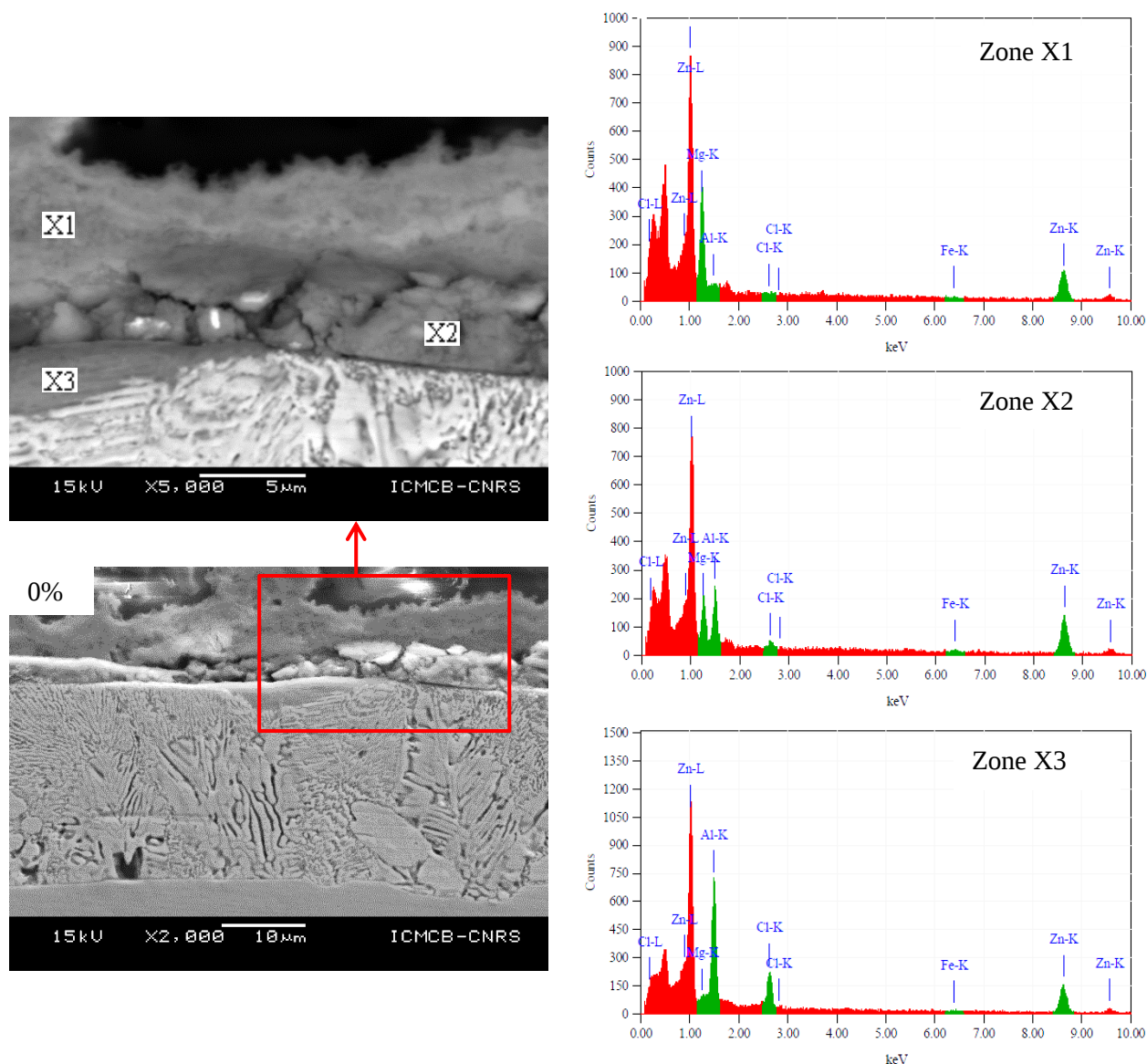


Figure III. 85 : Images MEB et analyses EDX en coupe du revêtement Zn-Al-Mg après 8 semaines d'exposition en brouillard salin pour échantillon non déformé.

La figure III.86 présente des images MEB et analyses EDX en coupe du revêtement Zn-Al-Mg après 8 semaines d'exposition pour 30% de déformation. Pour toutes les fissures, on observe la formation d'une couronne de produits de corrosion à l'intérieur de celles-ci. Cela montre qu'une fois formée cette couronne permet la protection du substrat. Les analyses chimiques au fond de la fissure (zone X1) montrent la présence de l'élément Zn, alors l'analyse des flancs (zones X2 et X3), révèle la présence des éléments Zn, Al et Mg, donc d'une LDH $(\text{Zn, Mg})_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3$.

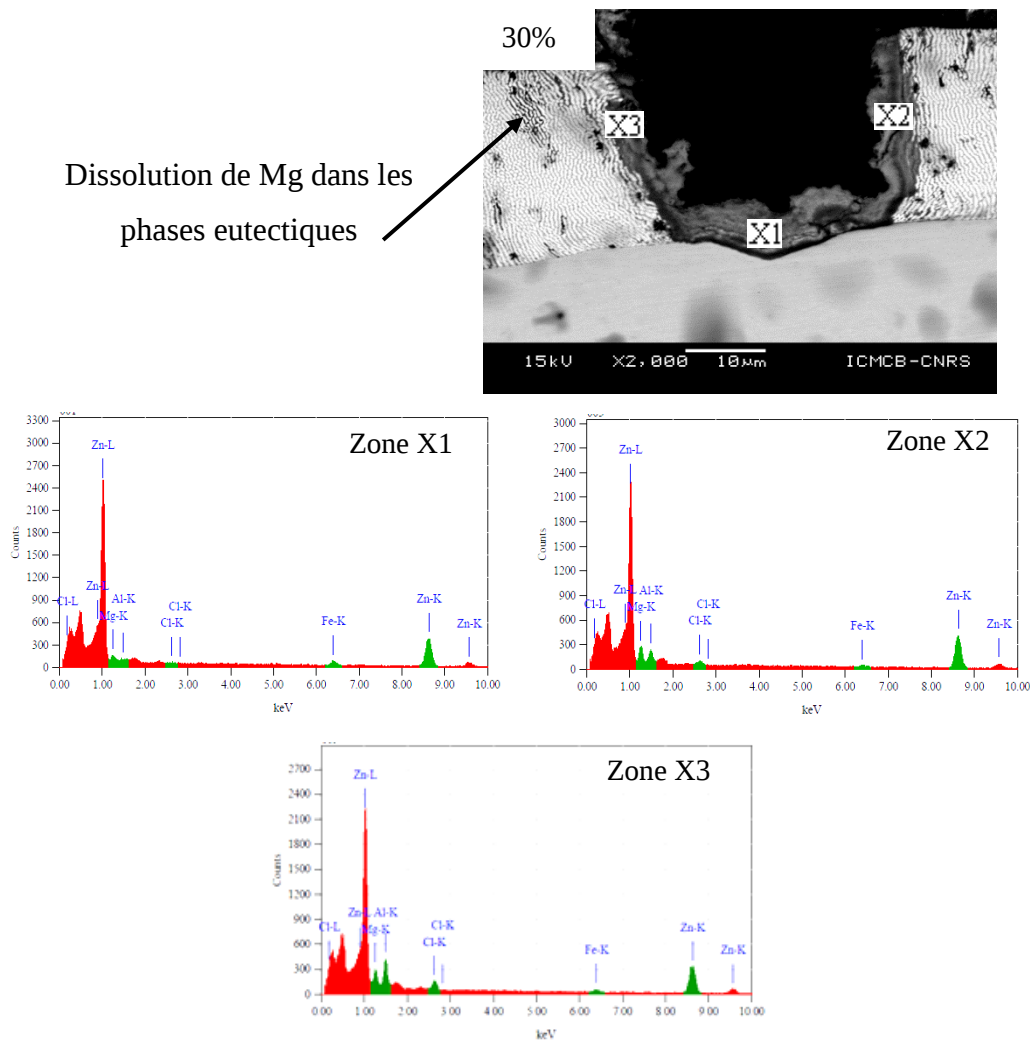


Figure III. 86 : Images MEB et analyses EDX en coupe du revêtement Zn-Al-Mg après 8 semaines d'exposition en brouillard salin pour 30% de déformation.

- Essais électrochimique après essais de corrosion accélérés**

Nous avons réalisé des essais d'impédance électrochimique sur les échantillons précédents après 8 semaines d'exposition en brouillard salin (essai VDA). Ces essais d'une durée de 48h, ont été menés uniquement sur la partie supérieure de deux revêtements dans une solution de NaCl 10g/l pour conserver la concentration en chlorures imposée dans l'essai VDA. La figure III.87 présente l'évolution du module à BF (10mHz) en fonction du temps d'immersion des revêtements Zn et Zn-Al-Mg pour 0 et 30% de déformation. On constate une diminution du module en fonction de temps d'immersion pour les quatre essais. Ce qui traduit une dissolution intense des produits de corrosion formés auparavant.

Sur le revêtement de zinc, les valeurs du module sont faibles et varient peu. Il n'y a quasiment pas d'effet de la déformation. Ce résultat est certainement lié au fait que les produits de corrosion formés sur la surface du matériau sont les mêmes, c'est-à-dire de la simonkolleite et /ou des oxydes et des hydroxydes de zinc. Dans ces conditions, les cinétiques de dissolution sont comparables.

Sur le revêtement Zn-Al-Mg, les produits de corrosion formés sont beaucoup plus protecteurs (LDH) ce qui se traduit par des valeurs de modules initiaux très élevés (10 fois plus) que sur le revêtement Zn. La présence de ces oxydes de magnésium en extrême surface et de LDH compacts limite les cinétiques de corrosion. On notera toutefois que l'écart entre les deux revêtements s'amenuise au cours du temps d'immersion, il n'est plus que d'un facteur 3 après 48 heures.

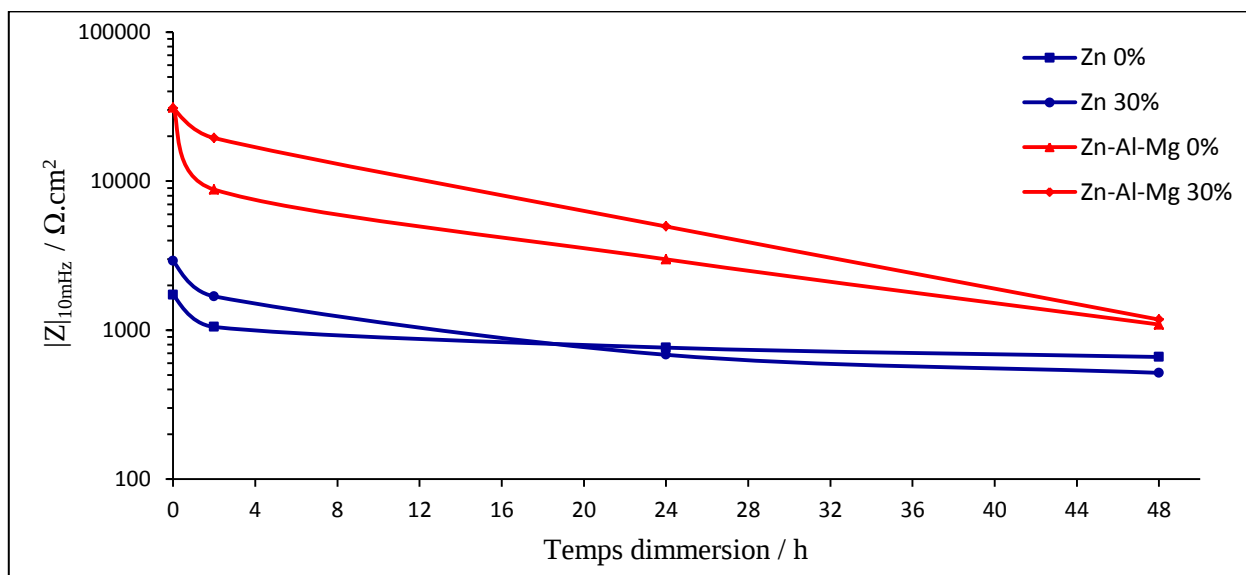


Figure III. 87 : Evolution du module d'impédance à 10mHz en fonction du temps d'immersion dans une solution de 10g/l NaCl sur les revêtements de Zn et Zn-Al-Mg non déformés et déformés à 30% ayant subi au préalable un essai d'exposition en brouillard salin de type VDA.

• Synthèse

Dans cette partie, nous avons montré la meilleure résistance à la corrosion du revêtement Zn-Al-Mg dans le cas des essais en enceinte climatique par rapport aux essais d'immersion. C'est la présence de magnésium qui peut expliquer ce résultat. En effet, la dissolution des phases MgZn_2 , donc la présence des ions Mg^{2+} sur la surface permet de limiter l'augmentation du pH et aussi de favoriser la formation de LDH qui sont des produits de corrosion compacts et très résistifs comme le montrent les mesures d'impédance électrochimique (figure III.87). Cependant, les observations réalisées dans les zones qui se situent à proximité des rainures du support permettant le maintien des éprouvettes, ont montré que dans ces situations de « confinement » une corrosion importante de l'acier est observée sur les échantillons déformés alors qu'il n'y a pas de traces de rouille sur les échantillons non déformés. Aussi, on peut considérer que si l'ajout de magnésium et d'aluminium est bénéfique pour la tenue à la corrosion atmosphérique des revêtements galvanisés, les conditions de confinement associées à des déformations plastiques importantes ne confèrent plus au revêtement le même pouvoir protecteur.

Chapitre 4 : Comportement en corrosion du revêtement de Zn-55Al sans et après chargement mécanique uniaxial

I. Comportement en corrosion du revêtement galvanisée Zn-55Al avant et après chargement mécanique uniaxial : Essais d'immersion.....	121
I.1 Caractérisation microstructurale des revêtements Zn-55Al	121
I.2 Effet de la déformation sur l'endommagement de revêtement de Zn-55Al.....	122
I.3 Comportement en corrosion du revêtement Zn-55Al sous chargement uniaxial (traction simple).....	126
I.3.1 Evolution de la microstructure après essais d'immersion	126
I.3.2 Evolution du comportement électrochimique après essais d'immersion	133
I.3.3 Analyse des résultats de simulation d'essais d'impédance électrochimique.....	137
II. Tenue à la corrosion du revêtement Zn-55Al après chargement mécanique par essais de corrosion accélérée VDA 233-102.	140

I. Comportement en corrosion du revêtement galvanisée Zn-55Al avant et après chargement mécanique uniaxial : Essais d'immersion

Le revêtement Zn-55Al est présenté séparément des deux autres car sa composition chimique (43,4 Zn- 55Al-1,6Si) est très différente de celle des deux autres revêtements majoritairement constituées de zinc. Le choix de ce revêtement est lié à sa bonne résistance à la corrosion mais pour lequel il y a peu de résultats sur l'impact de la déformation.

I.1 Caractérisation microstructurale des revêtements Zn-55Al

L'observation de la surface à l'œil nu présente un aspect fleuré typique du revêtement Zn-55Al (figure IV.1.a). Nous observons sur la figure IV.1.b, des groupes avec des secteurs sombres et brillants ont une forme triangulaire délimitée par deux lignes de bordure droites rayonnant à partir d'un point central appelé centre de fleurage (figure IV.1.c). Selon Chene et al. [121, 122], les lignes droites frontalières de chaque secteur sont les bras dendritiques primaires riches en aluminium et les bras dendritiques au sein de chaque secteur sont des bras secondaires ou tertiaires.

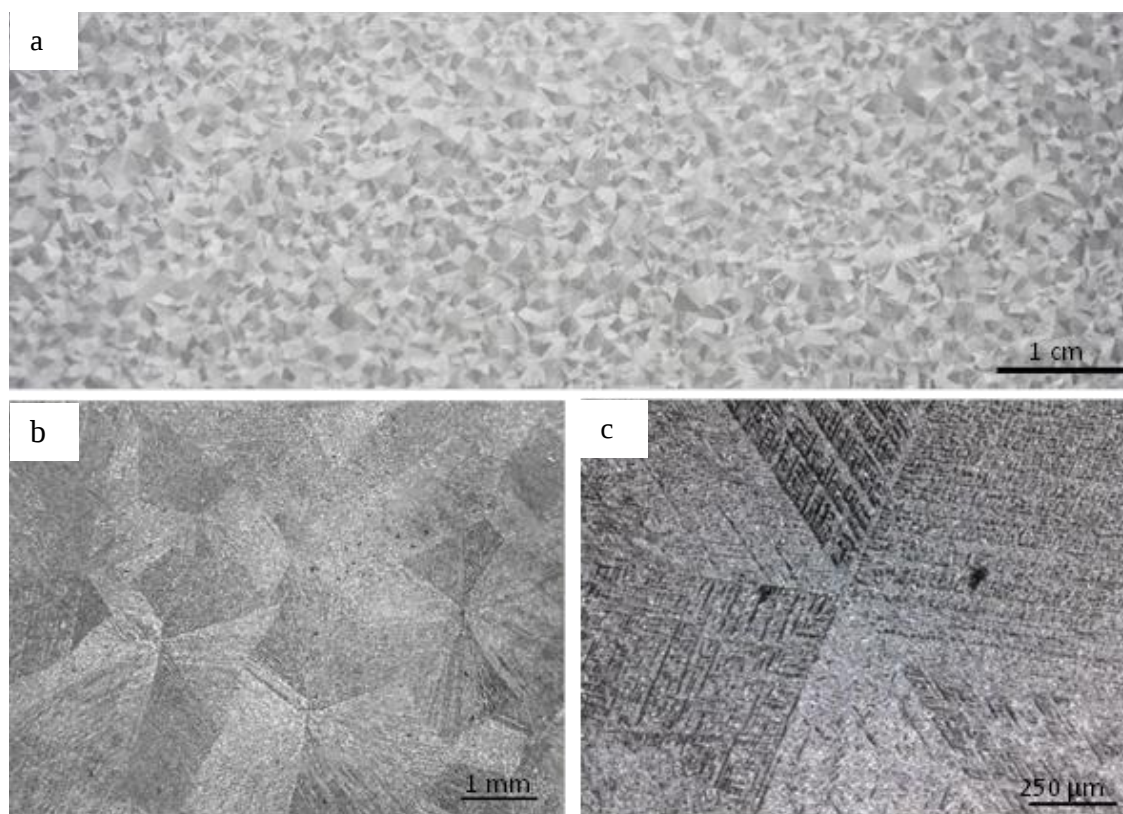


Figure IV. 1 : Images du fleurage typique du revêtement Zn-55Al a) observé à l'œil nu, b) et c) en microscope optique.

La figure IV.2 présente une image MEB et l'analyse EDX du revêtement en coupe de Zn-55Al (figure IV.2 a) à d)). La microanalyse EDX met en évidence la présence de différentes zones (figure IV.2 e) : des zones riches, en aluminium, des zones riches en zinc, quelques phases riches en silicium et une couche d'intermétallique Zn-Al-Si-Fe à l'interface d'environ 3µm d'épaisseur. On rappelle que ce revêtement est constitué de 80% de phase dendritique riche en aluminium et 20% de phase interdendritique riche en zinc.

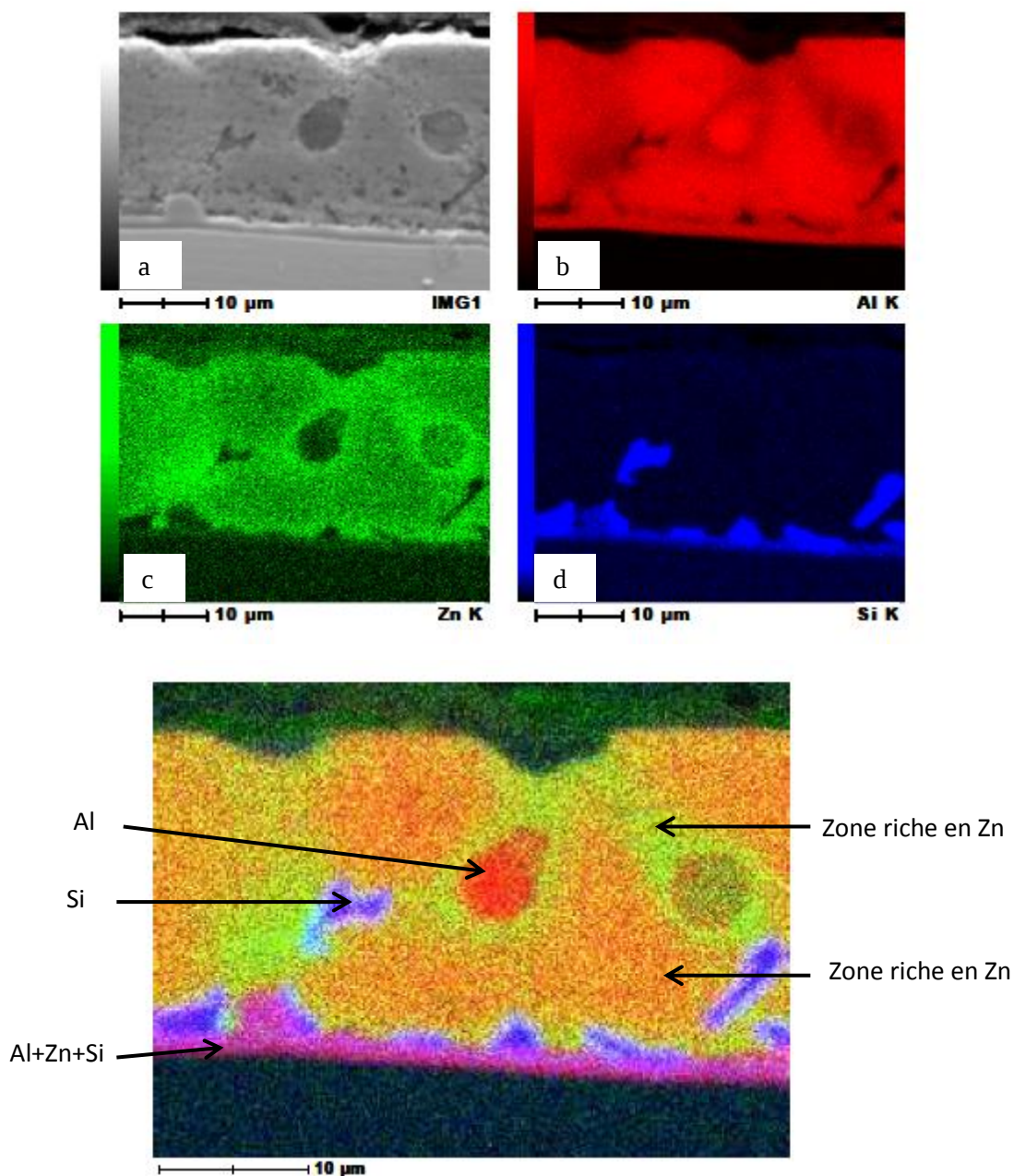


Figure IV. 2 : a) Micrographies MEB en électrons secondaires de la section transversale du revêtement Zn-55Al et analyse chimique EDX des éléments b) Al, c) Zn et d) Si. e) cartographie superposé des éléments

I.2 Effet de la déformation sur l'endommagement de revêtement de Zn-55Al

Pour l'étude de l'effet de la déformation sur les propriétés anticorrosion du revêtement Zn-55Al, nous avons également réalisé des essais de traction pour des niveaux de déformation imposés (10%, 20%, 30% et 40%). Les surfaces des échantillons déformés ont été analysées par microscope électronique à balayage. La figure IV.3 présente des images MEB en électrons secondaires de la surface après déformation. La déformation de 40% a été prélevée dans une zone très localisée de l'échantillon déformé à 30%. Pour 10% de déformation nous constatons la présence de quelques fissures sur la surface. On note que le nombre, l'ouverture et la longueur des fissures augmentent avec la déformation.

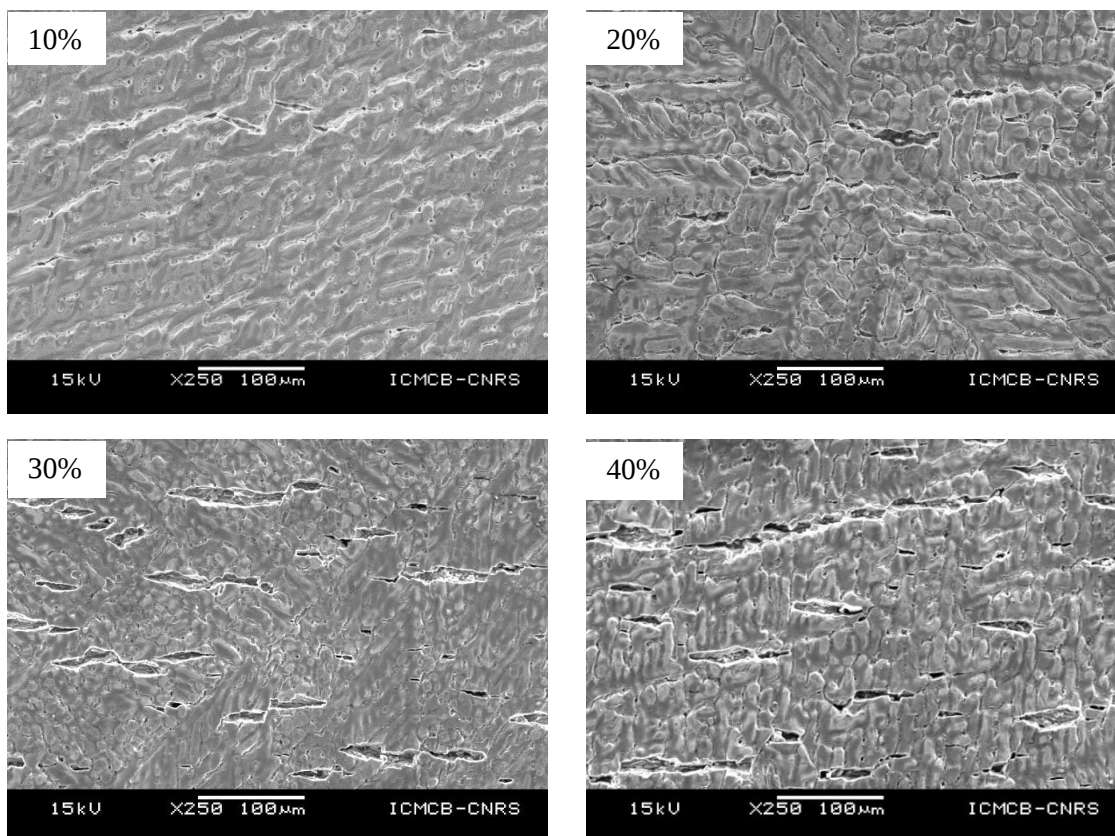


Figure IV. 3 : Images MEB de la surface de l'échantillon Zn-55Al après déformation 10, 20, 30 et 40%.

A un grossissement plus important, nous observons des microfissures sur la surface de l'échantillon déformé à 10% (figure IV.4.a). L'image MEB en contraste chimique (figure IV.4.b) montre que ces microfissures sont principalement localisées dans les zones interdendritiques riches en zinc. Nous constatons aussi que les fissures peuvent se propager dans les zones dendritiques riches en aluminium (figure IV.4.b, cercle rouge).

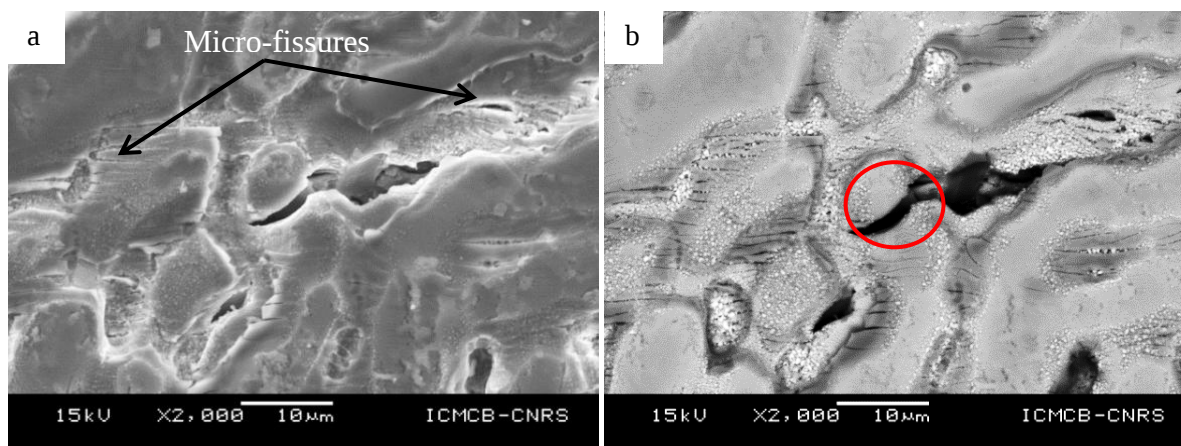


Figure IV. 4 : Images MEB de la surface du revêtement Zn-55Al à 10% de déformation, a) en électrons secondaires, b) en électrons rétrodiffusés.

La figure IV.5 présente des images MEB des sections en électrons secondaires pour 10 et 20% de déformation. Pour 10% de déformation (figure IV.5.a), on note la présence des fissures dans les phases dendritiques et interdendritiques. On observe aussi des fissures qui s'amorcent dans la couche d'intermétallique et qui se propagent vers le revêtement. Pour 20% de déformation, nous constatons la présence de fissures plus larges (figure IV.5.b), comme cela a été déjà noté sur les observations en surface, ainsi qu'une forte détérioration de la couche intermétallique à l'interface acier/revêtement. Il y a même de la décohésion. L'acier peut être alors en contact direct avec l'environnement agressif lors d'un essai d'immersion ou de brouillard salin.

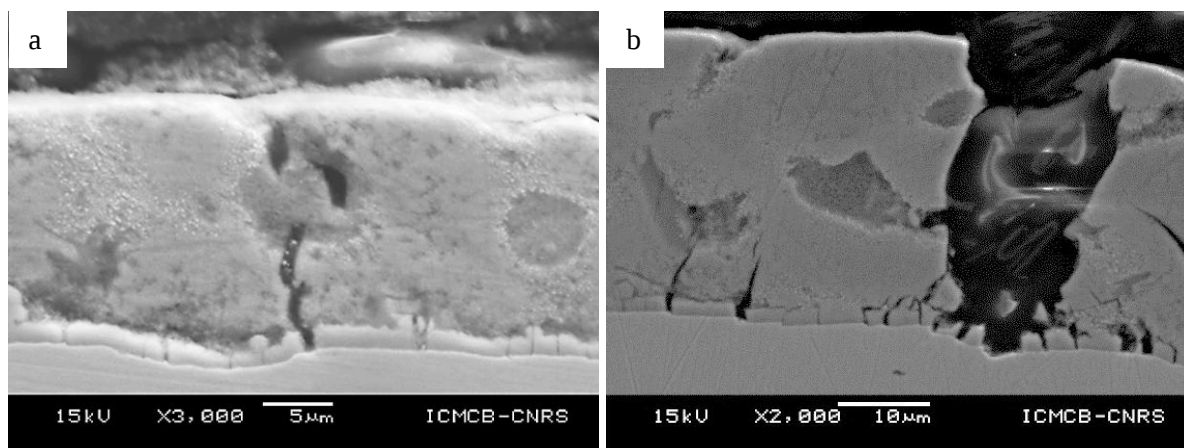


Figure IV. 5: Images MEB des sections en électrons secondaires, a)10% déformation, b) 20% déformation.

La figure IV.6.a présente des secteurs en forme triangulaire des différentes fleurs. Les lignes de mêmes couleurs délimitent un secteur d'une même fleur. La ligne rouge en pointillés montre une limite incurvée entre plusieurs fleurs des différents secteurs d'une même fleur. Nous avons remarqué que la propagation de certaines fissures se fait préférentiellement dans cette limite comme le montre la figure IV.6 .b. Nous avons aussi constaté que le nombre et l'ouverture de ce type de fissures augmente avec la déformation.

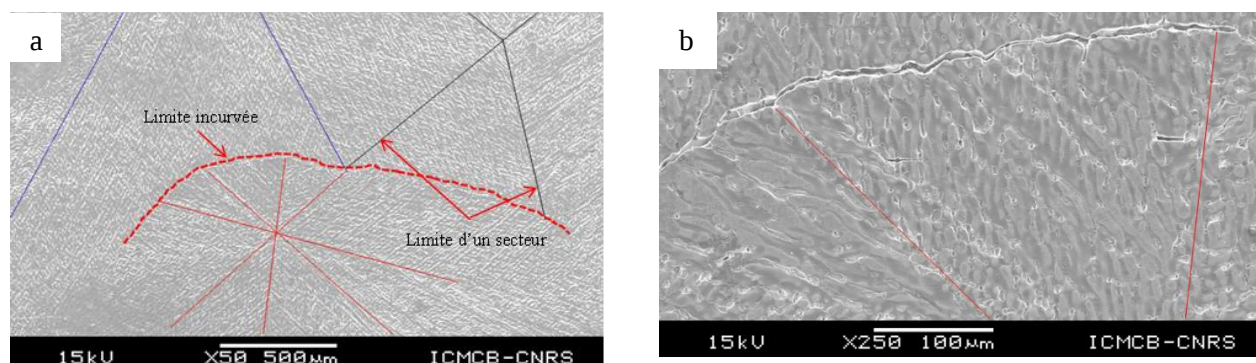


Figure IV. 6 : Images MEB de la surface du revêtement Zn-55Al après 10% de déformation, a) secteurs en forme triangulaire de différentes fleurs, b) fissuration dans la zone frontière entre les fleurs.

- **Évolution de la densité de fissures et l'épaisseur du revêtement en fonction de la déformation**

Les observations en microscope optique sur les sections pour chaque niveau de déformation plastique (figure V1.7), confirment l'augmentation du nombre de fissures déjà observée sur la surface (figure V1.3). Elles sont traversantes dès 10% de déformation et leur largeur augmente avec la déformation.

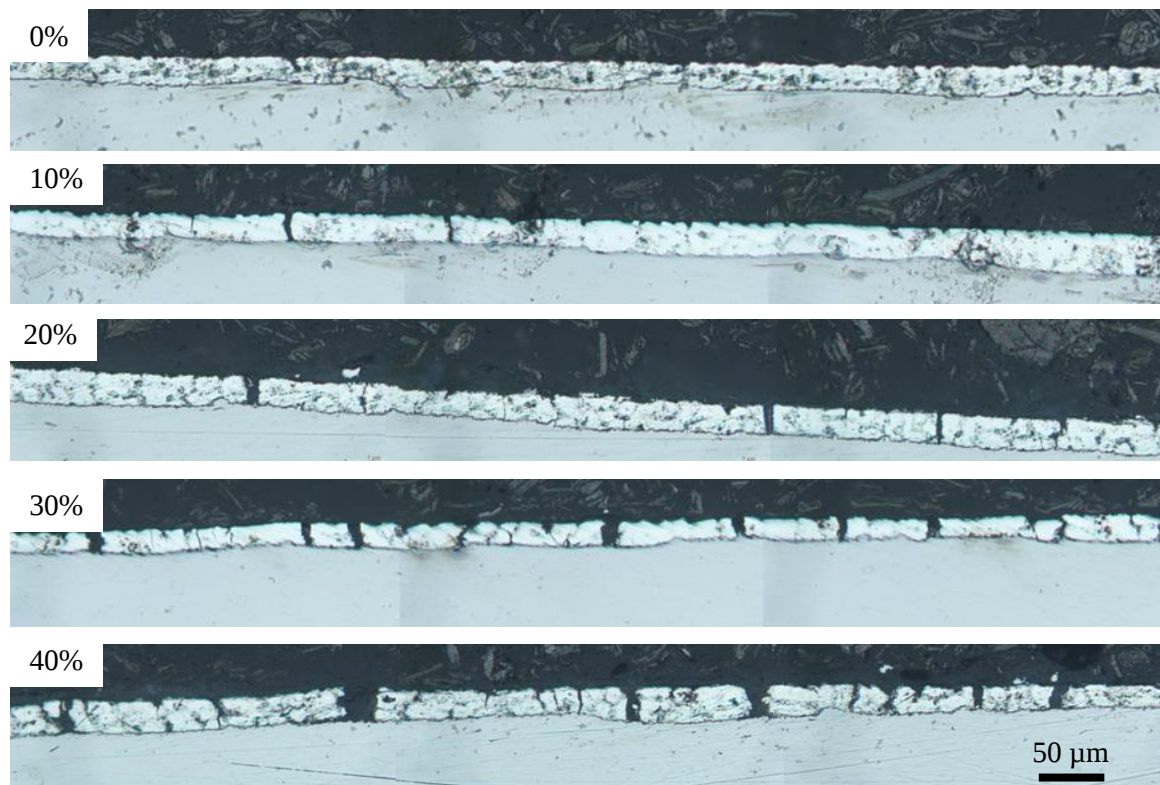


Figure IV. 7 : Observations optiques du revêtement Zn-55Al en section après déformation à différents niveaux de déformation (0, 10, 20, 30, et 40%).

Pour déterminer l'évolution du nombre de fissures et de l'épaisseur du revêtement en fonction de la déformation, nous avons réalisé la même étude statistique que pour les deux autres revêtements. Rappelons que pour chaque niveau de déformation, nous avons pris 15 photos au même grandissement (x200) et n'avons comptabilisé que les fissures traversantes. Les résultats (figure IV.8) montrent l'évolution du nombre de fissures en fonction de la déformation. Trois stades d'évolution peuvent être définis :

- De 0 à 20% de déformation, on remarque une augmentation lente jusqu'à environ 35 fissures/cm.
- Entre 20 et 30% de déformation il y a une forte augmentation du nombre de fissures pour atteindre une densité linéique de 85 fissures/cm.
- Entre 30 et 40% de déformation, il y a plus d'évolution de la densité de fissures.

La (figure IV.9) montre que l'épaisseur du revêtement varie peu avec la déformation. Cela signifie que le mécanisme prépondérant d'accommodation de la déformation pour ce revêtement est aussi, comme pour le revêtement Zn-Al-Mg l'augmentation de la densité et de l'ouverture des fissures. Cependant, il existe une différence notable puisqu'ici, la densité de fissures attend 85 à 90 fissures par cm pour 30% de déformation alors qu'elle est 2,5 fois plus faible pour le revêtement Zn-Al-Mg.

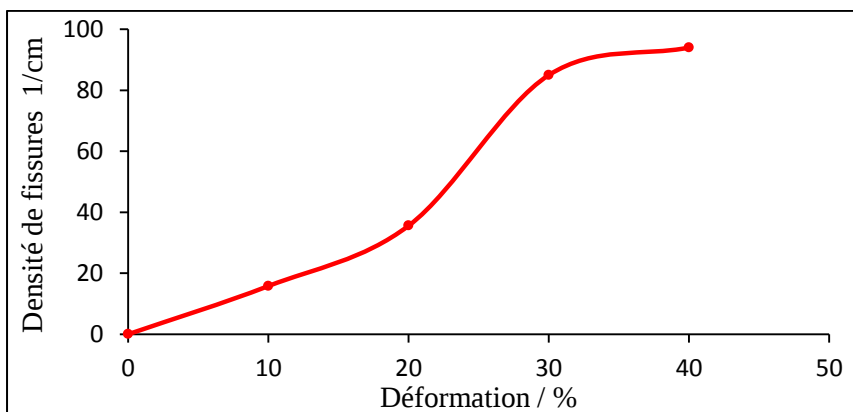


Figure IV. 8 : Evolution de la densité de fissures traversantes dans le revêtement Zn-55Al en fonction des niveaux de déformation (de 0 à 40%).

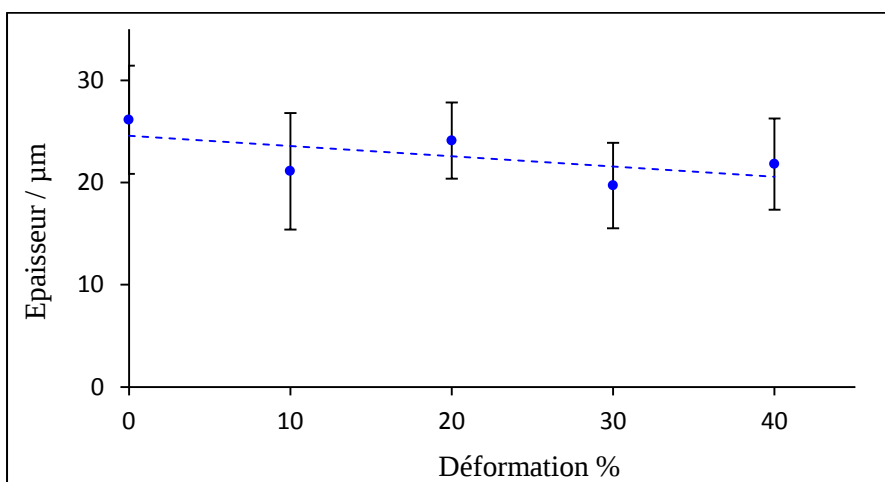


Figure IV. 9 : Evolution de l'épaisseur du revêtement Zn-55Al en fonction du niveau de déformation plastique (de 0 à 40%).

I.3 Comportement en corrosion du revêtement Zn-55Al sous chargement uniaxial (traction simple).

I.3.1 Evolution de la microstructure après essais d'immersion

Pour mieux comprendre le comportement global en corrosion du revêtement Zn-55Al, nous avons réalisé des observations en MEB sur la surface pour différents temps d'immersion (24h, 72h, 360h).

La figure IV.10 présente des images MEB en contraste chimique de la surface du revêtement non déformé après 24h et 72h d'immersion. Après 24h d'immersion (figure IV.10.a), on remarque que la corrosion est localisée dans les zones interdendritiques riches en zinc. Une intensification de la corrosion peut être observée dans ces zones après 72h d'immersion (figure IV.10. b). Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par de nombreux auteurs [21, 22, 50] qui attestent que la corrosion de ce revêtement Zn-55Al commence par une dissolution de cette phase.

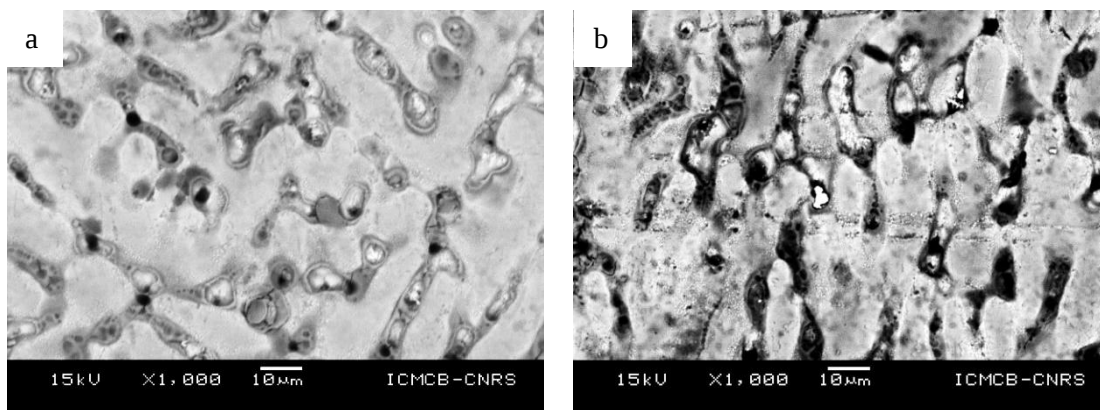


Figure IV. 10 : Images MEB en contraste chimique du la surface du revêtement Zn-55Al non déformé pour : a) 24h d'immersion b) 72h d'immersion.

L'évolution de l'état de surface pour 0, 10 et 30% de déformation après 24h et 72h d'immersion est illustrée sur la figure IV.11. Après 24h d'immersion (figure IV.11.b), on remarque qu'il y a plus de produits de corrosion sur la surface de l'échantillon déformé à 10% que sur l'échantillon sans déformation (figure IV.11.a). Cependant après 72h d'immersion, ces échantillons (figure IV.11.d et figure IV.11.e respectivement) présentent le même recouvrement homogène de la surface par des produits de corrosion avec une alternance de zones claires et de zones sombres. Pour 30% de déformation et pour 24h d'immersion (figure IV.11.c), des produits de corrosion en fond de fissures ont été observés. Après 72h d'immersion, la densité des produits de corrosion est plus marquée autour des fissures. Ce qui montre comme pour le revêtement Zn-Al-Mg l'aspect sacrificiel de ce revêtement en présence de fissures.

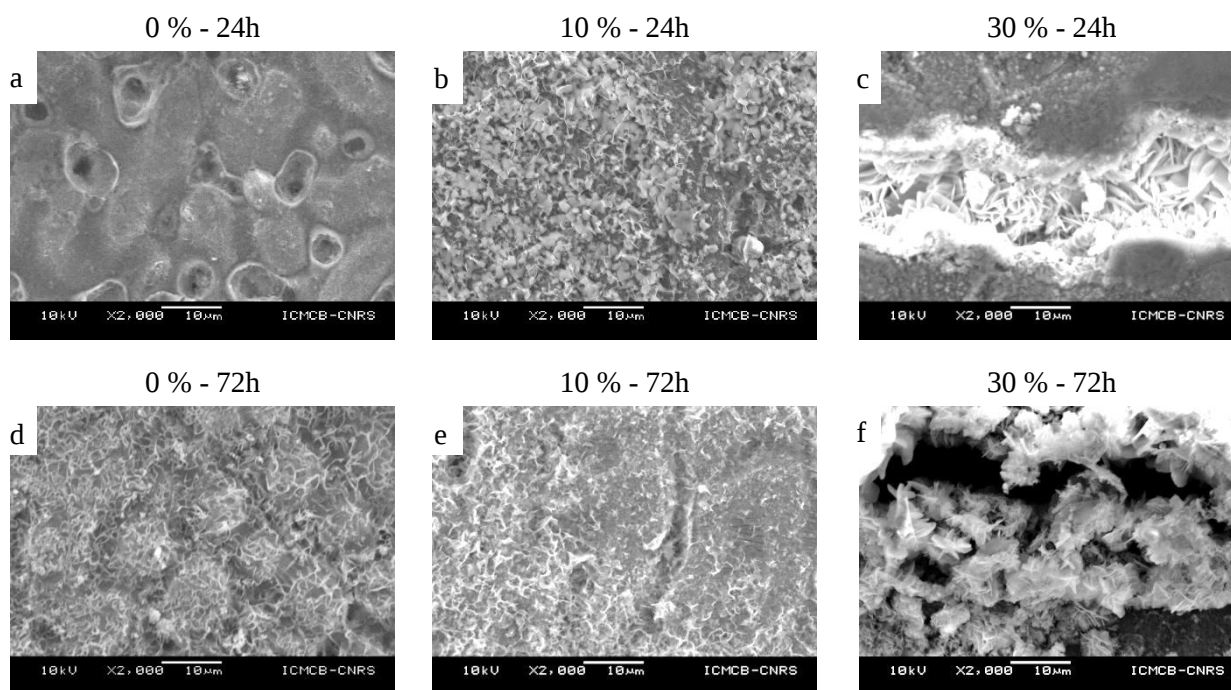


Figure IV. 11 : Images MEB en surface du revêtement Zn-55Al, a) 0%, d) 10% et c) 30% de déformation après 24h d'immersion et d) 0%, e) 10% et f) 30% de déformation après 72h d'immersion.

La figure IV.12 présente l'état de surface après 360h d'immersion pour 0 et 30% de déformation. On constate que la surface de l'échantillon déformé à 30%, la présente d'amas de produits de corrosion. Ils peuvent être liés aux produits de corrosion formés autour des fissures. Avec ou sans déformation, les surfaces présentent toujours deux zones différentes de produits de corrosion : des zones claires et des zones sombres (figure IV.12.a). Les analyses chimiques EDX de ces zones sur les échantillons sans déformation sont présentées sur la figure IV.13. La zone claire (figure IV.12.a) révèle la présence des éléments Zn et Cl ce qui correspond à des produits de corrosion de type simonkolleite $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ très fréquemment trouvés lors d'une exposition de ce revêtement dans les milieux chlorurés. La zone sombre (figure IV.11.b) contient de l'aluminium en plus des deux éléments cités précédemment. Cela met en évidence la présence des produits de corrosion riches en aluminium tels que : les hydroxyde d'alumine ($AlOOH$ ou / et $Al(OH)_3$) ou/et des LDH ($Zn_6Al_2(OH)_{16}(CO_3)_3$) en coexistence avec de la simonkolleite $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$. Ces produits de corrosion ont été détectés dans les mêmes conditions expérimentales par Liu et al. [91].

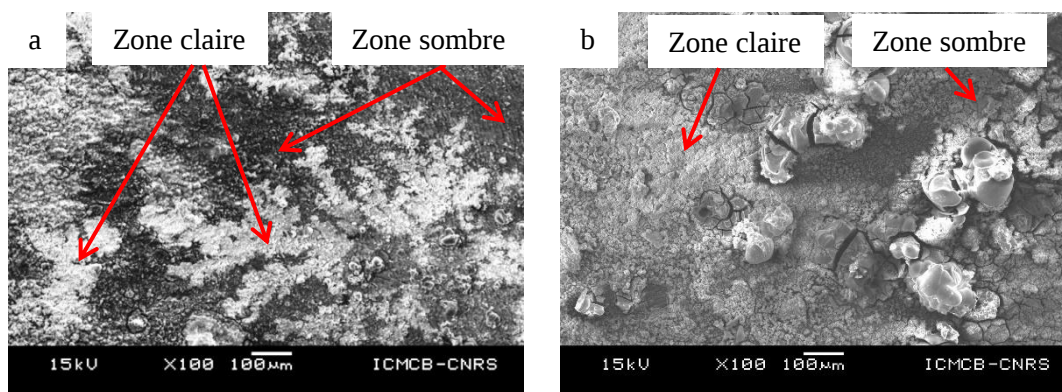


Figure IV. 12 : Observation MEB de la surface après 360h d'immersion, a) 0% déformation, b) 30% déformation.

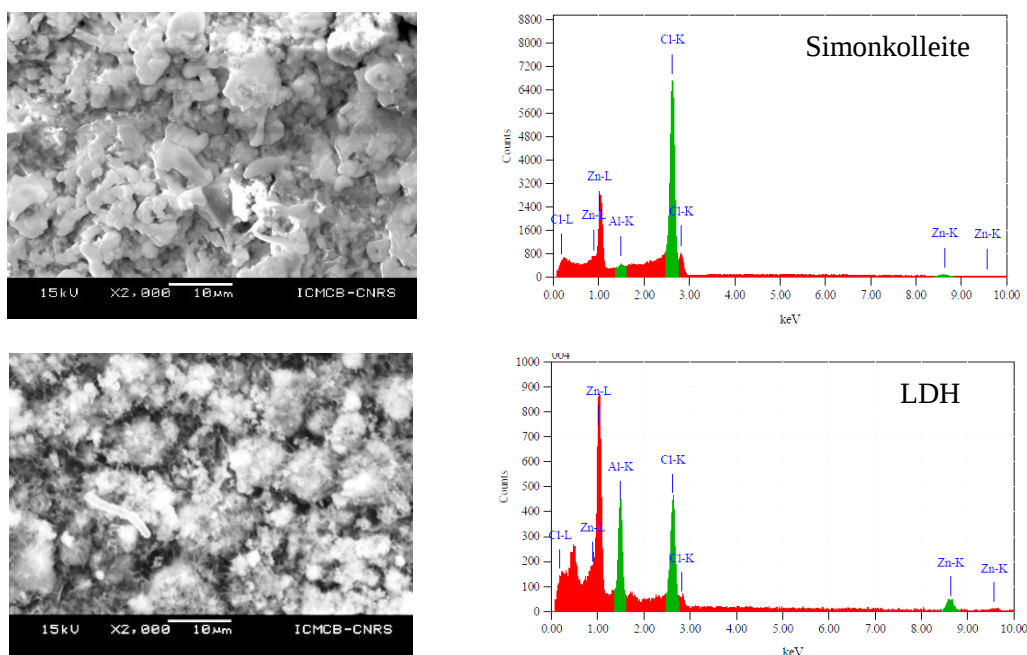


Figure IV. 13 : Images MEB et analyses EDX de la surface du revêtement Zn-55Al après 360h d'immersion de l'échantillon sans déformation, a) zone claire, b) zone sombre.

Des observations au microscope optique sur des sections à différents niveaux de déformation (0, 10, 20 et 30%) après 360h d'immersion sont présentées sur la figure V1.14. Nous remarquons sur l'échantillon non déformé, la présence de deux zones : une zone presque intégralement transformée (à droite) et une autre peut dégradée (à gauche). Cette différence de comportement est probablement due à l'hétérogénéité chimique des oxydes préexistant sur la surface brute du revêtement (oxydes de chrome et/ou d'aluminium) limitant plus ou moins la réaction de réduction d'oxygène comme nous l'avons évoqué auparavant. Pour 10% de déformation, nous constatons peu de dégradation du revêtement. En revanche, les échantillons très déformés (20 et 30%) présentent une corrosion plus importante.

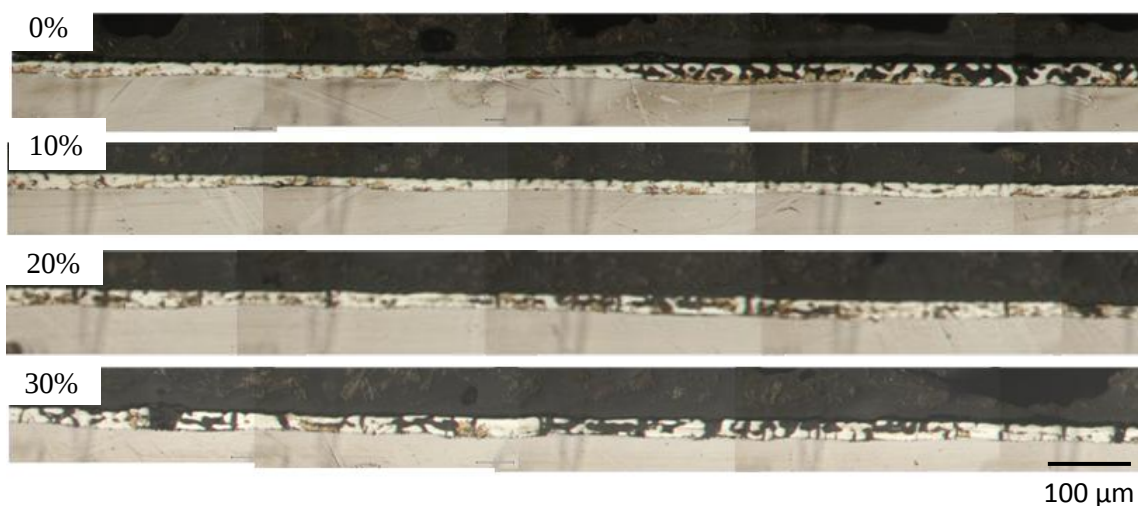


Figure IV. 14 : Observation au microscope optique des sections du revêtement Zn-55Al non déformé et déformé à 10, 20, 30% après 360h d'immersion.

Pour mieux visualiser la dégradation et la dissolution des différentes phases de ce revêtement, des observations MEB en contraste chimique ont été réalisées (figure IV.15). Elles montrent une grande variété de morphologies des produits de corrosion.

Près de la surface, l'échantillon non déformé présente (figure IV.15.a et b) une couche de produits de corrosion poreuse d'environ 5μm d'épaisseur et sous laquelle, on observe une couche compacte et fissurée. La zone interdendritique riche en zinc est complètement transformée en produits de corrosion. On note aussi une dégradation à l'interface couche intermétallique/revêtement. En revanche, il semble que cette couche reste relativement intacte.

La section de l'échantillon à 10% de déformation (figure IV.15.c et d) présente peu de produits de corrosion par rapport à ce qui a été observé sur l'échantillon précédent. Les zones interdendritiques sont les zones les plus corrodées. On remarque également une légère corrosion à l'interface couche intermétallique / revêtement et sur les flancs des fissures.

En surface, l'échantillon à 30% de déformation (figure IV.15.e et f) présente le même type de produits de corrosion que ceux qu'ont été observés sur l'échantillon non déformé. Le fait que nous n'ayons pas pu voir les fissures en surface après 360h d'immersion est attribué à la présence de ces couches épaisses. Au sein des fissures, on remarque la présence de produits de corrosion dont les morphologies sont variées. Ces oxydes ou

hydroxydes sont en contact direct avec l'acier, comme nous l'avons montré précédemment puisque le revêtement et la couche intermétallique sont totalement fissurés sous l'effet d'une déformation plastique élevée.

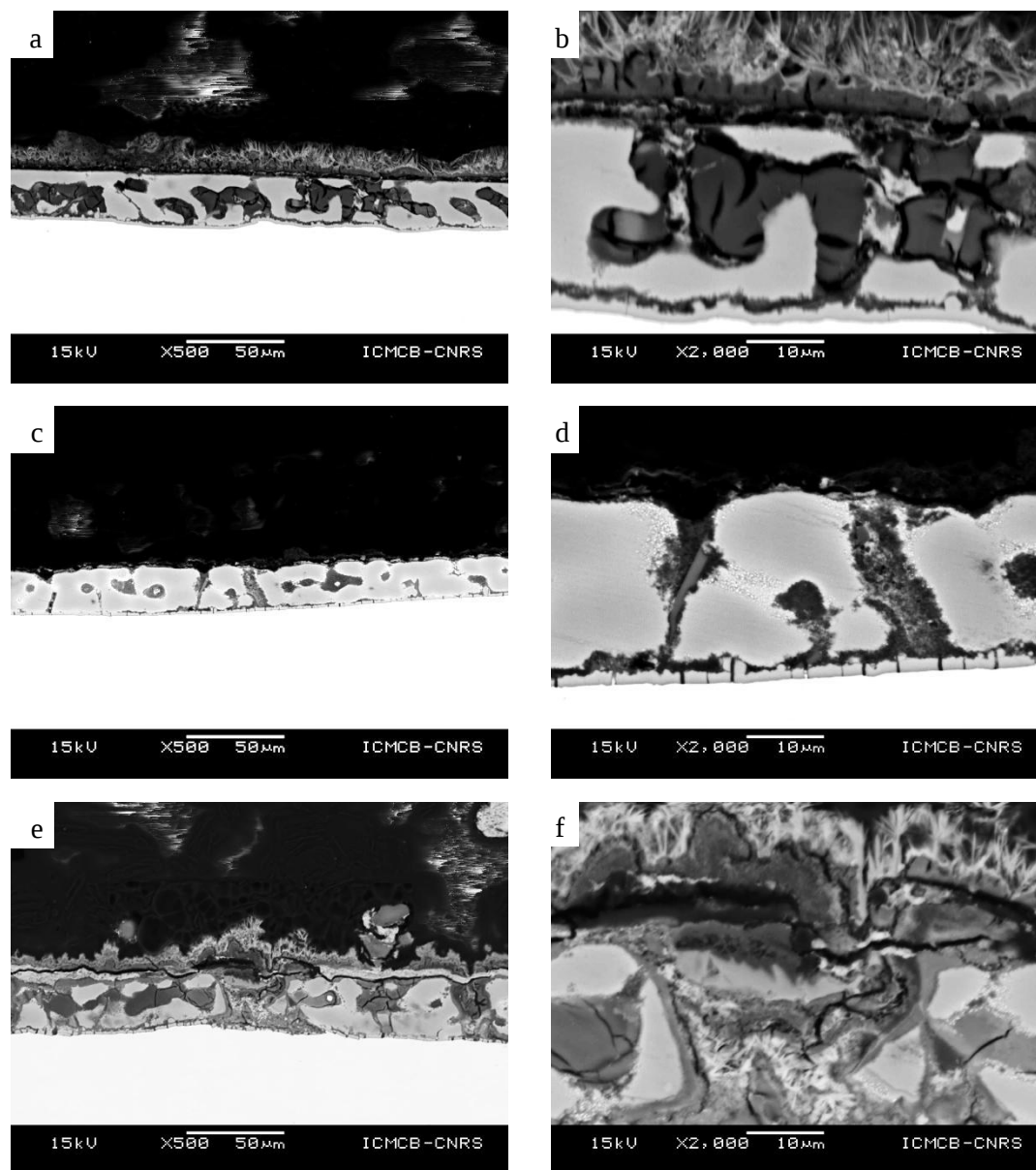


Figure IV. 15 : Images MEB en contraste chimique du revêtement Zn-55Al en sections après 360h d'immersion, a) et b) 0% déformation, b) et c) 10% déformation et e) et f) 30% déformation.

La figure IV.16 présente les analyses EDX réalisées sur des sections de l'échantillon non déformé après 360h d'immersion. A proximité de la surface, dans la zone X1 on note la présence des éléments Zn et Al. Par contre, la zone interdendritique corrodée (zone X2) contient beaucoup plus d'aluminium que de zinc. Ce phénomène résulte de la dissolution préférentielle du zinc dans ces zones. Cela signifie que les produits de corrosion dans ces zones sont constitués d'oxydes et d'hydroxydes d'aluminium. La détection de l'élément Fe dans la (zone X3) caractérise la corrosion de la couche intermétallique ou/et du substrat en acier s'est produite.

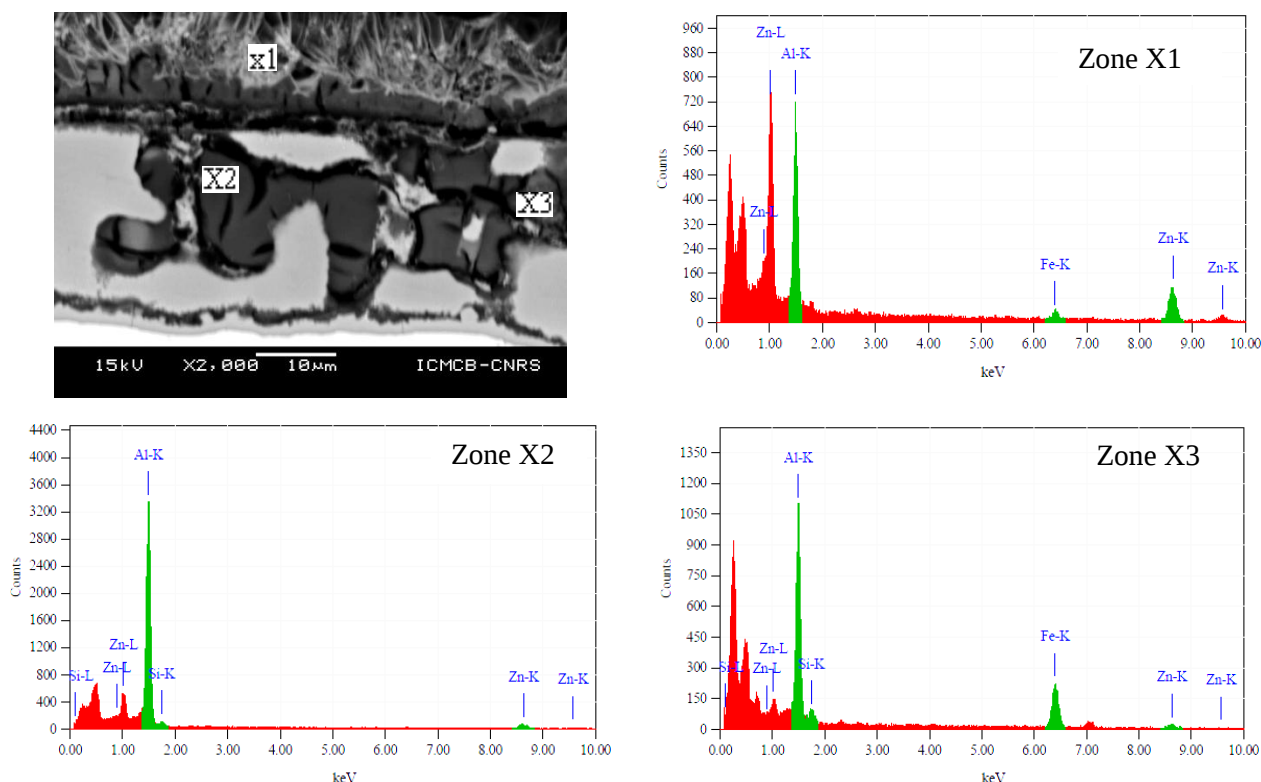


Figure IV. 16 : Image MEB et analyses EDX des différentes zones localisée sur la vue en coupe du revêtement Zn-55Al non déformé après 360h d'immersion sur un échantillon.

Sur l'échantillon déformé à 30%, des analyses EDX des produits de corrosion ont été réalisés au niveau d'une fissure (figure IV.17).

- dans la zone X1 et X2 près de la surface, la présence des éléments Al et de Zn est mise en évidence et traduit l'existence probable d'une LDH ($\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)_3$). En revanche, on ne détecte pas de chlore contrairement aux analyses de surface (figure IV.13). Cela qui signifie que les produits de corrosion riches en chlore sont localisés en extrême surface.
- Dans les parois de fissures, on remarque l'existence d'une couche compacte qui contient des éléments Si en plus de Zn et Al (zone X3). La zone X4 qui semble plus poreuse contient les éléments Zn et Al ce qui traduit l'existence d'une LDH. On détecte du fer en quantité considérable au sein des fissures (zone X5). Ce résultat observé pour toutes les fissures, est tout à fait logique car les fissures étant traversantes, la mise à nu du substrat provoque une dissolution du fer.

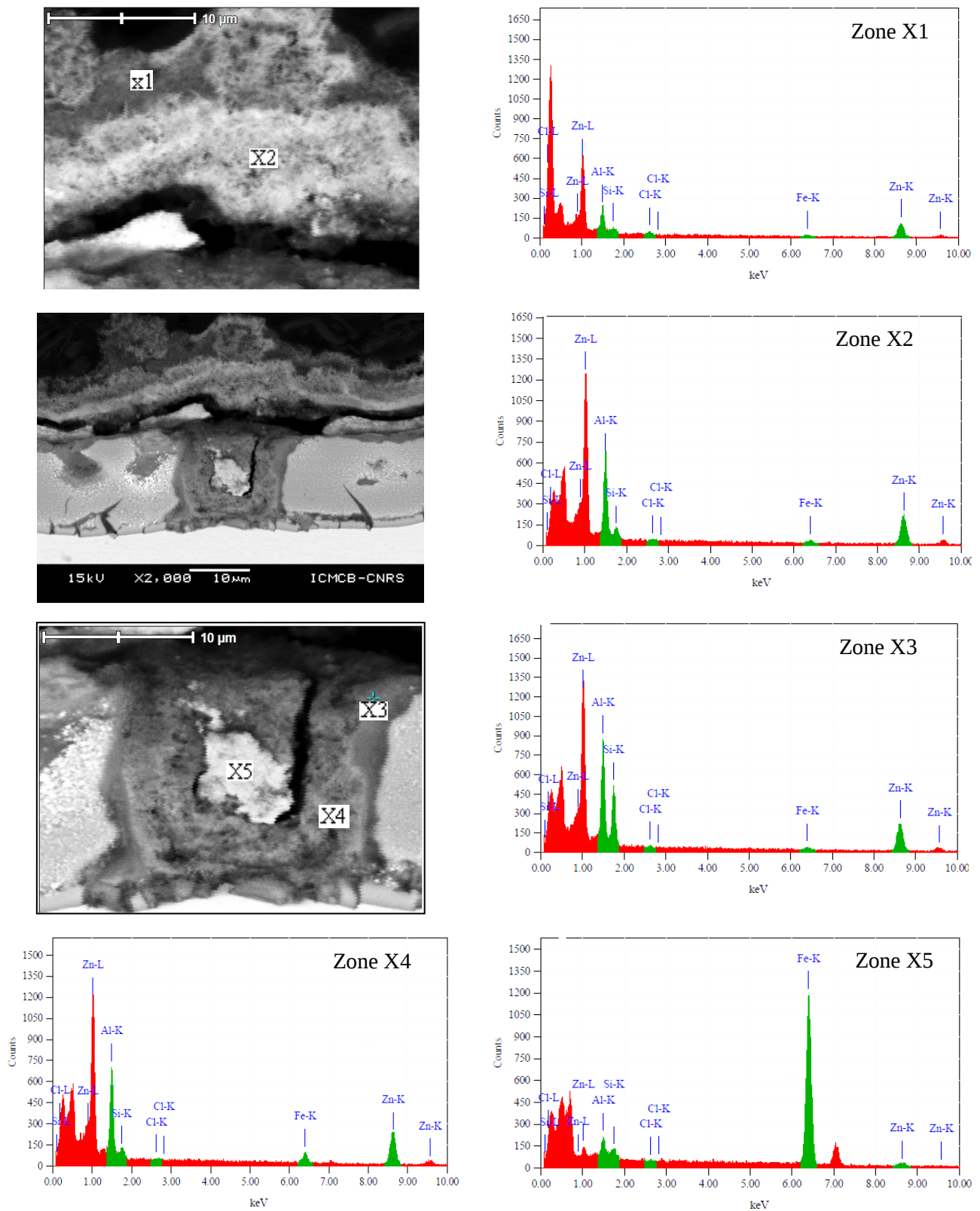


Figure IV. 17 : Analyses EDX des différentes zones localisées sur les images MEB en coupe du revêtement Zn-55Al après 30% de déformation et 360h d'immersion sur un échantillon.

I.3.2 Evolution du comportement électrochimique après essais d'immersion

I.3.2.1 Evolution du potentiel libre au cours de temps d'immersion

La figure IV.18 présente le suivi de potentiel de corrosion E_{Corr} au cours du temps et en fonction de la déformation. Au début de l'essai on remarque une augmentation de E_{Corr} vers des valeurs plus anodiques. Cela est lié principalement à la dissolution du revêtement pour former des produits de corrosion. Les potentiels en fin d'essai sont plus anodiques pour les échantillons déformés que pour l'acier revêtu non déformé.

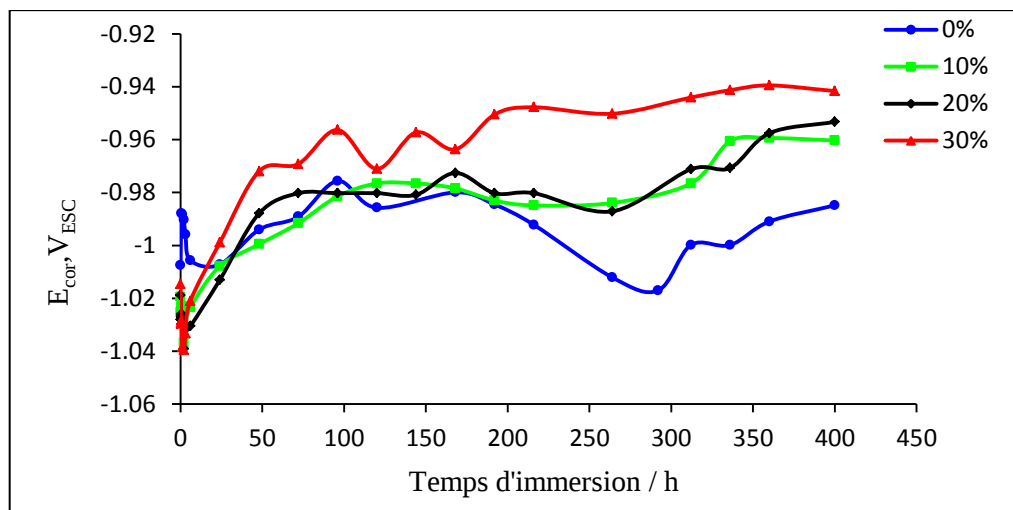


Figure IV. 18 : Evolution du potentiel E_{Corr} au cours du temps d'immersion dans 0.6 M NaCl du revêtement Zn-55Al pour différents niveaux de déformation (de 0 à 30%).

I.3.2.2 Analyse des résultats d'essais d'impédance électrochimique.

La figure IV.19 présente les diagrammes de Nyquist réalisés à différents temps d'immersion dans la solution de 0,6 M NaCl. Ils comportent à nouveau deux boucles capacitives. L'évolution de l'impédance globale du système électrochimique au cours du temps se traduit par une diminution dans les premières 24h suivie d'une augmentation jusqu'à 120h, et à nouveau d'une diminution jusqu'à 400h. Cette réduction de la taille des diagrammes en fin d'essai est liée à la diminution des deux boucles HF et BF puis à la disparition de la boucle BF. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de Li et al. [91] qui expliquent l'augmentation de la taille des diagrammes par le blocage de la surface par les produits de corrosion formés lors de la dissolution de la phase interdendritique. D'après eux toujours, la diminution qui survient ensuite est liée à la dissolution de la phase dendritique riche en aluminium qui conduit la couche intermétallique à être en contact avec le substrat. Les observations des sections réalisées après 360h d'immersion (figure IV.15. a et b) ont effectivement mis en évidence, d'une part la dissolution de la phase interdendritique associée à la formation de produits de corrosion à base d'aluminium d'autre part, la dégradation de la couche intermétallique. Il est donc probable que le scénario proposé par Li et al. [91] soit le même que dans nos essais.

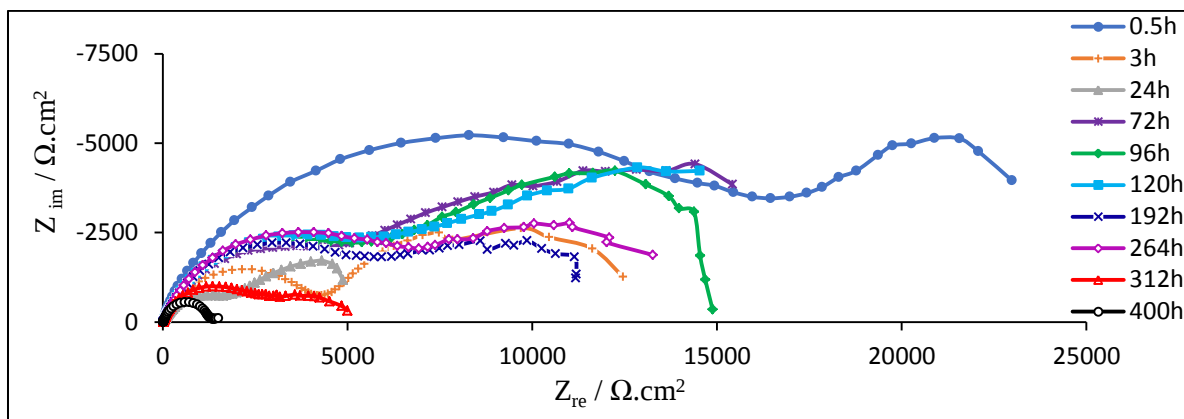


Figure IV. 19 : Diagrammes de Nyquist obtenus au cours de temps d'immersion dans 0,6 M NaCl du revêtement Zn-55Al non déformé.

La figure IV.20 montre l'évolution de la phase qui présente systématiquement deux constantes de temps. De plus, nous observons une forte variation de la boucle HF dans les premières 24 heures qui se manifeste par un glissement des fréquences vers des valeurs plus faibles. Ensuite, la constante de temps HF varie peu.

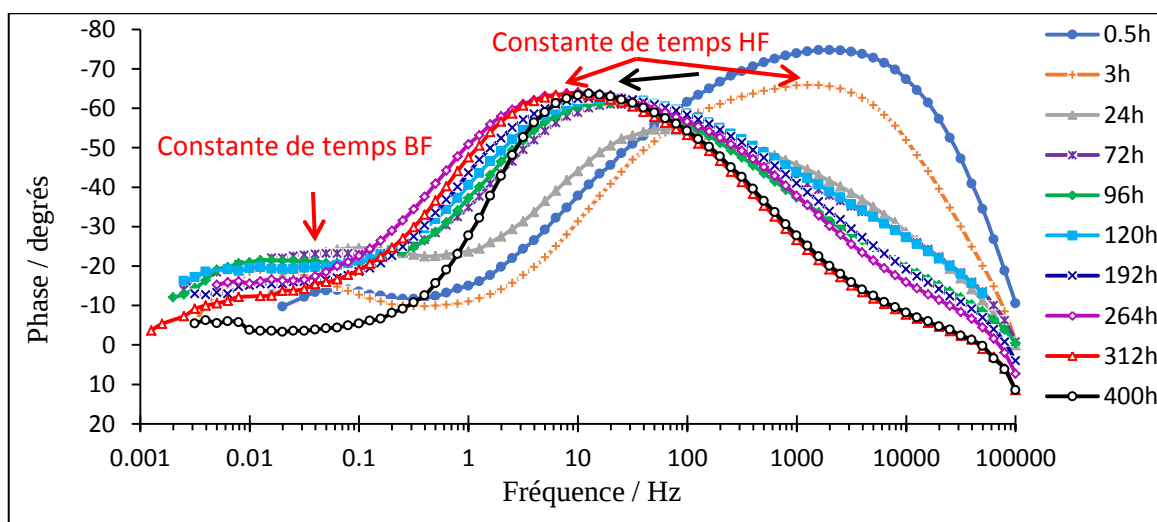


Figure IV. 20 : Diagrammes de Bode – phase obtenus cours du temps d'immersion du revêtement Zn-55Al non déformé.

La figure IV.21 présente des diagrammes de Nyquist au cours du temps d'immersion pour différents niveaux de déformation. La diminution progressive de la taille des diagrammes avec la déformation est nettement plus marquée pour les déformations élevées.

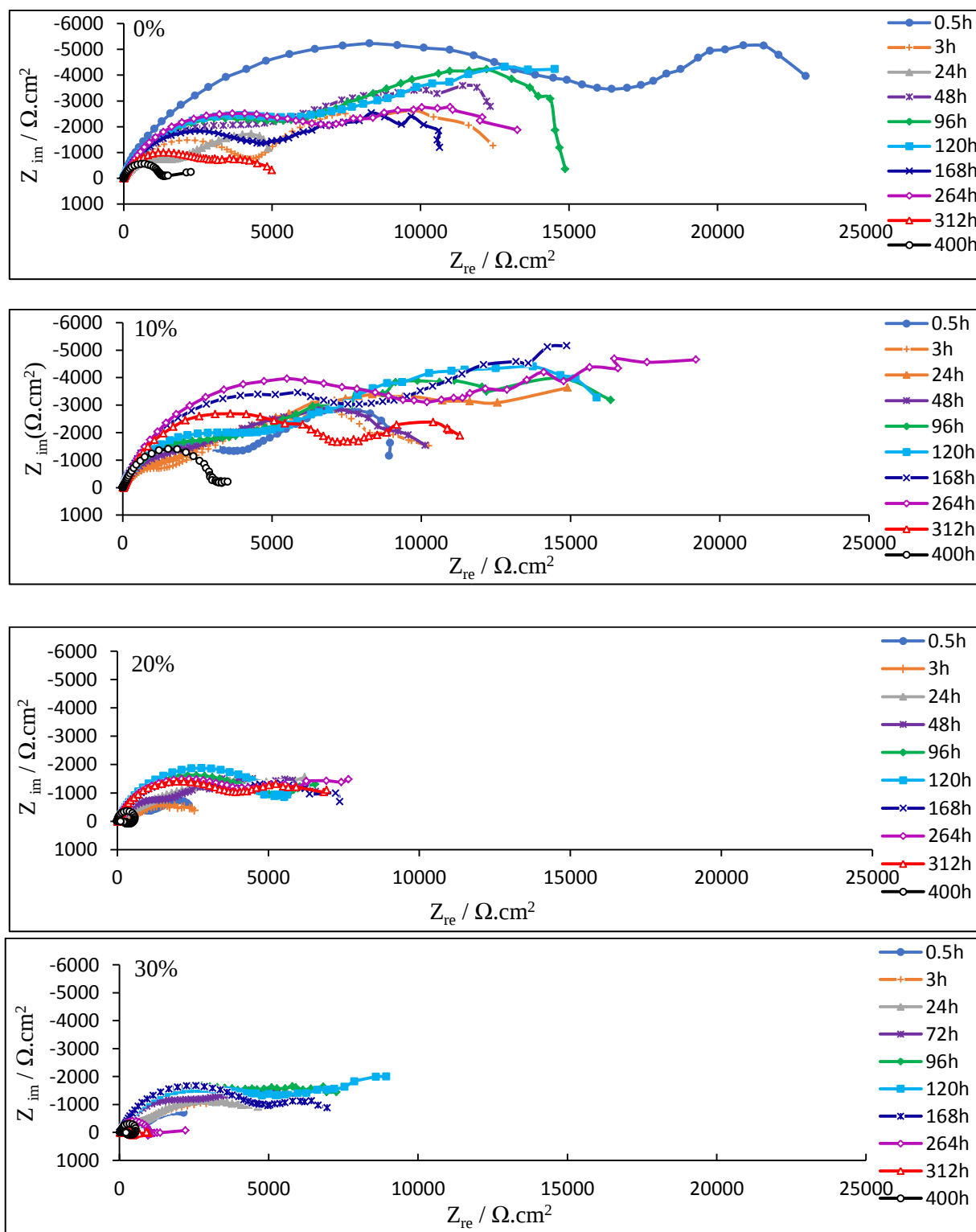


Figure IV. 21 : Diagrammes de Nyquist obtenus au cours du temps d'immersion du revêtement Zn-55Al pour chaque niveau de de déformation (0, 10, 20 et 30%).

Pour mieux visualiser l'évolution des diagrammes d'impédance, seuls quelques temps caractéristiques sont présentés. La figure IV.22 représente une comparaison des diagrammes de Nyquist en fonction de la déformation pour trois temps d'immersion (0.5h, 72h et 120h). Une forte diminution de l'impédance électrochimique est constatée en fonction de la déformation après 0.5h d'immersion. Elle est liée à la

dissolution préférentielle de la phase interdendritique et elle est d'autant plus importante pour les échantillons déformés que la densité de fissures est élevée. Le revêtement joue ici son rôle sacrificiel par la formation de LDH dans les fissures et oxydes d'aluminium dans les zones interdendritique. Après 72h et 120h d'immersion, on remarque que la taille et la forme des diagrammes obtenus pour 0% et 10% de déformation sont comparables. Pour 30% de déformation on observe une disparition progressive de la deuxième boucle. Une réduction de la taille des diagrammes est observée pour les déformations plus élevées.

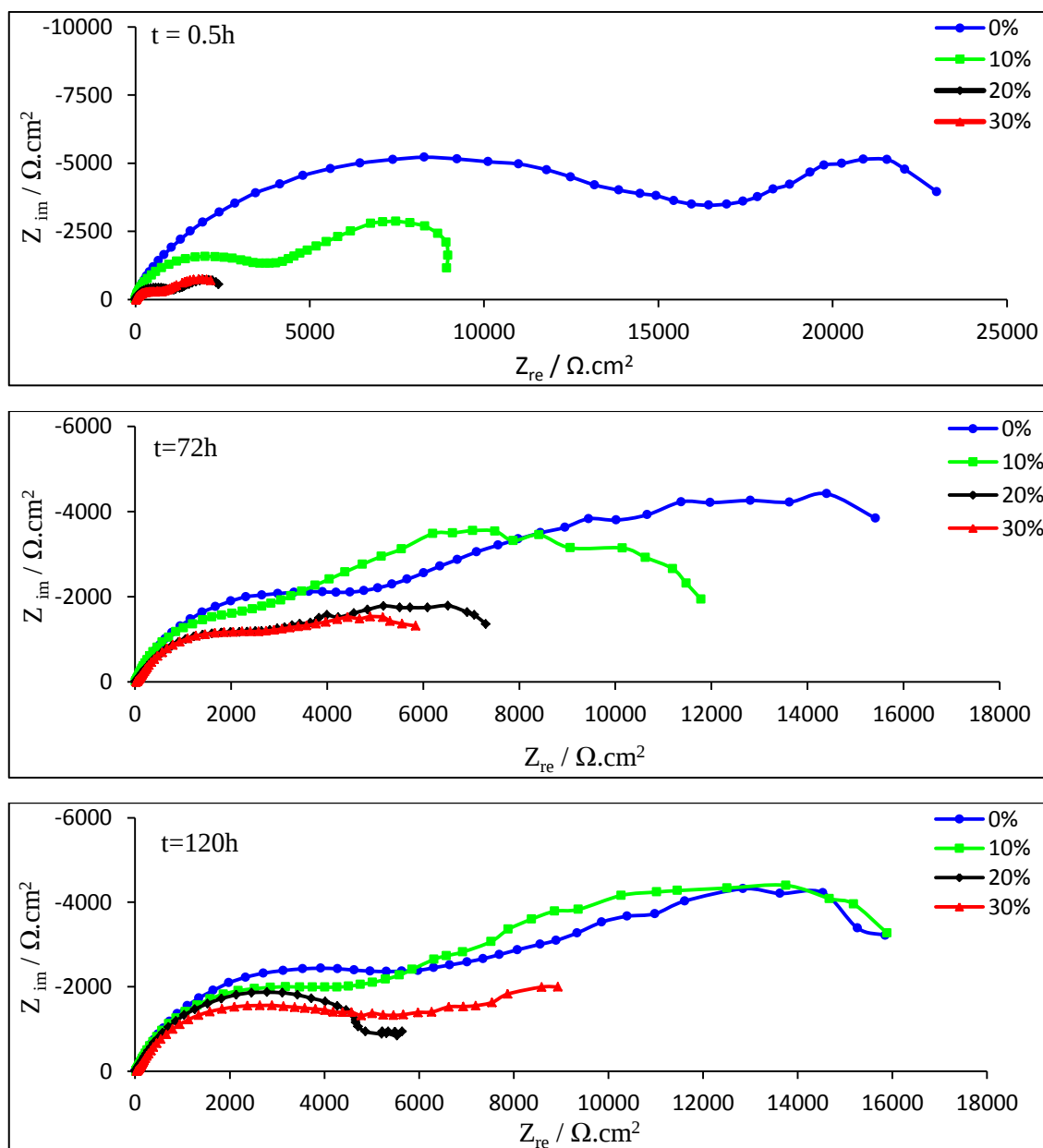


Figure IV. 22 : Diagrammes de Nyquist obtenus à 0.5h, 72h et 120h d'immersion pour le revêtement Zn-55Al en fonction de la déformation (de 0 à 30%).

Pour des temps d'immersion plus longs, la taille des diagrammes diminue encore et ce quel que soit le niveau de déformation (figure IV.23). Le matériau ayant subi une déformation plastique de 10% présente un comportement plus résistif que celui qui n'a pas été déformé. Ce résultat est en bon accord avec les observations réalisées en coupe montrant un revêtement moins altéré (figure IV.14). Sous l'effet de la

déformation, la dégradation de la couche d'oxyde préexistante induit une dissolution homogène du revêtement dans les premières heures d'immersion, conduisant ainsi à la formation d'une couche d'oxydes plus protectrice (figure IV.11.b). Cependant, après 400h d'immersion, la taille des diagrammes sont très petites quelque soit le niveau de déformation. On constate la formation de la boucles inductives pour les déformations élevées.

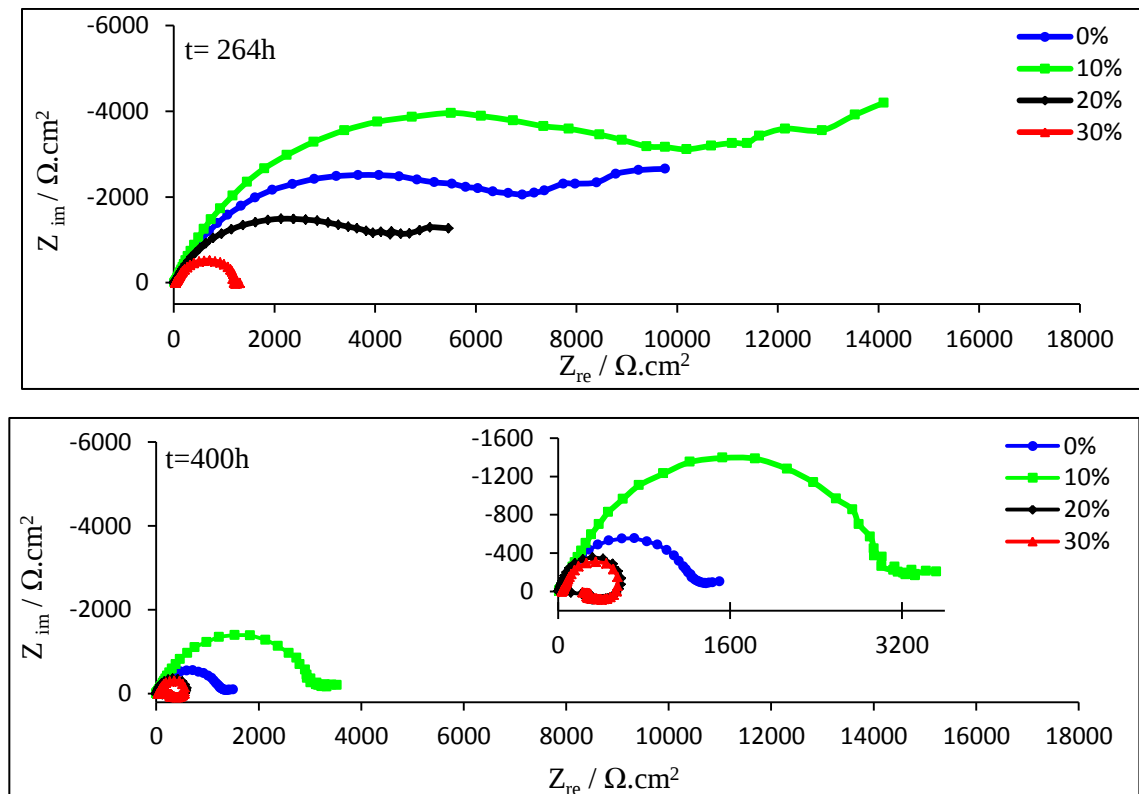


Figure IV. 23 : Diagrammes de Nyquist du revêtement Zn-55Al en fonction de la déformation obtenus à 264h et 400h d'immersion.

I.3.3 Analyse des résultats de simulation d'essais d'impédance électrochimique

Dans cette partie, nous avons choisi de présenter l'évolution de la résistance HF issue de la modélisation en utilisant un circuit électrique équivalent simple CPE en parallèle avec une résistance. Conformément aux analyses d'impédances faites dans le chapitre 3, ces paramètres HF, R_{HF} et C_{HF} traduisent la résistance et la capacité des produits de corrosion respectivement.

La figure V1.24 montre l'évolution de la résistance haute fréquence R_{HF} à différents niveaux de déformation pendant 400h d'immersion. Plusieurs stades d'évolution sont identifiables :

- Aux premiers instants d'immersion, l'effet de la déformation apparaît déjà car la valeur initiale de la résistance est beaucoup plus élevée à 0% et diminue progressivement avec la déformation. Cette réactivité électrochimique accrue est liée à progression de l'endommagement avec la déformation plastique.

Elle traduit pour le revêtement non déformé la dissolution de la phase interdendritique et pour les échantillons déformés, l'activation de ce même processus pour protéger l'acier mis à nu.

- Ensuite, la résistance augmente rapidement et avec la même cinétique pour les échantillons déformés. Ce résultat est une conséquence de l'activité initiale plus intense de dissolution du revêtement conduisant au recouvrement précoce de la surface active par les produits de corrosion. En revanche, cette augmentation se produit avec un léger décalage pour l'échantillon non déformé.
- Entre 100h et 200h d'immersion, en absence de déformation, la valeur de la résistance se stabilise montrant un régime à l'équilibre. La formation des oxydes d'aluminium et des LDH qui recouvrent la surface limite à la formation de nouveaux sites actifs pour la dissolution du métal. A 10 % de déformation, l'augmentation de la résistance dans la valeur dépasse celle obtenue pour 0% de déformation montre que le recouvrement de la surface est plus homogène (figure IV.11.b). En revanche, à partir de 20% de déformation, R_{HF} chute vers des valeurs de plus en plus faibles. Ce phénomène est encore plus marqué pour 30 % de déformation. Cette diminution de la résistance R_{HF} indique que les produits de corrosion formés au départ par la dissolution de la phase interdendritique riche en zinc ne peuvent plus assurer la protection du substrat. On peut donc penser que la dissolution dans l'épaisseur de la phase dendritique intervient à ce stade.
- Enfin, après environ 200h d'immersion et pour 30% de déformation, la résistance, dont la valeur est très faible, n'évolue plus. Elle est associée à l'apparition d'une boucle inductive qui traduit la dissolution du fer présent dans la couche intermétallique et dans l'acier. Le même mécanisme intervient certainement pour des déformations plus faibles mais il est plus tardif car la densité de fissures et l'endommagement de la couche intermétallique sont moins importants.
- Après 400h d'immersion, les résistances convergent vers une même valeur correspondant à la dissolution active du matériau. A ce stade, il est difficile de mesurer l'effet de la déformation.

L'ensemble de la courbe permet ainsi d'analyser le comportement du matériau revêtu sur toute sa durée de vie et de mettre en évidence l'effet de la déformation pour des durées d'immersion intermédiaire (entre 100h et 200h).

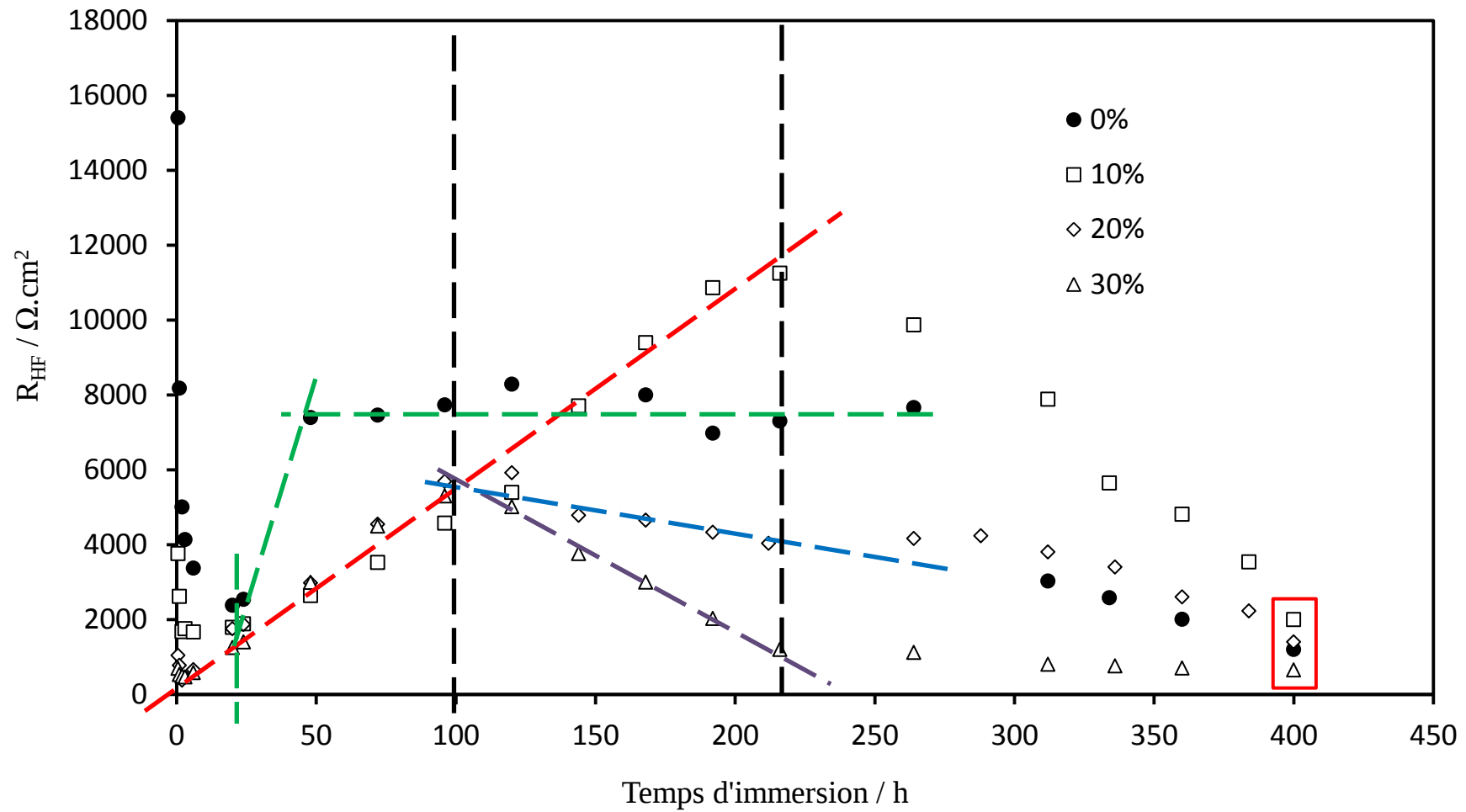


Figure IV. 24 : Evolution de la résistance R_{HF} au cours du temps à 0%,10%, 20% et 30% de déformation pour le revêtement Zn-55Al.

II. Tenue à la corrosion du revêtement Zn-55Al après chargement mécanique par essais de corrosion accélérée VDA 233-102.

Dans cette partie, nous présentons les résultats des essais en enceinte climatique.

La figure IV.25 présente les surfaces exposées du revêtement Zn-55Al pour différents niveaux de déformation et après 1, 3 et 8 semaines d'exposition. Comme nous l'avons montré dans le cas de Zn et Zn-Al-Mg, deux zones bien distinctes peuvent être observées sur chaque éprouvette. Dans un premier temps, nous présentons une description de la zone basse et par la suite nous présentons la zone haute. Après 8 semaines d'exposition, on remarque que l'éprouvette non déformée présente des produits de corrosion sans l'apparition de corrosion rouge. De plus, on constate que la densité de produits de corrosion augmente avec la déformation ce qui traduit une dissolution importante du revêtement dans ces zones (figure IV.25). Ceci se confirme par l'apparition de corrosion rouge pour l'échantillon déformé à 30% (figure IV.26).

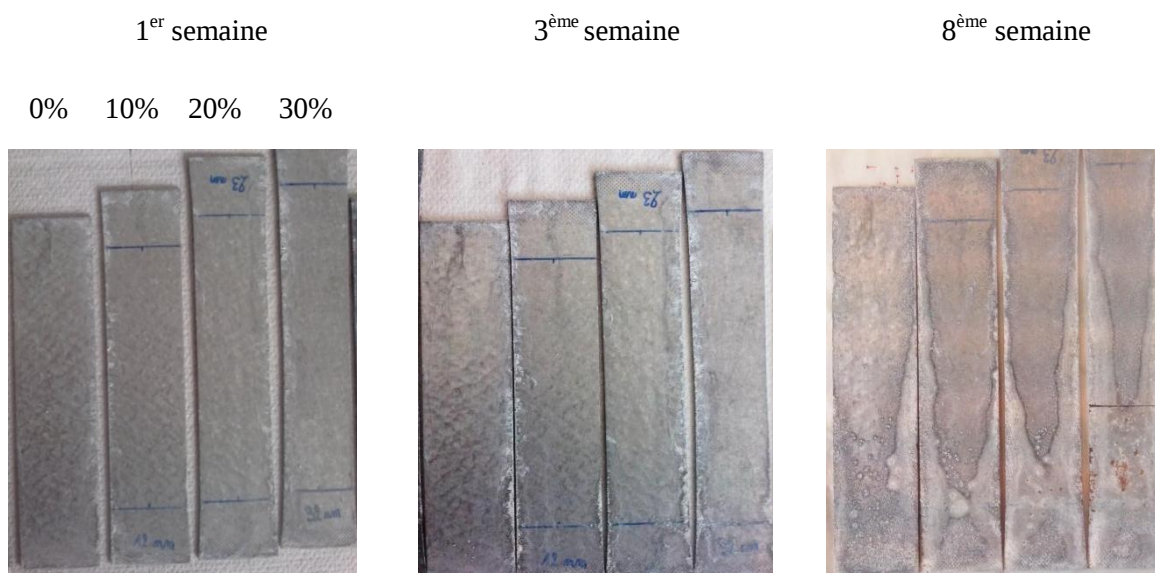


Figure IV. 25 : Observation en surface de revêtement Zn-55Al pour différents niveaux de déformation (0, 10, 20, et 30%) et après 1, 3 et 8 semaines d'exposition.

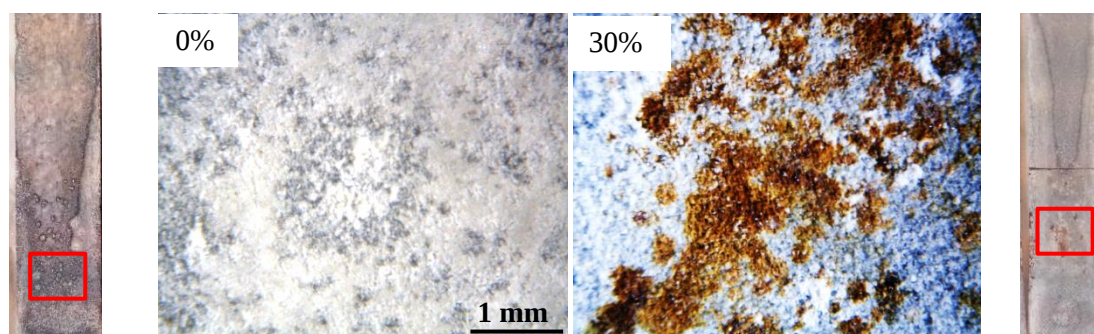


Figure IV. 26: Observation en microscope optique en surface du revêtement Zn-55Al pour 0 et 30% de déformation et après 8 semaines d'exposition de la partie basse (carré rouge).

On s'intéresse maintenant à la partie supérieure. La figure IV.27 présente des observations en coupe du revêtement Zn-55Al pour différents niveaux de déformation après 8 semaines d'exposition. On remarque peu de dégradation en corrosion sur les échantillons à 0 et 10% de déformation. En revanche, une dégradation plus marquée est observée sur les échantillons plus déformés. Cela montre clairement l'effet de la déformation sur la dégradation de ce revêtement. De plus, on retrouve les deux comportements différents avant et après 10% de déformation. Cela est en bon accord avec les essais d'immersion.

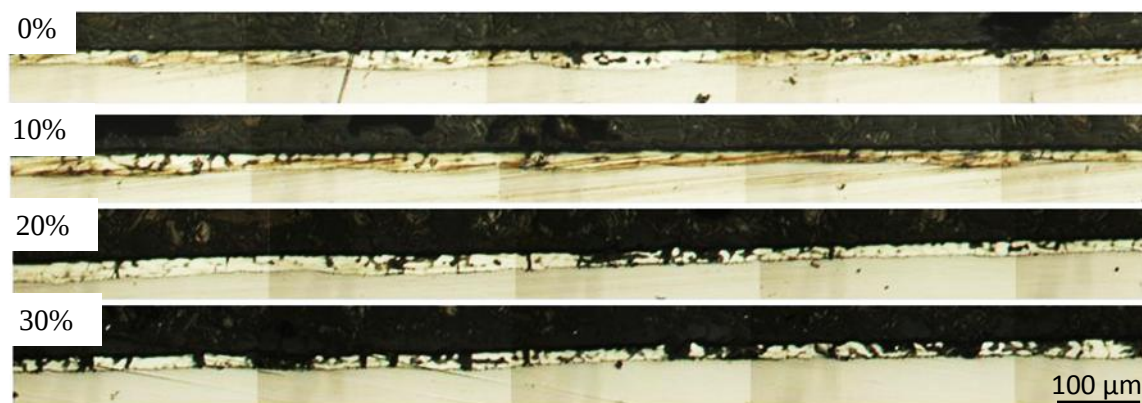


Figure IV. 27 : Observation en microscope optique des sections du revêtement de Zn-55Al après 8 semaines d'exposition pour différents niveaux de déformation (0, 10, 20 et 30%).

La figure IV.28 présente des observations MEB de la surface pour 0 et 30% de déformation après huit semaines d'exposition. La surface du revêtement Zn-55Al sans déformation présente peu de produits de corrosion par rapport à celle de l'échantillon déformé à 30%. Nous remarquons que les fissures de ce dernier ne sont pas complètement obstruées par des produits de corrosion. Les analyses chimiques EDX de la surface de l'échantillon déformé à 30% révèlent la présence des éléments Cl, Zn et Al. Cela traduit la présence de LDH en coexistant avec de la simonkolleite. En revanche, sur l'échantillon non déformé, on ne détecte que deux éléments Zn et Al ce qui traduit la présence de LDH. Donc les produits de corrosion sont les même qu'en immersion.

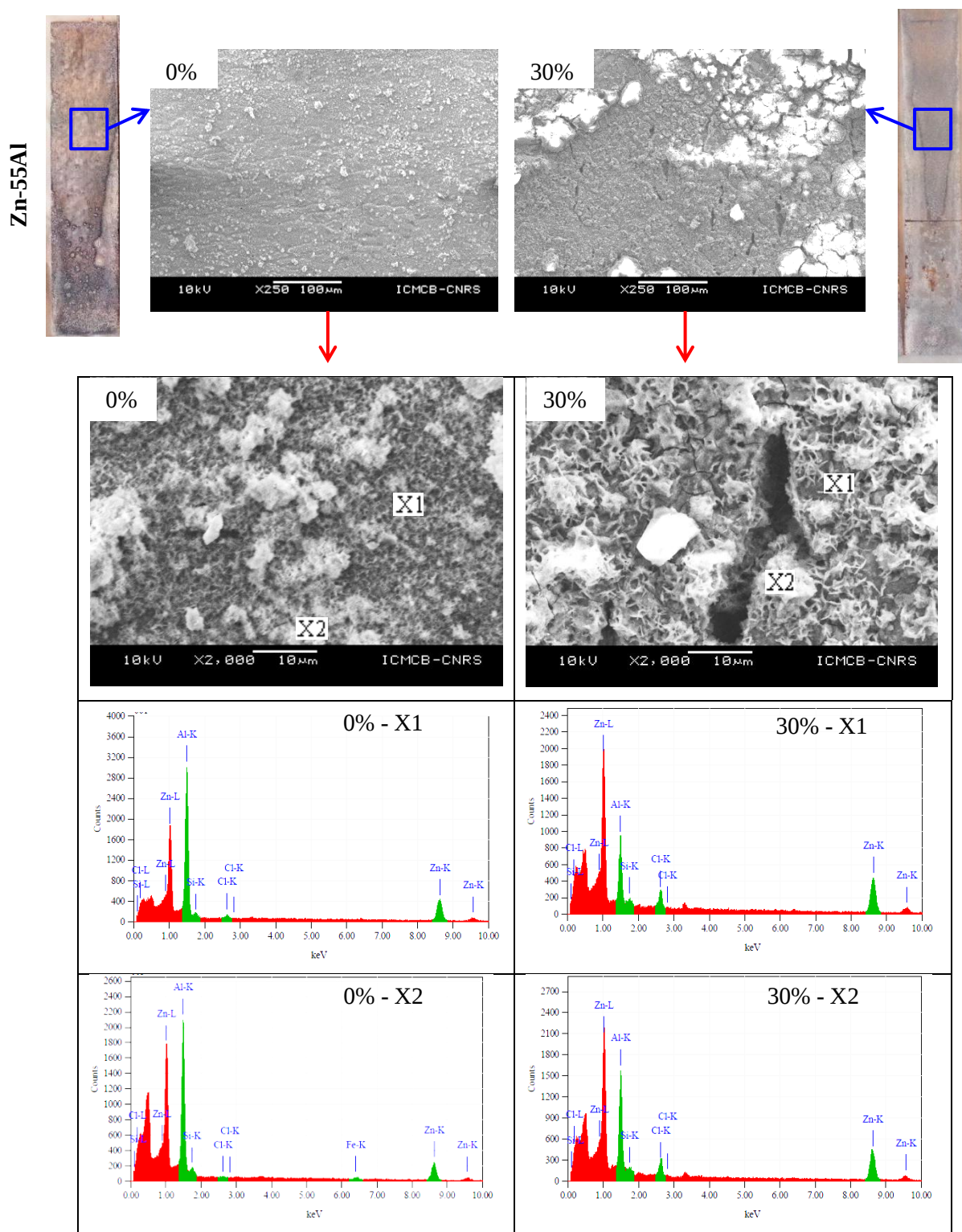


Figure IV. 28 : Images MEB et analyses EDX en surface du revêtement Zn-55Al après 8 semaines d'exposition pour 0 et 30% de déformation.

La figure IV.29 présente des observations MEB et des analyses EDX sur des coupes du revêtement Zn-55Al après 8 semaines d'exposition pour 0 et 30% de déformation. Pour l'échantillon non déformé on remarque que le revêtement est peu affecté. L'analyse EDX montre que l'aluminium est l'élément principal de ces produits de corrosion dans ces zones comme ce qui a été obtenu lors des essais d'immersion. Pour l'échantillon à 30%

de déformation on note la formation des produits de corrosion au sein des fissures qui cependant ne les bouchent pas totalement. Les analyses chimique EDX montre que les produits de corrosion sont riche en aluminium avec la présence de zinc (zone X1, X2 et X3). Ils sont forme de couche successives comme dans les essais d'immersion. En revanche proche du substrat (X4) nous avons des composés riches en zinc avec la présence de l'aluminium et de fer.

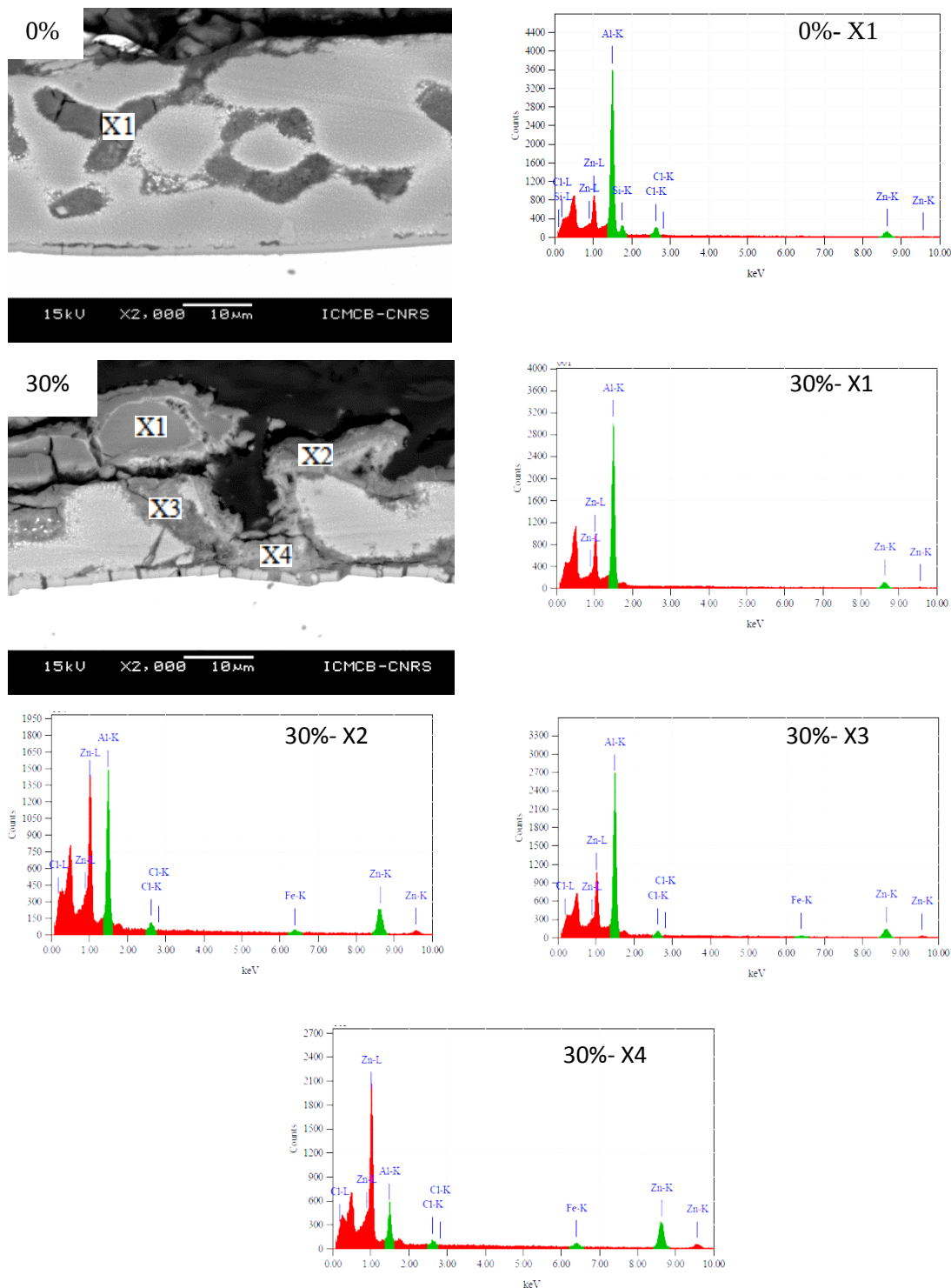


Figure IV. 29 : Images MEB et analyses EDX en coupe du revêtement Zn-55Al après 8 semaines d'exposition pour 0 et 30% de déformation.

- **Essais électrochimiques après essais de corrosion accélérée**

Comme dans le cas des revêtements Zn et Zn-Al-Mg, des essais d'impédance électrochimique ont été réalisés sur les échantillons non déformés et à 30% de déformations après 8 semaines d'exposition. La figure IV.30 présente le module à 10mHz obtenus en fonction du temps d'immersion du revêtement Zn-55Al pour 0 et 30% de déformation. On constate que les valeurs du module de l'impédance pour l'échantillon déformé à 30% sont beaucoup plus faibles que celles de l'échantillon non déformé. Ce résultat est l'inverse de celui qui a été obtenu dans le cas du revêtement Zn-Al-Mg où nous avons remarqué que le revêtement présentait des valeurs de module d'impédance à 10mHz légèrement plus élevées pour l'échantillon déformé. En présence de déformation, Le caractère sacrificiel du revêtement Zn-55Al est moins bon que celui de Zn-Al-Mg. Cela peut se justifier par l'effet de magnésium.

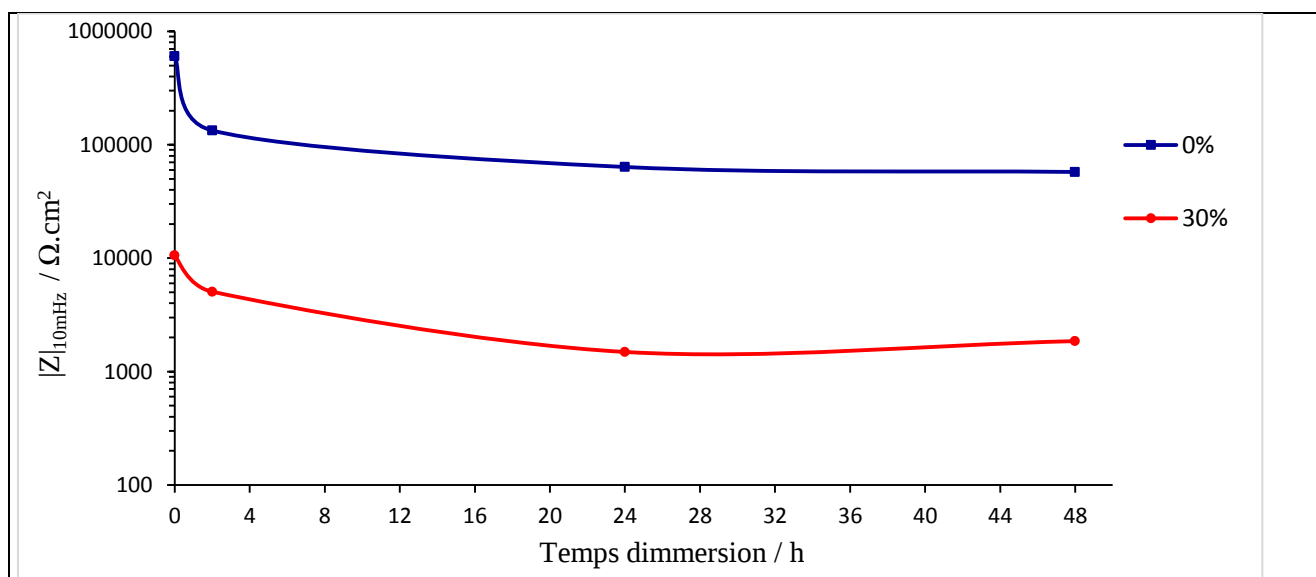


Figure IV. 30 : Evolution du Module d'impédance électrochimique à 10mHz obtenus en fonction du temps d'immersion pour le revêtement Zn-55Al pour 0 et 30% de déformation.

- **Synthèse**

La microstructure du revêtement Zn-55Al est composée de phases dendritiques riches en aluminium, des phases interdendritiques riches en zinc et d'une couche intermétallique Al-Zn-Si-Fe à l'interface revêtement substrat d'épaisseur 3µm.

La déformation plastique conduit à la formation des fissures traversantes. Le nombre, la largeur et la longueur des fissures augmentent avec la déformation. De plus, nous avons constaté la fissuration importante de la couche intermétallique. Ces fissures peuvent se propager dans le revêtement. Contrairement à ce qu'a été observé sur le revêtement Zn-Al-Mg, nous n'avons pas observé de décohésion à l'interface revêtement substrat.

Le revêtement Zn-55Al non déformé présente une corrosion très localisée dans les phases interdendritiques riches en zinc qui se propage dans le revêtement jusqu'à la couche intermétallique. La déformation plastique accélère la dissolution (corrosion) de ce revêtement, cela a été confirmé par des observations et les mesures d'impédance électrochimiques. Ces dernières nous permettent de constater que la déformation a peu d'effet sur le comportement en corrosion dans les premières 100h d'immersion. En revanche au-delà une dégradation en corrosion de plus en plus précoce est observée avec l'augmentation de la fonction de la déformation.

Après les essais d'exposition en enceinte climatique, les produits de corrosion formés (oxydes d'aluminium et LDH) présentent un très bon pouvoir protecteur mais ce pouvoir est considérablement affecté par la déformation c'est-à-dire la présence de fissures.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

L'objectif de ce travail était d'étudier la durabilité, en environnement agressif, par des essais d'immersion et en enceinte climatique, de revêtements galvanisés déformés à la suite d'une mise en forme. Trois revêtements différents ont été choisis. Un revêtement de zinc utilisé comme référence, un revêtement Zn-Al-Mg dans lequel l'ajout de magnésium et d'aluminium permet une meilleure tenue à la corrosion et enfin un revêtement Zn-55Al choisi pour sa très bonne durabilité en environnement agressif en raison de la quantité importante d'aluminium présente dans sa composition.

Les revêtements Zn et Zn-Al-Mg et Zn-55Al présentent des microstructures très différentes. Le revêtement de zinc comporte uniquement une phase ductile η et une couche d'intermétalliques mince et fragile à l'interface avec le substrat. L'ajout d'aluminium et de magnésium contribue à la formation des phases totalement différentes de celles du revêtement Zn, à savoir des composés eutectiques binaires et ternaires, comportant une phase intermétallique fragile $MgZn_2$, dans toute l'épaisseur du revêtement. Le revêtement Zn-55Al présente aussi des phases fragiles dans toute l'épaisseur mais sa microstructure est beaucoup plus grossière que celle du revêtement Zn-Al-Mg.

Ces différences microstructurales ont une incidence directe sur le comportement mécanique. Globalement, le revêtement Zn est ductile. Nous avons montré que l'augmentation de la déformation se traduit par un accroissement de l'ouverture des joints de grains et une intensification du maillage ainsi qu'un amincissement du revêtement. La couche intermétallique fragile n'est pas altérée par la déformation, elle conserve son intégrité. Le comportement fragile des revêtements Zn-Al-Mg et Zn-55Al se manifeste par la formation de fissures traversantes. Pour le revêtement Zn-Al-Mg, qui ne comporte pas de couche d'intermétalliques, pour des faibles niveaux de déformation ($< 15\%$), nous avons noté l'augmentation du nombre des fissures. Au-delà de cette valeur, nous avons constaté que la densité de fissures n'évolue plus alors que l'ouverture de ces fissures continue de croître pour accommoder la déformation plastique. Dans le cas du revêtement Zn-55Al, on observe également un accroissement du nombre et de l'ouverture des fissures traversantes. Cependant, un autre mécanisme d'endommagement coexiste avec cette fissuration macroscopique. En effet, nous avons aussi observé une fissuration très importante de la couche intermétallique très fragile à l'interface revêtement /substrat. Ces fissures peuvent ensuite progresser dans le revêtement.

L'effet de la déformation sur la tenue en corrosion par des essais d'immersion et en enceinte climatique a été étudié en utilisant la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique. Nous avons mis en évidence un accroissement de la cinétique de dissolution de ces revêtements avec l'augmentation de la déformation plastique pour tous les revêtements. Nous avons également montré, par une modélisation adaptée,

que la résistance hautes fréquences était un bon indicateur du suivi de la corrosion au cours des essais d'immersion.

Cependant, nous avons pu montrer que les mécanismes de dissolution et de formation des couches d'oxydes diffèrent pour chaque revêtement en raison de leur composition chimique et de leurs modes d'endommagement sous l'effet d'une déformation plastique.

Les mesures d'impédance électrochimiques, et notamment l'évolution de la résistance HF, montrent que, pour des durées d'immersion longues, le revêtement de Zn est résistant à la corrosion si la déformation plastique imposée n'excède pas 12% de déformation. Ce résultat est lié à une évolution de l'endommagement du revêtement car au-delà de ce niveau de déformation, on constate un écaillage important de la couche d'oxyde préexistante sur la surface ainsi que l'accroissement du maillage et de l'ouverture des joints de grains. Ces mécanismes d'endommagement sont traduits par l'évolution marquée de la rugosité totale dont la valeur, pour des déformations élevées, et du même ordre de grandeur que l'épaisseur du revêtement. Ces résultats sont en cohérence avec le fait que le revêtement plus mince et très « rugueux » a été complètement transformé en oxydes poreux pour des déformations élevées alors qu'il ne l'est que partiellement lorsque le matériau n'est pas ou peu déformé. En brouillard salin, les résultats vont dans le même sens, c'est à dire que l'on observe une dissolution complète du revêtement très déformé.

La corrosion du revêtement Zn-Al-Mg se traduit par une dissolution préférentielle de la phase fragile $MgZn_2$ et la formation de produits de corrosion de type LDH compacts et fissurés dans l'épaisseur. L'augmentation du nombre de fissures traversantes, initiées également dans ces phases fragiles, et de leurs ouvertures, contribue à l'intensification du couplage galvanique entre le revêtement et le substrat. Cet accroissement du couplage galvanique conduit, comme le mettent en évidence les mesures d'impédance, à une augmentation de la cinétique de dissolution du revêtement pour protéger davantage le matériau. Les mesures du potentiel électrochimique montrent également la compétition entre l'accroissement de la surface réactive sur le flanc des fissures et l'augmentation d'acier mis à nu. Cette protection se manifeste par la formation, autour et dans les fissures, de produits de corrosion qui ont des morphologies et des compositions chimiques diverses : ZnO, LDH et oxyde de fer. Le même mécanisme de dissolution sélective du $MgZn_2$ sur les flancs et autour des fissures a été mis en évidence dans les deux types d'essais (en exposition et en immersion).

Une différence notable de composition des oxydes entre les résultats des essais en enceinte climatique et en immersion a cependant été mise en évidence. En effet le magnésium n'a pas été détecté dans les produits de corrosion après essais d'immersion. Dans ce cas, les ions Mg^{2+} diffusent dans l'électrolyte minimisant leur rôle qui consiste à limiter les variations du pH local sur la surface du revêtement en favorisant ainsi la formation de LDH et en retardant sa transformation en produits de corrosion moins protecteurs tels que ZnO et $Zn(OH)_2$.

Nous avons vu que le revêtement Zn-55Al est très sensible à la corrosion localisée qui se traduit par la dissolution préférentielle de la phase interdendritique riche en zinc. L'augmentation de la déformation accroît ce phénomène localisé qui est lié d'une part, à l'accélération de la dissolution de cette phase riche en zinc en raison de l'augmentation de couplage galvanique revêtement/substrat, et d'autre part à l'augmentation de la dissolution de la phase intermétallique à l'interface étant donné que cette phase est complètement dégradée.

Les mesures d'impédance électrochimique ont permis d'analyser l'effet de la déformation sur les différentes phases de dégradation sur toute sa durée de vie. L'efficacité du caractère sacrificiel même en présence de déformation est réelle. Cependant, pour celui-ci comme pour les autres, la déformation altère la durabilité dans le temps des revêtements et les expose à des problèmes de corrosion localisée.

Globalement, le revêtement Zn-Al-Mg présente une meilleure résistance à la corrosion que les deux autres revêtements. Cette meilleure résistance se traduit par la formation de produits de corrosion riches en magnésium et/ou de LDH qui sont des produits de corrosion compacts et très résistants. Cependant, dans des zones de confinement, la corrosion est systématiquement amplifiée lorsque le revêtement est déformé. Les conditions de confinement associées à des déformations plastiques importantes ne confèrent plus au revêtement le même pouvoir protecteur.

Dans la démarche de protection des aciers, l'effet de la déformation plastique initiale liée au mode d'assemblage n'est en général pas considérée dans l'estimation de la durée de vie de la structure. Nous avons pu montrer, dans ce travail, l'intérêt de prendre en compte ce paramètre dans la mesure où il peut réduire de manière importante cette durée de vie. Il est probable que la dégradation des structures sera limitée à des zones très confinées de l'assemblage conduisant à un endommagement localisé.

Les essais électrochimiques méritent d'être poursuivis et développés pour mieux comprendre les mécanismes liés à la réduction de l'oxygène qui est fondamentale en corrosion atmosphérique. Dans ce cadre, il n'existe pas d'études qui prennent compte l'effet de la déformation plastique. Il serait également intéressant de réaliser essais de chargement multiaxial pour mieux comprendre l'effet des modes de déformation sur l'endommagement de ces revêtements et la tenue en corrosion.

Des mesures locales, électrochimiques et de pH, peuvent également être envisagées pour étudier les mécanismes de corrosion à l'interface revêtement-substrat notamment à proximité des fissures.

Bibliographie

- [1] D.Quantin, «Galvanisation à chaud – procédé,» *Techniques de l'Ingénieur*, vol. ref m1531, 2004.
- [2] D.Quantin, «Galvanisation à chaud – Principe,» *Techniques de l'Ingénieur*, vol. ref m1530, 2004.
- [3] G.Béranger, *Le livre de l'acier*, Paris: Lavoisier, 1994, pp. 635-656.
- [4] A.R.Marder, «The metallurgy of zinc-coated steel,» *Progress in Materials Science*, vol. 45, p. 191–271, 2000.
- [5] L.Néel, «Aciers galvanisés un traitement de surface pour l'anticorrosion,» *Techniques de l'Ingénieur*, vol. COR380 V1, 2012.
- [6] V. Di Cocco, F. Lacoviello, S. Natali, «Damaging micromechanisms in hot-dip galvanizing Zn based coatings,» *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, vol. 70, pp. 91-98, 2014.
- [7] A. Alvarez-Pampliega, T. Hauffman, M. Petrova, T. Breugelmans, T. Musellea, K. Van den Bergh, J. De Strycker, H. Terryn, A. Hubin, «Corrosion study on Al-rich metal-coated steel by odd random phase multisine electrochemical impedance spectroscopy,» *Electrochimica Acta*, vol. 124, p. 165–175, 2014.
- [8] A. C. Lacerda de Oliveira, P. R. Rios, «A novel iron enrichment isothermal kinetic model proposal for galvanneal coatings,» *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 2, p. 117–124, 2013.
- [9] I. Hertveldt, «Hot dip galvanizing and galvannealing of Ti and Nb stabilized interstitial free high strength steels,» *University of Gent*, Thèse 2000.
- [10] J.B.Vogt, O. Boussac, J. Foct, «Prediction of fatigue resistance of a hot-dip galvanized steel,» *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, vol. 23, p. 33–39, 2001.
- [11] G. Reumont, J.B. Vogt, A. Iost, J. Foct, «The effects of an Fe-Zn intermetallic-containing coating on the stress corrosion cracking behavior of a hot-dip galvanized steel,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 139, pp. 265-271, 2001.
- [12] G. M. Song T. Vystavel, N. Van der Persa, J. T. M. De Hosson, W.G. Sloof, «Relation between microstructure and adhesion of hot dip galvanized zinc coatings on dual phase steel,» *Acta Materialia*, vol. 60, p. 2973–2981, 2012.
- [13] R. Ramanauska, «Structural factor in Zn alloy electrodeposit corrosion,» *Applied Surface Science*, vol. 153, pp. 53-64, 1999.
- [14] R. Ramanauskas, P. Quintana, P. Bartolo-Pérez, L. Diaz-Ballote, « Effect of corrosion products on the atmospheric corrosion of electrodeposited zinc and zinc alloy coatings,» *Corrosion*, vol. 56 , pp. 588-597, 2000.
- [15] G. D. Wilcox, D.R. Gabe, «Electrodeposited zinc alloy coating,» *Corrosion Science*, vol. 35, pp. 1251-1258, 1993.
- [16] M. Morishita, K. Koyama, M. Murase, Y. Mori , «Improvement in the corrosion-resistance of zinc-plated steel by electrodeposition of magnesium from a molten-salt,» *ISIJ Int*, vol. 36, pp. 714-719, 1996.
- [17] S. Schuerz, M. Fleischanderl, G.H. Luckeneder, K. Preis, T. Haunschmied, G. Mori, A.C. Kneissl, «Corrosion behaviour of Zn-Al-Mg coated steel sheet in sodium chloride containing environment,» *Corrosion Science*, vol. 51, pp. 2355-2363, 2009.
- [18] M. Dutta, A. K. Halder, S. B. Singh, «Morphology and properties of hot dip Zn-Mg and Zn-Mg-Al alloy coatings on steel sheet,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, pp. 2578-2584, 2010.
- [19] M. S. Azevedo, «Mécanismes de corrosion de l'acier revêtu d'alliage à base de ZnMgAl en tests accélérés et en environnement naturel,» *Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris*, Thèse 2014.
- [20] S. Schuerz, M. Fleischanderl, G.H. Luckeneder, K. Preis, T. Haunschmied, G. Mori, A.C. Kneissl, «Corrosion protection of Zn-Al-Mg coated steel with and without plastic deformation in chloride containing environment,» *Journal of the institute of corrosion*, vol. 99, p. 9, 2011.
- [21] P.Qiu, C. Leygraf, I. O.Wallinder, «Evolution of corrosion products and metal release from Galvalume

- coatings on steel during short and long-term atmospheric exposures,» *Materials Chemistry and Physics*, vol. 133, p. 419–428, 2012.
- [22] A. R. Moreira, Z. Panossian, P. L. Camargo, M. F. Moreira, I.C. Da Silva, J. E. Ribeiro de Carvalho, «Zn/55Al coating microstructure and corrosion mechanism,» *Corrosion Science*, vol. 48, p. 564–576, 2006.
- [23] H. E. Townsend, A. R. Borzillo, «Thirty year atmospheric corrosion performance of 55% aluminum-zinc alloy-coated sheet steel,» *Materials Performance*, vol. 35, pp. 30-36, 1996.
- [24] A. J. O'Donne, G. T. Van Rooyen, G. R. Visser, R.T. White, «Properties of a 55% Aluminium-Zinc Coating on Steel Sheetting,» *Rapport SABS*.
- [25] GalvInfo, «Galvalume coated steel sheet,» n° 112, 2003.
- [26] T. Lowe, «Using band microelectrode arrays to investigate the cut edge and bare corrosion behaviour of 55% AL-ZN coated steel,» *University of Wollongong*, 2010.
- [27] L. Huafei, Z. Jiashen, Y. Dunyi, «Behavior of hot-dip 55% Al-Zn alloy coating in salt water containing hydrogen sulfide,» *Materials Performance*, vol. 40, p. 32–36, 2001.
- [28] H.E. Townsend, «ASM Handbook,» *Surface Engineering*, vol. 5, pp. 343–348, 719–720, 1996.
- [29] R. P. Edavan, R. Kopinski, «Corrosion resistance of painted zinc alloy coated steels,» *Corrosion Science*, vol. 51, pp. 2429-2442, 2009.
- [30] M.S. Azevedo, C. Allély, K. Ogle, P. Volovitch, «Corrosion mechanisms of Zn (Mg,Al) coated steel: 2. The effect of Mg and Al alloying on the formation and properties of corrosion products in different electrolytes,» *Corrosion Science*, vol. 90, pp. 482-490, 2015.
- [31] P. R. Roberge, «Handbook of Corrosion Engineering,» *McGraw-Hi*, 2000.
- [32] P.R. Roberge, R.D. Klassen, P.W. Haberecht, «Atmospheric corrosivity modeling — a review,» *Materials & Design*, vol. 23, p. 321–330, 2002.
- [33] P. Quintana, L. Veleza, W. Cauich, R. Pomes, J. L. Pena, «Study of the composition and morphology of initial stages of corrosion products formed on Zn plates exposed to the atmosphere of southeast Mexico,» *Applied Surface Science*, vol. 99, pp. 325-334, 1996.
- [34] Q. Cheng, S. Song, L.Song, B. Houaz, «Effect of Relative Humidity on the Initial Atmospheric Corrosion Behavior of Zinc during Drying,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 160, pp. 380-389, 2013.
- [35] X.G. Zhang, «Corrosion and electrochemistry of zinc,» *Plenum Press, Nueva York*, pp. 241-281, 1996.
- [36] K.Miki, K.Shimogori, H.Satoh, K.Ikeda, S.Nomura, M.Terada, «Corrosion behaviour of cold rolled nd zinc alloy plated steel sheets in various kinds of corrosion tests,» *ISIJ*, vol. 72, pp. 202-209, 1986.
- [37] F.C. Porter, «Zinc alloy coatings on steel,» *Industrial Corrosion*, vol. 8, pp. 5-9, 1990.
- [38] W. Miao, I.S. Cole, A. K. Neufeld, S. Furman, «Pitting corrosion of Zn and Zn-Al coated steels in pH 2 to 12 NaCl Solutions,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 154, pp. 7-15, 2007.
- [39] T.E. Graedel, «Corrosion mechanisms for zinc exposed to the atmosphere,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 136, pp. 193-203, 1989.
- [40] S.Liu, H.Sun, L.Sun, H.Fan, «Effects of pH and Cl concentration on corrosion behavior of the galvanized steel in simulated rust layer solution,» *Corrosion Science*, vol. 65, pp. 520-527, 2012.
- [41] Z.Y. Chen, D. Persson, C. Leygraf, «Initial NaCl particle induced atmospheric corrosion of zinc- Effect of CO₂ and SO₂,» *Corrosion Science*, vol. 50, p. 111–123, 2008.
- [42] J.E. Svensson, L.G. Johansson, «A laboratory study of the initial stages of the atmospheric corrosion of zinc in the presence of NaCl- Influence of SO₂ and NO₂,» *Corrosion Science*, vol. 34, pp. 721-740, 1993.
- [43] S. Oesch, M. Faller, «Environmental effects on materials -The effect of the air pollutants SO₂, NO₂, NO and O₃ on the corrosion of copper, zinc and aluminium. A short literature survey and results of laboratory exposures,» *Corrosion Science*, vol. 39, pp. 1505-1530, 1997.
- [44] Y. Y. Chen, S. C. Chung, H. C. Shih, «Studies on the initial stages of zinc atmospheric corrosion in the

- presence of chloride,» *Corrosion Science*, vol. 48, p. 3547–3564, 2006.
- [45] T. Falk, J. E. Svensson, L. G. Johansson, «The role of carbon dioxide in the atmospheric corrosion of zinc,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 145, pp. 39-44, 1998.
- [46] P. R. Seré, M. Zapponi, C. I. Elsner, A. R. Di Sarli, «Comparative corrosion behaviour of 55 aluminium–zinc alloy and zinc hot-dip coatings deposited on low carbon steel substrates,» *Corrosion Science*, vol. 40, p. 1711–1723, 1998.
- [47] C. Allély, A. Coffigny, G. Luckeneder, S. Reiter, S. Krebs, W. Friedhoff, F. Beier, K. Ogle, P. Volovitch, C. Leygraf, I. O. Wallinder, «Corrosion of heterogeneous metal-metal assembling in the automotive industry,» *European Commission*, p. 2014.
- [48] D. De la Fuente, J. G. Castano, M. Morcillo, «Long-term atmospheric corrosion of zinc,» *Corrosion Science*, vol. 49, p. 1420–1436, 2007.
- [49] M. Morcillo, B. Chico, D. de la Fuente, J. Simancas, «Looking back on contributions in the field of atmospheric corrosion offered by the MICAT Ibero-American Testing Network,» *International Journal of Corrosion*, vol. 2012, 2012.
- [50] E. Palma, B. Fernandez, M. Morcillo, «Long-term atmospheric cathodic protection of 55% Al-Zn coating on steel and its comparison with galvanized steel,» *Materials and Corrosion*, vol. 48, pp. 765-769, 1997.
- [51] R. Ramanauskas, L. Muleshkov, L. Maldonado, P. Dobrovolskis, «Characterization of the corrosion behaviour of Zn and Zn alloy electrodeposits: atmospheric and accelerated tests,» *Corrosion Science*, vol. 40, pp. 401-410, 1998.
- [52] C. Leygraf, I. O. Wallinder, J. Tidblad, T. Graedel, *Atmospheric Corrosion*, Chapitre 9, page 123, New York: John Wiley & Sons, 2016.
- [53] E. Sutter, «Corrosion atmosphérique,» *Techniques de L'ingénieur*, vol. 2, Cor50, 2016.
- [54] N. LeBozec, N. Blandin, D. Thierry, «Accelerated corrosion tests in the automotive industry : A comparison of the performance towards cosmetic corrosion,» *Materials and Corrosion*, vol. 59, pp. 889-894, 2008.
- [55] T. Prosek, N. LeBozec, D. Thierry, «Application of automated corrosion sensors for monitoring the rate of corrosion during accelerated corrosion test,» *Materials and Corrosion*, vol. 65, pp. 448-456, 2014.
- [56] T. Prosek, D. Thierry, C. Taxen, J. Maixner, «Effect of cations on corrosion of zinc and carbon steel covered with chloride deposits under atmospheric conditions,» *Corrosion Science*, vol. 48, pp. 2676-2693, 2007.
- [57] J. Duchoslav, R. Steinberger, M. Arndt, T. Keppert, G. Luckeneder, K. H. Stellnberger, J. Hagler, G. Angeli, C. K. Riener, D. Stifter, «Evolution of the surface chemistry of hot dip galvanized Zn–Mg–Al and Zn coatings on steel during short term exposure to sodium chloride containing environments,» *Corrosion Science*, vol. 91, pp. 311-320, 2015.
- [58] M. S. Azevedo, C. Allély, K. Oglea, P. Volovitch, «Corrosion mechanisms of Zn(Mg, Al) coated steel in accelerated tests and natural exposure: 1. The role of electrolyte composition in the nature of corrosion products and relative corrosion rate,» *Corrosion Science*, vol. 90, pp. 472-481, 2015.
- [59] P. Volovitch, T. N. Vu, C. Allély, A. Abdel Aal, K. Ogle, «Understanding corrosion via corrosion products characterization: II. Role of alloying elements in improving the corrosion resistance of Zn–Al–Mg coatings on steel,» *Corrosion Science*, vol. 53, pp. 2437-2445, 2011.
- [60] T. Prosek, J. Hagström, D. Persson, N. Fuertes, F. Lindberg, O. Chocholaty, C. Taxén, J. Serák, D. Thierry, «Effect of the microstructure of Zn-Al and Zn-Al-Mg model alloys on corrosion stability,» *Corrosion Science*, vol. 110, pp. 71-81, 2016.
- [61] S. Jiang, C. Yue, Q. Zhang, «Coating structure and corrosion resistance behavior of Hot Dip Zn-Al-Mg-Si alloy coating steel sheet,» *Advanced Materials Research*, Vols. %1 sur %2834-836, pp. 601-608, 2013.
- [62] GalvInfo, «55 % Aluminum-zinc alloy-coated steel sheet,» 2011.

- [63] X. Zhang, T. N. Vu, P. Volovitch, C. Leygraf, K. Ogle, I. O. Wallinder, «The initial release of zinc and aluminum from non-treated Galvalume and the formation of corrosion products in chloride containing media,» *Applied Surface Science*, vol. 258, pp. 4351-4359, 2012.
- [64] C. Leygraf, I. O. Wallinder, J. Tidblad, T. Graedel, *Atmospheric Corrosion*, Chapitre 13, page 211, New York: John Wiley & Sons, 2016.
- [65] X. Zhang, C. Leygraf, I. O. Wallinder, «Atmospheric corrosion of Galfan coatings on steel in chloride-rich environments,» *Corrosion Science*, vol. 73, pp. 62-71, 2013.
- [66] Z. Panossian, L. Mariaca, M. Morcillo, S. Flores, J. Rocha, J. J. Pena, F. Herrera, F. Corvoh, M. Sanchez, O.T. Rincon, G. Pridybailo, J. Simancas, «Steel cathodic protection afforded by zinc, aluminium and zinc/aluminium alloy coatings in the atmosphere,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 190, pp. 244-248, 2005.
- [67] T. N. Vu, «Selective dissolution from Zn-Al alloy coatings on steel,» *Université Pierre et Marie Curie*, Thèse, 2012.
- [68] P. R. Seré, M. Zapponi, C. I. Elsner, A. R. Di Sarli, «Comparative corrosion behaviour of 55 aluminium–zinc alloy and zinc hot-dip coatings deposited on low carbon steel substrates,» *Corrosion Science*, vol. 40, p. 1711–1723, 1998.
- [69] A. Q. Vu, B. Vuillemin, R. Oltra, C. Allély, «Cut-edge corrosion of a Zn–55Al-coated steel: A comparison between sulphate and chloride solutions,» *Corrosion Science*, vol. 53, p. 3016–3025, 2011.
- [70] A. P. Yadav, H. Katayama, K. Noda, H. Masuda, A. Nishikata, T. Tsuru, «Effect of Al on the galvanic ability of Zn–Al coating under thin layer of electrolyte,» *Electrochimica Acta*, vol. 52, pp. 2411-2422, 2007.
- [71] X. G. Zhang, E. M. Valeriotte, «Galvanic protection of steel and galvanic corrosion of zinc under thin layer electrolytes,» *Corrosion Science*, vol. 34, pp. 1957-1972, 1993.
- [72] A. Tomandl, E. Labrenz, «The corrosion behavior of ZnAlMg alloys in maritime environments,» *Materials and Corrosion*, vol. 67, pp. 1286-1293, 2016.
- [73] S. Takeshi, Y. Fukio, M. Yasushi, A. Atsushi, «Corrosion products of hot-dip Zn-6%Al-3%Mg coated steel sheet subjected to atmospheric exposure,» *Tetsu-to-Hagane*, vol. 89, pp. 166-173, 2003.
- [74] N. LeBozec, D. Thierry, A. Peltola, L. Luxem, G. Luckeneder, G. Marchiaro, M. Rohwerder, «Corrosion performance of Zn–Mg–Al coated steel in accelerated corrosion tests used in the automotive industry and field exposures,» *Materials and Corrosion*, vol. 64, pp. 969-978, 2013.
- [75] P. Volovitch, C. Allely, K. Ogle, «Understanding corrosion via corrosion product characterization: I. Case study of,» *Corrosion Science*, vol. 51, p. 1251–1262, 2009.
- [76] S. Schürz, G.H. Luckeneder, M. Fleischanderl, P. Mack, H. Gsaller, A.C. Kneissl, G. Mori, «Chemistry of corrosion products on Zn–Al–Mg alloy coated steel,» *Corrosion Science*, vol. 52, pp. 3271-3279, 2010.
- [77] A. Komatsu, H. Izutan, T. Tsujimura, A. Andoh, T. Kittaka, «Corrosion resistance and protection mechanism of Hot-dip Zn-Al-Mg-alloy coated steel sheet under accelerated corrosion environment,» *Tetsu-to-Hagane*, vol. 86, pp. 534-541, 2000.
- [78] D. Persson, D. Thierry, N. LeBozec, T. Prosek, «In situ infrared reflection spectroscopy studies of the initial atmospheric corrosion of Zn–Al–Mg coated steel,» *Corrosion Science*, vol. 72, p. 54–63, 2013.
- [79] N. LeBozec, D. Thierry, M. Rohwerder, D. Persson, G. Luckeneder, L. Luxem, «Effect of carbon dioxide on the atmospheric corrosion of Zn–Mg–Al coated steel,» *Corrosion Science*, vol. 74, p. 379–386, 2013.
- [80] B. Li, A. Dong, G. Zhu, S. Chu, H. Qian, C. Hu, B. Sun, J. Wang, «Investigation of the corrosion behaviors of continuously hot-dip galvanizing Zn-Mg coating,» *Surface & Coatings Technology*, vol. 206, pp. 3989-3999, 2012.
- [81] T. Prosek, N. Larche, M. Vlot, F. Goodwin, D. Thierry, «Corrosion performance of Zn–Al–Mg coatings in open and confined zones in conditions simulating automotive applications,» *Materials and Corrosion*, vol. 61, pp. 412-420, 2010.

- [82] Y.Hamlaoui, F.Pedraza, L.Tifouti, «Corrosion monitoring of galvanised coatings through electrochemical impedance spectroscopy,» *Corrosion Science*, vol. 50, pp. 1558-1566, 2008.
- [83] V. Barranco, S. Feliu , S. Feliu, «EIS study of the corrosion behaviour of zinc-based coatings on steel in quiescent 3% NaCl solution. Part 1: directly exposed coatings,» *Corrosion Science*, vol. 46, pp. 2203-2220, 2004.
- [84] Y. Liu, H.Li, Z. Li , «EIS Investigation and Structural Characterization of Different Hot-Dipped Zinc-Based Coatings in 3.5% NaCl solution,» *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 8, pp. 7753-7767, 2013.
- [85] M. E. Orazem, B. Tribollet, «Equivalent circuit analogs,Chapter 9,» chez *Electrochemical impedance spectroscopy*, New Jersey, John Wiley and Sons, 2008, pp. 156-162.
- [86] M. C .Li, L. L. Jiang,W. Q. Zhang ,Y. H. Qian,S. Z.Luo,J. N. Shen, «Electrochemical corrosion behavior of nanocrystalline zinc coatings in 3.5% NaCl solutions,» *Journal Solid State Electrochem*, vol. 11, p. 1319–1325, 2007.
- [87] M.C. Li,M. Royer,D. Stien,A. Lecante,C. Roos, «Inhibitive effect of sodium eperuate on zinc corrosion in alkaline solutions,» *Corrosion Science*, vol. 50, p. 1975–1981, 2008.
- [88] V. Barranco, S. Feliu , S. Feliu, «EIS study of the corrosion behaviour of zinc-based coatings on steel in quiescent 3% NaCl solution. Part 2:coatings covered with an inhibitor-containing lacquer,» *Corrosion Science* , vol. 46, p. 2221–2240, 2004.
- [89] G. W. Walter, «The application of impedance spectroscopy to study the uptake of sodium chloride solution in painted metals,» *Corrosion Science*, vol. 32, pp. 1041-1058, 1991.
- [90] M.A.Dominguez-Crespo, E.Onofre-bustamante, A.M. Torres-Huerta, F.J. Rodriguez-Gomez, S.E. Rodil,A. Flores-Vela , «Synthesis and characterization of chromate conversion coatings on galvalume and galvanized steel substrates,» *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 40, pp. 1631-1644, 2009.
- [91] W. Liu, M.C. Li, Q. Luo, H.Q.Fan, J.Y. Zhang, H-Sheng Lu, K.C. Chou, X.L. Wang, Q. Li, «Influence of alloyed magnesium on the microstructure and long-term corrosion behavior of hot-dip Al–Zn–Si coating in NaCl solution,» *Corrosion Science*, vol. 104, pp. 217-226, 2016.
- [92] C. I. Elsner,P. R. Seré, A. R. Di Sarli, «Atmospheric Corrosion of Painted Galvanized and 55%Al-Zn Steel Sheets: Results of 12 Years of Exposure,» *International Journal of Corrosion*, vol. 2012, pp. 1-16, 2012.
- [93] C. Yao, S. L.Tay, T.Zhu, H. Shang, W. Gao , «Effects of Mg content on microstructure and electrochemical properties of Zn–Al–Mg alloys,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 645, pp. 131-136, 2015.
- [94] C. Yao,H. Lv, T.Zhu, W.Zheng, X.Yuan,W. Gao , «Effect of Mg content on microstructure and corrosion behavior of hot dipped Zn–Al–Mg coatings,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 670, pp. 239-248, 2016.
- [95] R. Shah, J.A. Dilewijns, R.D.Jones, «The structure and deformation behavior of zinc rich coatings on steel sheet,» *JMEPEG*, vol. 5, pp. 601-608, 1996.
- [96] J.Cai, J.Li, Q. Chao, E.Pavlina,P.Hodgson, «Grain size and texture study of controlled skin passed hot dip galvanized coating,» *Advanced High Strength Steel and Press Hardening*, pp. 256-260, 2015.
- [97] R.Parisot, Microstructure, déformation et endommagement d'un revêtement de zinc sur tôle d'acier, l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Thèse 2001.
- [98] R. Parisot, S. Forest, A. Pineau, F. Nguyen, X .Demonet, J.M.Mataigne, «Deformation and damage mechanisms of zinc coatings on Hot-Dip Galvanized steel sheets: Part I. Deformation modes,» *Metallurgical And Materials Transactions A*, vol. 35, pp. 797-811, 2004.
- [99] C. Maeda, J. Shimomura, H. Fujisawa,M. Konishi, «The structure and deformation behavior of hot-dip galvanized coatings,» *Scripta Materialia*, vol. 35, pp. 333-338, 1996.
- [100] H. Zunko, A. Hackl, H. Antrekowitsch, R. Ebner, R. Brisberger, F. Priewasser ,C.K. Riener, «Analyse des Umformverhaltens von Zn-Al-Mg-Beschichtungen,» *Springer-Verlag*, vol. 154, pp. 334-341, 2009.

- [101] E.A. Sacco, N.B. Alvarez, J.D. Culcasi, C.I. Elsner, A.R. Di Sarli, «Effect of the plastic deformation on the electrochemical behavior of metal coated steel sheets,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 168, p. 115–122, 2003.
- [102] S.T. Vagge, V.S. Raja, R. G.Narayanan, « Effect of deformation on the electrochemical behavior of hot-dip galvanized steel sheets,» *Applied Surface Scienc*, vol. 253, p. 8415–8421, 2007.
- [103] T. Baudin , «Analyse EBSD - Principe et cartographies d'orientations,» *Techniques de l'Ingénieur* , vol. M4138 V1 , 2010 .
- [104] T. Baudin, «Analyse EBSD- Déformation et recristallisation des matériaux métalliques,» *Techniques de l'ingénieur*, vol. M4139 v1, 2011 .
- [105] J.Cazaux , «Spectroscopie Auger- Imagerie et profil en . Applications,» *Techniques de l'ingénieur*, vol. P2621 v2, 2007 .
- [106] J.Cazaux, «Spectroscopie Auger- Principes et performances en sonde fixe,» *Techniques de l'ingénieur*, vol. P2620 v3, 2007 .
- [107] E.S. Gadelmawla,M.M. Koura,T.M.A. Maksoud,I.M. Elewa,H.H. Soliman, «Roughness parameters,» *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 123, p. 133–145, 2002.
- [108] C.Gabrielli, «Méthode électrochimiques - Mesures d'impédances,» *Techniques de l'ingénieur*, Réf P2210 V1, 1994.
- [109] J-B. Jorcin, «Spectroscopie d'impédance électrochimique locale : caractérisation de la délamination des peintures et de la corrosion des alliages al-cu,» *Institut National Polytechnique de Toulouse* , Thèse,2007.
- [110] D. D. Macdonald, «Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy,» *Electrochimica Acta* , vol. 51, p. 1376–1388, 2006.
- [111] A.J.Bard, L. R.Faulkner, *Electrochimique : Principes, méthodes et application*, Paris: Masson, 1983, pp. 7-15.
- [112] Z.L. Long, Y.C. Zhou, L. Xiao, «Characterization of black chromate conversion coating on the electrodeposited zinc–iron alloy,» *Applied Surface Science*, vol. 218, pp. 123-136, 2003.
- [113] X. Zhang , W.G. Sloof, A. Hovestad, E.P.M. van Westing, H. Terryn, J.H.W. Dewit, «Characterization of chromate conversion coatings on zinc using XPS and SKPFM,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 197, pp. 168-176, 2005.
- [114] S.H.Zhang, B.Yang, G.Kong,J. Lu, «Electrochemical analysis of molybdate conversion coating on hot-dip galvanized steel in various growth stages,» *Surface and Interface Analysis*, 2017.
- [115] N.M.Martyak , «Internal stresses in zinc-chromate coatings,» *Surface and Coatings Technology* , vol. 88 , pp. 139-146, 1996 .
- [116] X.Zhang, C.Van den Bos, W.G.Sloof, A.Hovestad, H.Terryn, J.H.W.de Wit, «Comparison of the morphology and corrosion performance of Cr(VI)- and Cr(III)-based conversion coatings on zinc,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 199, p. 92–104, 2005.
- [117] M. E. Orazem, N. Pébère et B. Tribollet, « Enhanced Graphical Representation of Electrochemical Impedance Data,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 153, p. 129–136, 2006.
- [118] G. J.Brug, A. L. G. Van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J. H.Sluyters, , «The analysis of electrode impedance complicated by the complicated by the presence of a constant element,» *J. Electroanal. Chem.* , vol. 275–295, p. 176, 1984.
- [119] R. de Levie, «Electrochemical response of porous and rough electrodes,» *Advances in electrochemistry and electrochemical engineering*, vol. 6, pp. 329-397, 1967.
- [120] M. González-Cuenca,W. Zipprich,B.A. Boukamp,G. Pudmich,F. Tietz, «Impedance Studies on Chromite-Titanate Porous Electrodes under Reducing Conditions,» *Fuel Cells*, vol. 1, p. 256–264, 2001.
- [121] R.Y. Chen, D.J. Willis, «The behavior of silicon in the solidification of Zn-55Al-1.6Si coating on steel,» *Metallurgical and materials transactions A*, vol. 36, pp. 117-128, 2005.

- [122] R.Y. Chen, D.Yuen, «Microstructure and crystallography of Zn-55Al-1.6Si coating spangle on steel,»
Metallurgical and materials transactions A, vol. 43, pp. 4711-4723, 2012.

Liste des figures

Chapitre 1

Figure I. 1 : a) Diagramme de phase binaire Fe-Zn. b) Exemple de la morphologie en coupe d'un revêtement de galvanisation au trempé [6].	4
Figure I. 2 : Image MEB en mode électrons secondaires d'un acier galvanisé et analyse EDX de la distribution dans le revêtement des éléments Zn, Al et Fe mettant en évidence un enrichissement en Al proche du substrat de fer identifié comme une couche de $\text{Fe}_{2}\text{Al}_{5-x}\text{Zn}$ [7].	5
Figure I. 3 : Comparaison de la structure entre un revêtement galvanized et galvannealed [9].	6
Figure I. 4 : Schéma de la morphologie finale des revêtements galvannealed [4].	6
Figure I. 5 : Chronologie de l'évolution des revêtements Zn-Al et Zn-Al-Mg [17, 19].	7
Figure I. 6 : Image MEB de la microstructure du revêtement Zn-55Al a) vue en coupe [22], b) vue de la surface [26].	8
Figure I. 7 : Image MEB en Coupe des revêtements Zn-Al- Mg : a) ZM EcoProtect (ThyssenKrupp), Zn-1Al-1Mg, b) MagiZinc (Tata Steel), Zn-1.5Al-1.Mg, c) Coriandre (voestalpine), Zn-2Al-2Mg, d) Magnelis (ArcelorMittal) Zn-3,7Al-3Mg, e) Zn-6Al-3Mg et f) Zn-11Al-3Mg [19].	9
Figure I. 8 : Correspondance entre l'épaisseur du revêtement galvanisé au trempé de zinc et la durée de vie selon la corrosivité du milieu ambiant [5].	11
Figure I. 9 : Perte de masse de zinc pur pour différents taux d'humidité relative après 72h d'immersion [34].	12
Figure I. 10 : Effet des cycles combinés immersion + séchage + humidité sur la vitesse de corrosion de différents matériaux [36].	12
Figure I. 11 : Effet du pH sur la corrosion du zinc et de ses alliages : a) évolution vitesse de corrosion en fonction du pH [37], b) produits de corrosion présents sur le zinc pur [38].	13
Figure I. 12 : Diagramme schématisé courant-potentiel des réactions à la surface du zinc et du fer [47].	14
Figure I. 13 : Variation de la corrosion du zinc en fonction du temps d'exposition dans différents sites d'exposition en Espagne [48].	15
Figure I. 14 : Schéma réactionnel général pour la formation des principaux produits de corrosion du zinc dans des conditions abritées [52].	16
Figure I. 15 : Observation MEB de la surface et sur la section a) après 13 ans dans l'atmosphère rurale d'El Escorial, b) après 16 ans dans l'atmosphère urbaine de Madrid [48].	16
Figure I. 16 : Observation MEB après 16 ans d'exposition en atmosphère marine a) de la surface b) en coupe [48].	17
Figure I. 17 : Comparaison des vitesses de corrosion de l'acier et de zinc pur après des tests de corrosion accélérée et des essais de corrosion atmosphérique [54].	18
Figure I. 18 : Cycle de vieillissement VDA 233-102 [55].	18
Figure I. 19 : Analyse XPS de la composition élémentaire de la surface du revêtements de Zn après exposition des échantillons en brouillard salin normalisé [57].	20
Figure I. 20 : Effet du pourcentage d'aluminium sur l'apparition de la rouille rouge lors de la corrosion des revêtements Zn-Al en milieu marin sévère [23].	21
Figure I. 21 : Image MEB des produits de corrosion formés principalement dans les zones interdendritiques du revêtement Zn-55Al exposés pendant 12 semaines (a), 1 an (b) et 5 ans (c) en milieu marin [21].	22
Figure I. 22 : Taux de rejet moyen du Zn et Al au cours du temps d'exposition à un milieu marin d'un revêtement Zn-55Al [63].	22
Figure I. 23 : Schéma réactionnel général pour la formation des principaux produits de corrosion du revêtement Zn-Al dans des conditions de corrosion atmosphérique [64].	23
Figure I. 24 : Pourcentage de surface corrodée en fonction du temps d'exposition dans le test de brouillard salin d'un revêtement Zn-55Al et Zn pur [46].	24

Figure I. 25 : Schéma montrant les différents domaines de dissolution sélective de Zn et Al en fonction du pH et du potentiel à 25°C [67].	25
Figure I. 26 : Diagramme schématisant le mécanisme de protection galvanique de l'acier revêtu de Zn-Al sous une couche mince d'électrolyte [70].	26
Figure I. 27 : Micrographies du revêtement d'alliage Zn-2Al-2Mg après exposition en milieu marin a) 2 ans, b) 3 ans [72].	27
Figure I. 28 : Effet de la quantité de magnésium sur l'évolution des intensités DRX des produits de corrosion : (a) zincite ZnO, (b) hydrozincite $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ formés au cours de l'essai accélérés de type CCT [77].	29
Figure I. 29 : Diagrammes a) de Nyquist et b) de Bode d'un revêtement galvanisé de zinc pur après 30min d'immersion en (a) 0,1 M, (b) 0,5 M et (c) 1 M de NaCl [82].	30
Figure I. 30 : Diagramme a) Nyquist et b) Bode du revêtement galvanisé Zn pur au cours du temps d'immersion dans 0,1 M de NaCl [82].	31
Figure I. 31 : Diagrammes de Nyquist réalisés sur les revêtements, a) et b) Zn et c) et d) Zn-5Al pour diverses durées d'exposition en solution 3% de NaCl [83].	31
Figure I. 32 : Diagrammes de Nyquist et de Bode - phase au cours du temps d'immersion dans 3.5% NaCl : (a), (b) revêtement de zinc pur ; (c), (d) revêtement de Zn-0,25% Al ; (e), (f) revêtement de Zn-5% Al [84].	32
Figure I. 33 : Modèles de circuits équivalents sans résistance de diffusion [84, 85].	33
Figure I. 34 : Diagrammes de Nyquist pour le revêtement de zinc polycristallin PC (gauche) et de zinc nanocristallin NC (droite) dans une solution de NaCl à 3,5% pour différents temps d'immersion [86].	33
Figure I. 35 : Modèles de circuits équivalents avec résistance de diffusion [86].	34
Figure I. 36 : Diagrammes de Nyquist au cours de temps d'immersion à 3,5% de NaCl [91].	34
Figure I. 37 : Trois modèles de circuits équivalents utilisés dans les données d'ajustement d'impédance électrochimique [91].	35
Figure I. 38 : Evolution de la résistance des produits de corrosion (R_i) et de la résistance de transfert de charge (R_t) en fonction du temps d'immersion pour différents revêtements Al-Zn-Si-xMg ($x = 0, 1.25, 3$ et 4 wt. %) dans 3,5.% NaCl [91].	35
Figure I. 39 : Diagrammes de Nyquist (à gauche) et évolution du potentiel libre (à droite) de différents revêtements dans 5% NaCl. (où + Zn, × Zn-55Al, ◇ Zn-5Al, Δ Zn-6Al-3Mg et □ Zn-11Al-3Mg) [29].	36
Figure I. 40 : Microstructure de revêtement de zinc a) sans Skin pass b) avec Skin pass et apparition de macles [96].	37
Figure I. 41 : Essai de traction interrompu sur tôle revêtu de zinc sans Skin- Pass. observations à divers taux de déformation en lumière polarisée [97].	37
Figure I. 42 : Illustration de l'évolution de la fissuration du revêtement Zn-Al-Mg de 24μm d'épaisseur : a) 7% de déformation et b) 27% de déformation [100].	38
Figure I. 43 : Evolution a) de la densité de microfissures b) de la largeur moyenne de microfissures pour des revêtements Zn-Al-Mg d'épaisseurs variables 7, 14 et 25μm [100].	39
Figure I. 44 : Evolution du pourcentage de zones ouvertes en fonction de la déformation pour un revêtement Zn-Al-Mg [100].	39

Chapitre 2

Figure II. 1 : Dimensions des éprouvettes de traction pour les échantillons avec le revêtement Zn.	44
Figure II. 2 : Dimensions des éprouvettes de traction pour les échantillons avec les revêtements Zn- Al-Mg et Zn-55Al.	45
Figure II. 3 : Courbes de traction des éprouvettes avec les différents revêtements.	45
Figure II. 4 : Exemple de mouchetis réalisé sur une éprouvette d'acier galvanisé.	45
Figure II. 5 : Montage expérimental de l'essai de traction sur la machine Zwick-Roell 205 avec acquisition d'images pour la détermination des déformations.	46
Figure II. 6 : Sélection de la zone d'analyse et de la zone d'intérêt pour la corrélation d'images.	46
Figure II. 7 : Exemple de calcul du champ de déformation plastique longitudinale exx obtenu pour le revêtement Zn par corrélation d'images pour des déformations macroscopiques de 10, 15, 25 et 30%.	47

Figure II. 8 : Exemple de calcul du champ de déformation plastique longitudinale ϵ_{xx} obtenu pour le revêtement Zn-Al-Mg par corrélation d'images pour des déformations macroscopiques de 10, 22 et 34%. ...	47
Figure II. 9 : Exemple de calcul du champ de déformation plastique longitudinale ϵ_{xx} obtenu pour le revêtement Zn-55Al par corrélation d'images pour des déformations macroscopiques de 10, 22 et 34%.	48
Figure II. 10 : Schéma de principe de la profilométrie optique interférentielle.	49
Figure II. 11 : Principe de la mesure des paramètres de rugosité [107].	49
Figure II. 12 : Exemple de zone de prélèvement pour essais électrochimiques.	50
Figure II. 13 : Présentation de la cellule électrochimique.	50
Figure II. 14 : Schéma du principe de mesure d'impédance électrochimique [109].	51

Chapitre 3

Figure III. 1 : Image MEB de la surface du revêtement de Zn : mise en évidence de l'ouverture des joints de grains après l'opération de Skin-Pass.	54
Figure III. 2 : Image MEB de la surface du revêtement de zinc : fissuration de la couche d'oxydes.	55
Figure III. 3 : Profil AES de distribution des éléments chimique en fonction de la profondeur d'érosion sur la surface du revêtement de Zn.	55
Figure III. 4 : Microstructure de revêtement de zinc obtenue par observation en microscopie optique en lumière polarisée : mise en évidence de maclages.	56
Figure III. 5 : Cartographie d'orientations IPFZ et figure de pole $\{0001\}$, $\{101^{-1}\}$ et $\{112^{-1}\}$ mettant en évidence une structure préférentiellement basale dans le revêtement de Zn.	56
Figure III. 6 : a) Micrographies MEB en électrons secondaires de la section transversale du revêtement Zn et analyse chimique EDX des éléments b) Zn, c) Al et d) Fe.	57
Figure III. 7 : Evolution du potentiel E_{corr} en fonction du temps d'immersion du revêtement Zn avec et sans polissage de la surface.	58
Figure III. 8 : Diagrammes de Nyquist obtenus au cours de temps d'immersion dans 0,6 M NaCl pour le revêtement Zn.	59
Figure III. 9 : Diagrammes de Bode – phase en fonction du temps d'immersion du revêtement Zn.	59
Figure III. 10 : Diagrammes de Bode - module en en fonction du temps d'immersion pour le revêtement Zn.	60
Figure III. 11 : Diagrammes de Nyquist de la HF en fonction du temps d'immersion pour le revêtement Zn.	60
Figure III. 12 : Diagrammes de Bode boucles HF en fonction du temps d'immersion pour le revêtement Zn.	61
Figure III. 13 : Diagrammes de Nyquist boucles BF en fonction du temps d'immersion pour le revêtement Zn.	61
Figure III. 14 : Diagrammes de Bode boucles BF en fonction du temps d'immersion pour le revêtement Zn.	62
Figure III. 15 : Circuit électrique équivalent avec deux constantes de temps utilisé pour le revêtement Zn. ..	63
Figure III. 16 : Diagrammes de Nyquist et Bode présentant la comparaison entre les courbes expérimentales et les courbes simulées avec un modèle à deux constantes de temps après 1h d'immersion (revêtement Zn). ..	63
Figure III. 17 : Diagrammes de Nyquist et Bode présentant la comparaison entre les courbes expérimentales et les courbes simulées avec un modèle à deux constantes de temps après 224h d'immersion pour le revêtement Zn.	63
Figure III. 18 : Circuit électrique équivalent à trois constantes de temps utilisé pour optimiser la description de comportement du revêtement Zn en prenant en compte l'existence d'une couche poreuse d'oxydes.	64
Figure III. 19 : Diagrammes de Nyquist et Bode présentant la comparaison entre la courbe expérimentale et les courbes simulées avec un modèle à trois constantes de temps après 1h d'immersion pour le revêtement Zn prenant en compte l'existence d'une couche poreuse d'oxydes.	64
Figure III. 20 : Diagrammes de Nyquist et Bode présentent la comparaison entre la courbe expérimentale et les courbes simulées à trois constantes de temps après 224h d'immersion pour le revêtement Zn prenant en compte l'existence d'une couche poreuse d'oxydes.	65
Figure III. 21 : Evolution de la résistance du film R_f et de la capacité du film de produit de corrosion C_f en fonction du temps d'immersion sur revêtement Zn.	67
Figure III. 22 : Evolution de la résistance du R_f en fonction du temps d'immersion du revêtement Zn avec et sans polissage.	68

Figure III. 23 : Evolution de la résistance R_{tc} et de la capacité C_{dc} en fonction du temps d'immersion pour le revêtement Zn.	68
Figure III. 24 : Evolution de l'impédance de diffusion ZD en fonction du temps d'immersion pour le revêtement Zn.	69
Figure III. 25 : Image MEB de la surface du revêtement Zn après 8, 16 et 30% de déformation plastique.....	71
Figure III. 26 : Distribution en profondeur des différents éléments chimiques par analyse Auger de la zone écaillée pour 16% de déformation plastique du revêtement Zn.	71
Figure III. 27 : Images MEB montrant l'évolution en surface de la densité d'ouverture des joints de grains à 0, 12, 16, 25 et 30% de déformation plastique imposée pour le revêtement Zn.	72
Figure III. 28 : Micrographies MEB montrant l'évolution de la fissuration intergranulaire en fonction de la déformation pour le revêtement de Zn.....	73
Figure III. 29 : Cartographie d'orientations IPEZ et représentation des grains en couleurs aléatoires du revêtement Zn pour 16% de déformation.	73
Figure III. 31 : Cartographie d'orientations IPEZ du revêtement de Zinc pour 16% de déformation.	74
Figure III. 30 : Mise en évidence de l'ouverture des joints de macles et des joints de grains pour un échantillon déformé à 25% pour le revêtement Zn.....	74
Figure III. 32 : Micrographies MEB montrant l'évolution de fissures intergranulaires à 8%, 12%, 16% et 25% de déformation pour le revêtement Zn.	74
Figure III. 33 : Evolution de la rugosité de surface en fonction de la déformation sur le revêtement Zn.	75
Figure III. 34 : Evolution de l'écart moyen arithmétique (R_a) en fonction de la déformation plastique pour des échantillons avec le revêtement Zn.....	75
Figure III. 35: Evolution de la rugosité totale en fonction de la déformation plastique du revêtement Zn.	76
Figure III. 36 : Observations au microscope optique des sections pour différents niveaux de déformation plastique du revêtement Zn.....	76
Figure III. 37 : Evolution de l'épaisseur moyenne du revêtement Zn en fonction de la déformation.	77
Figure III. 38 : Observation MEB de l'état de surface du revêtement Zn après 24h et 72h d'immersion pour 0, 12,16 et 30% de déformation.....	79
Figure III. 39 : Observation MEB de la surface du revêtement Zn non déformé après 360h d'immersion.	80
Figure III. 40 : Observation MEB et analyse EDX de l'état de surface après 360h d'immersion pour le revêtement Zn non déformé, a) zone sombre et b) zone claire.	80
Figure III. 41 : Observation MEB du la surface du revêtement Zn après 360h d'immersion pour 30% de déformation.	81
Figure III. 42 : Observation MEB et analyse EDX de l'état de surface après 360h d'immersion pour 30% de déformation.	81
Figure III. 43 : Observation en coupe après 360h d'immersion du revêtement Zn pour 0 et 30% de déformation.	82
Figure III. 44 : Évolution du potentiel E_{corr} en fonction du temps d'immersion du revêtement Zn dans 0,6 M NaCl pour différents niveaux de déformation (de 0 à 30%).	83
Figure III. 45 : Diagrammes de Nyquist en fonction du temps d'immersion du revêtement Zn dans 0,6M NaCl pour différents niveaux de déformation (0, 6, 12 et 30%).	84
Figure III. 46 : Diagrammes de Nyquist obtenus après 2h d'immersion d'un revêtement Zn pour différents niveaux de déformations (de 0 à 30%).	85
Figure III. 47 Évolution de la résistance R_f après 48h d'immersion du revêtement Zn pour différents niveaux de déformations (de 0 à 30%).	86
Figure III. 48 : Évolution de la résistance R_f en fonction du temps d'immersion du revêtement Zn pour différents niveaux déformations 0, 6, 8, 12, 16, 25 et 30%.	87
Figure III. 49 : Evolution de la capacité C_f en fonction du temps d'immersion du revêtement Zn pour différents niveaux déformations (0, 6, 8, 12, 16, 25 et 30%).	88
Figure III. 50 : Evolution de la résistance R_{tc} au cours du temps d'immersion du revêtement Zn pour différents niveaux déformations (0, 6, 8, 12, 16, 25 et 30%).	89
Figure III. 51 Observation MEB en coupe du revêtement Zn-Al-Mg.	90
Figure III. 52 : Profil AES de distribution en profondeur du revêtement Zn-Al-Mg.	91

Figure III. 53 : Observations MEB de la morphologie de surface après déformation du revêtement Zn-Al-Mg : évolution de la densité des fissures avec la déformation plastique.	91
Figure III. 54 : Observation MEB de la surface du revêtement Zn-Al-Mg après 10% de déformation : initiation de fissures dans les zones fragiles des phases eutectiques c'est à dire les lamelles d'intermétallique $MgZn_2$ (en gris).....	92
Figure III. 55 : Observation MEB en section du revêtement Zn-Al-Mg pour 10 et 20% de déformation plastique.	92
Figure III. 56 : Observation au microscope optique des sections du revêtement Zn-Al-Mg pour différents niveaux de déformation plastique 0, 10, 20, 30 et 45%.	93
Figure III. 57 : Evolution de la densité linéique des fissures traversantes en fonction de la déformation du revêtement Zn-Al-Mg(0 à 45%).	93
Figure III. 58 : Evolution de l'épaisseur du revêtement Zn-Al-Mg en fonction de la déformation plastique imposée.	94
Figure III. 59 : Observation MEB de la surface du revêtement Zn-Al-Mg après 24h d'immersion pour différents niveaux de déformation (0, 10, 20 et 30%).	95
Figure III. 60 : Observation MEB de la surface du revêtement Zn-Al-Mg après 72h d'immersion pour a) 0% et b) 30% déformation.	96
Figure III. 61 : Observation en microscopie optique des coupes après 360h d'immersion du revêtement Zn-Al-Mg pour différents niveaux de déformation 0, 10,20 et 30%.	97
Figure III. 62 : Images MEB et analyses EDX après 360h d'immersion pour un revêtement Zn-Al-Mg non déformé.	98
Figure III. 63 : Images MEB de la surface après 360h d'immersion du revêtement Zn-Al-Mg après 30% de déformation.	99
Figure III. 64 : Images MEB et analyse EDX de la surface d'un revêtement Zn-Al-Mg après 360h d'immersion pour 30% déformation.	99
Figure III. 65 : Images MEB en coupe du revêtement Zn-Al-Mg après 360h d'immersion pour 30% de déformation mettant en évidence la capacité sacrificielle du revêtement.	100
Figure III. 66 : Analyse chimique EDX de différentes zones notées sur la vue en coupe dans une fissure rebouchée du revêtement Zn-Al-Mg déformé de 30% après 360h d'immersion.	101
Figure III. 67 : Evolution du potentiel E_{cor} en fonction du temps d'immersion pour différentes niveaux de déformation (0, 10, 20 et 30%) pour le revêtement Zn-Al-Mg.	102
Figure III. 68 : Diagrammes de Nyquist en fonction du temps d'immersion pour le revêtement Zn-Al-Mg à différents niveaux de déformation (0, 10, 20 et 30%).	103
Figure III. 69 : Diagrammes de Bode – phase en fonction du temps d'immersion pour le revêtement Zn-Al-Mg à différents niveaux de déformation (0, 10, 20 et 30%).	104
Figure III. 70 : Diagrammes de Nyquist et Bode présentant la comparaison entre les courbes expérimentales et simulées après 1h d'immersion pour différentes niveaux de déformation (de 0 à 30%) du revêtement	105
Figure III. 71 : Diagrammes de Nyquist et Bode présentant la comparaison entre les courbes expérimentales et simulées après 330h d'immersion pour différents niveaux de déformation (de 0 à 30%) du revêtement ..	105
Figure III. 72 : Evolution de la résistance R_f en fonction du temps d'immersion pour différents niveaux de déformation (de 0 à 30%) du revêtement Zn-Al-Mg.	106
Figure III. 73 : Evolution de la résistance R_{tc} au cours du temps pour différents niveaux de déformation (de 0 à 30 %) du revêtement Zn-Al-Mg.	107
Figure III. 74 : Evolution de la résistance R_p en fonction du temps d'immersions pour différents niveaux de déformation (de 0 à 30%) du revêtement Zn-Al-Mg.	107
Figure III. 75 : Valeurs moyennes de la résistance R_p après stabilisation en fonction de la déformation du revêtement Zn-Al-Mg.	108
Figure III. 76 : Schéma présentant les mécanismes de corrosion identifiés liés à l'effet de la déformation sur le revêtement Zn-Al-Mg pour 0%, $\epsilon_p < 15\%$ et $\epsilon_p > 15\%$	109
Figure III. 77 : Support de maintien des éprouvettes à l'intérieur de l'enceinte climatique.	110
Figure III. 78 : Observation des surfaces des revêtements Zn et Zn-Al-Mg pour différents niveaux de déformation (0 à 30%) après 1, 3 et 8 semaines d'exposition.	111

Figure III. 79 : Observation au microscope optique des surfaces après 8 semaines d'exposition des revêtements Zn et Zn-Al-Mg non déformés et déformés à 30% - agrandissement des zones localisées dans la partie basse.....	111
Figure III. 80 : Observation au microscope optique des coupes du revêtement Zn après 8 semaines d'exposition en brouillard salin pour différents niveaux de déformation 0, 10, 20, et 30%.....	112
Figure III. 81 : Images MEB et analyses EDX de la surface du revêtement Zn après 8 semaines d'exposition en brouillard salin pour 0 et 30% de déformation.	113
Figure III. 82 : Images MEB et analyses EDX en coupe du revêtement Zn après 8 semaines d'exposition en brouillard salin pour 0 et 30% de déformation.	114
Figure III. 83 : Observation en microscope optique des coupes du revêtement Zn-Al-Mg après 8 semaines d'exposition en brouillard salin pour différents niveaux de déformation (de 0 à 30%).	115
Figure III. 84 : Images MEB et analyses EDX de la surface du revêtement Zn-Al-Mg après 8 semaines d'exposition pour 0 et 30% de déformation.	116
Figure III. 85 : Images MEB et analyses EDX en coupe du revêtement Zn-Al-Mg après 8 semaines d'exposition en brouillard salin pour échantillon non déformé.	117
Figure III. 86 : Images MEB et analyses EDX en coupe du revêtement Zn-Al-Mg après 8 semaines d'exposition en brouillard salin pour 30% de déformation.	118
Figure III. 87 : Evolution du module d'impédance à 10mHz en fonction du temps d'immersion dans une solution de 10g /l NaCl sur les revêtements de Zn et Zn-Al-Mg non déformés et déformés à 30% ayant subi au préalable un essai d'exposition en brouillard salin de type VDA.	119

Chapitre 4

Figure IV. 1 : Images du fleurage typique du revêtement Zn-55Al a) observé à l'œil nu, b) et c) en microscope optique.	121
Figure IV. 2 : a) Micrographies MEB en électrons secondaires de la section transversale du revêtement ...	122
Figure IV. 3 : Images MEB de la surface de l'échantillon Zn-55Al après déformation 10, 20, 30 et 40%. ...	123
Figure IV. 4 : Images MEB de la surface du revêtement Zn-55Al à 10% de déformation, a) en électrons secondaires, b) en électrons rétrodiffusés.	123
Figure IV. 5: Images MEB des sections en électrons secondaires, a)10% déformation, b) 20% déformation.	124
Figure IV. 6 : Images MEB de la surface du revêtement Zn-55Al après 10% de déformation, a) secteurs en forme triangulaire de différentes fleurs, b) fissuration dans la zone frontière entre les fleurs.	124
Figure IV. 7 : Observations optiques du revêtement Zn-55Al en section après déformation à différents niveaux de déformation (0, 10, 20, 30, et 40%).	125
Figure IV. 8 : Evolution de la densité de fissures traversantes dans le revêtement Zn-55Al en fonction des niveaux de déformation (de 0 à 40%).	126
Figure IV. 9 : Evolution de l'épaisseur du revêtement Zn-55Al en fonction du niveau de déformation plastique (de 0 à 40%).	126
Figure IV. 10 : Images MEB en contraste chimique de la surface du revêtement Zn-55Al non déformé pour : a) 24h d'immersion b) 72h d'immersion.	127
Figure IV. 11 : Images MEB en surface du revêtement Zn-55Al, a)0%, d) 10% et c) 30% de déformation après 24h d'immersion et d) 0%, e)10% et f) 30% de déformation après 72h d'immersion.	127
Figure IV. 12 : Observation MEB de la surface après 360h d'immersion, a) 0% déformation, b) 30% déformation.	128
Figure IV. 13 : Images MEB et analyses EDX de la surface du revêtement Zn-55Al après 360h d'immersion de l'échantillon sans déformation, a) zone claire, b) zone sombre.	128
Figure IV. 14 : Observation au microscope optique des sections du revêtement Zn-55Al non déformé et déformé a 10, 20, 30% après 360h d'immersion.	129
Figure IV. 15 : Images MEB en contraste chimique du revêtement Zn-55Al en sections après 360h d'immersion, a) et b) 0% déformation, b) et c) 10% déformation et e) et f) 30% déformation.	130
Figure IV. 16 : Image MEB et analyses EDX des différentes zones localisée sur la vue en coupe du revêtement Zn-55Al non déformé après 360h d'immersion sur un échantillon.	131

Figure IV. 17 : Analyses EDX des différentes zones localisées sur les images MEB en coupe du revêtement Zn-55Al après 30% de déformation et 360h d'immersion sur un échantillon.....	132
Figure IV. 18 : Evolution du potentiel E_{corr} au cours du temps d'immersion dans 0.6 M NaCl du revêtement Zn-55Al pour différents niveaux déformation (de 0 à 30%).	133
Figure IV. 19 : Diagrammes de Nyquist obtenus au cours de temps d'immersion dans 0,6 M NaCl du revêtement Zn-55Al non déformé.	134
Figure IV. 20 : Diagrammes de Bode – phase obtenus cours du temps d'immersion du revêtement Zn-55Al non déformé.	134
Figure IV. 21 : Diagrammes de Nyquist obtenus au cours du temps d'immersion du revêtement Zn-55Al pour chaque niveau de de déformation (0, 10, 20 et 30%).	135
Figure IV. 22 : Diagrammes de Nyquist obtenus à 0.5h, 72h et 120h d'immersion pour le revêtement Zn-55Al en fonction de la déformation (de 0 à 30%).	136
Figure IV. 23 : Diagrammes de Nyquist du revêtement Zn-55Al en fonction de la déformation obtenus à 264h et 400h d'immersion.	137
Figure IV. 24 : Evolution de la résistance RHF au cours du temps à 0%,10%, 20% et 30% de déformation pour le revêtement Zn-55Al.	139
Figure IV. 25 : Observation en surface de revêtement Zn-55Al pour différents niveaux de déformation (0, 10, 20, et 30%) et après 1, 3 et 8 semaines d'exposition.....	140
Figure IV. 26: Observation en microscope optique en surface du revêtement Zn-55Al pour 0 et 30% de déformation et après 8 semaines d'exposition de la partie basse (carré rouge).....	140
Figure IV. 27 : Observation en microscope optique des sections du revêtement de Zn-55Al après 8 semaines d'exposition pour différents niveaux de déformation (0, 10, 20 et 30%).	141
Figure IV. 28 : Images MEB et analyses EDX en surface du revêtement Zn-55Al après 8 semaines d'exposition pour 0 et 30% de déformation.	142
Figure IV. 29 : Images MEB et analyses EDX en coupe du revêtement Zn-55Al après 8 semaines d'exposition pour 0 et 30% de déformation.	143
Figure IV. 30 : Evolution du Module d'impédance électrochimique à 10mHz obtenus en fonction du temps d'immersion pour le revêtement Zn-55Al pour 0 et 30% de déformation.	144

Liste des tableaux

Chapitre 1

Tableau I. 1 : Liste des revêtements Zn-Al-Mg les plus répandus avec leurs compositions respectives [19].	7
Tableau I. 2 : Comparaison de la présence ou non de des différentes phases dans les revêtements Zn-Al-Mg d'après [19] "+" Représente la présence mineure de la phase et "++", présence importante.	9
Tableau I. 3 : Liste de normes ISO appliquées à la corrosion atmosphérique [32].	10
Tableau I. 4 : Vitesses de corrosion du zinc obtenues après 1 an d'exposition définissant la corrosivité des différentes zones géographiques d'après la norme ISO 9223 [32].	10
Tableau I. 5 : Caractéristiques et corrosivité des sites d'exposition sur une année [48].	14
Tableau I. 6 : Normes et caractéristiques des essais de corrosion accélérée définis et utilisés dans l'industrie automobile [54].	17
Tableau I. 8 : Perte en masse (en g/m^2) de l'acier et du zinc sous l'effet d'un dépôt de $CaCl_2$, $MgCl_2$, et $NaCl$ avec une concentration en chlorure de $1400\text{ mg} / m^2$ [56].	19
Tableau I. 9 : Synthèse des produits de corrosion formés dans les tests de corrosion accélérés en présence de chlorures.	20
Tableau I. 10 : Rapport des vitesses moyennes de corrosion du revêtement galvanisé standard (GI) et Zn-55Al (AZ) pour différents sites d'exposition [62].	21
Tableau I. 11 : Formule chimique des hydroxydes double lamellaire (LDH) [[58].	23
Tableau I. 12 : Evaluation de la perte d'épaisseur des revêtements galvanisé standard (GI) et Zn-3.7Al- 3Mg (ZM) après 2 ans d'exposition dans différents environnements [58].	27
Tableau I. 13 : Synthèse des produits de corrosion formés sur revêtement Zn-Al-Mg dans différents sites d'exposition atmosphérique.	28

Chapitre 2

Tableau II. 1 : Composition chimique en pourcentage massique de l'acier DX51D.	43
Tableau II. 2 : Composition chimique et épaisseurs des revêtements.	43