



HAL
open science

Corrosion et traitement de surface d'alliages de magnésium utilisés pour des applications aéronautiques

Caroline Juers

► **To cite this version:**

Caroline Juers. Corrosion et traitement de surface d'alliages de magnésium utilisés pour des applications aéronautiques. Autre [cond-mat.other]. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2008. Français. NNT : 2008NAN10107 . tel-01748487

HAL Id: tel-01748487

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748487>

Submitted on 29 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.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



FACULTE DES SCIENCES & TECHNIQUES

U.F.R. : STMP

Ecole Doctorale : EMMA

Département de Formation Doctorale : Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux

Thèse

présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy - I

en Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux

par **Caroline JUERS**

Corrosion et traitements de surface d'alliages de magnésium utilisés pour des applications aéronautiques

Soutenue publiquement le 13/06/08 devant la commission d'examen

Membres du jury :

Président :	M. Kevin OGLE	Professeur, Ecole Nationale Supérieure de Chimie Paris
Rapporteurs :	M. Philippe REFAIT	Professeur, Université de La Rochelle
	M. Philippe STEYER	Maître de conférences HDR, INSA – Lyon
Examineurs :	M. Jean STEINMETZ	Professeur, UHP – Nancy I (directeur de thèse)
	M. Emmanuel ROCCA	Maître de conférences HDR, UHP – Nancy I

Laboratoire de Chimie du Solide Minéral – UMR 7555

Faculté des Sciences & Techniques - 54506 Vandœuvre-lès-Nancy

FACULTE DES SCIENCES & TECHNIQUES

U.F.R. : STMP

Ecole Doctorale : EMMA

Département de Formation Doctorale : Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux

Thèse

présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy – I

en Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux

par **Caroline JUERS**

Corrosion et traitements de surface d'alliages de magnésium utilisés pour des applications aéronautiques

Soutenue publiquement le 13/06/08 devant la commission d'examen

Membres du jury :

Président :	M. Kevin OGLE	Professeur, Ecole Nationale Supérieure de Chimie Paris
Rapporteurs :	M. Philippe REFAIT	Professeur, Université de La Rochelle
	M. Philippe STEYER	Maître de conférences HDR, INSA – Lyon
Examineurs :	M. Jean STEINMETZ	Professeur, UHP – Nancy I (directeur de thèse)
	M. Emmanuel ROCCA	Maître de conférences HDR, UHP – Nancy I

Laboratoire de Chimie du Solide Minéral – UMR 7555
Faculté des Sciences & Techniques - 54506 Vandœuvre-lès-Nancy

A ma famille, pour son soutien sans faille.

A ma maman que j'adore, pour nos longues discussions téléphoniques.

A Sylvain que j'aime, pour m'avoir accompagnée pas à pas tout au long de ce périple.

A notre petit Thibault, avec tout notre amour.

Remerciements

A l'heure de terminer la rédaction de cette thèse par la sempiternelle page de remerciements, il me revient en mémoire tellement de souvenirs que je me sens incapable de synthétiser en une ou deux pages ces trois années passées à Nancy, ville devenue chère à mon cœur. J'éprouve énormément de sympathie et de reconnaissance envers toutes les personnes que j'ai pu rencontrer dans le cadre de cette thèse, et je souhaite donc commencer en m'excusant auprès de celles et ceux qui, en terminant la lecture de cette page, pourraient se sentir lésés ou oubliés. Je prie chacune de ces personnes de pardonner ma maladresse et de bien vouloir croire en mon entière gratitude.

Je tiens tout d'abord à remercier monsieur Pierre STEINMETZ pour m'avoir accueillie au sein du Laboratoire de Chimie du Solide Minéral et pour m'avoir permis de participer au projet européen IDEA, ce qui fut une expérience très enrichissante pour moi. J'en profite également pour exprimer ma sympathie à tous les membres du projet qui ont permis son bon déroulement, du début à la fin, et qui ont fait que les différentes réunions se déroulent toujours dans la bonne humeur.

Je voudrais ensuite remercier messieurs Philippe REFAIT (professeur à l'Université de La Rochelle) et Philippe STEYER (maître de conférence HDR à l'INSA de Lyon) pour m'avoir fait l'honneur de rapporter ce travail, ainsi que monsieur Kevin OGLE (professeur à l'ENSCP) pour avoir accepté de présider le jury lors de la soutenance.

J'apporte ma reconnaissance à monsieur Jean STEINMETZ pour avoir dirigé cette thèse, ainsi que pour l'intérêt qu'il a bien voulu y porter. Ma gratitude va également à monsieur Emmanuel ROCCA qui a pris en charge l'encadrement de ce travail du début à la fin, ainsi que pour tous les conseils qu'il a pu me donner.

Je tiens également à apporter mes remerciements à monsieur Joseph HAZAN, chercheur au Technion de Haïfa, pour toutes les discussions que nous avons pu avoir. J'ai particulièrement apprécié les différents déplacements que nous avons effectués ensemble, ces derniers s'étant toujours déroulés dans la bonne humeur.

Je remercie tout particulièrement Stéphane MATHIEU, pour les connaissances qu'il m'a transmises au sujet des alliages de magnésium, pour l'aide et le soutien qu'il a pu me donner, ainsi que pour son implication sur certaines expériences que nous avons réalisées dans le cadre de ce travail.

Je tiens également à remercier les membres des différents services d'analyse qui ont grandement contribué à la réalisation de cette thèse et sans qui ce travail n'aurait pas pu être possible :

- Ludovic BELLOT-GURLET (LADIR, campus CNRS de Thiais), pour les bons conseils qu'il m'a donnés lors des analyses Raman, ainsi que pour sa grande gentillesse,
- Jacques LAMBERT, pour les analyses XPS, ainsi que pour ses conseils et sa disponibilité,
- Jean-Paul EMERAUX et Léo MUNEROL pour tous les clichés DRX, pour leur disponibilité, ainsi que pour les dépannages en toutes sortes, notamment ceux d'origine électrique,
- Alain KOHLER, qui m'a faite profiter de sa riche expérience en Microscopie Electronique à Balayage, ainsi que pour son immense gentillesse et les magnifiques clichés qu'il a réalisés,
- Sophie CHARPIN, Sandrine MATHIEU et Johann RAVAUX, pour les analyses réalisées à la microsonde de Castaing. Sophie, je me souviendrai toujours des bons moments que nous avons passés durant les pauses déjeuner et en dehors du laboratoire,
- enfin, une petite pensée pour Jacqueline JOFFRAIN qui nous a quittés bien trop tôt.

Je voudrais également adresser mes plus vifs remerciements aux différents thésards, stagiaires et post-docs du laboratoire (ceux que j'aime qualifier « d'intérimaires de la recherche ») qui ont partagé ces trois années et contribué à la bonne humeur générale. J'exprime également ma gratitude envers les différents permanents qui font que le LCSM est un lieu où il est agréable d'évoluer. Parmi ces derniers, je souhaiterais particulièrement remercier :

- Fabienne ROCHER, qui fait toujours tout pour résoudre les petites tracasseries d'ordre administratif de chacun, pour sa grande disponibilité, pour m'avoir souvent remonté le moral, ainsi que pour toutes les discussions que nous avons pu avoir,
- Gérard VENTURINI, dit Totor, l'une des personnes les plus généreuses que je connaisse. Merci pour les crêpes et les confitures maison du jeudi matin, ainsi que pour toutes les discussions « existentielles » sur le sujet Hommes-Femmes que nous avons eues lors des différents pots (toujours mémorables) qui se sont tenus au labo,
- Renaud PODOR pour le « cadeau » qu'il m'a offert à l'occasion de mes vingt-cinq ans (voir ci-après). C'est vrai qu'il mange beaucoup, mais je ne regrette pas de l'avoir ! Profite bien de ta nouvelle vie sous le soleil de ma Provence bien-aimée,
- Florence MOITRIER, Céline CAILLET et Anne VERNIERE, qui font partie des personnes les plus gentilles au monde. J'ai vraiment été heureuse d'avoir fait un bout de chemin à vos côtés,
- Adel MESBAH, mon « amant » (les carboxylates sont vraiment une grande famille...), pour les pauses café que nous avons pu partager tôt le matin ou tard le soir, alors que le laboratoire était pratiquement désert. Je te remercie également pour m'avoir associée à l'excellent travail que tu as réalisé sur les carboxylates de magnésium et je te souhaite beaucoup de réussite dans ta vie, tu le mérites vraiment,
- Ludovic (Ludo) HERICHER pour son amitié et pour tout ce qu'il a fait et continue de faire pour moi. En particulier, merci d'avoir participé à la réalisation des mini-quiches et des cakes pour mon pot de thèse. Je suis très heureuse que tu sois devenu toi aussi Chalonnais, je suis sûre que tu seras un bon baby-sitter le moment venu (voilà, tu es « officiellement » au courant)...

- Cécile GEORGES et Cécile DILIBERTO, que je considère vraiment comme de vraies amies. J'ai apprécié tous les moments passés avec vous et j'espère que nos bébés auront souvent l'occasion de s'amuser ensemble.

Je tiens également à remercier Olivier CALONNE et Marc FOUCAULT, pour avoir fait le déplacement jusqu'à Nancy dans le seul but d'assister à ma soutenance, mais aussi pour m'avoir fait une petite place dans leur équipe. J'apprécie vraiment de travailler au sein du département Corrosion-Chimie du Centre Technique d'AREVA NP, merci de m'en avoir donné l'opportunité. Je remercie également tous mes collègues pour m'avoir aussi bien accueillie et pour m'avoir fait découvrir le milieu nucléaire qui m'a toujours fascinée.

Je remercie également ma famille, qui m'a toujours soutenue, et pour avoir fait de moi ce que je suis aujourd'hui. Cette thèse est aussi un peu la vôtre, je vous la dédie. Un grand merci pour avoir fait le déplacement depuis la Côte d'Azur ou le Morvan dans le seul but d'assister à ma soutenance et d'être à mes côtés ce jour-là.

Enfin, j'ai gardé le meilleur pour la fin : je remercie du fond du cœur Sylvain (le « cadeau » que j'ai eu pour mes vingt-cinq ans) pour avoir été à chaque moment à mes côtés, pour m'avoir soutenue pendant mes plus grands moments de doutes (et il y en a eu), pour faire partie de ma vie tout simplement. Cette thèse m'aura apporté beaucoup de choses au final, mais elle m'aura surtout conduite jusqu'à toi. Je t'aime de tout mon cœur, ainsi que notre fils Thibault.

Les gros cailloux

Un jour, un vieux professeur d'une école nationale d'administration publique fut engagé pour donner une formation sur la planification efficace du temps à un groupe d'une quinzaine de dirigeants de grosses compagnies occidentales. Ce cours constituait l'un des cinq ateliers de leur journée de formation. Le vieux professeur n'avait donc qu'une heure pour " faire passer sa matière " et convaincre. Debout, devant ce groupe d'élite (qui était prêt à noter tout ce que l'expert allait lui enseigner), le vieux professeur les regarda un par un, lentement, puis dit :

- *" Nous allons réaliser une expérience. "*

De dessous la table qui le séparait de ses élèves, le vieux professeur sortit un grand pot de verre de plus de quatre litres qu'il posa délicatement en face de lui. Ensuite, il sortit environ une douzaine de cailloux à peu près gros comme des balles de tennis et les plaça délicatement, un par un, dans le grand bocal. Lorsque le récipient fut rempli jusqu'au bord et qu'il fut impossible d'y ajouter un caillou de plus, il leva lentement les yeux vers ses élèves et leur demanda :

- *" Est-ce que ce bocal est plein ? "*

Tous répondirent :

- *" Oui... "*

Il attendit quelques secondes et ajouta :

- *" Vraiment ? "*

Alors, il se pencha de nouveau et sortit de sous la table un caisson rempli de gravier. Avec minutie, il versa ce gravier sur les gros cailloux puis secoua vigoureusement le bocal. Les morceaux de gravier s'infiltrèrent entre les cailloux, tapissant le fond du bocal puis l'emplissant complètement. Le vieux professeur leva les yeux vers son auditoire et posa de nouveau sa question avec un petit sourire :

- *" Est-ce que ce bocal est à présent plein ? "*

Sûrs d'eux, ses brillants élèves arboraient des expressions averties, qui laissaient entendre leur compréhension du manège. L'un d'eux répondit :

- *" Probablement pas ! "*

- *" Bien !? "* répondit le vieux professeur.

Il se pencha de nouveau et, cette fois, sortit de sous la table un sac de sable fin. Avec attention, il versa le sable dans le bocal, donnant des petites secousses pour bien faire glisser les grains de sable, entre les interstices des galets et des gravillons. Le sable finit par combler les espaces entre les gros cailloux et le gravier. Derechef, il demanda :

- *" Et maintenant, est-ce que ce pot est plein ? "*

Cette fois, sans hésiter et en chœur, les brillants élèves répondirent :

- *" Non ! "*

- *" Bien ! "*, répondit le vieux professeur.

Et comme s'y attendaient ses prestigieux élèves, il prit le pichet d'eau qui était sur la table et remplit le bocal de verre jusqu'à ras bord. Le vieux professeur leva les yeux vers son auditoire et demanda :

- *" Quelle grande vérité nous démontre cette expérience ? "*

Le plus audacieux des élèves crut bon apporter la conclusion :

- *" A mon sens, Monsieur le professeur, cela démontre que même lorsque l'on croit que notre agenda est complètement rempli et si on le veut vraiment, on peut y ajouter plus de rendez-vous, plus de tâches à accomplir. "*

- *" Non... ",* répondit le vieux professeur. *" ... Ce n'est pas cela !... La grande vérité que nous enseignons cette expérience est la suivante : si on ne met pas les gros cailloux en premier dans le pot, on ne pourra jamais les faire entrer tous ensuite. "*

Il y eut un profond silence, chacun prenant conscience de l'évidence de ces propos. Le vieux professeur leur dit alors :

- *" Quels sont les gros cailloux dans votre vie ? Votre santé ? Votre famille ? Vos amis ? Réaliser vos rêves ? Faire ce que vous aimez ? Apprendre ? Défendre une cause ? Se relaxer ? Prendre le temps ? Ou... tout autre chose ?... "*

Le vieux professeur prit un ton docte et conclut :

- *" Ce qu'il faut retenir, c'est l'importance de mettre ses "gros cailloux" en premier dans sa vie, sinon on risque de ne pas réussir sa vie. Si on donne priorité aux peccadilles, on remplira sa vie de futilités et on n'aura plus suffisamment de temps précieux à consacrer aux éléments importants de sa vie. "*

Puis avec un sourire malicieux :

- *" Alors, n'oubliez pas de vous poser la question : quels sont les gros cailloux dans ma vie ? Ensuite, mettez-les en premier dans votre pot. "*

D'un geste amical de la main, le vieux professeur salua son auditoire et quitta lentement la salle.

Sommaire

Remerciements	4
Les gros cailloux	7
Sommaire	9
Introduction	13
Chapitre I : Synthèse Bibliographique	15
I.1. Le magnésium : présentation générale	15
I.1.1. Généralités	15
I.1.2. Propriétés physiques du métal.....	15
I.1.3. Domaines d'utilisation du magnésium métallique	16
I.2. Mécanismes de corrosion affectant le magnésium	17
I.2.1. Données thermodynamiques	17
I.2.2. Aspect cinétique.....	19
I.2.3. Influence des impuretés	22
I.2.4. Influence du milieu	23
I.2.5. Produits de corrosion formés	24
I.3. Les alliages de magnésium	26
I.3.1. La nomenclature ASTM	26
I.3.2. Principaux éléments d'addition utilisés dans les alliages base magnésium	27
I.3.3. Voies d'élaboration des alliages de magnésium	28
I.3.4. Les alliages base magnésium – aluminium.....	29
I.4. Comportement en corrosion des alliages Mg-Al	32
I.4.1. Généralités	32
I.4.2. Comportement des différentes phases constitutives des alliages de magnésium : hypothèse du couplage galvanique	33
I.4.3. Influence du procédé d'élaboration.....	35
I.4.4. Influence du traitement thermique	35
I.4.5. Evolution de la microstructure au sein des alliages : comparaisons entre la peau et le cœur.....	36
I.4.6. Influence du milieu corrosif.....	37
I.4.7. Produits de corrosion formés	38
I.5. Méthodes de protection des alliages de magnésium	41
I.5.1. Utilisation d'inhibiteurs de corrosion.....	41
I.5.2. Traitements de conversion chimique	42
I.5.2.a. Importance du prétraitement.....	43
I.5.2.b. Chromatisation ou mordantage	43
I.5.2.c. Phosphatation	45
I.5.2.d. Revêtements réalisés dans des solutions à base de stannates	46
I.5.2.e. Revêtements réalisés dans des solutions à base de terres rares	46
I.5.2.f. Carboxylation.....	47
I.5.2.g. Autres types de traitements de conversion chimique	49
I.5.3. Autres grandes familles de traitements de surface	50
I.5.3.a. L'anodisation.....	50
I.5.3.a.1. Anodisation « classique »	50
I.5.3.a.2. Anodisation plasma	50
I.5.3.b. Autres types de revêtements pouvant être appliqués sur le magnésium et ses alliages	51
I.6. Conclusions	51
Chapitre II : Matériels et Méthodes	53
II.1. Matériaux	53
II.1.1. Composition des alliages testés	53
II.1.2. Méthodes de synthèse des alliages de magnésium testés.....	53

II.2. Traitements de conversion chimique.....	55
II.2.1. Pilote de traitement au défilé.....	55
II.2.2. Types de traitements de conversion chimique utilisés.....	55
II.2.2.a. Vue globale du processus.....	55
II.2.2.b. Détermination du poids de couche.....	56
II.3. Méthodes de caractérisations microstructurales.....	57
II.3.1. Préparation des sections polies.....	57
II.3.2. Microscopie optique.....	57
II.3.3. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	57
II.3.4. Microsonde de Castaing.....	57
II.4. Analyses de surface.....	58
II.4.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	58
II.4.2. Microspectrométrie Raman.....	59
II.4.3. Spectrométrie de photo électrons X (XPS).....	60
II.5. Caractérisation de la résistance à la corrosion.....	61
II.5.1. Electrolytes.....	61
II.5.2. Préparation des échantillons.....	62
II.5.3. Mesures électrochimiques.....	62
II.5.3.a. Cellule électrochimique.....	62
II.5.3.b. Matériels.....	63
II.5.3.c. Méthodes stationnaires.....	63
II.5.3.c.1. Suivi du potentiel de corrosion.....	63
II.5.3.c.2. Voltampérométrie : tracé des droites de Tafel.....	63
II.5.3.c.3. Résistance de polarisation.....	64
II.5.3.c.4. Chronoampérométrie.....	64
II.5.3.d. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE).....	65
II.5.3.e. Couplage galvanique.....	65
II.5.4. Mesures gravimétriques.....	66
II.5.4.a. Principe.....	66
II.5.4.b. Tests d'immersion.....	67
II.5.4.c. Exposition en enceinte climatique.....	67
II.5.4.d. Brouillard salin.....	68
Chapitre III : Etude des Alliages Magnésium-Aluminium.....	69
III.1. Caractérisation microstructurale.....	69
III.1.1. Alliages coulés sous pression.....	70
III.1.1.a. AZ91D.....	70
III.1.1.a.1. Morphologie de la surface et microstructure.....	70
III.1.1.a.2. Analyse de la composition.....	72
III.1.1.b. AM50.....	76
III.1.1.b.1. Morphologie de la surface et microstructure.....	76
III.1.1.b.2. Analyse de la composition.....	78
III.1.1.c. AT10.2.....	80
III.1.1.d. Conclusions partielles.....	81
III.1.2. Alliages de type AZ91E coulés par gravité : influence du processus d'élaboration.....	82
III.1.2.a. AZ91E coulé par gravité dans un moule métallique.....	83
III.1.2.b. AZ91E coulé par gravité dans un moule en sable (froid).....	84
III.1.2.c. AZ91E coulé par gravité dans une coquille céramique (chaude).....	86
III.1.2.d. Conclusions partielles.....	87
III.2. Caractérisation électrochimique des alliages de magnésium.....	88
III.2.1. Alliages coulés sous pression : différence de comportement à la corrosion entre le cœur et la peau et influence de la concentration en aluminium.....	88
III.2.1.a. Milieu atmosphérique : norme ASTM D1384-87.....	88
III.2.1.a.1. Comportement électrochimique global.....	88
III.2.1.a.2. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique.....	90
III.2.1.a.3. Chronoampérométrie.....	96
III.2.1.b. Milieu NaCl 5% massique.....	97
III.2.1.b.1. Comportement électrochimique général.....	97
III.2.1.b.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	98
III.2.1.b.3. Chronoampérométrie.....	99

III.2.1.c. Bilan	99
III.2.2. Alliages coulés par gravité : influence des conditions d'élaboration	102
III.2.2.a. Alliages dans des conditions de cœur (polis).....	102
III.2.2.a.1. Comportement électrochimique global	102
III.2.2.a.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique	104
III.2.2.a.3. Chronoampérométrie	105
III.2.2.b. Alliages dans des conditions de peau (non polis)	106
III.2.2.b.1. Comportement électrochimique global	106
III.2.2.b.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique	107
III.2.2.b.3. Chronoampérométrie	109
III.2.2.c. Bilan	110
III.3. Caractérisation de la corrosion par perte de masse	111
III.3.1. Tests d'immersion dans l'eau ASTM D1384-87.....	111
III.3.1.a. Alliages coulés sous pression	112
III.3.1.b. Alliages AZ91 – Influence du procédé d'élaboration.....	114
III.3.2. Exposition en brouillard salin.....	116
III.3.2.a. Alliages coulés sous pression	116
III.3.2.b. Alliages AZ91 – Influence du procédé d'élaboration.....	117
III.3.3. Bilan	118
III.4. Discussion - Conclusion.....	119
III.4.1. Influence de la teneur globale en aluminium pour les alliages coulés sous pression	119
III.4.2. Influence des différentes microstructures induites par le procédé d'élaboration de coulée sous pression	120
III.4.3. Influence des différents processus d'élaboration des alliages de type AZ91	122
III.4.4. Bilan	122
Chapitre IV : Protection des alliages de magnésium au moyen de traitements de conversion chimique	124
IV.1. Caractérisation des revêtements de conversion chimique formés sur les alliages de magnésium	125
IV.1.1. Chromatation.....	125
IV.1.1.a. Aspect macroscopique.....	125
IV.1.1.b. Aspect microstructural : morphologie et composition globale.....	126
IV.1.1.c. Analyse fine de la composition du revêtement	128
IV.1.2. Phosphatation	129
IV.1.2.a. Aspect macroscopique.....	129
IV.1.2.b. Aspect microstructural : morphologie et composition globale.....	130
IV.1.2.c. Analyse fine de la composition du revêtement	132
IV.1.3. Revêtement réalisé dans un bain contenant du Ce(III).....	133
IV.1.3.a. Aspect macroscopique.....	133
IV.1.3.b. Aspect microstructural : morphologie et composition globale.....	134
IV.1.3.c. Analyse fine de la composition du revêtement.....	136
IV.1.4. Traitement à base de stannates	138
IV.1.4.a. Aspect macroscopique.....	138
IV.1.4.b. Aspect microstructural : morphologie et composition globale.....	138
IV.1.4.c. Analyse fine de la composition du revêtement	140
IV.1.5. Bilan.....	143
IV.2. Caractérisation électrochimique de l'alliage AZ91D coulé sous pression et revêtu par divers traitements de conversion chimique	144
IV.2.1. Comportement électrochimique global	144
IV.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique	146
IV.2.3. Chronoampérométrie	150
IV.2.4. Bilan.....	151
IV.2.5. Conclusions partielles	154
IV.3. Etude comparative des phases constitutives des alliages de magnésium traitées dans les différents bains de conversion chimique	154
IV.3.1. Observations microscopiques.....	154
IV.3.2. Propriétés électrochimiques	156
IV.3.2.a. Suivi du potentiel de corrosion.....	156
IV.3.2.b. Courbes de polarisation potentiodynamiques.....	158
IV.3.2.c. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	158

IV.3.2.d. Etude du couplage galvanique entre la phase β et la magnésium pur traités dans les bains de conversion chimique.....	160
IV.3.3. Conclusion partielle	160
IV.4. Vieillissements	162
IV.4.1. Immersion dans l'eau ASTM D1384-87	162
IV.4.1.a. Observations microstructurales des revêtements corrodés	162
IV.4.1.b. Analyses de surface sur les échantillons corrodés.....	163
IV.4.2. Exposition dans des conditions de brouillard salin	164
IV.4.2.a. Aspect macroscopique après exposition.....	164
IV.4.2.b. Observations microscopiques des revêtements corrodés.....	165
IV.4.2.c. Analyses de surface sur les échantillons corrodés	167
IV.5. Conclusions.....	168
Conclusions	172
Annexe 1	175
Annexe 2.....	176
Annexe 3.....	190
Annexe 4.....	192
Références Bibliographiques	205

Introduction

Longtemps écarté des applications industrielles à cause d'une importante réactivité chimique, et donc d'une faible résistance à la corrosion, le magnésium connaît aujourd'hui une renaissance. En ce début de XXI^{ème} siècle, le magnésium est un métal de plus en plus utilisé. A cause de sa faible densité (1,75) et de ses bonnes propriétés mécaniques, il permet des allègements de structure très importants. Pour ces raisons, il est d'autant plus apprécié dans les domaines de l'automobile et de l'aéronautique, en des temps où les cours du pétrole sont au plus haut : en effet, une utilisation accrue permettrait d'alléger le poids des véhicules ou des appareils, et par conséquent d'engendrer une réduction non négligeable de la consommation en combustibles polluants. Par exemple, à volume égal, le magnésium permet un allègement de 25 à 30 % en masse par rapport aux alliages d'aluminium, d'autant plus que ses ressources terrestres d'origine naturelle sont quasiment inépuisables et pourraient répondre à une consommation industrielle croissante.

Les alliages de magnésium ont constitué une première réponse au défi posé par la grande sensibilité de ce métal à la corrosion, même si leur utilisation a été longtemps limitée à cause d'une forte teneur en impuretés (Fe, Ni, Cu), ce qui avait pour conséquence de former des sites plus cathodiques que la matrice et de conduire à une augmentation rapide de leur dégradation. Cependant, l'élaboration d'alliages par des méthodes mieux maîtrisées a permis de réduire le taux d'impuretés et d'améliorer la tenue à la corrosion de ces alliages.

Une autre façon d'améliorer la tenue à la corrosion de ces alliages est d'utiliser des traitements de surface. Par exemple, des traitements de conversion chimique sont rendus nécessaires dans le stockage ou le transport des matériaux, et dans la préparation de surface avant une éventuelle mise en peinture. De plus, ces traitements sont d'autant plus intéressants qu'ils permettent d'allier une efficacité certaine à un coût de revient relativement faible, en comparaison avec des traitements plus onéreux tels l'anodisation qui nécessite l'utilisation d'une source d'origine électrique.

Notre travail s'inscrit dans le cadre du projet européen IDEA (Integrated Design and Product Development for the Eco-efficient Production of Low-weight Aeroplane Equipment, FP6-503826) regroupant différents partenaires de la communauté européenne et d'Israël. Le but principal de ce groupe de travail était de développer des alliages de magnésium pour des applications aéronautiques. Dans cette optique, de nouveaux alliages de magnésium ont été spécialement développés et comparés aux alliages commerciaux actuellement les plus utilisés, à savoir l'AZ91 et l'AM50. L'étude de la tenue à la corrosion de ces alliages, ainsi que leur protection au moyen de traitements divers, était un axe important du projet, une mauvaise tenue à la corrosion étant un paramètre éliminatoire, et ce même si les propriétés mécaniques des nouveaux alliages s'avéraient fortement améliorées.

Ce manuscrit s'articule autour de quatre chapitres. Une première partie, à caractère bibliographique, rappelle quelques généralités sur le magnésium, ainsi que sur les mécanismes de corrosion pouvant affecter ce métal. Ce premier chapitre se focalise ensuite sur les alliages de magnésium, et plus particulièrement sur la tenue à la corrosion des alliages de magnésium enrichis en aluminium. Enfin, certaines des méthodes de protection, employées pour ralentir les phénomènes de corrosion pouvant affecter ces composés, seront présentées. Nous insisterons particulièrement sur les traitements de conversion chimique qui sont les plus fréquemment utilisés.

Les différentes techniques mises en œuvre lors de cette étude, ainsi que les conditions expérimentales utilisées, sont exposées dans le second chapitre.

Les résultats expérimentaux sont regroupés dans deux chapitres. Ainsi, le troisième chapitre porte sur l'étude de l'influence de la microstructure des alliages de magnésium sur leurs comportements vis-à-vis de la corrosion. Nous insisterons particulièrement sur l'influence de la teneur en aluminium, ainsi que sur celle du mode d'élaboration. Ce chapitre débute par une caractérisation microstructurale des alliages étudiés. Puis, leur comportement en corrosion est précisé, à l'aide de techniques électrochimiques et de mesures gravimétriques.

Le quatrième chapitre est une étude comparative entre les principaux types de conversion chimique les plus fréquemment utilisés de nos jours. La caractérisation des revêtements formés sur les alliages de magnésium est tout d'abord exposée, puis la tenue à la corrosion des alliages traités est précisée, à l'aide de techniques électrochimiques, mais également lors de tests d'expositions plus ou moins corrosifs. Dans ce chapitre, les résultats obtenus lors d'une étude comparative entre les différentes phases constitutives des alliages de magnésium traitées dans les différents bains de conversion chimique sont également présentés.

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

I.1. Le magnésium : présentation générale

I.1.1. Généralités

Le mot magnésium a pour origine le nom grec d'un district de Thessalie appelé Magnesia. Cette ville était extrêmement riche en magnésium et on y exploitait notamment un important gisement de talc, minéral contenant du magnésium et ayant pour formulation chimique $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$.

Le magnésium est très présent dans notre environnement naturel, mais on le retrouve toujours sous un état oxydé. Il se situe au huitième rang dans l'ordre d'abondance des éléments naturels de la croûte terrestre dont il représente 1,93 % en poids¹, et même en troisième position après l'aluminium et le fer, en ce qui concerne les métaux. Les principaux minerais² dans lesquels on retrouve le magnésium sont la magnésite ($MgCO_3$) également connue sous l'appellation giobertite, la magnésie (MgO), la dolomite ($MgCO_3-CaCO_3$), la kiesérite également appelée epsomite ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$), mais encore la carnallite ($MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$) et divers silicates (talc, amiante, micas). Le magnésium est également très présent sous forme de sels dans l'eau des océans (0,13 % en masse, soit $1,3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$) dont il constitue la troisième composante, du grand lac salé en Utah ou encore de la mer morte entre Israël, la Jordanie et la Cisjordanie.

En Grande-Bretagne, Joseph Black reconnaît le magnésium en tant qu'élément dans le carbonate de magnésium dès 1755 et en 1808, Sir Humphry Davy l'isole sous sa forme métallique pure à partir d'un mélange de magnésie et d'oxyde de mercure. En 1828, le français Antoine-Alexandre Bussy l'obtient par action du potassium sur le chlorure de magnésium et en 1833, Michel Faraday l'isole par réduction électrolytique du chlorure de magnésium fondu. Mais ce n'est qu'à la fin du dix-neuvième siècle que commence réellement la production de magnésium, en Allemagne.

Pour obtenir le magnésium sous sa forme métallique, on utilise principalement deux techniques : l'électrolyse en milieu sel fondu et la réduction thermique de l'oxyde de magnésium MgO^3 par le silicium. Le premier procédé cité est actuellement le plus employé à l'échelle mondiale.

I.1.2. Propriétés physiques du métal

Douzième élément suivant la classification périodique de Mendeleïev, le magnésium est un métal blanc argenté, très léger, malléable et relativement mou. De masse atomique $24,305 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, il a pour symbole Mg. Appartenant à la deuxième colonne du tableau périodique, c'est un métal divalent qui adopte

une structure hexagonale de rapport c/a égal à 1,623 (paramètres de maille $a = 0,32093$ nm et $c = 0,52099$ nm)⁴. Sous la pression atmosphérique, sa température de fusion est de 650°C et son point d'ébullition se situe à 1105°C.

Avec une masse volumique de 1,738 kg.m⁻³ à 20°C, le magnésium est le plus léger des métaux de structure utilisés industriellement. Sa densité le classe nettement avant l'aluminium (2,7), le titane (4,5) ou encore l'acier (7,8)⁵. Concernant la question du poids, le magnésium n'a donc pour équivalent que les matériaux plastiques et composites. De plus, le magnésium est très malléable et ductile lorsqu'il est chauffé, permettant ainsi de couler aisément des pièces complexes sous pression et il est également facilement recyclable. Enfin, le diamètre atomique du magnésium (0,320 nm) lui permet d'être allié sous forme de solution solide avec un grand nombre d'éléments, dont ceux d'importance commerciale, à savoir Al, Zn, Li, Ce, Ag, et Th.

Malgré les avantages décrits précédemment, la réputation de métal inflammable a malheureusement longtemps nuit au développement du magnésium en tant que matériau de structure⁶. Cependant, sa réaction de combustion avec l'air est très lente et ne se produit spontanément qu'au-delà du point de fusion. De plus, ce métal possède de faibles propriétés mécaniques.

L'utilisation du magnésium s'est également retrouvée limitée du fait de sa très forte réactivité chimique : en effet, la Figure I.1 montre que, avec un potentiel normal standard de $-2,34$ V_{ENH}⁷, c'est le plus réducteur des métaux usuels. Cette propriété, judicieusement exploitée dans le cadre de la protection cathodique par anode sacrificielle, laisse supposer une vitesse de corrosion élevée en milieu aqueux, ainsi qu'une attaque galvanique importante en cas de couplage mécanique avec un autre élément métallique. Néanmoins, ces phénomènes peuvent être atténués par la formation d'un film protecteur d'oxyde et / ou d'hydroxyde.

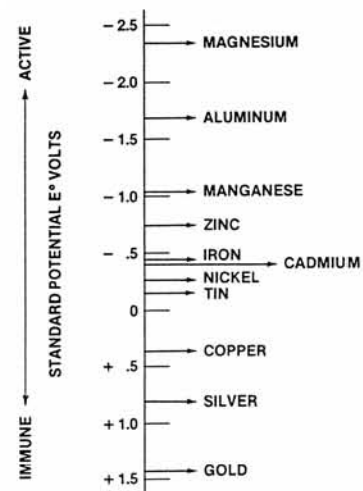


Figure I.1 : potentiels standards des différents métaux usuels (en volts) par rapport à l'électrode normale à hydrogène⁸.

I.1.3. Domaines d'utilisation du magnésium métallique

Le magnésium a des applications très diverses. Il est principalement utilisé en tant qu'élément d'addition dans les alliages à base d'aluminium, notamment ceux qui sont utilisés pour leurs propriétés de déformation plastique (canettes de boisson métalliques, emballages alimentaires...). En métallurgie, il intervient dans les processus de désulfuration du fer et des aciers, dans la fabrication des fontes nodulaires, et en tant qu'agent réducteur dans la préparation de certains métaux (Be, V, Ti). Le magnésium est

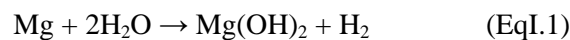
également employé comme réactif dans les industries chimiques et pharmaceutiques, ainsi que dans la protection sacrificielle des métaux. Le métal seul est aussi utilisé dans les poudres des flashes photographiques, les bombes incendiaires et les feux de signalisation.

Cependant, depuis les années 1990, l'utilisation du magnésium en tant que base de nouveaux alliages est en pleine expansion. Ces derniers offrent surtout de grandes potentialités dans les domaines de l'aéronautique et de l'automobile⁹, car une diminution de poids permet d'engendrer une réduction des pollutions sonore et environnementale, due principalement à une plus faible consommation en carburant. La légèreté et les caractéristiques mécaniques de ses alliages rendent également le magnésium précieux pour des usages particuliers comme la réalisation de petites mallettes résistantes, de boîtiers d'ordinateurs portables ou d'appareils photo haut de gamme. Il est également utilisé en tant qu'alliage dans les membres artificiels, aspirateurs, instruments optiques, skis, brouettes, tondeuses à gazon et meubles d'extérieur.

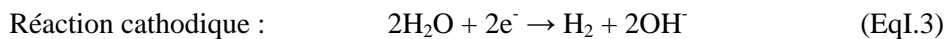
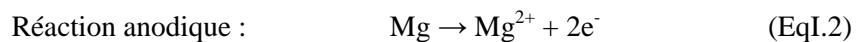
I.2. Mécanismes de corrosion affectant le magnésium

I.2.1. Données thermodynamiques

Le diagramme d'équilibre tension-pH du système eau-magnésium établi par M. Pourbaix en 1963, et prenant uniquement en compte les espèces du magnésium aux caractéristiques thermodynamiques connues (à savoir Mg, Mg²⁺, et Mg(OH)₂), permet de constater que le domaine de stabilité du magnésium est situé très en dessous de celui de l'eau (Figure I.2). Ceci souligne le fait que le magnésium est un métal peu noble, très réducteur et qui présente une affinité de réaction élevée avec l'eau, quel que soit le pH. En milieu acide ou neutre, le magnésium est oxydé en ions libres Mg²⁺. Et dès les milieux faiblement basiques, la formation d'un film de Mg(OH)₂ protecteur est thermodynamiquement favorisée selon la réaction suivante :



Cette réaction globale de la corrosion du magnésium peut être exprimée comme étant la somme des réactions partielles suivantes¹⁰ :



D'après M. Pourbaix, la résistance à la corrosion du magnésium serait donc induite par la formation d'un film protecteur superficiel d'hydroxyde de magnésium, plus communément appelé brucite, et dont la formation dépend de la nature de la solution, du taux d'impuretés contenues dans le métal mais aussi des éléments d'addition éventuels. Il convient de noter que la formation de Mg⁺ a également été envisagée, sans pouvoir cependant être mise en évidence.

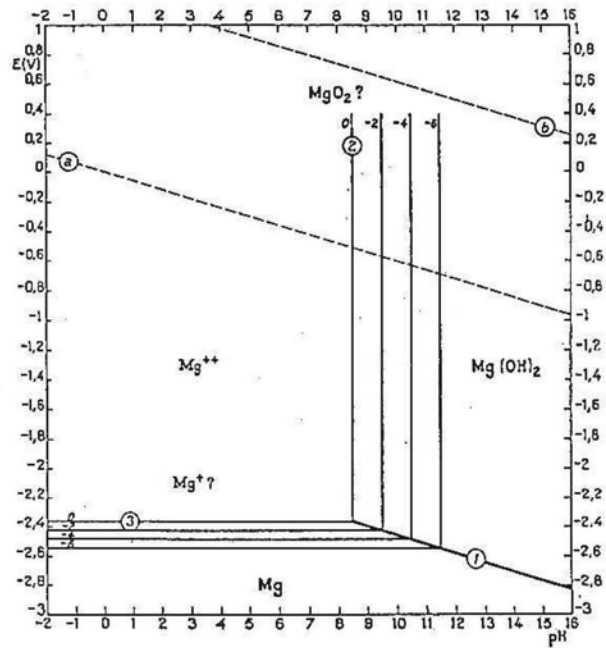


Figure I.2 : diagramme d'équilibre tension-pH du système magnésium-eau, à 25°C.

G.G. Perrault¹¹ a proposé de nouveaux diagrammes, prenant en compte des espèces thermodynamiques non considérées par M. Pourbaix, à savoir l'ion magnésium monovalent Mg^+ (Figure I.3.a) et l'hydrure de magnésium MgH_2 (Figure I.3.b). Cette dernière espèce se formerait suivant la réaction :



Cependant, les équilibres entre l'hydrure de magnésium et les formes oxydées du magnésium ne peuvent se produire à des potentiels plus négatifs que celui concernant le dégagement du dihydrogène, sauf s'il existe une surtension¹². G.G. Perrault a pu déterminer expérimentalement¹³ cette surtension, représentée sur la Figure I.3.b : $\eta_{H_2} = 1 \text{ V}$. Les équilibres mettant en jeu le dihydrure de magnésium MgH_2 peuvent donc être observés en milieu neutre ou basique. En revanche, en milieu acide, il s'établit un potentiel mixte entre la dissolution du métal et le dégagement de l'hydrogène.

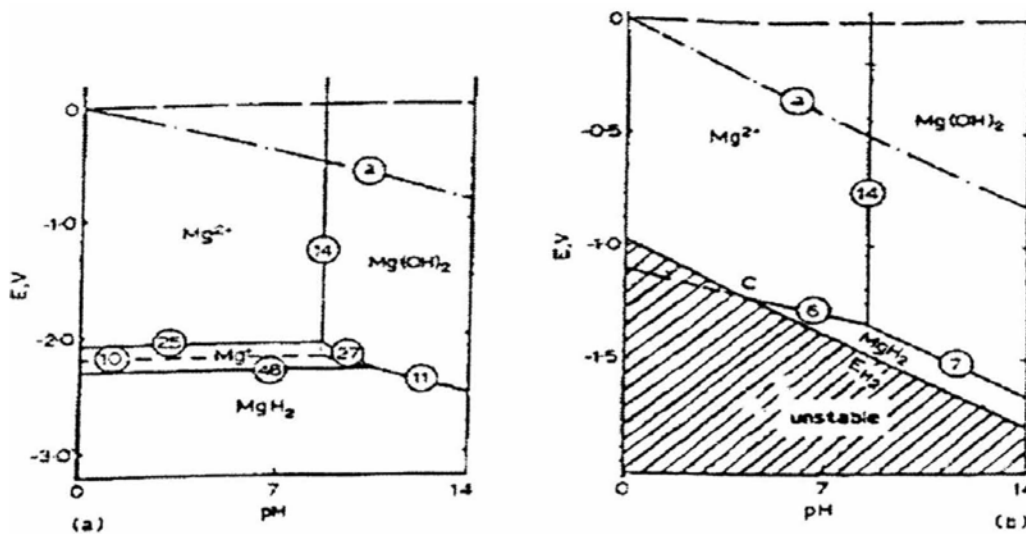


Figure I.3 : diagrammes d'équilibre selon Perrault, (a) équilibre du système Mg/H_2O en présence des ions H^+ , (b) domaine de stabilité des composés du magnésium en solution aqueuse en présence d'une surtension de 1 V pour le dihydrogène¹⁴.

I.2.2. Aspect cinétique

Le magnésium se caractérise par un phénomène électrochimique particulier, connu sous le nom de « Negative Difference Effect », ou NDE¹⁵. La Figure I.4 présente une illustration schématique de la manifestation expérimentale du NDE. Les droites I_a et I_c représentent respectivement les réactions anodiques et cathodiques qui obéissent aux cinétiques taféliennes. Au potentiel de corrosion E_{corr} , l'intensité globale mesurée est égale à I_{corr} (notée I_0 sur la Figure I.4). Lorsque le magnésium est porté à un potentiel plus anodique que E_{corr} (noté E_{appl} sur la Figure I.4), il devrait normalement atteindre une intensité $I_{\text{Mg,e}}$ plus élevée que I_{corr} . Parallèlement, l'intensité de la réaction cathodique devrait diminuer et être égale à $I_{\text{H,e}}$. Mais, pour le magnésium, il a été montré expérimentalement par des mesures de pertes de masse (Figure I.5) que, lors d'une polarisation anodique, le courant de dissolution du métal est plus important que celui qui était attendu ($I_{\text{Mg,e}}$). Il en est de même pour le courant associé au dégagement du dihydrogène ($I_{\text{H,m}}$). Ce caractère n'est cependant pas propre au magnésium puisque W.J. James¹⁶ et al. l'évoquent dès 1966, lors de l'utilisation d'anodes en Al, Be, Cd, Ga, In, Mg ou Ag, dans l'électrolyse de NaCl en solution aqueuse.

G Song et al. ont aussi pu mettre en évidence (Figure I.5) que ce phénomène du NDE se produisait également sur une petite portion cathodique telle que $-0,5 < I_{\text{appliquée}} < 0 \text{ mA.cm}^{-2}$. En revanche, pour des densités de courant plus cathodiques que $-0,5 \text{ mA.cm}^{-2}$, la vitesse de dissolution du magnésium est quasi nulle. La protection cathodique pourrait donc être une méthode possible pour minimiser les phénomènes de corrosion affectant le magnésium.

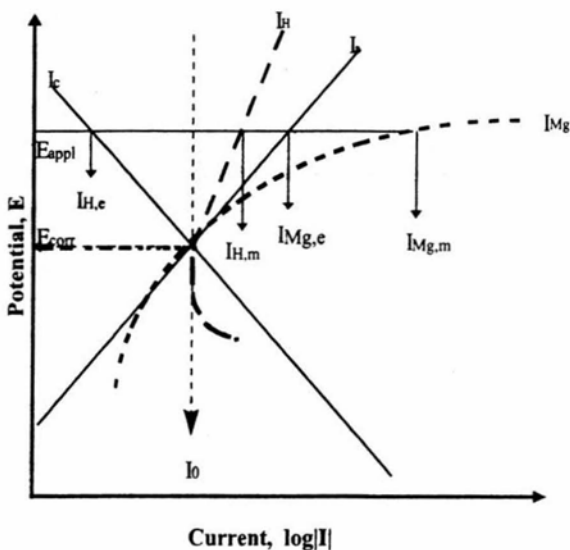


Figure I.4 : le NDE « Negative Difference Effect », phénomène caractérisant le magnésium et ses alliages.

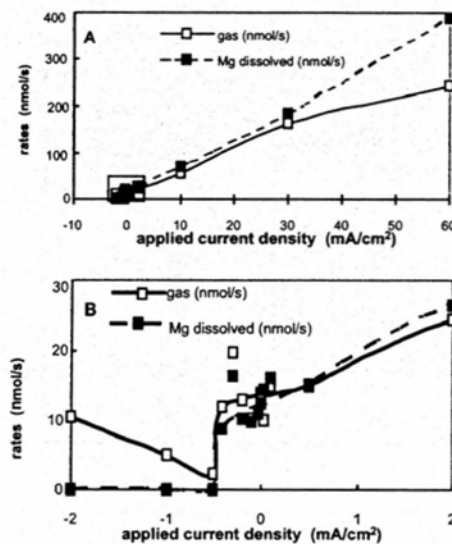


Figure I.5 : expérience de corrosion galvanostatique montrant l'évolution de dégagement d' H_2 et la vitesse de dissolution du magnésium, dans du NaCl 1N à pH=11, pour diverses densités de courant appliquées.

Quatre hypothèses de mécanismes, représentées schématiquement sur la Figure I.6, ont été émises pour tenter d'expliquer le NDE :

- mécanisme I : intervention de l'intermédiaire réactionnel Mg^+ ,

- mécanisme II : formation de MgH_2 ,
- mécanisme III : arrachement de particules métalliques sous le film de surface (dénommé usuellement « undermining »),
- mécanisme IV : développement et rupture d'une couche de produits de corrosion.

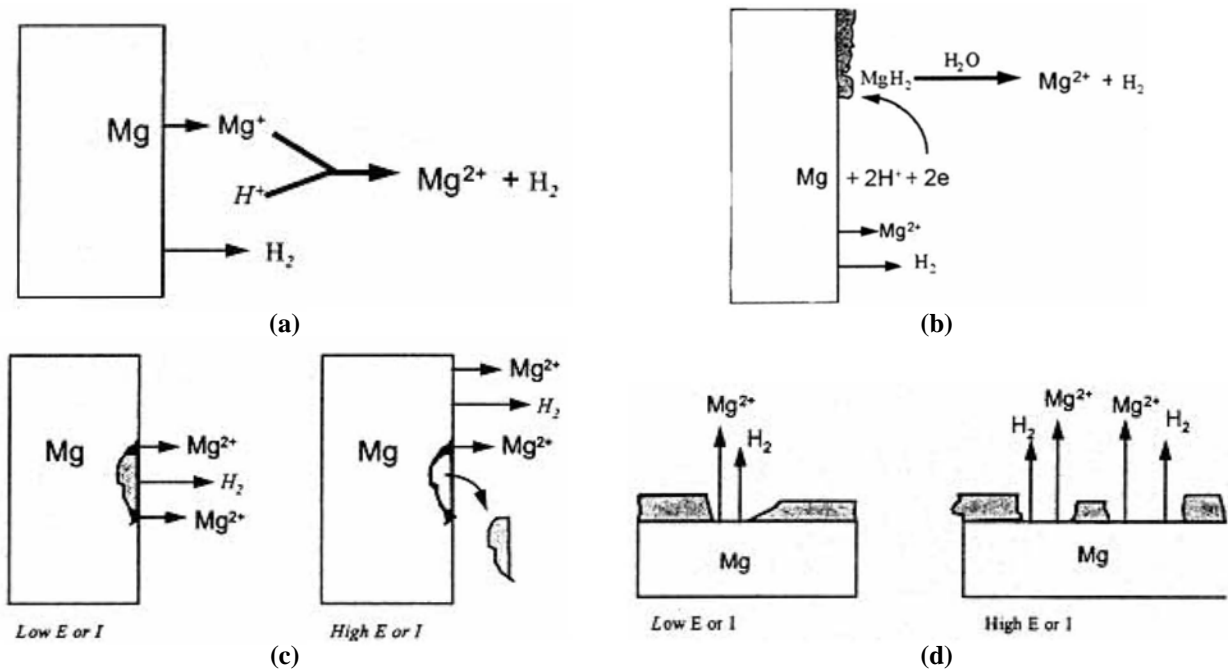
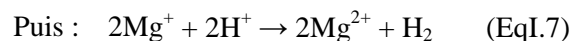
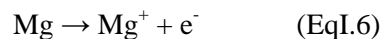


Figure I.6 : les quatre mécanismes hypothétiques utilisés pour expliquer le NDE, (a) intervention de l'intermédiaire réactionnel Mg^+ , (b) formation de MgH_2 , (c) arrachement de particules métalliques sous le film de surface, (d) développement et rupture d'une couche de produits de corrosion.

Le premier mécanisme, schématisé sur la Figure I.6.a, implique les ions magnésium monovalents Mg^+ , en tant qu'intermédiaire à durée de vie très courte. Les ions Mg^+ réduiraient l'eau et seraient responsable du dégagement d'hydrogène sous polarisation anodique, selon la réaction :



La dernière réaction chimique permet d'expliquer le dégagement de dihydrogène plus important sous polarisation anodique et un degré de valence total calculé entre 1,33 et 1,66¹⁷ pour le magnésium dissous. Cependant, il n'explique pas pourquoi la vitesse de dissolution du magnésium est quasi nulle pour des densités de courant cathodiques plus négatives que $-0,5 \text{ mA.cm}^{-2}$. De plus, l'existence de Mg^+ n'a jamais pu être clairement mise en évidence. Cependant, une étude¹⁸ des courbes de polarisation tracées sur un amalgame Hg-Mg semble attester de l'existence des ions intermédiaires Mg^+ . En effet, une discontinuité dans les courbes intensité-potential a été attribuée à un mécanisme en deux étapes : à bas potentiel, l'oxydation du magnésium métal en Mg^+ , et, à plus haut potentiel, l'oxydation du magnésium métal en Mg^{2+} .

Le deuxième mécanisme, représenté sur la Figure I.6.b, implique la formation d'hydrure de magnésium MgH_2 , espèce mise en évidence par G.G. Perrault^{19,20} (d'un point de vue thermodynamique). Puis MgH_2 , qui est très réactif dans l'eau, se décompose en Mg^{2+} et H_2 :





L'existence de MgH_2 a pu être mise en évidence d'un point de vue expérimental par analyse thermique différentielle et diffraction des rayons X des produits de corrosion dans certaines conditions^{21,22}. Cependant, la réaction principale (EqI.8) étant cathodique, elle ne peut pas expliquer le NDE car la vitesse de réaction qui lui est associée doit diminuer lorsque le potentiel anodique appliqué sur le substrat augmente.

Le troisième mécanisme, schématisé sur la Figure I.6.c, se caractérise par l'arrachement de particules métalliques sous le film de surface (« undermining »). Ces particules métalliques, généralement des impuretés présentes dans le métal, constituent des sites cathodiques par rapport à la matrice de magnésium. On assiste alors à une corrosion locale d'origine galvanique accélérée aux joints de grains. Finalement, lors de polarisations anodiques fortes, les particules métalliques peuvent être arrachées^{23,24,25}, et la perte de masse totale est par conséquent plus importante que celle qui est due au simple phénomène de dissolution électrochimique. Cependant, ce modèle ne permet pas d'expliquer le NDE. En effet, le dégagement de dihydrogène se produit dans ce cas près des particules secondaires. Or, ces dernières étant plus cathodiques que la matrice, le dégagement de dihydrogène devrait diminuer avec l'augmentation du courant anodique appliqué, ce qui n'est pas le cas. De plus, le taux d'impuretés en solution devrait augmenter avec des densités de courant plus importantes : or, le taux le plus élevé en impuretés dans l'électrolyte a été relevé pour des densités de courant faiblement anodiques ou cathodiques.

Le quatrième mécanisme pouvant expliquer le NDE (Figure I.6.d) est attribué à la rupture du film partiellement protecteur (formé spontanément en solution) durant la polarisation anodique : le taux de couverture du film diminue avec l'augmentation de la densité de courant anodique et ce qui entraîne une rupture de la passivité^{26,27,28}. Ce modèle a cependant été critiqué car il n'y a aucune preuve que le film formé soit partiellement protecteur. De plus, cela ne peut pas expliquer le potentiel de corrosion du magnésium dans les solutions neutres et acides. Les caractéristiques des couches de corrosion formées sur le magnésium seront détaillées ultérieurement (cf. chapitre I.2.5).

Afin de donner une explication plus satisfaisante au NDE, G. Song et al. ont proposé un nouveau modèle, basé sur une combinaison entre les mécanismes I et IV. Ce modèle repose sur l'hypothèse que le taux de recouvrement de la surface diminue lorsque le courant anodique augmente. Là où le magnésium n'est plus recouvert par le film de surface, les ions magnésium monovalents se formeraient et conduiraient à la production d'hydrogène (Figure I.7) suivant les réactions suivantes :

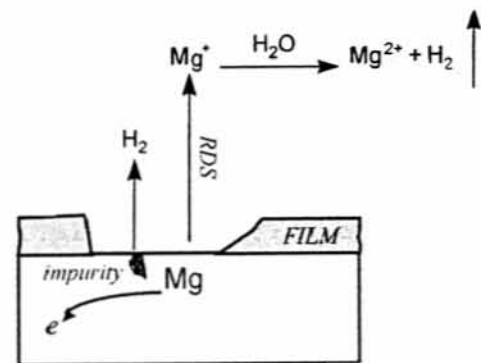
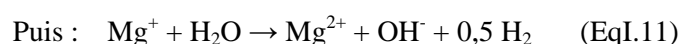
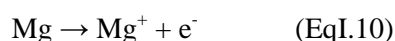


Figure I.7 : corrosion électrochimique et NDE sur la surface du magnésium.

Lors des polarisations cathodiques, la formation de dihydrogène se déroule à travers le film passif de surface. A partir d'un potentiel dit de rupture où le film commence à se disloquer, la dissolution du magnésium en Mg^+ , ainsi que la production de dihydrogène est favorisée. Ces deux phénomènes sont de plus en plus marqués avec l'augmentation de la densité de courant anodique.

La stabilité relative du magnésium en milieu aqueux semble donc davantage reposer sur sa capacité à former une couche d'oxyde et/ou d'hydroxyde plus ou moins protectrice, le plaçant dans un domaine passif ou pseudo passif. La vitesse de la réaction d'oxydation serait alors régie, pour des pH inférieurs à 11, par la diffusion des réactifs et des produits à travers ce film de surface : le taux de dissolution serait contrôlé à la fois par un transfert de charge et par la diffusion²⁹.

I.2.3. Influence des impuretés

Le magnésium de haute pureté peut être extrêmement résistant et se comporter mieux que le fer doux en corrosion atmosphérique³⁰. Cependant, le mode d'élaboration du magnésium conduit généralement à la présence d'impuretés qui, même à de très faibles concentrations, peuvent modifier largement le potentiel et la vitesse de corrosion du magnésium. Les impuretés comme le fer, le nickel ou le cuivre^{30,31,32}, du fait de leur potentiel standard bien supérieur à celui du magnésium métallique et de leur faible solubilité dans des solutions solides, vont jouer le rôle de cathode, créant ainsi des micropiles galvaniques au sein même du métal (Figure I.8).

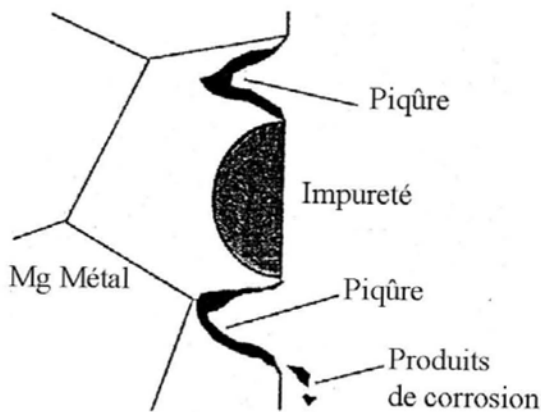


Figure I.8 : pile galvanique entre la matrice de magnésium et une impureté³³.

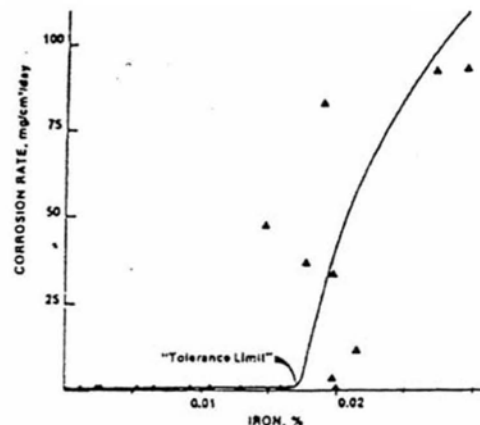


Figure I.9 : influence sur la vitesse de corrosion de la teneur en fer contenue dans le magnésium pur.

Le seuil de concentration limite en impureté est généralement très faible, moins de 0,01 % at. Il a été montré que, dans du NaCl à 3%, la résistance à la corrosion du magnésium n'est pas affectée jusqu'à une teneur en fer de 104 ppm, une teneur en nickel très faible de seulement 16 ppm et une teneur en cuivre de 1660 ppm. La présence d'impureté au-delà de cette tolérance limite cause une forte augmentation de la vitesse de corrosion affectant le magnésium. A titre d'exemple, la Figure I.9 montre l'influence de la teneur en fer sur la vitesse de corrosion du magnésium, le fer provenant essentiellement des moules dans lesquels le métal magnésium est coulé.

Le degré de pureté du métal influence fortement sur sa tenue à la corrosion : le magnésium pur à 99,9999% présente une tenue à la corrosion environ 40 fois plus importante que le magnésium pur à 99,96%³⁴.

I.2.4. Influence du milieu

Macroscopiquement, la corrosion du magnésium apparaît sous différentes formes : elle peut être uniforme, localisée (piqûres) ou encore filiforme, étape initiale d'une corrosion dite cellulaire. Certains ions (SO_4^{2-} , Cl^- , Br^- , NO_3^-) ont un comportement agressif vis-à-vis du magnésium, alors que d'autres (F^- , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , CrO_4^{2-}) ralentissent la dissolution électrochimique par suite de la formation d'un film protecteur, qui peut être par exemple MgCO_3 sur les alliages exposés à l'atmosphère. Les mécanismes de corrosion ne dépendent pas seulement du milieu corrosif mais aussi du pH⁵ : de façon générale, le magnésium est plutôt stable en milieu basique, alors que sa vitesse de corrosion est élevée en milieu neutre ou acide. En solution, la corrosion n'est pas seulement influencée par la nature de l'électrolyte, mais également par le volume, l'hydrodynamique et la température du liquide.

E.Gulbrandsen a établi, à partir d'une synthèse bibliographique, un classement des électrolytes après évaluation du comportement anodique du magnésium pur :

- agents piquants forts : les chlorures, bromures et perchlorates,
- stimulateurs de corrosion modérés : les sulfates^{35,36}, les ions acétates et nitrates qui conduisent à une rupture localisée de la couche passive,
- agents passivants modérés : les ions hydroxydes, carbonates, borates et phosphates,
- agents passivants forts : les fluorures et les chromates ou bichromates.

Un classement de l'effet corrosif des ions halogénures sur le magnésium pur a aussi été effectué³⁷ : une fois de plus, les ions chlorures se sont avérés bien plus corrosifs que les bromures, les iodures et les fluorures. Les ions chlorures favorisent l'attaque du magnésium dans les solutions neutres ou acides car, même en faible proportion, Cl^- conduit à une rupture locale du film protecteur puis à une corrosion par piquuration : l'adsorption des ces ions transforme $\text{Mg}(\text{OH})_2$, formé naturellement sur la surface, en MgCl_2 très soluble^{26,38,39}. Quant aux fluorures en milieu neutre ou alcalin, ils forment un dépôt de MgF_2 insoluble sur la surface du magnésium, ce qui renforce le film de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ formé naturellement et permet de protéger le métal contre la corrosion. Les ions F^- , inertes d'un point de vue chimique, sont de bons inhibiteurs de corrosion pour le magnésium qui va adopter un comportement globalement passif dans de telles solutions⁴⁰.

En condition atmosphérique, la présence d' O_2 ne semble pas affecter la corrosion du magnésium^{29,41}. Cependant, T. Beldjoudi a noté un facteur 5 entre les courants cathodiques mesurés en milieu Na_2SO_4 aéré et désaéré⁴². De plus, la vitesse de corrosion du magnésium métallique est dépendante de la concentration en

HCO_3^- , résultant de la présence de CO_2 dissous en solution. L'influence des carbonates et des hydrogénocarbonates a été étudiée par E. Gulbrandsen : ces ions sont considérés comme accélérateurs de la dissolution du film barrière formé naturellement car ils favorisent la formation de sels solubles avec les ions Mg^{2+} provenant de la dissolution du métal.

I.2.5. Produits de corrosion formés

Une couche d'oxyde ou d'hydroxyde se forme naturellement sur la surface du magnésium en milieu aqueux à pH neutre et alcalin. Certains auteurs l'apparentent à $\text{Mg}(\text{OH})_2$, hydroxyde non couvrant et par conséquent peu protecteur. Le pH d'une solution non tamponnée au contact d'un échantillon de magnésium augmente avec le temps d'immersion pour atteindre rapidement une valeur de pH avoisinant 10,6 : la solution est alors saturée en $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et le film formé en surface présente des propriétés protectrices.

Pour D.A. Vermilyea et al.⁴³, le mécanisme de corrosion consisterait en la formation et la dissolution d'un film d'oxyde primaire, la vitesse de corrosion étant contrôlée par la composition de l'électrolyte support. Puis, la précipitation progressive d'un film de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ empêcherait le processus de dissolution. Pour des temps d'immersion plus longs, la vitesse de corrosion est réduite et il s'établit un équilibre entre la formation et la dissolution de cette couche de brucite, caractérisée par une épaisseur constante et supposée poreuse. Une étude très récente, s'appuyant sur des mesures ellipsométriques, semble confirmer que le film de surface, formé sur le magnésium au potentiel de corrosion, dans des solutions 0,1 M de Na_2SO_4 ou NaCl , est principalement constitué de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ayant la capacité de passiver le métal.

L'hypothèse d'un film barrière au dessous de ce film poreux a également été émise. E. Gulbrandsen suppose que le film de passivation formé en milieu aqueux sur le magnésium peut comporter trois couches passives différentes :

- une probable couche barrière, en contact avec le métal, supposée fine mais pouvant être suffisamment compacte et isolante afin de contrôler le comportement passif du magnésium,
- une couche poreuse, au-dessus de la précédente, pouvant réduire le contact de l'électrolyte à ses pores,
- une couche cristallisée qui, dans certaines conditions, peut croître sur la couche poreuse par précipitation. Sa présence permet d'améliorer la tenue à la corrosion, ainsi que la résistance à la piqûration.

Ces résultats ont été corroborés par G. Baril et al. : ces auteurs ont mis en évidence, par des analyses MET, la présence d'un système bicouche constitué par une couche interne de 150 à 400 nm, qui se globularise sous le faisceau et se cristallise en MgO , et surmontée d'une couche poreuse de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. L'augmentation du temps d'immersion entraîne un épaississement de la couche de produits de corrosion, et plus précisément de la couche interne. Enfin, la nature du film formé dépend fortement de la polarisation appliquée, ainsi que des conditions hydrodynamiques.

D'autres études^{44,45}, ont permis de révéler la morphologie et la structure des produits de corrosion formés sur le magnésium pur dans trois milieux différents :

- le magnésium exposé sous des conditions atmosphériques (entre 15 et 60 minutes, sous un taux d'humidité compris entre 30 et 55%), se recouvre d'une monocouche d'oxyde ou d'hydroxyde de structure amorphe et dense. Cette couche semble cependant perméable⁴⁶. Les réactions électrochimiques se déroulent à l'interface métal / couche d'oxydation et l'épaisseur des films superficiels formés dans ces conditions atmosphériques est comprise entre 20 et 50 nm, selon le taux d'humidité,
- l'échantillon exposé à l'air humide (4 jours à 30°C sous un taux d'humidité de 65%), montre que la couche formée est composée de deux sous-couches. La première, à l'interface air / couche de corrosion, présente les mêmes caractéristiques que la couche décrite précédemment. La seconde, située entre la première et le métal, correspond à une zone cellulaire d'une épaisseur de 100 à 150 nm. Elle semble amorphe, mais des zones cristallisées de MgO peuvent apparaître. Parallèlement les cellules coalescent, disparaissent et la couche s'amincit,
- en condition aqueuse (eau distillée pendant 48 heures), on retrouve les deux couches décrites précédemment, et une troisième, de structure basaltique, apparaît dans la partie externe, au contact avec l'électrolyte. Son épaisseur est comprise entre 1,8 et 2,2 μm . Cette stratification est représentée sur la Figure I.10^{44,45}.

Ainsi, la couche cellulaire est formée par oxydation du métal et hydratation des cations métalliques. La couche intermédiaire agirait comme une membrane, perméable à l'eau, séparant la couche interne hydratée et la couche externe lamellaire, la structure de cette dernière favorisant l'incorporation de certains ions provenant de l'électrolyte.

Dans un milieu contenant des ions fluorures, la couche de produits de corrosion formée diffère suivant la concentration et le pH de la solution : des particules de KMgF_3 cristallin sont détectées pour de fortes concentrations en F^- et des pH alcalins, alors que du MgF_2 polycristallin est observé pour des solutions moins concentrées à des pH plutôt neutres. Ces particules sont distribuées uniformément dans un film de fluorure de magnésium $\text{MgF}_{2-x}\text{OH}_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$ partiellement hydraté.

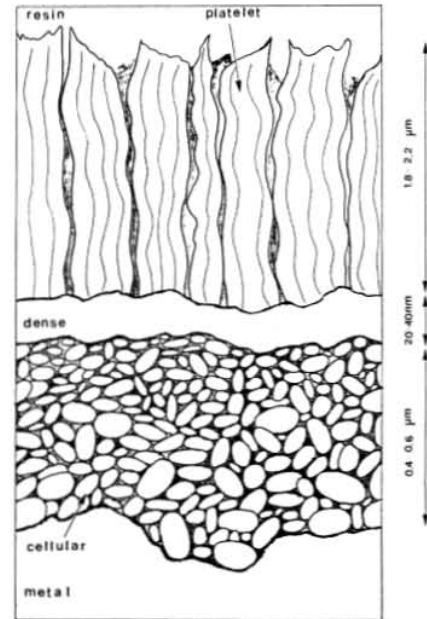


Figure I.10 : morphologie des couches de produits de corrosion formés sur le magnésium pur en milieu aqueux^{44,45}.

I.3. Les alliages de magnésium

Compte tenu de ses piètres propriétés mécaniques et de sa faible tenue à la corrosion, le magnésium ne peut pas être utilisé à l'état pur en tant que matériau de structure. D'où la nécessité de l'allier à d'autres éléments afin d'optimiser ces deux caractéristiques fondamentales. Les alliages de magnésium possèdent une excellente coulabilité due à leur haute fluidité à l'état liquide et leur usinabilité est excellente. Cependant, ils peuvent présenter une forte microporosité et une taille de grain élevée, facteurs néfastes pour les propriétés mécaniques. De plus, leur soudage avec d'autres éléments métalliques est très difficile.

I.3.1. La nomenclature ASTM⁴⁷

Les alliages de magnésium commerciaux peuvent être facilement identifiés selon une norme ASTM. Plusieurs règles doivent être respectées :

- le magnésium n'intervient jamais dans la nomenclature,
- deux lettres majuscules indiquent les deux principaux éléments d'addition, par ordre décroissant d'importance. Les lettres les plus fréquemment rencontrées sont :
 - o A : aluminium,
 - o E : terres rares (il peut s'agir de la somme totale de plusieurs éléments de ce groupe),
 - o H : thorium,
 - o K : zirconium,
 - o M : manganèse,
 - o Q : argent,
 - o S : silicium,
 - o T : étain,
 - o W : yttrium,
 - o Y : antimoine,
 - o Z : zinc,
- suivent ensuite deux chiffres qui indiquent le pourcentage nominal massique (arrondi au nombre entier le plus proche) des deux principaux éléments d'addition, et cités dans le même ordre que celui utilisé pour les lettres. Par exemple, un alliage ayant pour dénomination AZ91 contient environ 9 % d'aluminium et 1 % de zinc en proportions massiques, mais réellement cette composition peut varier entre 8,3 et 9,7 % pour l'aluminium et entre 0,4 et 1 % pour le zinc,
- pour différencier plusieurs alliages ayant la même composition en ce qui concerne les deux éléments d'addition majeurs mais qui diffèrent au niveau des éléments mineurs (associés le plus souvent à des impuretés), on utilise une lettre majuscule représentant une séquence chronologique du développement. Par exemple, on trouve les alliages AZ91-A, B, C, D ou E, les alliages AZ91E étant ceux possédant le degré de pureté le plus élevé. La lettre X est parfois utilisée pour désigner les alliages se trouvant au stade expérimental,

- d'autres renseignements, relatif aux éventuels traitements effectués, peuvent aussi rentrer dans la nomenclature des alliages de magnésium :
 - o F : brut, aucun traitement thermique (« as cast »),
 - o T4 : ayant subi un traitement de remise en solution,
 - o T5 : ayant été artificiellement vieilli,
 - o T6 : correspond à un T4 suivi d'un T5.

I.3.2. Principaux éléments d'addition utilisés dans les alliages base magnésium

Trois éléments d'addition principaux sont utilisés :

- **l'aluminium** est l'élément d'alliage le plus souvent ajouté au magnésium. Il permet d'améliorer les propriétés mécaniques de l'alliage et la résistance à la corrosion⁴⁸. L'addition d'aluminium conduit à la précipitation d'une seconde phase, le composé intermétallique $Mg_{17}Al_{12}$, de structure cristalline cubique centrée. Cette phase (connue sous l'appellation γ par les mécaniciens et β par les électrochimistes) est plus noble que la matrice (appelée δ par les mécaniciens et α par les électrochimistes) et permet de durcir l'alliage. Cependant, elle peut conduire à la fragilisation du matériau. La combinaison optimale permettant d'obtenir le meilleur rapport entre la résistance mécanique et la ductilité est pour une concentration atomique de 6% en aluminium⁴⁹,
- **le manganèse** est utilisé afin de piéger les impuretés⁵⁰ de fer⁵¹ et nickel présentes dans les alliages de magnésium, formant ainsi des îlots d'intermétalliques de type Al-Mn-(Fe). Ceci permet de diminuer la corrosion d'origine galvanique entre la matrice (sites anodiques) et les inclusions ou les joints de grains (sites cathodiques)⁵². Les alliages base magnésium contenant du manganèse les plus utilisés sont l'AM50 et l'AM60. De façon générale, la proportion massique en manganèse est de l'ordre de 0,2 % dans les alliages de magnésium,
- **le zinc** est ajouté dans le but d'améliorer la coulée, mais également les propriétés mécaniques, car il permet de diminuer la taille de grain. Sa teneur massique est de l'ordre de 1 à 3 % (limite de solubilité dans le magnésium) dans les alliages les plus courants. Cependant une addition de zinc en plus grande quantité augmente la microporosité, au détriment des propriétés mécaniques. L'influence du zinc sur la tenue à la corrosion n'est pas très bien connue : selon les auteurs, il semble avoir soit une plus forte influence, soit un effet moins marqué que l'aluminium.

D'autres éléments peuvent être également alliés au magnésium afin d'améliorer différentes propriétés :

- **le silicium** : les alliages contenant cet élément sont plutôt destinés à des applications à haute température. Le silicium est très peu soluble dans le magnésium et forme le composé intermétallique Mg_2Si de grande dureté et possédant une température de fusion élevée, une faible densité et un coefficient d'expansion thermique assez important. Cependant, ce précipité est aussi un site préférentiel pour l'initiation des piqûres en solution aqueuse^{53,54,55},

- **les lanthanoïdes et l'yttrium** : permettent d'obtenir des alliages avec des propriétés mécaniques intéressantes⁵⁶ ainsi qu'une tenue à la corrosion acceptable. La présence de terres rares permet d'améliorer la passivation du magnésium⁵⁷. La résistance mécanique à chaud est également améliorée, ainsi que la résistance au fluage, alors que la microporosité est diminuée. Les alliages de ce groupe les plus connus sont ceux de type WE43 ou WE54,
- **le calcium** : l'addition de 1 % de Ca conduit à la formation de la phase réticulaire Al_2Ca qui améliore la tenue à la corrosion mais qui a un effet néfaste sur les propriétés mécaniques,
- **le lithium** : est utilisé afin d'obtenir des alliages de magnésium ultra légers utilisés pour des applications aérospatiales, dont la densité peut atteindre jusqu'à $1,35 \text{ g.cm}^{-3}$, et présentant une grande ductilité. Il permet également d'améliorer la résistance à la corrosion, mais ses qualités bénéfiques ne sont que très peu reconnues industriellement,
- **le zirconium** : permet d'améliorer les propriétés mécaniques et la coulabilité, mais affine aussi le grain des alliages et empêche les microporosités de se former. Il n'est jamais utilisé dans les alliages contenant de l'aluminium ou du manganèse, formant des solutions solides avec ces éléments. Les alliages base magnésium contenant du zirconium sont surtout utilisés pour des applications aéronautiques,
- **le thorium et l'argent** : leur addition procure aux alliages de magnésium de bonnes propriétés mécaniques à hautes température, mais augmente aussi le coût de revient.

I.3.3. Voies d'élaboration des alliages de magnésium

Il existe trois façons principales de produire des alliages de magnésium :

- **la coulée par gravité** : L'introduction du métal liquide dans le moule est principalement due à la pesanteur d'où le nom de coulée par gravité (Figure I.11). Plusieurs méthodes existent : le moule peut être métallique, en sable, ou basé sur la technique de la cire perdue (coquille céramique). On peut également employer une faible pression pour couler ces alliages plus facilement. Généralement, un traitement thermique ultérieur est nécessaire afin d'améliorer les propriétés intrinsèques des alliages coulés suivant cette voie,
- **la coulée sous pression ou « High Pressure Die Casting »** : les alliages obtenus par cette méthode sont très répandus car ils présentent de bonnes propriétés en coulée et offrent la possibilité de réaliser des pièces de faible épaisseur et de forme complexe, avec une fréquence de production élevée et un coût de revient relativement faible. Dans ce procédé, le métal sous forme liquide est injecté très vite et sous pression. La solidification se fait alors assez rapidement. Cette méthode d'élaboration permet



Figure I.11: photographie de la coulée par gravité d'alliages de magnésium (Fonderie SpecialValimo, Finlande).

d'obtenir des tailles de grain plus faibles que pour les alliages obtenus par coulée gravitaire, ce qui améliore considérablement les propriétés intrinsèques. Un traitement thermique ultérieur pour améliorer les propriétés mécaniques n'est en général pas systématique dans ce cas,

- **le thixoformage ou thixomoulage**⁵⁸ : initialement développé pour les alliages d'aluminium⁵⁹, il s'agit du procédé le plus récent utilisé pour les alliages de magnésium. Le métal à l'état semi-solide (fusion partielle) et présentant une forte viscosité, est injecté dans le moule sous pression. Les propriétés de coulée de ces alliages sont excellentes et la fréquence de production peut être assez élevée.

I.3.4. Les alliages base magnésium – aluminium

Il existe deux familles principales d'alliages de magnésium⁶⁰. Le premier groupe est constitué par les alliages de type magnésium – aluminium, possédant de bonnes propriétés mécaniques à des températures n'excédant pas 120°C. La deuxième famille regroupe les autres alliages, ceux qui ne contiennent pas d'aluminium et où le magnésium est combiné avec les terres rares, le zirconium, le zinc... et qui possèdent une meilleure résistance à haute température. Notre étude porte essentiellement sur les alliages magnésium – aluminium, nous ne nous intéresserons principalement ici qu'à ces derniers, actuellement les plus largement utilisés parmi les alliages base magnésium.

Le diagramme de phase binaire Mg-Al⁶¹ est représenté sur la Figure I.12 (et en Annexe 1 pour le diagramme en pourcentage atomique). Lorsqu'un liquide contenant 2 à 10% en masse d'aluminium est refroidi, il se forme progressivement une solution solide de magnésium enrichie en aluminium, la phase primaire α de structure hexagonale. Puis, avec la diminution de la température, l'aluminium est de moins en moins soluble dans la phase α : on assiste alors à une démixtion. Il apparaît un eutectique constitué par la phase β (correspondant au composé intermétallique $Mg_{17}Al_{12}$) et une solution solide d'aluminium dans le magnésium notée α' (α secondaire plus riche en aluminium). A 100°C, la solubilité de l'aluminium dans le magnésium n'est plus que de 2,3 % en masse. A la température ambiante, les alliages magnésium – aluminium sont donc constitués de deux phases distinctes : α (primaire et eutectique) et β .

Le zinc entre également dans la composition des alliages de magnésium enrichis en aluminium. Cet élément est très peu soluble dans la solution solide de magnésium⁶² (3 % massique maximum), mais la phase β peut en dissoudre jusqu'à 20 % en masse, d'après le diagramme ternaire Mg-Al-Zn présenté en Figure I.13. Enfin, le manganèse, également présent dans ces alliages, est très peu soluble dans la solution solide de magnésium mais forme avec l'aluminium le composé intermétallique MnAl qui sert à piéger le fer principalement.

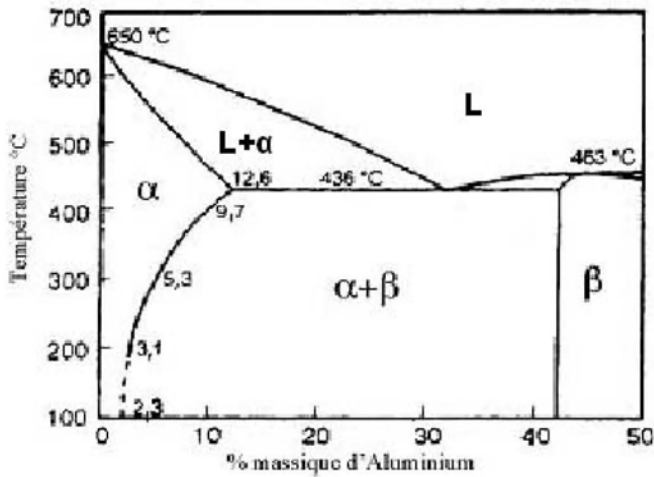


Figure I.12 : diagramme de phase du système binaire Mg-Al.

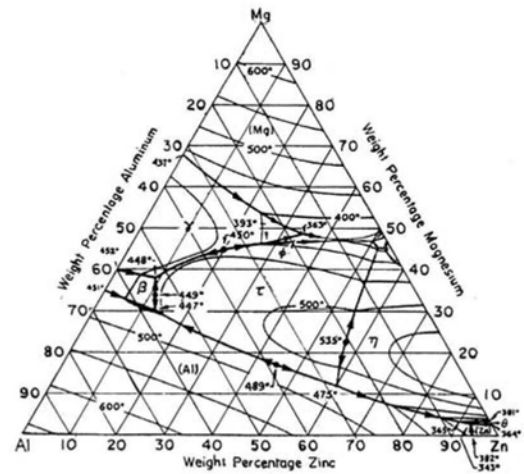


Figure I.13 : diagramme ternaire Mg-Al-Zn.

La microstructure des alliages dépend fortement du processus d'élaboration et principalement de la vitesse de solidification, ainsi que de l'éventuel traitement thermique effectué. La structure eutectique constituée de la phase intermétallique $Mg_{17}Al_{12}$ (phase β) et de la phase α' secondaire précipite aux joints de grains, les grains étant constitués de la phase α primaire. Une troisième phase est souvent présente dans ces alliages : la phase $MnAl$, riche en manganèse et en aluminium, en plus ou moins importante proportion.

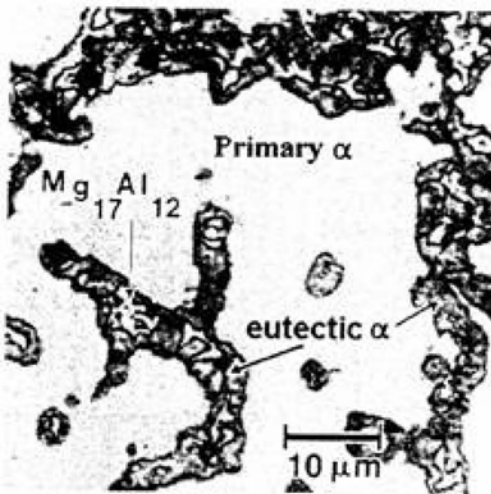
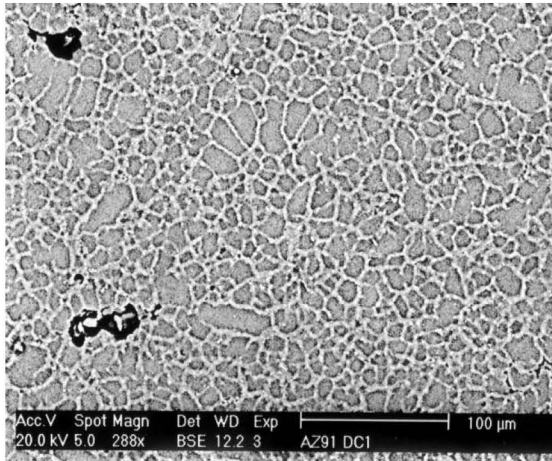


Figure I.14 : microstructure d'un alliage coulé par gravité de type Mg-Al, observée en microscopie optique.

En ce qui concerne les alliages coulés par gravité, la distribution de l'aluminium dans les différentes phases est déterminée par la solidification dendritique. Ces dendrites constituent le premier solide formé pendant le refroidissement et sont composées majoritairement de magnésium enrichi par un faible pourcentage d'aluminium. En revanche, le dernier liquide qui se solidifie contient une teneur élevée en aluminium et conduit à la démixtion en α secondaire (plus riche en aluminium) et β lors de la diminution de la température. Les différentes phases résultant de la solidification d'un alliage de type Mg-Al obtenu par coulée gravitaire, peuvent être observées sur la Figure I.14.

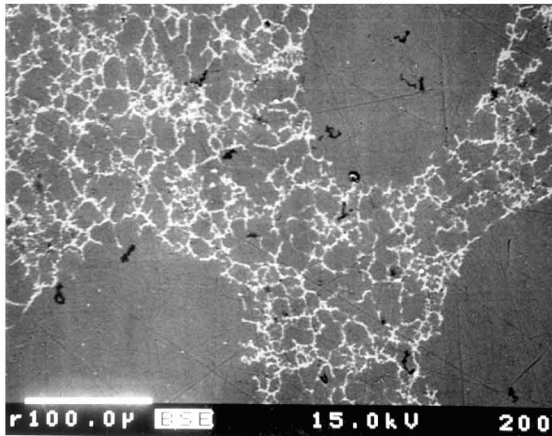
La microstructure est fortement influencée par la vitesse de refroidissement. La croissance dendritique est supprimée lorsque le refroidissement est plus rapide, soit lors des procédés d'élaboration sous pression. On observe alors une microstructure fine et homogène constituée de solution α primaire ainsi que d'une phase eutectique formée par un mélange de α' et de β . Les phases α et α' diffèrent seulement du point de vue de leur composition nominale en aluminium (cf. Figure I.15).



Solution solide de magnésium (1,6 %_{at.} Al): α

Figure I.15 : AZ91D coulé sous pression. Observations en microscopie électronique suite à 30 secondes d'immersion dans une solution d'attaque révélant les joints de grains.

D'un autre côté, lors du procédé de thixoformage, les bras de dendrites qui peuvent s'établir lors du maintien de la zone liquide – solide sont rompus, ce qui conduit à des grains plus ou moins sphériques de phase α primaire et entourés par un mélange entre une phase α' plus riche en aluminium et une phase eutectique de α et β (cf. Figure I.16).



Solution solide de magnésium (3 %_{at.} Al): α

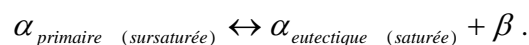
Solution solide de magnésium (5 %_{at.} Al): α'

Phase eutectique : $\alpha + \beta$ ($Mg_{17}Al_{12}$)

Figure I.16 : AZ91D thixomoulé - Observations en microscopie électronique.

Deux types de traitements thermiques sont principalement utilisés pour modifier les propriétés mécaniques des alliages Mg-Al (Figure I.17) :

- **le traitement T4** est un traitement d'homogénéisation entre 400 et 420°C, de durée variable. Il permet la remise en solution des ségrégations d'aluminium dans la solution primaire α . Les alliages ayant subi un T4 sont monophasés et présentent une sous structure dendritique dans laquelle l'aluminium est uniformément réparti. En revanche, les éventuels précipités de type AlMn ou Mg_2Si ne sont pas dissous et sont répartis de façon homogène dans la matrice,
- **le traitement T6** consiste en un T4 suivi d'un vieillissement de durée variable à une température comprise entre 160 et 200°C. L'étape de vieillissement, également désignée par le terme de T5, permet la précipitation du composé intermétallique $Mg_{17}Al_{12}$ aux joints de grains. Elle induit une transformation en une structure lamellaire, dans l'état solide, de la structure de l'alliage initialement monophasé après le traitement de remise en solution T4 :



Cette transformation de type discontinue s'accompagne d'un durcissement de la zone transformée. De plus, la matrice s'appauvrit en aluminium. La proportion de phase β précipitée augmente avec le temps de vieillissement⁶³. Concernant les composés intermétalliques, si les précipités AlMn se retrouvent répartis uniformément dans l'alliage, les particules Mg_2Si vont préférentiellement précipiter aux joints de grains.

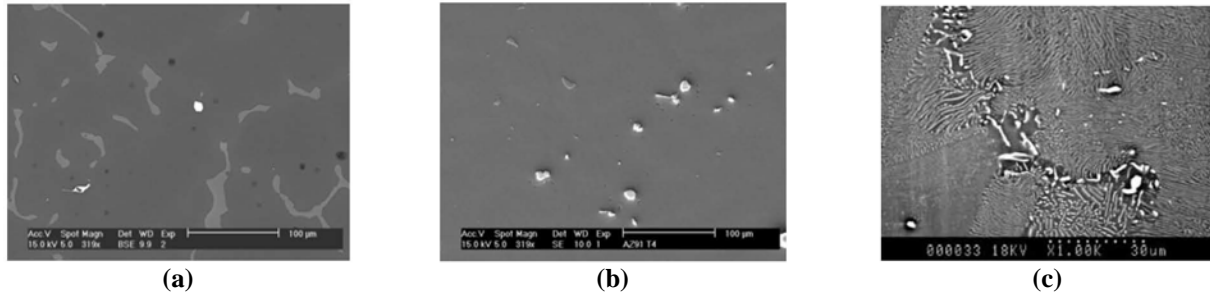


Figure I.17 : microstructure des alliages AZ91D (a) coulés, (b) traités thermiquement T4 (16 heures d'homogénéisation à 400°C) et (c) traités thermiquement T6 (16 heures d'homogénéisation à 400°C + 8 heures de vieillissement à 210°C).

I.4. Comportement en corrosion des alliages Mg-Al

I.4.1. Généralités

L'influence positive de la teneur en Al semble clairement établie si on compare les différents alliages magnésium-aluminium. G. Baril et al. ont pu déterminer par SIE, en milieu Na_2SO_4 0,1 M, les valeurs de la résistance à la corrosion de trois de ces alliages. La Figure I.18 montre que l'alliage contenant le plus d'aluminium (AZ91D) est celui qui présente la résistance à la corrosion la plus élevée. Cependant, l'addition de Si en plus forte proportion dans l'alliage diminue de façon significative cette résistance à la corrosion. Dans l'eau ASTM D1384-87 pH=8,3⁶⁴, l'AZ91D s'est également avéré plus résistant à la corrosion que l'AM50.

Les mesures de SIE ont permis de différencier les phénomènes se produisant sur les alliages précédemment cités : L'AM50 présente plutôt une corrosion homogène alors que l'AZ91D montre deux processus différents^{55,65} : on assiste à la corrosion du grain dans un premier temps, puis s'ensuit celle de la phase α eutectique⁶⁶.

Cependant, le facteur le plus important concernant la bonne tenue face aux phénomènes de corrosion est la pureté des alliages. Hanawalt et al.⁶⁷ ont étudié l'influence de quatorze éléments sur la vitesse de corrosion d'alliages binaires Mg-Al exposés dans de l'eau de mer comme le montre la Figure I.19. Par exemple, on a

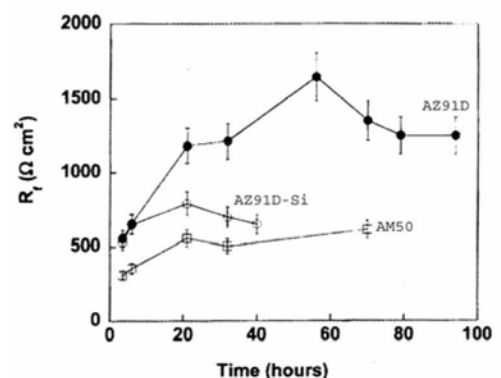


Figure I.18 : variation en fonction du temps d'immersion de la résistance à la corrosion des alliages AM50, AZ91D et AZ91D enrichi en Si dans une solution de 0,1M Na_2SO_4 .

relevé un facteur 30 entre les vitesses de corrosion en brouillard salin obtenues pour des alliages AZ91C et AZ91E, le dernier alliage cité étant le plus pur et le moins corrodé⁶⁸. Cette différence est due à un meilleur contrôle du taux en impuretés néfastes, lié à une meilleure connaissance des procédés de fabrication des alliages, ainsi qu'à l'utilisation du manganèse afin de piéger les éléments contaminants étant à une concentration plus importante que leur niveau de tolérance maximal. Le ratio fer/manganèse minimal pour éviter l'influence néfaste du fer a été déterminé égal à 0,032 (cf. Tableau I.1) mais peut varier suivant la taille de grain de l'alliage considéré. De façon générale, la présence de fer dans les alliages de magnésium est liée à l'utilisation de moules en acier durant leur élaboration.

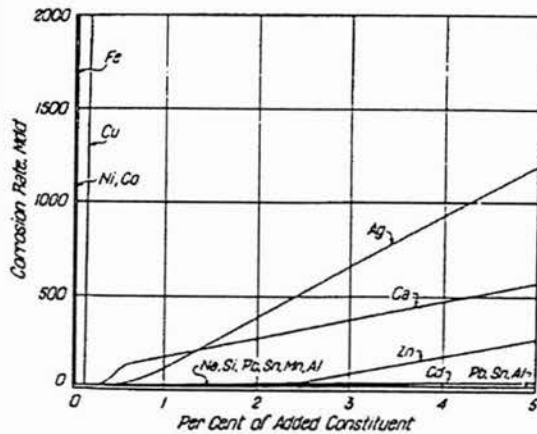


Figure I.19 : influence des éléments d'addition sur la vitesse de corrosion des alliages base magnésium en milieu NaCl 3% massique⁶⁹.

Tableau I.1 : seuil de tolérance limite toléré pour le magnésium pur et ses alliages.

specimen	condition	Tolerance Limits		
		Fe	Ni	Cu
Pure Mg		170 ppm	5 ppm	1000 ppm
Pure Mg		170 ppm	5 ppm	1300 ppm
AZ91		20 ppm	12 ppm	900 ppm
AZ91		0.032Mn	50 ppm	400 ppm
AZ91	high pressure (F)	0.032Mn	50 ppm	400 ppm
AZ91	low pressure (F)	0.032Mn	10 ppm	400 ppm
AZ91	low pressure (T4)	0.035Mn	10 ppm	100 ppm
AZ91	low pressure (T6)	0.046Mn	10 ppm	400 ppm
AZ91B			<100 ppm	<2500 ppm
AZ91	Die casting	0.032Mn	50 ppm	400 ppm
AZ91	Die casting	50 ppm	50 ppm	700 ppm
AZ91	Die casting	0.032Mn	50 ppm	700 ppm
AZ91	Gravity casting	0.032Mn	10 ppm	400 ppm
AM60	Die casting	0.021Mn	30 ppm	10 ppm
AS41		0.01Mn	40 ppm	200 ppm

I.4.2. Comportement des différentes phases constitutives des alliages de magnésium : hypothèse du couplage galvanique

Les alliages magnésium-aluminium présentent deux phases majoritaires. D'après certains auteurs, la phase de solution primaire α , plus pauvre en aluminium, est généralement attaquée préférentiellement. En revanche, la phase β ($Mg_{17}Al_{12}$), est plus noble par rapport à la matrice^{70,71}, du fait d'une présence en aluminium en proportion plus importante : le potentiel de corrosion de la phase β est d'environ 400 à 500 mV plus anodique que la phase α contenant diverses teneurs en aluminium dans une solution de NaCl 5 % massique saturée en $Mg(OH)_2$. Cette différence de potentiel entre les phases α et β a également été évaluée à 200 mV dans l'eau ASTM D1384-87 à pH=8,3⁷².

Pour une même teneur en aluminium, la phase β semble présenter deux comportements différents suivant sa proportion dans les alliages^{14,39,73,74}. Pour les alliages présentant une fraction volumique faible, la phase β jouerait un rôle de cathode, ce qui accélère le phénomène de corrosion par couplage galvanique en raison de la grande distance entre deux précipités de $Mg_{17}Al_{12}$. Dans ce cas, une dissolution préférentielle de la matrice α est alors observée et la phase β , dissociée de l'alliage, tombe dans le milieu corrosif (Figure I.20). En revanche, pour des alliages présentant une fraction volumique de phase β importante, cette dernière va jouer un rôle de barrière à la corrosion en empêchant la dissolution de la matrice (Figure I.21). Quant aux

précipités de type MnAl, ils sont décrits en tant que sites cathodiques où se produit un fort dégagement en hydrogène.

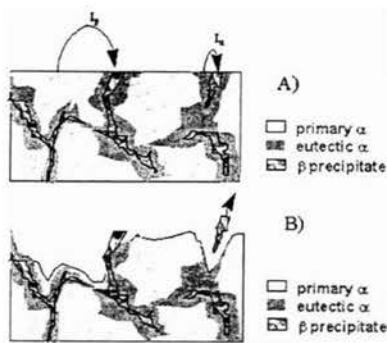


Figure I.20 : schéma des mécanismes de corrosion affectant un alliage ayant une taille de grain importante, (A) avant et (B) après attaque en solution⁷⁵.

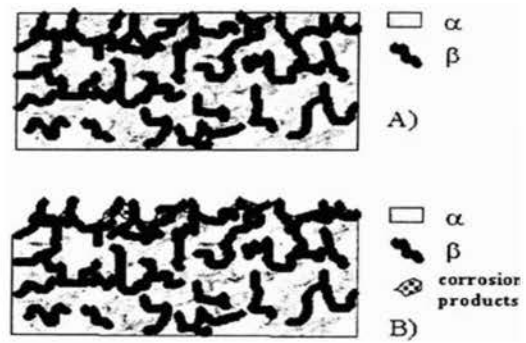


Figure I.21 : schématisation de la formation de la couche barrière de β se produisant sur un alliage ayant une taille de grain plus faible, (A) avant et (B) après corrosion.

Le couplage galvanique entre les différentes phases constitutives des alliages magnésium-aluminium a également été étudié à partir de phases synthétiques. La Figure I.22 montre que lorsque la teneur en aluminium dans la phase α augmente, la densité de courant de couplage galvanique avec la phase β est faible et du même ordre de grandeur que la densité de courant de corrosion de chaque phase. Enfin, la contribution du couplage galvanique entre les phases α et MnAl reste relativement faible dans les alliages magnésium-aluminium, la proportion de MnAl y étant seulement de 0,25 %.

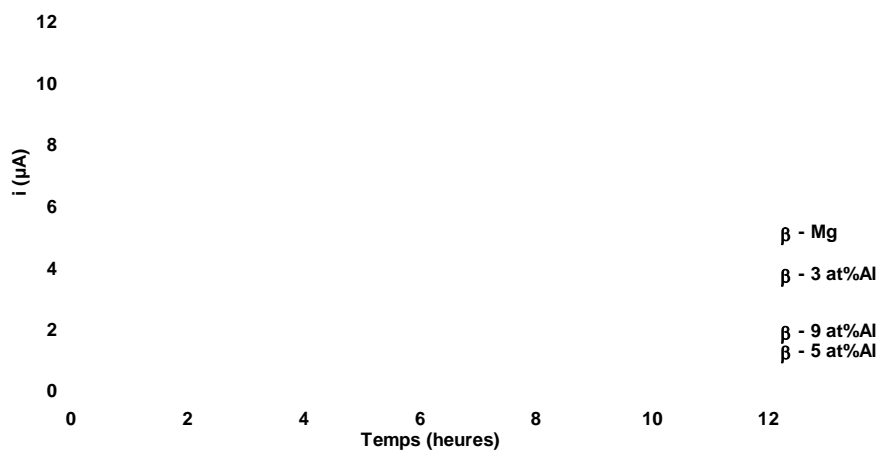


Figure I.22 : évolution du courant galvanique entre la phase β et le magnésium pur ou la phase α avec diverses teneurs en Al ($S_{\beta}/S_{\alpha}=12,4\%$).

Par contre, S. Mathieu^{33,72} a montré que l'enrichissement en Al de la phase α permet d'augmenter la valeur du potentiel d'abandon, mais également de diminuer l'intensité du courant de corrosion mesurée (Figure I.22). En revanche, la présence de zinc dans cette phase α n'a que très peu d'influence sur ces deux paramètres. Concernant la phase β , la présence de zinc permet d'améliorer la tenue à la corrosion. Finalement, l'enrichissement en aluminium présente un effet positif : la matrice montre une meilleure résistance à la corrosion lorsqu'elle contient plus d'aluminium, mais cet enrichissement permet également la précipitation de la phase β en plus importante proportion, ce qui a un effet très bénéfique au niveau de la tenue à la corrosion. Il semble qu'il y ait effectivement une différence de potentiel entre les phases présentes dans l'alliage, mais le courant de couplage galvanique est très faible.

I.4.3. Influence du procédé d'élaboration

Les différences concernant la tenue à la corrosion des alliages de magnésium élaborés suivant des voies de production diverses ont été assez peu étudiées.

R. Ambat et al.⁷⁶ ont pu déterminer qu'un alliage AZ91D, obtenu par coulée gravitaire, présentait une résistance à la corrosion inférieure au même alliage élaboré par coulée sous pression, dans un milieu NaCl 3,5 % massique. De plus, la diffraction des rayons X a permis de mettre en évidence une forte diminution de la proportion de la phase β en surface, pour l'alliage coulé par gravité après exposition dans le milieu corrosif, alors que cette variation reste relativement faible concernant celui coulé sous pression. Ce phénomène, également rencontré dans la littérature sous le terme de « undermining », correspond à l'arrachement de la phase β suite à la dissolution de la phase α avoisinante. Il est d'autant plus marqué que le réseau de β est lâche (ce qui est le cas pour les alliages coulés par gravité), et que la phase α est appauvrie en aluminium. Pour l'AZ91D obtenu par coulée sous pression, les phases β sont plus proches les unes des autres, formant un réseau assez dense qui constitue une couche barrière protectrice par rapport à l'électrolyte. Ce résultat a été confirmé par une étude plus récente portant sur la comparaison entre des alliages coulés sous pression et par gravité dans un moule en sable⁷⁷.

Des mesures par électrochimie et par perte de masse effectuées sur l'AZ91D⁷⁸ ont montré que les alliages obtenus par thixoformage sont toujours plus résistants que les alliages coulés sous pression. Cette différence est sans doute due à une phase α primaire (globules) plus riche en aluminium lors du thixoformage. L'agitation du métal semi-liquide semble également être un paramètre important pour gérer la dispersion des phases.

Cependant, il est à noter qu'aucune étude comparative n'a été effectuée concernant les différents alliages Mg-Al obtenus selon plusieurs processus de coulée gravitaire, procédés les plus utilisés. Cela nous apparaît pourtant primordial, les différents types de moule utilisés lors de ce processus influent sur la vitesse de refroidissement et donc sur la microstructure des alliages de magnésium produits.

I.4.4. Influence du traitement thermique

Après avoir été élaborés, les alliages peuvent être soumis à un traitement thermique, dans le but d'améliorer leurs propriétés mécaniques ainsi que la tenue à la corrosion. Comme nous l'avons vu précédemment, le traitement thermique s'accompagne d'une profonde modification de la microstructure. Malgré la suppression du couplage galvanique entre la phase β et la matrice α , les alliages ayant subi un traitement T4 présentent généralement une plus faible résistance à la corrosion que les alliages bruts de coulée^{48,53,79}.

En revanche, le traitement T6 permet généralement d'améliorer la tenue à la corrosion de ces alliages de magnésium, la phase β en plus importante proportion jouant un rôle de couche barrière protectrice^{48,53,63,79}. Cependant, il convient de maîtriser parfaitement la durée du vieillissement car, si l'augmentation de la durée de cette étape permet d'augmenter la fraction volumique de $Mg_{17}Al_{12}$ ⁸⁰ dans l'alliage, un vieillissement très prolongé (585 heures) génère une précipitation de la phase β en trop forte proportion ce qui semble engendrer une phase α pauvre en aluminium et un plus important effet galvanique plus élevé. Toutefois, il existe des divergences sur ce point, des auteurs ayant trouvé que les alliages traités dans les conditions T6 présentaient parfois une moins bonne tenue à la corrosion⁸¹. La taille de grain apparaît aussi être un paramètre important pour juger de la dispersion des phases β , ce qui rend souvent difficile la comparaison des différentes études.

I.4.5. Evolution de la microstructure au sein des alliages : comparaisons entre la peau et le cœur

Peu d'auteurs se sont intéressés au comportement en corrosion des alliages de magnésium obtenus dans leur état brut, c'est-à-dire tels qu'à leur sortie de fonderie. En effet, dans les études précédemment citées, la tenue à la corrosion était déterminée après un polissage qui permettait d'éliminer une certaine épaisseur d'alliage, enlevant ainsi la peau originelle formée au cours du processus d'élaboration.

G. Song et al. se sont intéressés à la différence de comportement entre la peau et le cœur d'un alliage AZ91D coulé sous pression. Ces auteurs ont noté que la peau de cet alliage présentait une résistance à la corrosion dix fois supérieure par rapport au cœur dans une solution de NaCl 1N tamponné à pH = 11⁸². Cela a été attribué à une plus grande proportion de phase β répartie plus uniformément autour des grains de solution solide α de taille moins importante, ainsi qu'à une porosité moins marquée. Cependant, le raisonnement de ces auteurs est à remettre en cause car ce qu'ils appellent « peau » a été obtenu après un polissage de l'alliage sur une épaisseur d'environ 500 μm . Il apparaît clairement que ce n'est pas la véritable peau de l'alliage qui a été caractérisée lors de cette étude, mais plutôt son cœur.

Dans une étude plus récente⁸³ concernant des plaques de fine épaisseur d'alliage AZ91 obtenu par coulée sous pression, C. Blawert et al. sont arrivés à la conclusion que le comportement en corrosion de la peau (extrême surface) était moins performant que celui du cœur. La zone présentant la meilleure tenue à la corrosion est celle située juste sous la peau (entre 50 et 250 μm en profondeur, voir Figure I.23) : la microstructure observée à cet endroit est constituée d'un réseau plus dense de phase β aux joints de grains jouant un rôle protecteur vis-à-vis de la phase α contenant moins d'aluminium. Une hypothèse permettant d'expliquer la plus mauvaise tenue à la corrosion de l'extrême peau de l'alliage repose sur un phénomène de contamination : des analyses EDS et SIMS ont montré une pollution en Fe, Cu, Ni et Si. Les mêmes éléments ont été retrouvés dans le moule et le lubrifiant utilisés lors de la coulée des pièces, confirmant ainsi l'hypothèse d'une contamination de source extérieure. De plus, des mesures de SRET⁸⁴ ont également permis

de mettre en évidence que les alliages AZ91D thixoformés présentaient une tenue à la corrosion moins bonne pour la peau que pour le cœur, mais aucune hypothèse n'a été avancée par ces auteurs afin d'expliquer ce phénomène.

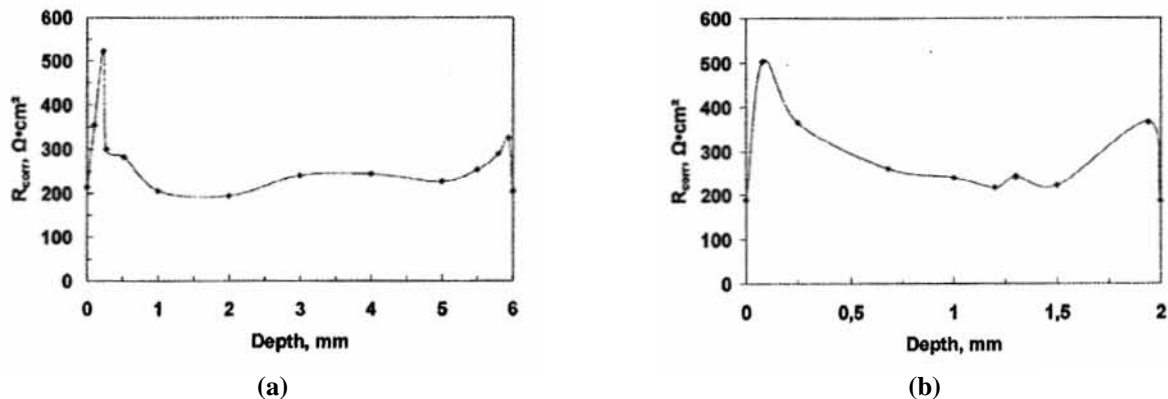


Figure I.23 : profil de R_{corr} déterminé en divers points d'échantillons après 5 heures d'immersion dans une solution de NaCl 5 % massique – pH=6 et à 25°C, (a) échantillon de 6mm d'épaisseur initiale et (b) échantillon de 2mm d'épaisseur initiale.

Enfin, cette différence concernant la tenue à la corrosion entre l'extrême peau et le cœur d'alliages de magnésium a également été mise en évidence sur des alliages Mg-Al-Ca-Sr⁸⁵. Plusieurs hypothèses ont été avancées : contamination de l'extrême peau durant l'élaboration de l'alliage, présence de porosités ou forte rugosité de la surface. Des tests de contamination divers sur des surfaces polies ont permis d'accréditer la première possibilité.

Plusieurs hypothèses ont donc été émises pour expliquer cette différence de comportement en corrosion entre l'extrême peau et le cœur des alliages de magnésium enrichis en aluminium. Cependant, une conclusion définitive ne semble pas avoir été atteinte.

I.4.6. Influence du milieu corrosif

Le magnésium et l'aluminium présentent des comportements très différents en solution aqueuse. La Figure I.24 représente les diagrammes potentiel-pH superposés des systèmes eau-Mg et eau-Al. La région d'immunité du Mg se situe à des potentiels très cathodiques. A un pH inférieur à 11, on assiste à la dissolution de Mg en Mg^+ et Mg^{2+} , la formation de $Mg(OH)_2$ sur la surface du Mg ne se produisant qu'à un pH supérieur à cette valeur.

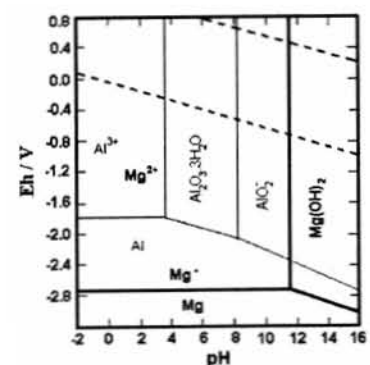


Figure I.24 : diagrammes potentiel-pH superposés des systèmes eau-Mg et eau-Al⁸⁶.

En revanche, l'aluminium est dans un état passif pour un pH avoisinant la neutralité et il se situe dans un état actif qui favorise sa dissolution pour des pH très acides ou alcalins. Il est particulièrement important de noter que cet élément va se dissoudre au-delà d'un pH=11, pH d'équilibre de la brucite $Mg(OH)_2$.

L'influence de la concentration des ions chlorures et du pH sur l'AZ91D a été étudiée par R. Ambat et al.. Pour un pH très acide (pH=2), l'alliage est, de loin, plus corrodé qu'en milieu basique (pH=12), la meilleure tenue à la corrosion étant obtenue en milieu neutre (pH=7,25). En milieu basique ou neutre, l'augmentation de la concentration en chlorures conduit à une diminution de la valeur du potentiel de corrosion et à une accélération de la dissolution de l'alliage, les ions chlorures étant agressifs aussi bien envers le magnésium que l'aluminium. En revanche, l'influence des ions chlorures est négligeable à pH=2, l'électrolyte étant très corrosif quelle que soit leur concentration. Pour un pH acide ou de fortes teneurs en chlorure, on assiste à l'attaque préférentielle aux joints de grains, ce qui conduit au décollement de la phase β . M. Anik et al. ont également montré, par l'analyse des courbes potentiodynamiques, l'influence des ions chlorures et du pH sur l'alliage AZ91D, ainsi que sur chacune des phases constitutives. La présence d'ions chlorures en solution résulte en une corrosion localisée de la matrice, moins riche en aluminium, aussi bien à pH=7 qu'à pH=11.

Enfin, en milieu Na_2SO_4 0,5 M, le pH ne semble avoir aucune influence sur les processus de corrosion se produisant sur l'AZ91D puisque les diagrammes de Nyquist, obtenus suite à des mesures de SIE à ces différents pH, présentent tous la même forme⁸⁷. Le pH n'influe que sur la vitesse de corrosion, les milieux acides étant les plus corrosifs. Cependant, le comportement de chaque phase constitutive des alliages n'a pas été étudié dans ce milieu.

En ce qui concerne la corrosion atmosphérique⁸⁸, elle est fortement accélérée par la présence de NaCl, alors que le CO_2 a plutôt tendance à l'inhiber, aussi bien en présence qu'en absence de NaCl dans le milieu ambiant. Ceci implique que la corrosion des alliages de type AZ91D peut être très rapide quand le CO_2 est limité dans le milieu, comme c'est le cas dans les zones de piqûration.

I.4.7. Produits de corrosion formés

De façon générale, l'addition d'aluminium a un effet ralentisseur sur la corrosion du magnésium et les couches de produits de corrosion formées résultent de la dissolution préférentielle du magnésium par rapport à l'aluminium.

Les travaux de T. Beldjoudi en milieu Na_2SO_4 0,5 M aéré ont montré la formation d'un système bicouche riche en aluminium à la surface des échantillons Mg-9%Al : une couche externe poreuse et fragmentée, et une couche interne apparemment amorphe. La concentration en magnésium décroît vers les couches externes alors que la concentration des espèces issues de l'électrolyte (sulfates et carbonates), croît dans le sens opposé. De plus, l'aluminium est uniformément réparti dans les produits de corrosion et la couche externe, suffisamment protectrice par endroit, reste sensible à la formation de piqûres importantes.

D'autres travaux^{38,89,90} montrent que, en milieu NaCl 3% massique saturé en Mg(OH)₂, les ions Al³⁺ présents dans les produits de corrosion retardent l'apparition de la brucite Mg(OH)₂, suite à la formation de composés de type $[\text{Me}_{1-x}^{2+}\text{Me}_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+} \cdot [\text{X}_2\text{X} \cdot n\text{H}_2\text{O}]^{x-}$ appartenant au groupe des composés de type pyroaurite-sjögrenite, où X est un anion, le plus souvent CO₃²⁻. Pour des temps d'immersion plus longs, la structure chimique converge vers celle de l'hydrotalcite-manasseite $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}] \cdot [\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$. Pour des pH agressifs et/ou des concentrations fortes en ions chlorures, la phase β a été également retrouvée dans les produits de corrosion, cette dernière ayant probablement été dissociée de l'alliage lors de l'attaque préférentielle de la matrice.

L'évolution du pH avec le temps à la surface des alliages conditionne la nature et l'épaisseur des couches de surface. La formation d'ions aluminate Al(OH)₄⁻ sur les alliages de type Mg-Al, ou encore le dioxyde de carbone dissous, maintiendraient le pH du milieu à des valeurs moins alcalines que pour le magnésium pur. Un pH voisin de la neutralité serait favorable à une meilleure tenue à la corrosion de ce type d'alliages.

La couche de corrosion formée peut différer selon la manière dont l'alliage a été coulé. Des mesures de XPS ont montré que, après exposition en brouillard salin, un alliage coulé sous pression présente une couche de surface enrichie en oxydes et hydroxydes de magnésium et d'aluminium. En revanche, la seule présence de brucite Mg(OH)₂ a été relevée sur la surface d'un alliage coulé par gravité dans un moule en sable et corrodé dans les mêmes conditions. Une autre étude⁹¹, concernant des alliages base magnésium rapidement solidifiés et exposés en milieu NaCl 3 % pour 24 heures, montre que la couche de produits de corrosion formée contient aussi bien du MgO que du Mg(OH)₂. Cette dernière espèce est majoritaire mais la proportion de MgO augmente lorsqu'on se rapproche du métal.

Les produits de corrosion sont bien sûr différents selon le milieu et la phase sur laquelle ils se forment. Par exemple, le film protecteur formé à la surface du composé intermétallique Mg₁₇Al₁₂ diffère suivant le pH de l'électrolyte utilisé. En milieu basique, il a les caractéristiques d'un film passif de magnésie MgO, alors qu'en milieu neutre, il montre plutôt les propriétés de l'alumine Al₂O₃. S. Mathieu a pu déterminer par XPS la composition des produits de corrosion formés sur chacune des phases constitutives des alliages Mg-Al, dans l'eau ASTM D1384-87 de pH initial égal à 8,3. Pour la phase α, la teneur en aluminium dans la couche de corrosion apparaît toujours supérieure à celle présente dans l'alliage. De plus, le caractère protecteur de la couche passive semble être amélioré lorsque la teneur en aluminium augmente au sein de l'alliage. Par contre, en ce qui concerne la phase β, la teneur en aluminium dans le film est inférieure à celle de l'alliage.

S'appuyant sur des mesures par XPS réalisées sur chacune des deux phases constitutives principales, l'équipe de G. Song a proposé un modèle du film de surface se formant en milieu alcalin sur les alliages Mg-Al (Figure I.25). Selon eux, trois couches principales se développeraient sur la matrice α : une couche

intérieure très fine et riche en Al_2O_3 , recouverte par un film intermédiaire constitué principalement de MgO et par une couche supérieure de brucite $Mg(OH)_2$ hydratée. Quant à la phase β , elle ne serait recouverte que par deux couches principales très fines et toutes deux plus riches en aluminium que celles formées sur la phase α : un film intérieur d'oxyde mixte de magnésium-aluminium, lui-même surmonté par une deuxième couche d'hydroxyde mixte de magnésium-aluminium.

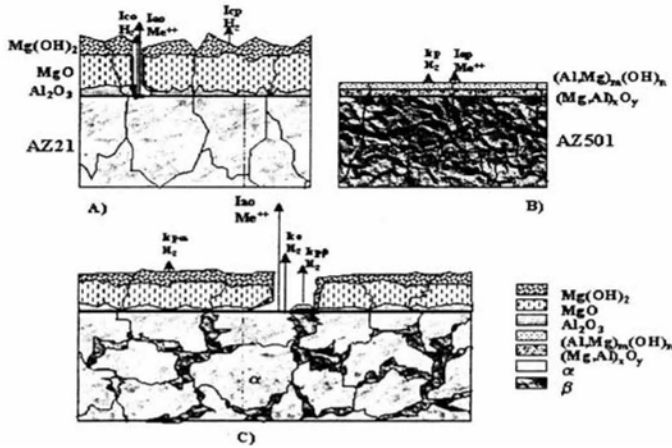


Figure I.25 : couches de corrosion se formant en solution (A) sur la phase α , (B) sur la phase β et (C) vue globale des phénomènes se produisant sur un alliage de type Mg-Al.

D'après J.H. Nordlien⁹², la structure des films d'oxydes et d'hydroxydes sur les alliages Mg-Al présente une morphologie similaire à celle observée sur le magnésium pur, d'après des analyses MET (voir Figure I.10). Dans le cas des alliages Mg-Al, les trois couches s'enrichissent en oxyde d'aluminium, ce qui conduit à une amélioration de la tenue à la corrosion. Concernant le cas des alliages ternaires, la présence de zinc et terres rares⁹³ dans la matrice métallique permet également d'améliorer les propriétés passives et la stabilité du film formé après exposition dans l'eau, suite à la réduction du degré d'hydratation.

Enfin, très récemment, M. Jönsson⁹⁴ et al. ont schématisé, au moyen de la spectroscopie IR, les produits de corrosion, se formant sur l'AZ91D exposé à la corrosion atmosphérique, et induits par une exposition initiale à une très faible teneur en chlorure et sous un taux d'humidité relative de 95%.

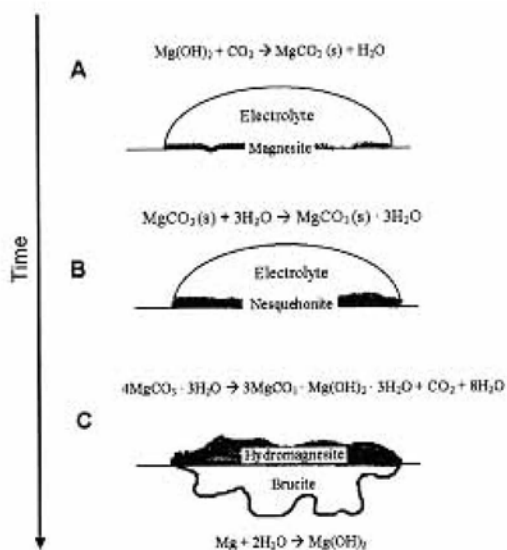


Figure I.26 : description schématique de la formation de produits de corrosion induits par la présence initiale de NaCl.

Dans de telles conditions, on note l'apparition initiale de magnésite $MgCO_3$, qui très rapidement va s'hydrater et se transformer en hydromagnésite $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ (Figure I.26). Une exposition plus prolongée résulte en l'apparition de piqûres superficielles dans lesquelles on note la présence de brucite $Mg(OH)_2$, recouverte d'hydromagnésite. Dans de telles conditions, la dissolution anodique du magnésium est induite par la formation de brucite, rapidement transformée en magnésite puis en hydromagnésite de par la présence du CO_2 atmosphérique. Lorsque les piqûres apparaissent, la brucite qui s'y forme n'est plus en contact avec le CO_2 de l'air et ne se transforme plus en hydromagnésite.

Les produits de corrosion formés sur l’AZ91D exposé dans des conditions atmosphériques dépendent donc de la présence de CO₂ dans le milieu ambiant. En l’absence de CO₂, la faible présence de NaCl dans le milieu induit une corrosion localisée par piqûration, certaines zones n’étant pas corrodées. Le principal produit de corrosion formé est Mg(OH)₂. Des zones présentant un fort pH basique se développent à l’interface, conduisant à la dissolution de l’alumine du film passif. En revanche, lorsque du CO₂ est présent dans le milieu, l’AZ91D est soumis à une corrosion généralisée et on assiste à la formation d’une couche plus épaisse en produits de corrosion, contenant des carbonates tels Mg₅(CO₃)₄(OH)₂.5H₂O et qui s’avère au final être protectrice. L’effet inhibiteur du CO₂ serait dû à une combinaison entre la diminution du pH à l’interface entre l’électrolyte et le métal, stabilisant ainsi l’alumine dans le film passif et la formation de produits de corrosion contenant des carbonates, ce qui ralentit les réactions électrochimiques impliquées dans les mécanismes de corrosion.

I.5. Méthodes de protection des alliages de magnésium

Nous avons vu précédemment que, pour améliorer la tenue à la corrosion des alliages de magnésium, nous pouvions agir directement au niveau de l’élaboration, en diminuant le taux d’impuretés ou bien en effectuant un traitement thermique. Une autre possibilité pour améliorer la résistance à la corrosion est d’intervenir après l’élaboration, par application directe de traitements de surface sur le magnésium ou ses alliages, ou bien par l’utilisation d’inhibiteurs de corrosion dans le milieu corrosif.

I.5.1. Utilisation d’inhibiteurs de corrosion

L’utilisation d’inhibiteurs de corrosion permet à la fois de limiter la corrosion du magnésium pur et de renforcer les effets bénéfiques des éléments d’addition. On distingue les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes⁹⁵, selon qu’ils agissent sur la composante anodique et / ou cathodique de la vitesse de corrosion. Ils sont ajoutés en faible quantité dans le milieu de corrosion et peuvent être utilisés soit comme unique moyen de protection, soit couplés à un autre moyen.

Les ions dichromates en solution permettent d’améliorer la résistance à la corrosion du magnésium⁹⁶. Cependant, la présence simultanée des ions dichromates et chlorures initie une corrosion localisée sous forme de piqûres. Les ions dichromates, inhibiteurs essentiellement anodiques, s’adsorbent probablement dans la couche de Mg(OH)₂, passivant ainsi la surface métallique⁹⁷. Il est intéressant de noter qu’ils semblent plus efficaces sur les alliages de type AZ91 que sur le magnésium pur : les ions CrO₄²⁻ sont plus efficaces à un pH neutre ou légèrement basique⁹⁸, ce qui correspond au domaine de passivation des alliages de magnésium contenant de l’aluminium.

D'autres inhibiteurs, tels les silicates, provoquent un colmatage des zones anodiques à un pH basique^{44,98}. Cependant, les anions silicates semblent moins efficaces que les chromates et les phosphates ne sont pas protecteurs. En ce qui concerne les molybdates, ils sont caractérisés par un faible effet inhibiteur sur le magnésium, car le molybdate de magnésium est partiellement soluble. L'emploi du sulfate de cérium en tant qu'inhibiteur de corrosion permet également d'améliorer la tenue à la corrosion en milieu chlorure⁹⁹, tout en étant moins agressif que les ions chromates vis-à-vis de l'environnement.

De même, dans le but de proposer des traitements plus écologiques, D. Daloz^{4,100} a également testé l'effet des carboxylates de sodium sur la tenue à la corrosion de l'alliage A15Z3 (15 % Al et 3 % Zn en masse) solidifié rapidement, en milieu eau ASTM D1384-87 (pH 8,3) (Figure I.27). Pour l'undécanoate de sodium (11 carbones), le taux d'inhibition atteint 97%. L'ajout de NaC_n se manifeste également, en parallèle de l'augmentation des résistances de polarisation, par une hausse de 100 à 400 mV du potentiel de corrosion et par la présence, sur les courbes intensité-potential, d'un long palier de passivation (Figure I.28).

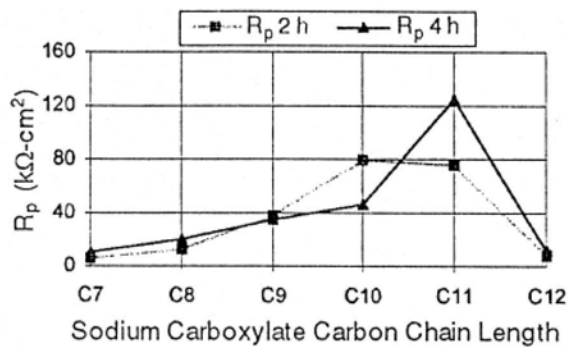


Figure I.27 : alliage A15Z3 - évolution de la résistance de polarisation avec la longueur de la chaîne carbonée pour une concentration en carboxylates de 0,05 M en milieu eau ASTM D1384-87, pH 8,3.

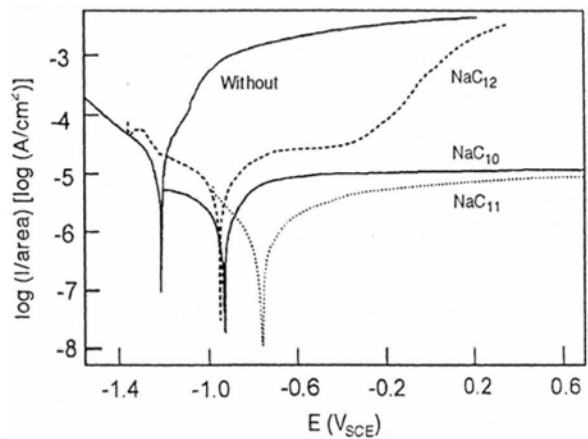


Figure I.28 : alliage A15Z3 - courbes intensité - potentiel pour une concentration en carboxylates de 0,05 M (longueurs de chaînes comprenant entre 10 et 12 atomes de carbone), en milieu eau ASTM D1384-87, pH 8,3.

I.5.2. Traitements de conversion chimique

Les traitements de conversion chimique sont produits suite à une réaction chimique entre les composants de l'alliage et ceux contenus dans l'électrolyte, dans le but de développer une couche superficielle d'oxydes métalliques, de chromates, de phosphates ou d'autres composés¹⁰¹. Sur le magnésium, ces revêtements ont pour but principal d'assurer une bonne protection contre les agressions du milieu extérieur, mais également de favoriser l'adhésion d'un système de peinture ultérieur. Le revêtement protège ainsi le substrat de la corrosion en jouant le rôle d'une barrière isolante de faible solubilité entre la surface métallique et l'environnement¹⁰² : il doit donc recouvrir de façon uniforme tous les éléments présents dans l'alliage.

I.5.2.a. Importance du prétraitement

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

- tout d'abord, il est nécessaire d'avoir recours à une étape de dégraissage permettant de dissoudre les huiles provenant des opérations de mise en forme des alliages. La solution de dégraissage est généralement une solution alcaline, composée majoritairement de soude ou de potasse, à laquelle on ajoute parfois un tensioactif afin de faciliter l'élimination des lubrifiants,
- puis, l'étape de décapage-activation permet d'éliminer les traces dues à la manipulation des pièces, ainsi que les oxydes de surface pouvant gêner le bon déroulement de l'opération de traitement de surface à proprement parler. Cette étape, généralement assurée par une attaque acide, permet également d'obtenir une meilleure adhésion de la couche de conversion sur le substrat¹⁰³. Selon la nature de l'alliage de magnésium et le type de traitement de surface souhaité, la solution d'activation peut contenir de l'acide nitrique, sulfurique, phosphorique, fluorhydrique, acétique, ou du trioxyde de chrome¹⁰⁴. L'influence de cette étape de décapage a été cependant très peu étudiée. Des auteurs¹⁰⁵ ont toutefois montré qu'un décapage préalable dans une solution de HCl permettait d'obtenir des couches de produit de conversion plus denses, plus adhérentes et présentant une meilleure tenue à la corrosion par rapport à des échantillons n'ayant pas subi ce décapage acide au préalable.

I.5.2.b. Chromatation ou mordantage

Le mordantage est un traitement de conversion chimique superficiel qui, au moyen de solutions de bichromates alcalins, donne naissance à un film mince d'un sel complexe insoluble. La chromatation est généralement utilisée pour la protection temporaire ou comme prétraitement avant la mise en peinture¹⁰⁶.

Le mécanisme de formation des revêtements obtenus à partir de chromates sur les alliages de magnésium¹⁰⁷ est supposé être dû à la dissolution de la surface métallique, avec dans le même temps, la réduction de l'eau ou de l'oxygène afin de former des ions hydroxyles, ce qui cause une augmentation de pH à l'interface métal / électrolyte. Ceci entraîne la formation d'un gel complexe très fin sur la surface, et contenant du chrome sous forme trivalente aussi bien qu'hexavalente. Cependant, les solutions d'acide chromique pures ne peuvent pas être utilisées sans catalyseurs à cause d'une vitesse de déposition trop lente¹⁰⁸ : la présence d'autres anions en solution, tels les ions acétates, formates, sulfates, chlorures ou phosphates^{102,107,109}, est donc indispensable. Le pH du bain est également un facteur important dans la mesure où il conditionne la qualité de la couche : un pH trop élevé conduit à une mauvaise réactivité, alors qu'un pH trop bas provoque la redissolution des couches formées.

La littérature spécialisée rapporte de nombreuses possibilités concernant les traitements de chromatation. Le Tableau I.2 indique la composition de quelques solutions de chromatation commerciales.

Tableau I.2 : composition de quelques solutions de mordantage commerciales^{110,111}.

Nom	Composition du bain
JIS-1	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HNO_3
JIS-3	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CaF_2
JIS-7	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, NaF , $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$
DOW 7	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, MgF_2
DOW 22	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , H_2SO_4

La tenue à la corrosion des trois revêtements JIS-1, JIS-3 et JIS-7 a été évaluée suite à des expositions en brouillard salin ou en conditions naturelles sous différentes latitudes : de façon générale, le bain JIS-7 fournit un revêtement moins adhérent pour le système de finition (deux couches de peinture) appliqué ultérieurement, ainsi qu'une résistance à la corrosion moins bonne. Cependant, ces résultats sont à considérer avec modération, étant donné que c'est la tenue à la corrosion de l'ensemble couche de conversion / système de peinture qui a été évaluée, et non pas uniquement celle de la couche de conversion réalisée.

Une étude portant sur la structure des films formés sur le magnésium à partir de solutions contenant des chromates¹¹² montre une couche dense contenant des hydroxydes de Mg(II) et de Cr(III). Un revêtement d'une épaisseur plus importante, pouvant par exemple être obtenu suite à l'augmentation de la concentration en chromates du bain, inhibe d'autant plus l'influence néfaste du milieu extérieur. S. Ono et al. ont étudié la morphologie d'un revêtement réalisé dans un bain contenant des ions chromates, formé à partir de la solution commerciale DOW 7 sur différents composés. Sur l'AZ91D, on note une structure granulaire, alors que cette dernière est plutôt fine et poreuse sur le magnésium pur. Enfin, l'alliage de magnésium ZM21¹¹³ (très peu étudié par ailleurs) montre une structure spongieuse, ainsi que la présence de fissures, suite à un traitement de conversion effectué dans une solution de chromatisation.

Les films formés à partir de solutions contenant des ions chromates varient donc énormément d'un procédé à l'autre. Néanmoins, de par leur bonne tenue à la corrosion, ces revêtements constituent une certaine référence dans le domaine anticorrosion. Cependant, le principal inconvénient des solutions de chromatisation est leur haute toxicité, du fait de l'utilisation de composés de Cr(VI) toxiques et cancérigènes. Depuis le 6 juillet 2007, les normes européennes interdisent la mise en vente sur le marché de véhicules automobiles contenant des composés à base de Cr(VI). Il est donc très important de trouver rapidement des solutions de remplacement toutes aussi efficaces mais moins dangereuses pour l'être humain et l'environnement¹¹⁴. L'utilisation de chrome trivalent reste cependant admise pour l'instant.

I.5.2.c. Phosphatation

Les traitements de phosphatation sont considérés comme une alternative à la chromatisation sur le magnésium, étant un peu moins dangereux pour l'homme et l'environnement et ayant montré une résistance à la corrosion comparable.

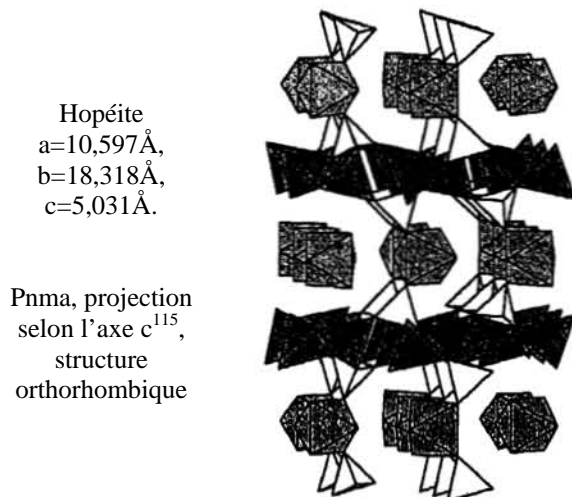


Figure I.29 : structure cristalline de l'hopéite.

La phosphatation cristalline des alliages de magnésium AM60 a été étudiée par L. Kouisni et al^{116,117}. A partir d'une solution contenant de l'acide phosphorique, des phosphates, des nitrates, des nitrites, ainsi que des ions zinc et fluorures, il est possible de former des cristaux d'hopéite $[\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ (Figure I.29) insolubles sur les alliages de magnésium. L'addition de Zn^{2+} dans le bain de phosphatation permet la formation d'un film cristallin, alors que l'ajout de F^- augmente le nombre de germes, considérés comme sites cathodiques.

Les propriétés protectrices du revêtement de phosphate de zinc ainsi déposé sur l'AM60 dépendent principalement de la durée de traitement dans le bain de phosphatation.

La phosphatation amorphe des alliages de magnésium est également réalisée dans des bains contenant des ions de la famille des phosphates et éventuellement des ions permanganates. Ces derniers jouent le rôle d'oxydant, mais ne se déposent pas sous forme métallique sur l'alliage¹¹⁸. Les revêtements formés sur un alliage AZ91D, suite à une immersion dans une solution de phosphates-permanganates, sont amorphes¹¹⁹ et présentent une bonne adhésion sur la surface métallique^{120,121}. Par ailleurs, une couche de peinture peut y être efficacement appliquée^{103,118,121}. Les revêtements obtenus contiennent en grande majorité des phosphates et du magnésium, avec des quantités non négligeables d'aluminium (provenant de l'alliage) et de manganèse (fourni par le bain de traitement). Des auteurs¹²² ont également mis en évidence, grâce à des analyses XPS, la présence d'oxydes, d'hydroxydes et de phosphates de Mg, Al et Mn.

A la suite d'une exposition en brouillard salin ou dans une solution saline, les alliages de magnésium ayant subi un traitement de phosphatation semblent montrer une résistance à la corrosion identique^{119,120,121} voire légèrement supérieure^{103,118} aux revêtements obtenus par chromatisation. En revanche, il semble que le traitement de chromatisation soit plus efficace que celui à base de phosphates-permanganates sur le magnésium pur. Le paramètre le plus important semble être la valeur du pH du bain de phosphatation : celui-ci doit être compris entre 3 et 5^{120,121} car des pH inférieurs à 3 donnent un revêtement certes plus épais, mais moins dense et de plus mauvaise adhérence, tandis que pour des pH supérieurs à 5, la vitesse de dépôt est trop lente.

I.5.2.d. Revêtements réalisés dans des solutions à base de stannates

Ces traitements sont des dérivés du procédé commercial DOW 23¹²³ à base de stannate de potassium en milieu basique et conduisent à la formation d'une couche cristalline poreuse¹²⁴ de 2¹²⁵ à 5 µm d'épaisseur. Suite à des analyses par diffraction des rayons X, les auteurs suggèrent que le composé chimique formé est MgSnO₃ rhomboédrique, plus ou moins hydraté : les différentes études entreprises sur ce sujet se contredisent puisqu'elles indiquent que ce composé peut contenir aucune, une ou trois¹²⁶ molécules d'eau. Une étude plus récente¹²⁷ permet quant à elle de conclure, grâce à des mesures par DRX et XPS, à la formation du composé mixte MgSn(OH)₆ sur le magnésium pur immergé dans une solution à base de stannates. La nucléation initiale se déroule sur les sites cathodiques du composé métallique, puis on observe la croissance et la coalescence des cristaux sphériques formés (2 à 5 µm de diamètre) suite à la dissolution simultanée des régions anodiques du substrat.

Les paramètres employés concernant les traitements à base de stannates ont une importance primordiale¹²⁸. En effet, un temps d'incubation est nécessaire pour la nucléation de la couche cristalline. Un pH du bain de traitement plus basique, une température plus élevée et une concentration en ions stannates plus importante permettent de diminuer ce temps d'incubation. Mais la diminution du pH et l'augmentation de la concentration en ions stannates conduisent également à des globes sphériques plus petits, même si en proportion plus importante, d'où un poids de couche plus faible, signe d'un revêtement plus fin. Cependant, la discontinuité entre deux particules est moins importante et la résistance à la corrosion s'en trouve améliorée.

Ce procédé présente toutefois deux inconvénients majeurs. Tout d'abord, les durées de traitement sont très longues : entre vingt et trente-cinq minutes pour obtenir le recouvrement total de la surface métallique, même si cette durée dépend fortement de l'alliage utilisé. De plus, la température du bain est très élevée : elle est comprise entre 82^{125,126} et 90°C, soit supérieure à la température limite tolérée par la peau, ce qui peut poser des problèmes d'un point de vue industriel. Enfin, la tenue à la corrosion de ce type de revêtement sur le magnésium et ses alliages a été très peu étudiée.

I.5.2.e. Revêtements réalisés dans des solutions à base de terres rares

L'inhibition de la corrosion par les sels de terres rares, et particulièrement ceux contenant du cérium, est généralement associée à la précipitation d'oxydes ou d'hydroxydes de ces terres rares sur les sites cathodiques de la surface métallique¹²⁹. De plus, ces traitements à base de terres rares constituent une alternative intéressante aux procédés impliquant des chromates ou phosphates.

Une étude a montré l'efficacité des revêtements obtenus suite à l'immersion de magnésium pur ou de l'alliage WE43 dans des solutions de cérium, praséodyme ou lanthane à 0,05 M : une nette amélioration de la résistance à la corrosion a été obtenue par rapport aux substrats non traités, dans une solution tampon

de borate à pH=8,5. Cette résistance à la corrosion diminue avec le temps d'immersion, signe que le revêtement se détériore, mais reste toutefois supérieure à celle de l'alliage non revêtu.

D'autres études^{105,130} ont montré que les revêtements élaborés à partir de cérium, présentant une coloration jaune pâle, signe de la présence de Ce(IV) dans la couche de conversion chimique formée, améliorent la résistance à la corrosion du magnésium pur et des alliages AZ91D, AM50 et AZ63, dans un milieu contenant des ions chlorures. De plus, il apparaît que plusieurs immersions successives de 30 secondes dans l'électrolyte de CeCl_3 permettent d'améliorer la tenue à la corrosion. La structure du revêtement à base de cérium formé sur les alliages ne semble pas homogène. Des agglomérats d'oxydes / hydroxydes mixtes de cérium et de magnésium, mais également des oxydes d'aluminium, sont détectés au-dessus des aires cathodiques (phases intermétalliques β et MnAl), soit aux endroits où l'on assiste à la réduction des ions OH^- conduisant à une augmentation locale de pH.

Enfin, des analyses XPS¹³¹ ont permis une analyse plus fine de la composition du revêtement formé sur le magnésium ou l'AZ91D dans un électrolyte contenant $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et saturé en $\text{Mg}(\text{OH})_2$: on note la présence majoritaire de dioxyde de cérium, avec de faibles quantités de $\text{Ce}(\text{OH})_3$, Ce_2O_3 , MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et CO_3^{2-} . Dans le même électrolyte saturé en AlF_3 et $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, on note également la présence de faibles quantités d'oxyde et d'hydroxyde d'aluminium. Suite à une polarisation anodique ou cathodique appliquée sur des échantillons traités dans les deux électrolytes précédents, on observe la réduction du Ce(IV) en Ce(III), ce qui est signe d'une très bonne inhibition induite par le traitement chimique.

I.5.2.f. Carboxylation

Nous avons vu précédemment que les procédés de conversion basés sur la chromatisation et la phosphatation étaient les plus fréquemment employés dans l'industrie, mais les produits utilisés lors de ces traitements sont peu compatibles avec les nouvelles normes environnementales. Deux possibilités s'offrent donc pour limiter les pollutions écologiques :

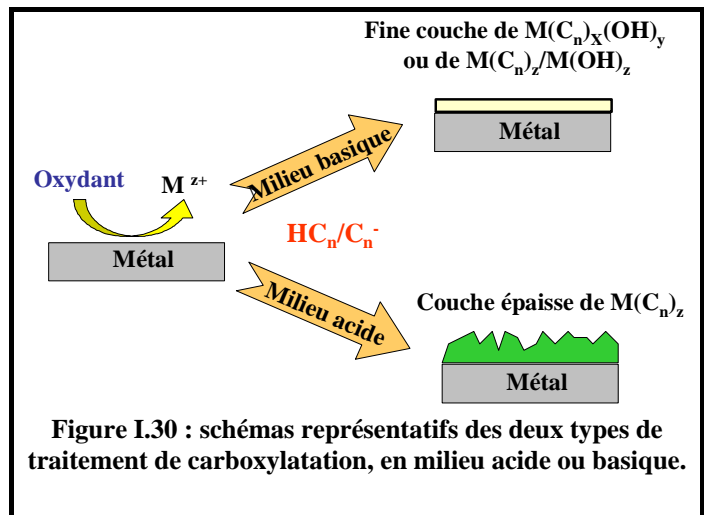
- mettre en place des opérations de traitement des eaux résiduaires, complexes et coûteuses,
- rechercher des traitements de substitution « verts ».

De nombreuses études ont été menées depuis une quinzaine d'années au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral (LCSM) sur la protection des métaux ($\text{Cu}^{132,133,134}$, $\text{Fe}^{135,136}$, $\text{Zn}^{106,137,138}$, Mg^{33} , $\text{Pb}^{139-141}$) par une nouvelle famille d'inhibiteurs de corrosion : les carboxylates. Le traitement étudié fait appel à l'utilisation de bains de conversion contenant des acides carboxyliques à longues chaînes carbonées et issus de la filière végétale européenne (dérivés de l'huile de colza, de lin et de tournesol). Ces bains de conversion chimique, obtenus à partir d'un acide carboxylique solubilisé, permettent le dépôt de carboxylates métalliques, en milieu acide ou basique, et conduisent à l'obtention de couches cristallisées.

Il existe deux façons différentes de déposer des carboxylates métalliques à la surface des métaux¹⁴² (Figure I.30). Suivant les conditions de pH, les films formés sont plus ou moins épais et cristallisés :

- en milieu neutre ou légèrement basique, on obtient de fines couches d'hydroxycarboxylates métalliques de formule générale $M(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-2}\text{COO})_x(\text{OH})_y$ ou $M(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-2}\text{COO})_z/M(\text{OH})_z$. Par exemple, il a été clairement établi que l'inhibition du zinc par l'heptanoate de sodium conduisait à la précipitation d'un film principalement constitué d'hydroxyheptanoate de zinc de formule $\text{Zn}_5(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COO})_2(\text{OH})_8$ ¹⁴³. Les barrières minces développées trouvent une application dans la protection temporaire. Le traitement s'effectue en une seule étape, à la sortie des pièces de l'atelier, et en quelques minutes, par trempé ou pulvérisation, et il permet d'éviter l'utilisation massive du huilage qui pose des problèmes au niveau du traitement des déchets,

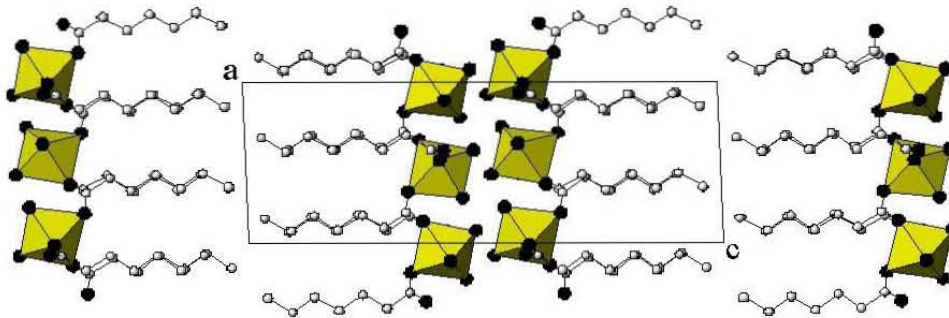
- en milieu acide, on obtient des films de carboxylates plus épais et cristallisés qui résistent à des conditions de corrosion plus agressives. Ces revêtements sont obtenus suite à une simple immersion de quelques secondes à plusieurs minutes dans une solution aqueuse contenant un acide carboxylique à longue chaîne carbonée. On obtient alors une couche épaisse de savon insoluble et hydrophobe, de formule générale $M(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-2}\text{COO})_x$. Les acides gras sont dispersés dans un bain aqueux en utilisant un milieu hydro-organique ou un système moléculaire organisé de composition eau / tensioactif / acide gras. De plus, les bains d'acides carboxyliques permettent de remplacer de façon écologique les solutions contenant des métaux lourds (tels le nickel et le manganèse de certains bains de phosphatation) ou des oxydants comme le chrome (VI).



Les structures cristallographiques des carboxylates de magnésium à longues chaînes ont été peu étudiées. Seule la structure de l'heptanoate de magnésium, désignée selon l'appellation $\text{Mg}(\text{C}_7)_2$ pour des raisons de simplification, est actuellement connue¹⁴⁴. Les principaux paramètres structuraux de ce composé sont donnés dans le Tableau I.3. La structure de $\text{Mg}(\text{C}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ est caractérisée par un empilement de couches lamellaires bidimensionnelles perpendiculaires à l'axe c comme l'indique la projection selon l'axe b représentée à la Figure I.31. Les atomes de magnésium forment deux plans parallèles qui prennent place au centre de ces couches. Les chaînes aliphatiques sont perpendiculairement connectées de chaque côté de ces plans métalliques par le groupement carboxylate. L'affinement du modèle a permis de mettre en évidence la présence de trois molécules d'eau fixées à l'heptanoate de magnésium et localisées au centre des couches, entre les deux plans de magnésium. Dans cette structure, le magnésium est six fois coordonné par l'oxygène. Cette coordination est assurée par 3 atomes d'oxygène provenant des groupements carboxylates et 3 provenant des molécules d'eau. Ces six atomes forment un octaèdre irrégulier avec 3 distances Mg-O courtes (oxygène des carboxylates) et trois longues (oxygène de l'eau). Enfin, deux types de chaînes de carboxylates peuvent être distingués.

Tableau I.3 : paramètres structuraux et d'affinement de $\text{Mg}(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_3$ ^{144,145}.

Masse molaire	336,71 g.mol ⁻¹
Température	100(2) K
Système cristallin, groupe d'espace	monoclinique P2 ₁ /a
Paramètres de maille	a = 9,050(5) Å, α=90°
	b = 8,295(5) Å, β=92,210(5)
	c = 25,163(5) Å, γ=90°
Volume /Z/ densité calculée	1887,6(16) Å ³ /4/ 1,242 g.cm ⁻³
Diffractomètre/scan	Nonius B.V. / CCD detector area
Radiation/longueur d'onde	Ag(Kα) / 0,56087 Å
Taille du cristal	0,200 x 0,150 x 0,010 mm
Méthode d'affinement	Moindre carré sur F ²
Indice final R [I>2σ(I)] :	R1 = 0,0387, wR2 = 0,0746

**Figure I.31 : projection selon (010) de la structure de $\text{Mg}(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_3$.**

I.5.2.g. Autres types de traitements de conversion chimique

D'autres types de traitements basés sur le principe de la conversion chimique peuvent être appliqués sur les alliages de magnésium.

Les revêtements réalisés sur l'AZ91D dans une solution de permanganate de potassium (sans phosphate) ont permis d'améliorer la tenue à la corrosion par rapport à un alliage non revêtu, dans une solution contenant 0,05 M de chlorures^{146,147}. La résistance à la corrosion, suite à une exposition en brouillard salin, est équivalente à celle des échantillons ayant subi une chromatisation^{146,147}.

L'influence d'un traitement effectué dans des solutions commerciales à base de fluorozirconates (pH=2,3 ou 2,9) a également été étudiée sur l'AZ91D et l'AM50A. Une adhésion à la peinture et une tenue à la corrosion en milieu peu agressif ont été trouvées comparables à celles d'échantillons chromatisés. Mais ce traitement n'est pas assez protecteur en milieu plus corrosif. Le revêtement ainsi formé contient majoritairement des oxydes et hydroxydes de Zr-Mg-Al, et se décompose en deux couches : une couche poreuse, amorphe et uniforme sur le métal, et une couche externe riche en particules cristallines de MgO / Mg(OH)₂.

Des auteurs ont également étudié la tenue à la corrosion d'un alliage AZ91D traité dans une solution colloïdale de silice¹⁴⁸, contenant également du CoSO_4 permettant d'améliorer l'adhésion entre le film de silice et le substrat, du $\text{C}_2\text{H}_4(\text{COOH})_2$ et du $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$. Les propriétés anti-corrosives du film formé dans de telles conditions se sont avérées être meilleures que celles obtenues à la suite d'un traitement de chromatation.

I.5.3. Autres grandes familles de traitements de surface

Les traitements de conversion chimique réalisés par immersion dans un électrolyte ne sont pas les seuls procédés utilisés pour améliorer la tenue à la corrosion des alliages de magnésium. Il existe de nombreuses autres méthodes, décrites succinctement ci-après.

I.5.3.a. L'anodisation

Le procédé d'anodisation consiste à faire croître, par l'intermédiaire d'une source électrique, une couche d'oxydes à la surface du métal¹⁴⁹. Dans ce procédé, le métal joue le rôle d'anode dans la cellule électrochimique, d'où l'appellation « anodisation ». Plusieurs variantes se rencontrent : l'anodisation peut se faire à tension ou à courant imposé, en régime alternatif ou continu. Les films d'oxyde formés à la surface des métaux sont plus épais et plus stables que les films obtenus suite à un traitement de conversion chimique. Cependant, ce procédé est aussi plus onéreux, de par l'utilisation de bains coûteux ainsi qu'une forte consommation en énergie électrique¹⁵⁰. Enfin, les revêtements anodisés permettent une application aisée d'un système de peinture sur le substrat. De nombreux procédés industriels d'anodisation ont été mis au point^{101,150} : on peut par exemple citer les procédés DOW-17, Cr-22 (bains contenant du chrome hexavalent), HAE (bain contenant des métaux lourds), Keronite, Tagnite, Anomag, Magoxid-coat (bains ne contenant ni chrome (VI), ni métaux lourds)... Il existe deux grandes familles d'anodisation : l'anodisation dite « classique » à faible tension et l'anodisation plasma à forte tension.

I.5.3.a.1. Anodisation « classique »

Les bains servant à l'anodisation dite classique contiennent souvent du chrome sous forme hexavalente. Le processus DOW-17 est le plus connu. Le magnésium est immergé dans une solution contenant du bifluorure d'ammonium, du dichromate de sodium et de l'acide phosphorique. Le courant appliqué peut-être alternatif ou continu. Le film formé se décompose en deux couches : une couche interne barrière et une couche externe poreuse¹⁵¹. Ce type d'anodisation s'est avéré très protecteur vis-à-vis de la corrosion, avec ou sans peinture^{110,146}.

I.5.3.a.2. Anodisation plasma

L'oxydation en plasma électrolytique (PEO), également connue sous les dénominations d'oxydation micro-arcs, d'oxydation anodique par étincelage ou encore d'anodisation par étincelage, a connu un intérêt grandissant au cours des dernières années pour le traitement des alliages métalliques légers, à savoir les alliages de Ti, Al et Mg¹⁵². En comparaison avec l'anodisation conventionnelle, les traitements PEO sont habituellement réalisés en appliquant une forte différence de potentiel alternatif basse fréquence (le plus souvent 50 Hz AC) entre des substrats et une contre électrode plongés dans un électrolyte alcalin dilué. Les voltages utilisés sont alors supérieurs au potentiel de rupture diélectrique de l'oxyde formé, conduisant à la formation locale d'un plasma et accompagnés par un dégagement gazeux¹⁵³. Les couches d'oxydes obtenues sont épaisses, dures et bien adhérentes au substrat, conférant ainsi à la surface des propriétés prometteuses pour des applications industrielles.

I.5.3.b. Autres types de revêtements pouvant être appliqués sur le magnésium et ses alliages

En dehors des procédés de conversion chimique et électrochimiques décrits précédemment, il existe de nombreux autres procédés que nous pouvons citer succinctement :

- revêtements à base de MgH₂ : produits par processus cathodique en solution aqueuse. Ils ont été développés pour leurs propriétés anticorrosion et comme support de peinture,
- implantation ionique d'éléments légers tels que N₂⁺, B⁺, H⁺ : provoque la formation de couches de surface enrichies en ces éléments,
- dépôt par évaporation¹⁵⁴ assisté par faisceau ionique d'argon : permet d'obtenir des couches bien cristallisées, très adhérentes et ne présentant pas de rugosité,
- dépôt de couches métalliques : pouvant être obtenus par voie chimique (nickel), par voie électrochimique (nickel, chrome), par pulvérisation thermique (par arc, plasma¹⁵⁵, projection, avec flamme d'oxygène à grande vitesse) ou suite à l'exposition sous un faisceau laser (zirconium, aluminium). Le principe de ces dépôts réside dans la réduction d'un cation sous sa forme métallique. Cependant, ce type de traitement est difficilement applicable au magnésium, du fait que celui-ci se recouvre spontanément, dans l'eau comme à l'air, d'une fine couche d'oxyde difficile à éliminer et qui gêne le dépôt du métal. De plus, le magnésium étant un métal très électronégatif, il est sujet à la corrosion galvanique lorsqu'il est revêtu par un autre métal.

I.6. Conclusions

Durant les vingt-cinq dernières années, les alliages de magnésium ont vu leur usage se répandre. Ceci a été rendu possible par des améliorations portant sur l'élaboration de ces alliages : réduction du niveau d'impureté, utilisation d'éléments d'alliages adéquats et maîtrise du traitement thermique. Les propriétés mécaniques, ainsi que la tenue à la corrosion, ont été améliorées, conduisant à de nouvelles applications dans les domaines de l'automobile et de l'aéronautique qui nécessitent, de plus en plus, l'utilisation de matériaux

recyclables et de haute qualité. Cependant, les propriétés intrinsèques des alliages dépendent fortement de la méthode d'élaboration utilisée, ainsi que des éléments d'addition présents et de leurs proportions respectives. Malheureusement, peu d'études portent sur la comparaison d'alliages élaborés selon différentes méthodes, ou alors seulement deux, voir plus rarement trois méthodes ou alliages différents sont comparés, ce qui est insuffisant. De plus, très peu d'auteurs se sont intéressés au comportement en solution d'alliages non polis, c'est-à-dire tels qu'à leur sortie de fonderie. En effet, les pièces coulées sont généralement de forme complexes et leur polissage n'est pas aisé.

Enfin, le magnésium étant un métal présentant un caractère réducteur marqué, il s'avère nécessaire d'appliquer un traitement de protection sur les alliages base magnésium, dans le but de les protéger contre les effets de la corrosion. Beaucoup de possibilités s'offrent aujourd'hui : anodisation et traitements de conversion chimique sont les plus utilisés. Cependant, dans ce cas également, il existe peu d'études comparatives concernant l'efficacité en corrosion : par exemple, si l'on se réfère aux traitements de conversion chimique, très simples à réaliser et plus abordables d'un aspect financier par rapport aux traitements d'anodisation, les revêtements obtenus sont rarement comparés à d'autres, ou alors ils sont seulement comparés par rapport aux traitements à base de chrome (VI), dangereux pour l'homme et l'environnement et en passe d'être définitivement abandonnés. Une étude comparative des différents traitements de conversion les plus utilisés s'avère donc nécessaire afin de déterminer quels sont les plus efficaces.

Chapitre II : Matériels et Méthodes

Ce chapitre a pour objectif de définir les matériaux étudiés et les méthodes mises en œuvre au cours de notre étude. Les compositions des matériaux et des solutions de conversion chimique étudiées seront présentées dans un premier temps, puis suivra la description des différentes techniques utilisées : caractérisations microstructurales, analyses de surfaces, tests de corrosion électrochimiques ou gravimétriques.

II.1. Matériaux

II.1.1. Composition des alliages testés

La composition nominale des alliages de magnésium testés est donnée dans le Tableau II.1. Tous les alliages de magnésium étudiés contiennent de l'aluminium, du zinc et du manganèse en tant qu'éléments d'addition. Il convient de noter que l'AT10.2 est un nouvel alliage spécialement développé dans le cadre du projet européen IDEA (FP6-503826), contenant de l'ordre de 2 % massique d'étain.

Tableau II.1 : composition nominale des alliages de magnésium utilisés (% massique).

Alliage	Al	Mn	Zn	Si	Fe	Cu	Ni	Sn	Autres
AZ91D	8,3-9,7	0,15 min	0,35-1,0	0,1 max	0,005 max	0,03 max	0,002 max	/	0,02 max
AZ91E	8,1-9,3	0,17 -0,35	0,4 -1,0	0,2 max	0,005 max	0,015 max	0,001 max	/	0,01 max
AM50A	4,4 – 5,4	0,26 – 0,6	0,22	0,10	0,004	0,010	0,002	/	0,02
AT10.2	9,88	0,22	/	/	0,002	/	/	1,96	/

II.1.2. Méthodes de synthèse des alliages de magnésium testés

Les alliages étudiés ont été fournis par différents partenaires du projet européen IDEA. Ils ont été coulés de diverses manières :

- alliages coulés sous pression (« High Pressure Die Cast ») :
 - o fournis par MRI (Israël), sous la forme de plaques rectangulaires de dimensions 14,0 x 10,0 x 0,3 cm³ :
 - AZ91D,
 - AM50,
 - o fournis par Femalk (Hongrie), sous la forme de plaques rectangulaires de dimensions 19,5 x 10,0 cm² (épaisseur variable) :
 - AZ91D,
 - AM50,

- nouvel alliage AT10.2.

Lors de ce procédé, le métal, à une température de 680-700°C, est injecté sous pression dans un moule chauffé à la température de 250°C. Il est important de noter que tous les alliages coulés sous pression, présentant une taille de grain assez fine, n'ont subi aucun traitement de nature thermique ultérieur à leur élaboration. Enfin, il convient également de signaler qu'aucune différence n'a été observée pour le même alliage selon sa fonderie de provenance : par exemple, l'AZ91D coulé par MRI présente les mêmes propriétés microstructurales et de tenue en corrosion que l'AZ91D coulé par Femalk. Tous les alliages coulés sous pression présentent une vitesse de refroidissement rapide.

- alliages AZ91E coulés par gravité. Différentes techniques ont été employées :
 - alliages coulés dans un moule métallique : fourni par SpecialValimo (Finlande) sous la forme de plaques rectangulaires de dimensions 7,0 x 7,0 x 0,6 cm³. Le métal liquide, à la température de 750°C, est coulé dans un moule métallique chauffé à 420°C maximum. Les alliages coulés par gravité dans un moule métallique « chaud » présentent une vitesse de refroidissement intermédiaire,
 - alliages coulés dans un moule en sable : fourni par Stone Foundries (Royaume-Uni) sous la forme de plaques rectangulaires de dimensions 11,3 x 7,5 x 0,6 cm³. Le métal liquide, à la température de 760°C, est coulé dans un moule en sable qui se trouve à la température ambiante. Les alliages coulés par gravité dans un moule en sable « froid » présentent une vitesse de refroidissement lente,
 - alliages coulés dans une coquille céramique : fourni par VTT (Finlande) sous la forme de plaques rectangulaires de dimensions 6,7 x 6,8 x 0,6 cm³. Le métal liquide, à la température de 780-785°C, est coulé dans une coquille céramique initialement chauffée entre 435 et 450°C. Les alliages coulés par gravité dans une coquille céramique « chaude » présentent une vitesse de refroidissement intermédiaire.

Tous les alliages AZ91E coulés par gravité (quel que soit le moule utilisé) ont subi un traitement thermique de remise en solution pendant 8 heures à 385°C puis 16 heures à 415°C. Après une trempe à l'eau au cours de laquelle le métal atteint la température de 65-85°C, un vieillissement de 16 heures à 165°C a été également pratiqué. Tous les traitements T6 ont été effectués chez Stone Foundries (Royaume-Uni).

Afin d'analyser la contribution de chacune des phases constitutives des alliages de magnésium, des essais ont été également menés sur du magnésium pur commercial, ainsi que sur des phases β synthétisées au LCSM, dans un four tubulaire sous une pression d'une atmosphère d'argon afin d'éviter toute oxydation éventuelle au cours de la synthèse. Ces phases ont été obtenues suite au mélange d'aluminium et de magnésium purs commerciaux, dans les bonnes proportions stoechiométriques, fondus à 1050°C pendant trois heures. Les phases synthétisées sont alors refroidies jusqu'à 400°C, température à laquelle elles sont homogénéisées durant 24 heures, puis enrobées avec une résine époxy et montées en électrodes.

II.2. Traitements de conversion chimique

Différents traitements de conversion chimique ont été appliqués sur les alliages de magnésium fournis, majoritairement sur les alliages AZ91D et AM50 provenant de MRI. Quelques essais ont été également effectués sur le nouvel alliage AT10.2 fourni par Femalk.

II.2.1. Pilote de traitement au défilé

Afin de réaliser des revêtements sur un nombre important d'échantillons et de façon reproductible, un pilote de traitement au défilé a été utilisé (Figure II.1). Chaque cycle permet de traiter quatre plaques différentes d'alliages de magnésium, fixées par un système aimanté sur un bras en téflon se déplaçant latéralement d'un bain à l'autre et verticalement dans les différents bains. Les échantillons sont successivement immergés dans les différentes solutions pendant des temps prédéfinis par un programmeur. Chaque solution peut être thermostatée et/ou agitée. Pour les étapes de rinçage, l'eau de ville est renouvelée en continu.

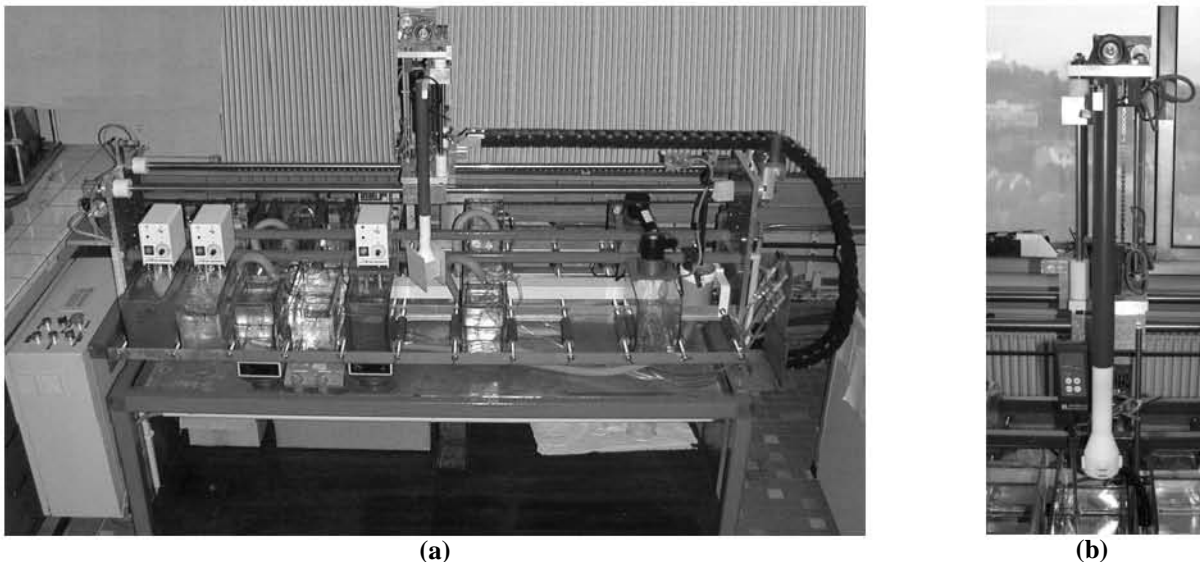


Figure II.1 : photographie du pilote de traitement au défilé, (a) vue d'ensemble, (b) porte échantillon.

II.2.2. Types de traitements de conversion chimique utilisés

II.2.2.a. Vue globale du processus

Les différents revêtements étudiés sont donc appliqués sur les alliages de magnésium grâce au pilote de traitement au défilé, après un dégraissage manuel préalable à l'éthanol :

- avant que le traitement de conversion à proprement parler ne soit réalisé, un décapage en quatre étapes est effectué (décapage dans une solution d'acide phosphorique, premier rinçage à l'eau courante, puis décapage dans une solution alcaline, et enfin deuxième rinçage à l'eau courante), afin d'obtenir une surface propre, réactive et présentant une bonne adhérence avec le futur revêtement,

- le traitement de conversion chimique choisi est ensuite appliqué sur l'échantillon,
- une dernière étape de rinçage à l'eau courante peut également être effectuée juste après le traitement de conversion chimique, afin d'éliminer les traces de la solution de conversion, en particulier si cette dernière est colorée,
- enfin, un séchage final sous courant d'air chaud est réalisé.

Les conditions opératoires de chaque étape, ainsi que les compositions des différents bains, sont précisées dans le Tableau II.2.

Tableau II.2 : conditions opératoires du procédé de conversion chimique appliqué au moyen d'un pilote de traitement au défilé.

Abréviation	Étape	Composition	Température de l'étape	Temps de séjour
DA	Décapage Acide	H ₃ PO ₄ à 85 %, 650 g.l ⁻¹ Eau distillée	Ambiante	30 s
R1	Rinçage	Eau de ville	Ambiante	30 s
DB	Décapage Basique	NaOH, 100 g.l ⁻¹ Eau distillée	Ambiante	30 s
R2	Rinçage	Eau de ville	Ambiante	30 s
CC	Conversion Chimique	Variable	Variable	Variable
R3	Rinçage	Eau de ville	Ambiante	0 à 15 s
S	Séchage	Air chaud	75°C	120 à 180 s

Les compositions des traitements de conversion chimique étudiés seront précisées ultérieurement (cf. Chapitre IV).

II.2.2.b. Détermination du poids de couche

Une étude cinétique de la formation des couches de conversion chimique sur les alliages de magnésium peut être menée grâce à un suivi de poids de couche des revêtements réalisés. Ceci permet d'apprécier la masse de revêtement formé sur la surface des alliages en fonction du temps d'immersion. Après avoir été traités dans le bain de conversion chimique, rincés à l'eau distillée puis séchés, les alliages revêtus sont pesés. Ils sont ensuite décapés durant trente secondes à la température ambiante dans une solution contenant 200 g.l⁻¹ de CrO₃, 10 g.l⁻¹ de AgNO₃ et 20 g.l⁻¹ de Ba(NO₃)₂. Les pertes de masse relatives à la seule dissolution du métal durant cette étape de décapage sont pratiquement nulles : elles ont été estimées sur les alliages non revêtus pour des durées de trente secondes, et sont déduites de la perte de masse totale mesurée (perte de masse à blanc). Après décapage, les alliages sont de nouveau pesés et la perte de masse totale calculée permet de déduire le poids de couche obtenu (en g/m²) après différentes durées d'immersion.

II.3. Méthodes de caractérisations microstructurales

II.3.1. Préparation des sections polies

Les échantillons à observer sont, si nécessaire, découpés ou/et enrobés dans une résine époxy non conductrice de type Epofix (Struers). Le polissage manuel des sections est ensuite réalisé au papier SiC jusqu'à une granulométrie 1200. La finition est obtenue par un polissage sur un drap de type OP Chem (Struers) à l'aide d'une suspension de silice colloïdale de façon à atteindre une qualité miroir. Les échantillons sont ensuite successivement rincés à l'eau, puis à l'alcool, placés 1 minute dans une cuve à ultrasons dans de l'éthanol, puis rincés à nouveau avec de l'alcool absolu, et enfin séchés sous un courant d'air chaud.

II.3.2. Microscopie optique

Les examens métallographiques sont réalisés sous des microscopes optiques OLYMPUS de type VANOX AHMT ou BX51 et pilotés par le logiciel OLYMPUS DP-SOFT. Les observations sont généralement précédées d'une attaque métallographique de nature chimique, par immersion de trente secondes dans une solution¹⁵⁶ composée d'acide acétique glacial (50 ml), d'éthylène glycol (20 ml), d'acide nitrique (1 ml) et d'eau distillée (17 ml). Cette solution permet de révéler efficacement les joints de grains, ainsi que les différentes phases de l'alliage.

II.3.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les images à fort grandissement ou nécessitant une grande profondeur de champ sont obtenues à l'aide d'un microscope électronique à balayage PHILIPS XL30, ou HITACHI 2500, ou encore HITACHI S-4800 (MEB FEG), avec des tensions d'accélération de 7 à 15 kV (SCMEM, Service Commun de Microscopies Electroniques et Microanalyses X de Nancy). Les différents MEB utilisés sont équipés de détecteurs d'électrons secondaires (SE) pour observer la topographie des échantillons et rétrodiffusés (BSE) pour déterminer les différentes phases en fonction de leur contraste. Les analyses qualitatives et semi quantitatives ont nécessité l'utilisation d'un spectromètre EDS de type KEVEX.

II.3.4. Microsonde de Castaing

La microsonde de Castaing est une méthode d'analyse élémentaire qui consiste à bombarder un échantillon avec un faisceau électronique et à analyser le spectre de rayons X émis par l'échantillon sous cette sollicitation. Les analyses quantitatives sont effectuées au Service Commun de Microscopies Electroniques et Microanalyses X (SCMEM) de Nancy avec une microsonde CAMEBAX SX100

(CAMECA) munie d'un spectromètre à sélection de longueur d'onde (WDS). Les concentrations de première approximation obtenues par cette technique sont corrigées à l'aide du programme PAP¹⁵⁷ (les standards sont des métaux purs). Les caractéristiques du faisceau sont les suivantes : tension d'accélération de 10 à 15 kV et courant de 10 nA. Le volume analysé dans ces conditions, au vu des éléments légers dosés (Mg, Al) est de l'ordre de $5 \mu\text{m}^3$. Le temps de comptage est de 10 secondes sur le pic et 5 secondes sur le bruit de fond pour les éléments majoritaires, et de 30 s et 15 s pour les éléments présents à l'état de traces. L'intervalle de confiance est généralement de l'ordre de $\pm 0,15 \%$ massique.

II.4. Analyses de surface

II.4.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Cette technique permet l'identification des phases cristallisées présentes sur l'échantillon analysé. Les diffractogrammes de rayons X effectués sur les alliages massifs ou revêtus sont issus d'un diffractomètre classique Philips X'Pert Pro, à géométrie Bragg-Brentano $\theta/2\theta$ et muni d'une anticathode de cuivre ($\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1,54051 \text{ \AA}$ et $\lambda_{\text{K}\alpha 2} = 1,54433 \text{ \AA}$). Certaines analyses ont également été effectuées à l'aide d'un diffractomètre monté en réflexion $\theta/2\theta$ de type CGR 60, muni d'une anti-cathode de cuivre et équipé d'un goniomètre de type C. Le domaine angulaire analysé peut être compris entre 1 et $110^\circ\theta$, selon le type d'échantillon. Les diffractogrammes sont traités à l'aide du programme d'analyse de clichés de rayons X, DIFFRAC.AT¹⁵⁸.

La diffraction des rayons X a également permis de suivre l'évolution de la fraction des différentes phases en présence dans les alliages, ainsi que de leurs paramètres de maille, en fonction de la profondeur de l'échantillon par rapport à la surface originelle. Pour cela, un polissage au papier SiC de granulométrie 4000 a été réalisé, afin de ne retirer que quelques micromètres à chaque passage. La mesure de l'épaisseur a été possible grâce à un comparateur à cadran, précis à environ $5 \mu\text{m}$ près. Dans le but d'estimer la teneur en aluminium dans les solutions de magnésium déterminées, une courbe de calibration donnant les paramètres de maille de la phase α en fonction de la teneur en Al a été nécessaire. Dans ce but, des échantillons d'AM50 et d'AZ91D ont été recuits pendant 48h afin d'être homogénéisés, puis trempés et leur teneur en aluminium exacte a été déterminée grâce à la microsonde de Castaing. Les paramètres de maille correspondant à chaque alliage homogénéisé ont alors été déduits à la suite d'un affinement Rietveld (logiciel WinPLOTR) rendu possible à partir des diffractogrammes (DRX) enregistrés pour les alliages homogénéisés. La courbe de calibration est donnée à la Figure II.2.

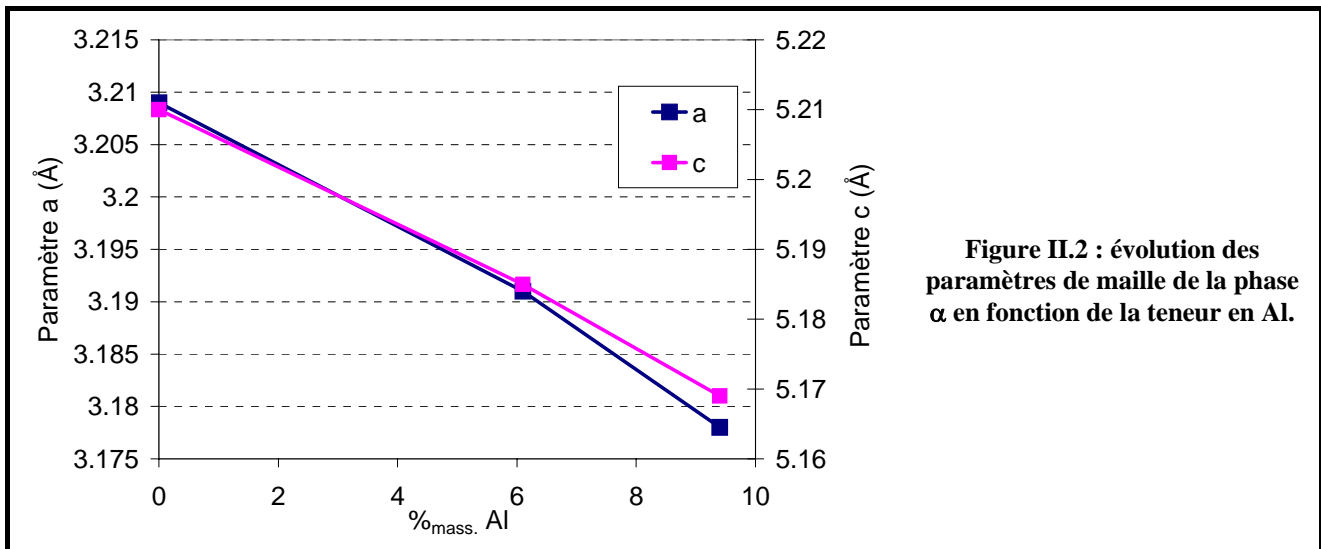


Figure II.2 : évolution des paramètres de maille de la phase α en fonction de la teneur en Al.

II.4.2. Microspectrométrie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive des matériaux, basée sur l'interaction entre un rayonnement monochromatique, délivré par un laser, et le matériau étudié. Elle permet de délivrer des informations sur tous les matériaux présentant une transparence minimale vis-à-vis du rayonnement spectral, allant du proche IR à l'UV, grâce aux vibrations des atomes dans un réseau cristallin. Ces vibrations, identifiées par différentes fréquences de la lumière visible ou ultraviolette émise, dépendent de la cristallographie du matériau étudié et fournissent ainsi des indications sur l'état de cristallinité du solide étudié, sur son degré d'ordre et parfois sur sa composition chimique. Cette technique permet de compléter idéalement la diffraction des rayons X qui ne fournit aucune indication sur les solides amorphes, les liquides et les gaz. L'allure générale des spectres obtenus permet, en fonction de la position en nombre d'onde et de l'intensité relative des principales bandes Raman, de déterminer la nature d'un composé, et éventuellement l'orientation cristallographique des particules.

Les mesures Raman sont effectuées au Laboratoire de Dynamique, Interaction et Réactivité (LADIR, UMR CNRS 7075) sur le campus CNRS de Thiais (94). Deux appareils ont été utilisés au cours de nos travaux :

- spectromètre JOBIN YVON HORIBA LABRAM INFINITY, équipé d'un laser Nd-YAG doublé émettant dans le vert à 532 nm. Le spectromètre utilise un réseau de 1800 traits / mm donnant une résolution spectrale de 2 cm^{-1} . La puissance laser mesurée sur l'échantillon est de 7 mW. Le couplage à un microscope Olympus équipé d'objectifs Olympus x5, x10, longue focale x50 et x100, permet l'observation des échantillons et des analyses Raman à une échelle micrométrique. A titre d'exemple, le diamètre d'analyse avec l'objectif x50 est d'environ $6 \mu\text{m}$. La détection est réalisée à l'aide d'un détecteur CCD (Charge Coupled Device) refroidi par effet Peltier. Un filtre interférentiel Notch (filtre holographique) est placé dans le montage afin d'éliminer la longueur d'onde de la radiation excitatrice (diffusion Rayleigh du laser). Afin de moduler la puissance de l'excitation, il est

- possible d'intercaler devant le laser une série de filtres de différentes densités, selon la puissance désirée. Enfin, l'acquisition est réalisée grâce au logiciel LABSPEC (JOBIN-YVON HORIBA),
- spectromètre JOBIN YVON LABRAM HR 800 : Deux longueurs d'onde excitatrices sont utilisées, l'une dans le rouge à 632,8 nm, produite par un laser Hélium-Néon (He-Ne), l'autre dans le bleu à 457,9 nm, émise par un laser Argon. Les puissances mesurées sur l'échantillon sont respectivement de 12 et 6 mW. Des filtres "Edge" sont utilisés pour rejeter la diffusion Rayleigh du laser du signal mesuré. Nous avons utilisé le réseau de 600 traits / mm donnant une résolution spectrale de l'ordre de 2 cm^{-1} . Les spécificités du détecteur (CCD), du microscope et des objectifs sont les mêmes que sur l'Infinity (voir précédemment). L'acquisition est également réalisée grâce au logiciel LABSPEC (JOBIN-YVON HORIBA).

II.4.3. Spectrométrie de photo électrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons induits par Rayons X (XPS), encore appelée spectroscopie d'électrons pour l'analyse chimique (ESCA), renseigne sur la nature des atomes et des liaisons chimiques de l'extrême surface de l'échantillon à analyser. Expérimentalement, ce dernier est soumis à un flux de photons X et émet, par effet photoélectrique, des électrons qui sont alors analysés en nombre (aspect quantitatif) et en énergie (identification des éléments et espèces chimiques). Ce sont les énergies d'ionisation des molécules, lors de l'éjection des électrons des différentes orbitales, qui sont mesurées, permettant ainsi de déduire les énergies des orbitales. Le résultat d'une analyse XPS est un spectre représentant l'intensité des pics des différents éléments présents sur la surface à analyser en fonction de l'énergie de liaison de l'électron. Chaque pic est caractéristique d'un niveau d'énergie d'un électron pour un élément donné.

Les mesures XPS ont été effectuées au Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement de Nancy (LCPME, UMR CNRS 7564) par monsieur Jacques Lambert. L'appareil utilisé est un AXIS ULTRA DLD (DLD pour Delay Lines Detector, le nouveau système dérivé de la fameuse boîte à fils de Charpak) de KRATOS (Manchester, Royaume-Uni), possédant une très bonne sensibilité et une bonne résolution spectrale et spatiale. Deux parties principales le composent : la chambre de préparation et la chambre d'analyse, placées sous ultra-vide à l'aide de deux groupes de pompage indépendants. La chambre d'analyse est équipée principalement :

- d'une source de rayons X : Al- K_{α} monochromatisée à 1486,6 eV,
- d'un analyseur hémisphérique à 180° et de 165 mm de rayon moyen, avec multidétection à 115 canaux,
- d'un système de détection, situé à la sortie de l'analyseur,
- d'une caméra permettant de positionner correctement les échantillons,
- d'un canon à ions argon Ar^{+} permettant un décapage des échantillons par bombardement ionique.

L'épaisseur sondée est d'environ 2-5 nm. Enfin, un contrôle de la neutralisation de la charge de surface est possible grâce à une source d'électrons à basse énergie coaxiale. Cette propriété est utile notamment quand

les échantillons ne sont pas de bons conducteurs électriques. En effet, il peut y avoir dans ce cas accumulation de charges positives à la surface de l'échantillon si les électrons le quittant sous l'effet photoélectrique ne sont pas immédiatement remplacés.

Les références utilisées pour la calibration de l'appareil sont l'or et le cuivre, caractérisés par les niveaux d'énergie $\text{Cu } 2p_{3/2} = 932,7\text{eV}$ et $\text{Au } 4f_{7/2} = 83,9\text{eV}$. Un premier spectre, enregistré à faible résolution sur un large domaine d'énergie, permet de localiser les pics caractéristiques des éléments présents à la surface de l'échantillon. Un spectre à haute résolution est ensuite enregistré pour les pics principaux des éléments étudiés. Les spectres obtenus sont alors traités comme indiqué ci-après :

- lissage des spectres (méthode de Savitzky Golay),
- soustraction du fond continu (méthode de Shirley),
- calibration sur le pic du carbone (l'énergie de liaison du carbone 1s dans une liaison C-C a été déterminée égale à une valeur de 284,6 eV) et compensation de l'effet de charge éventuel,
- attribution des différents pics,
- décomposition : utilisation des fonctions mathématiques de Gauss et Lorentz. Seuls les pics dont l'aire est supérieure au seuil de détection (0,1%) sont pris en considération,
- analyse quantitative : la normalisation de l'aire des différentes composantes chimiques de chaque élément permet de comparer la concentration en surface d'une espèce ou d'un élément chimique donné.

II.5. Caractérisation de la résistance à la corrosion

II.5.1. Electrolytes

Les mesures de résistance à la corrosion ont été majoritairement réalisées dans l'eau ASTM D 1384-87¹⁵⁹, contenant 148 mg.l⁻¹ de Na₂SO₄, 138 mg.l⁻¹ de NaHCO₃ et 165 mg.l⁻¹ de NaCl. Le pH initial de cette solution est égal à 8,3. Destinée à l'évaluation des performances de métaux et alliages utilisés dans les circuits de chauffage ou de refroidissement, l'eau ASTM D1384-87 nous a paru plus représentative des conditions de corrosion atmosphériques par rapport aux solutions de chlorure ou de sulfate de sodium, souvent trop concentrées, et permettant tout au plus d'effectuer un classement des alliages. De même, l'usage de solutions tampons en tant qu'électrolyte ne correspond généralement pas à un aspect pratique de la corrosion du magnésium. Cette solution corrosive d'eau ASTM D1384-87 est habituellement utilisée pour évaluer la résistance à la corrosion en milieux aqueux des systèmes étudiés au LCSM. Cependant, quelques essais dans une solution plus corrosive de NaCl 5% massique ont été également réalisés dans le cadre de cette étude. Toutes les mesures électrochimiques ont été réalisées sans agitation et à la température ambiante. Des essais préliminaires n'ayant pas montré une quelconque influence de l'aération, aucun barbotage d'azote ou d'oxygène n'a été effectué.

II.5.2. Préparation des échantillons

Les échantillons à observer sont tout d'abord découpés suivant les dimensions désirées dans les plaques fournies par les différents industriels. Le polissage manuel des surfaces est alors réalisé au papier SiC jusqu'à une granulométrie 1200. La finition est obtenue par un polissage sur un drap de type OP Chem (Struers) à l'aide d'une suspension de silice colloïdale de façon à atteindre une qualité miroir. Les échantillons sont ensuite successivement rincés à l'eau, puis à l'alcool, placés 1 minute dans une cuve à ultrasons dans de l'éthanol, puis rincés à nouveau avec de l'éthanol absolu, et enfin séchés sous un courant d'air chaud.

La tenue à la corrosion a également été évaluée sur des échantillons « bruts », c'est-à-dire tels qu'à leur sortie de fonderie. En effet, les pièces coulées présentent parfois des formes complexes, rendant tout polissage ultérieur impossible. Afin de reproduire ces conditions obtenues en sortie de fonderie, certains échantillons sont testés sans avoir subi de décapage ou polissage au préalable. Un simple dégraissage avec de l'éthanol est uniquement effectué avant les mesures de tenue à la corrosion.

Enfin, la tenue à la corrosion a été également évaluée sur des échantillons testés dans les différents bains de conversion chimique utilisés.

II.5.3. Mesures électrochimiques

Les techniques électrochimiques sont généralement réservées aux études en laboratoire. Elles ne nécessitent pas de longues durées d'essai et permettent d'obtenir des renseignements sur quelques paramètres de la corrosion, ainsi que sur les réactions limitantes des phénomènes : diffusion, transfert de charge, formation d'un film protecteur...

II.5.3.a. Cellule électrochimique

La caractérisation de la résistance à la corrosion aqueuse des alliages et des différents revêtements synthétisés est effectuée dans une cellule électrochimique classique, représentée sur la Figure II.3. Le montage comprend trois électrodes :

- l'électrode de travail qui est l'échantillon à analyser, disposé horizontalement au fond de la cellule. L'aire de l'électrode de travail en contact avec la solution est de $3,14 \text{ cm}^2$,
- une électrode de référence au calomel saturée (ECS), dont le potentiel normal est de +241 mV par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH),
- une contre-électrode en platine. Cette électrode auxiliaire, disque de platine pour les mesures électrochimiques classiques, ou grille de platine pour les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique, est disposée parallèlement à l'électrode de travail, afin d'assurer une bonne répartition des lignes de champ.

Les électrodes sont reliées à un potentiostat. Les mesures sont répétées plusieurs fois de façon à évaluer la reproductibilité des résultats. Le volume d'électrolyte dans la cellule est de 70 ml.

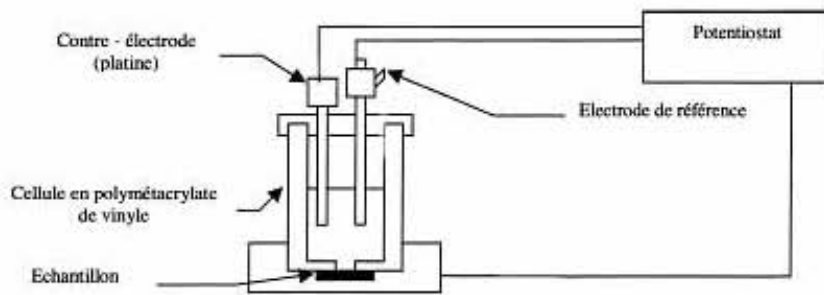


Figure II.3 : schéma du montage électrochimique à trois électrodes.

Les essais sur les phases β synthétisées et le magnésium commercial ont été réalisées avec le même type de cellule, mais présentant un diamètre de $0,58 \text{ cm}^2$. Ce changement s'est avéré indispensable afin de tenir compte de la faible superficie des phases β synthétisées.

II.5.3.b. Matériels

Les essais sont réalisés à l'aide de différents appareils. Des potentiostats-galvanostats de type Gamry PCI4-300 et REFERENCE 600, équipés de fréquencemètres intégrés permettant des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique, sont principalement utilisés. Ces appareils sont reliés à des PC fonctionnant avec le logiciel GAMRY FRAMEWORK, permettant le pilotage du potentiostat, l'acquisition et le traitement des données. Des unités potentiostatiques PRINCETON, modèle 273 ou 263A, pilotées par le logiciel de corrosion M352 de EG&G PERKIN ELMER, sont également parfois utilisées pour les mesures de corrosion classiques. Les potentiostats permettent de faire varier le potentiel de l'électrode de travail (échantillon) par rapport à l'électrode de référence, ou de faire débiter un courant dans cet échantillon.

II.5.3.c. Méthodes stationnaires

II.5.3.c.1. Suivi du potentiel de corrosion

Cette technique permet de suivre l'évolution du potentiel d'abandon de l'électrode de travail en fonction du temps d'immersion. L'échantillon immergé dans l'électrolyte atteint un état stationnaire plus ou moins rapidement selon les réactions qui s'effectuent à l'interface. Le métal est dans des conditions de corrosion spontanée.

II.5.3.c.2. Voltampérométrie : tracé des droites de Tafel

Cette méthode permet d'obtenir des renseignements sur la valeur du courant de corrosion. Elle est basée sur la linéarisation, autour du potentiel de corrosion, des courbes intensité-potentiel, au moyen du tracé semi-logarithmique de l'intensité. Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé les paramètres expérimentaux suivants :

- mesure du potentiel de corrosion pendant 10 secondes,
- balayage anodique, de 0 à +1V, ou balayage cathodique, de 0 à -500 mV par rapport au potentiel de corrosion. Les courbes intensité-potentiel, anodiques ou cathodiques, sont tracées séparément à partir du potentiel d'équilibre, car cette méthode d'analyse peut être destructive et change dans tous les cas de façon irréversible l'état de surface du matériau étudié,
- vitesse de balayage de 0,166 ou 1 mV.s⁻¹, avec mesure d'un point toutes les secondes.

Les courbes potentiodynamiques anodiques ou cathodiques sont tracées après diverses durées d'immersion, à la suite d'autres tests électrochimiques ne modifiant pas de façon irréversible l'état de surface de l'électrode de travail. Les coefficients β_a et β_c de l'équation de Butler-Volmer, ainsi que le potentiel et le courant de corrosion, de même que le potentiel de piqûration, peuvent être déduits de ces courbes.

II.5.3.c.3. Résistance de polarisation

Définir la résistance de polarisation, c'est analyser, au voisinage du potentiel d'abandon du système, la courbe de polarisation $I = f(E)$, par extrapolation de la loi de Tafel : dans un petit domaine autour du potentiel de corrosion, cette courbe est linéaire et la résistance de polarisation est définie comme étant l'inverse de la pente de la droite :

$$R_p = \left. \frac{\Delta E}{\Delta I} \right|_{E_{corr}} \quad (\text{EqII.1})$$

Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé les paramètres expérimentaux suivants :

- mesure du potentiel de corrosion pendant une heure,
- balayage cathodique puis anodique, d'une amplitude de 20 mV autour de potentiel libre obtenu au terme de l'étape précédente,
- vitesse de balayage de 0,166 mV.s⁻¹, avec mesure d'un point toutes les 0,6 secondes,
- b_a et b_c sont fixés à 100 mV par décade.

La mesure de R_p précédemment décrite est répétée 24 fois consécutivement, afin de suivre l'évolution de ce paramètre avec le temps d'immersion.

II.5.3.c.4. Chronoampérométrie

La chronoampérométrie consiste à mesurer l'évolution au cours du temps de la densité de courant i qui résulte d'un potentiel E imposé à l'électrode de travail. Ce test peut reproduire, par exemple, des conditions de piqûration ou bien de couplage galvanique avec un autre métal, lorsque le magnésium est porté à un potentiel plus élevé que son potentiel d'équilibre. Les différents alliages ou revêtements sont ensuite comparés entre eux afin d'évaluer quels sont les plus résistants au potentiel imposé fixé. Les paramètres expérimentaux suivants ont été utilisés dans le cadre de notre étude :

- mesure du potentiel de corrosion pendant trois heures, afin d'obtenir un système électrochimique stable,

- potentiel imposé de +100 ou +200 mV par rapport au potentiel de corrosion obtenu précédemment, durant une heure,
- mesure de la densité de courant correspondante.

II.5.3.d. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

Les méthodes précédentes ne nous renseignent que sur le processus électrochimique le plus lent. Cependant, une réaction chimique est constituée de nombreuses réactions élémentaires, caractérisées par des vitesses différentes et donc des constantes de temps différentes. La SIE consiste à superposer, à un potentiel ou à une intensité donné(e), un signal sinusoïdal de faible amplitude¹⁶⁰. La réponse du système à la perturbation dans un large domaine de fréquences renseigne sur les étapes élémentaires du processus global de corrosion, ainsi que sur leurs caractéristiques (vitesses de réaction, coefficients de diffusion...) :

- les phénomènes électrochimiques rapides correspondent à un transfert de charges et sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences,
- les phénomènes lents apparaissent dans le domaine des basses fréquences et peuvent caractériser un transport de matière ou une désorption.

Cependant, l'amplitude des perturbations doit être suffisamment faible pour que le système électrochimique reste dans un domaine linéaire proche de celui du système non perturbé.

Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé les paramètres expérimentaux suivants :

- mesure du potentiel de corrosion pendant deux heures,
- mode potentiostatique,
- fréquence initiale : 10 kHz,
- fréquence finale : 4 ou 10 mHz,
- dix points par décade de fréquence,
- amplitude de balayage autour du potentiel de corrosion : 10 mV efficace,
- dans le cas d'une éventuelle polarisation lors de la mesure d'impédance électrochimique, le potentiel choisi (cathodique ou anodique) est maintenu pendant une heure avant de commencer la mesure.

Les mesures d'impédance électrochimique sont répétées plusieurs fois consécutivement afin de suivre, en fonction du temps d'immersion, l'évolution des différents paramètres obtenus avec des circuits électriques équivalents.

II.5.3.e. Couplage galvanique

Des essais de couplage galvanique ont été également réalisés entre une phase β synthétisée et du magnésium pur commercial, ces deux phases étant polies ou bien traitées au préalable dans le même bain de conversion chimique. La phase β joue alors le rôle de contre-électrode et se retrouve placée face au magnésium pur. Les surfaces de chaque phase sont évaluées précisément avant chaque mesure et les

potentiels et courants galvaniques sont ensuite mesurés, dans l'eau ASTM D1384-87 ou directement dans le bain de conversion chimique testé.

II.5.4. Mesures gravimétriques

II.5.4.a. Principe

Cette méthode simple, qui donne une mesure assez précise de la vitesse de corrosion, est basée sur la détermination de la perte de poids d'un échantillon métallique, après un temps d'exposition fixé, dans un milieu donné. Cependant, on ne peut pas accéder à une vitesse de corrosion instantanée, mais à une vitesse de corrosion moyenne sur la durée totale de l'exposition. Le résultat n'est valable que si :

- la corrosion est parfaitement uniforme,
- les produits de corrosion peuvent être complètement éliminés.

A la fin de la période d'exposition, les produits de corrosion formés au contact de l'électrolyte sont dissous suite à l'immersion de l'échantillon, à la température ambiante et pendant 30 secondes, dans une solution contenant 200 g.l⁻¹ de CrO₃, 10 g.l⁻¹ de AgNO₃ et 20 g.l⁻¹ de Ba(NO₃)₂. Les pertes de masse relatives à la seule dissolution du métal durant cette étape de décapage sont négligeables : elles ont été estimées sur les alliages non corrodés, pour des durées de 30 secondes, et sont déduites de la perte de masse totale mesurée (perte de masse à blanc).

La perte de masse correspond à la différence entre la masse initiale et la masse de l'échantillon après décapage. La densité de courant de corrosion (i_{corr} , exprimée en A.cm⁻²) est déduite à partir de la détermination de cette perte de masse, grâce à la relation suivante :

$$i_{corr} = \frac{\Delta m \cdot n \cdot F}{M \cdot S} \quad (EqII.2)$$

Avec :

- Δm , la perte de masse mesurée, telle que $\Delta m = m_{initiale} - m_{finale}$ (en g) (EqII.3),
- n , le nombre d'électrons mis en jeu lors de la réaction d'oxydation du métal. Pour le magnésium, il est pris égal à 2,
- F , le faraday, soit $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$,
- M , la masse molaire moléculaire. Pour le magnésium, nous avons pris $M = 24,3 \text{ g.mol}^{-1}$,
- S , la surface exposée de l'échantillon (en cm²).

De même, nous pouvons accéder à la valeur de la vitesse de corrosion (exprimée en mm.an⁻¹) grâce à la relation ci-dessous :

$$V_{corr} (\text{mm.an}^{-1}) = \frac{87660 \cdot \Delta m}{S \cdot \rho} \quad (EqII.4)$$

Où :

- Δm , la perte de masse mesurée, telle que $\Delta m = m_{\text{initiale}} - m_{\text{finale}}$ (en g),
- ρ est la masse volumique du métal (en g.cm^{-3}),
- S , la surface exposée de l'échantillon (en cm^2).

L'observation visuelle de la surface des plaques après exposition permet de quantifier la dégradation de l'alliage ou du revêtement. Dans un souci de reproductibilité, l'essai est réalisé sur deux échantillons différents. Des échantillons sont également exposés dans les mêmes conditions que précédemment, mais ils ne subissent pas de décapage postérieur, afin d'observer et d'analyser les produits de corrosion formés suite à l'exposition.

Trois types principaux de mesures gravimétriques ont été effectués : immersion totale et continue dans un électrolyte donné, exposition dans une enceinte climatique, ou encore en brouillard salin.

II.5.4.b. Tests d'immersion

Ces tests sont effectués par immersion dans le milieu eau ASTM D1384-87 (pH 8,3) pendant 10 jours. Les échantillons sont totalement immergés dans cet électrolyte, le même utilisé pour les mesures électrochimiques : les deux types de mesures peuvent être ainsi corrélés. Les échantillons sont des plaquettes de taille variable (surface comprise entre 20 et 60 cm^2) et suspendues verticalement dans des béchers contenant l'électrolyte, afin qu'aucune face ne soit privilégiée lors du processus de corrosion. Le volume de solution est lié à la surface de l'échantillon dans un rapport :

$$\frac{\text{Volume de solution (ml)}}{\text{Surface (cm}^2\text{)}} = 5 \quad (\text{EqII.5})$$

Afin de vérifier l'influence de certains paramètres, des essais ont été également réalisés sur des échantillons immergés dans une solution de NaCl, 5% massique, ou bien exposés horizontalement. L'influence de la durée totale d'exposition a été également déterminée.

II.5.4.c. Exposition en enceinte climatique

La corrosion atmosphérique désigne la réaction de l'oxygène de l'air avec un métal lorsque à la surface de ce dernier, l'humidité et les polluants présents dans l'air ambiant forment un film d'électrolyte. Les principaux polluants contenus dans l'air ambiant sont le dioxyde de soufre SO_2 , les différents oxydes d'azote NO_x , les chlorures Cl^- et les poussières. Du point de vue de la corrosion, les chlorures (surtout présents dans les régions maritimes) et SO_2 (provenant de la combustion du charbon et du pétrole) sont les espèces les plus dangereuses. Par exemple, SO_2 est responsable des pluies acides car il forme l'acide sulfureux H_2SO_3 (suite à la réaction avec l'eau), ou l'acide sulfurique H_2SO_4 (réaction avec l'eau et l'oxygène, en présence de catalyseurs comme les ions ferreux ou ferriques).

Les essais de corrosion atmosphérique sont réalisés en enceinte climatique (modèle KBEA 300 de LIEBISCH) selon la norme DIN 50017 : les échantillons, de taille variable et disposés verticalement dans l'enceinte (Figure II.4), sont soumis à des cycles de 24 heures :

- tout d'abord, exposition pendant 8 heures à un taux d'humidité de 100 % (eau bipermutée) et à une température de 40°C,
- puis 16 heures à l'humidité et à l'air ambiants.

La durée totale d'exposition est de 28 cycles, soit 28 jours.



Figure II.4 : photographie de l'enceinte climatique, modèle KBEA 300 de Liebisch

II.5.4.d. Brouillard salin

La résistance à la corrosion des alliages et des revêtements est également caractérisée dans une enceinte de brouillard salin LABOMAT S450 (Figure II.5). Les essais sont réalisés suivant la norme ASTM B117 correspondant à une exposition dans un brouillard salin constitué par une solution de NaCl 5% massique, à une température de 35°C. Les échantillons exposés sont des plaques rectangulaires de dimensions variables. La durée totale de l'exposition est de 96 heures.



Figure II.5 : photographie de l'enceinte de brouillard salin, modèle LABOMAT S450.

Chapitre III : Etude des Alliages Magnésium-Aluminium

La diminution de la teneur en impuretés (Fe, Cu, Si...) des alliages base magnésium, majoritairement due à l'ajout de manganèse, a permis une nette amélioration de leur résistance à la corrosion. En particulier, les alliages magnésium enrichis en aluminium de qualité E ou D présentent un bon compromis entre les propriétés mécaniques, la résistance à la corrosion et le coût. Afin de diminuer les porosités ou les retassures, d'améliorer les propriétés mécaniques ou encore d'augmenter les cadences de production, de nouvelles techniques d'élaboration de ces alliages ont été mises en œuvre. La microstructure est alors modifiée par rapport aux alliages obtenus par des techniques plus courantes telle que la coulée.

Dans le cadre du projet européen IDEA (FP6-503826) regroupant différents partenaires de la communauté européenne et d'Israël, huit alliages de magnésium enrichis en aluminium, et obtenus par des techniques d'élaboration différentes, ont pu être étudiés. L'objectif principal de cette étude consiste à mettre en évidence l'influence du procédé d'élaboration, ainsi que de la teneur en aluminium sur la corrosion de ce type d'alliage.

Ce chapitre porte sur l'étude des alliages de magnésium enrichis en aluminium. Une première partie sera consacrée à la caractérisation microstructurale de ces alliages. Leur comportement à la corrosion sera ensuite précisé à l'aide de techniques électrochimiques et de mesures gravimétriques. A chaque fois, plusieurs paramètres seront étudiés et une attention particulière portera sur la différenciation entre le cœur et la peau originelle des alliages Mg-Al coulés sous pression. Mais l'effet du pourcentage d'aluminium, ainsi que l'influence du procédé d'élaboration, seront également analysés.

III.1. Caractérisation microstructurale

Huit alliages différents ont été fournis :

- alliages coulés sous pression (« High Pressure Die Cast »), sans traitement thermique ultérieur :
 - o fournis par MRI (Israël) :
 - AZ91D,
 - AM50,
 - o fournis par Femalk (Hongrie) :
 - AZ91D,
 - AM50,
 - nouvel alliage AT10.2,

- alliages AZ91E coulés par gravité et ayant subi un traitement thermique de type T6 :
 - o coulés dans un moule métallique et fournis par SpecialValimo (Finlande),
 - o coulés dans un moule en sable et fournis par Stone Foundries (Royaume-Uni),
 - o coulés dans une coquille céramique et fournis par VTT (Finlande).

La structure de ces alliages peut être interprétée en faisant appel au diagramme binaire magnésium-aluminium, le manganèse, le zinc et l'étain (présents à de faibles teneurs) n'ayant que peu d'influence.

III.1.1. Alliages coulés sous pression

Ce paragraphe rassemble les observations réalisées sur les alliages AZ91D et AM50 coulés sous pression. Dans ce qui suit, il sera également question de l'AT10.2 coulé sous pression, un nouvel alliage développé dans le cadre du projet européen IDEA et contenant de l'ordre de 10 %_{mass.} en aluminium, ainsi qu'environ 2 %_{mass.} d'étain. Les trois alliages précédents se différenciant par des compositions en aluminium différentes, il convient de s'intéresser plus particulièrement à l'influence de ce paramètre sur la microstructure. Cette dernière a été observée à différents endroits : près de la surface originelle (peau de l'alliage qui constitue une zone d'environ 5 µm de large) et au cœur des alliages. Il est important de noter que tous les alliages coulés sous pression présentent une vitesse de refroidissement rapide.

III.1.1.a. AZ91D

III.1.1.a.1. Morphologie de la surface et microstructure

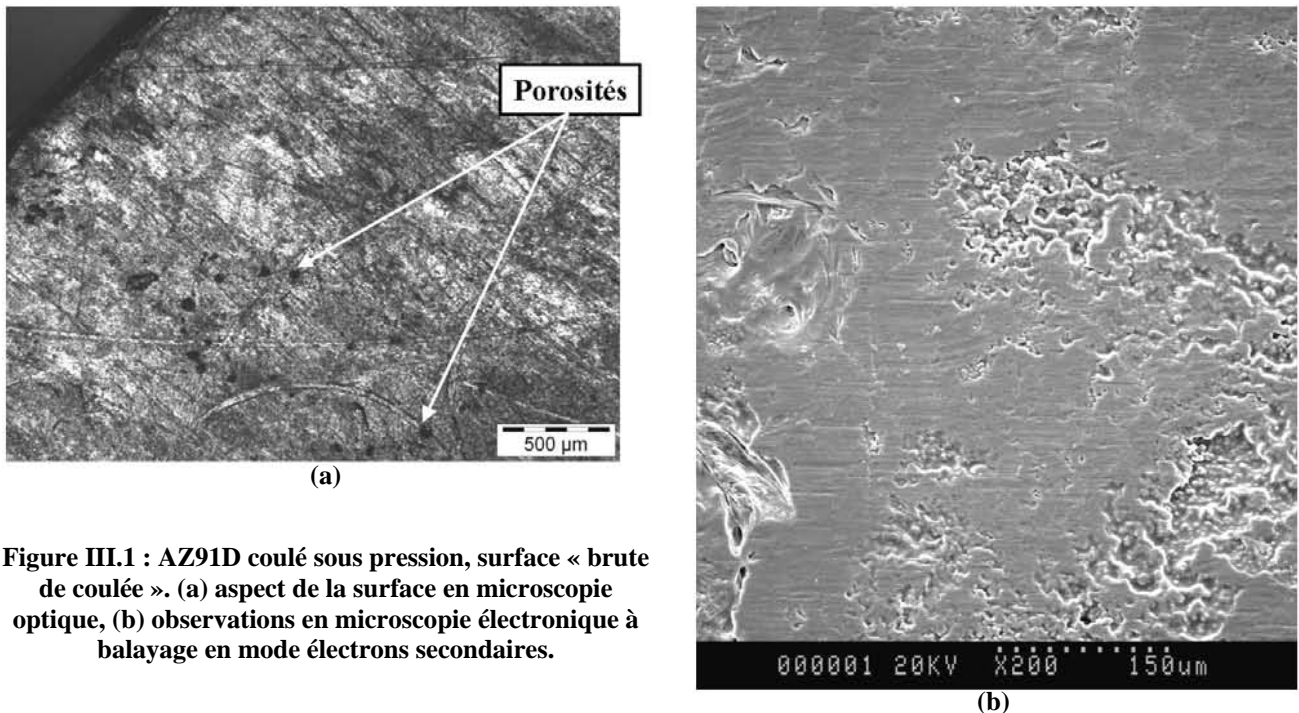


Figure III.1 : AZ91D coulé sous pression, surface « brute de coulée ». (a) aspect de la surface en microscopie optique, (b) observations en microscopie électronique à balayage en mode électrons secondaires.

Dans un premier temps, l'état de surface des alliages « bruts de coulée » a été observé. L'AZ91D coulé sous pression montre une peau comprenant des trous et des porosités, comme le met en évidence la Figure III.1.a. Nous pouvons également noter la présence de quelques fissures. De plus, les observations réalisées en microscopie électronique à balayage montrent que l'alliage présente un aspect extérieur légèrement rugueux (Figure III.1.b). Enfin, aucune trace de contaminant extérieur n'a été détectée suite à l'analyse EDS.

Afin d'observer la microstructure de la peau de l'alliage, un léger polissage a été effectué sur un feutre avec une solution de silice colloïdale, permettant d'enlever uniquement les oxydes de surface et les impuretés provenant du moule ou de la manipulation des échantillons. La Figure III.2 est représentative des observations obtenues en microscopie électronique à balayage sur l'extrême surface de l'AZ91D. Nous pouvons noter une accumulation importante d'agglomérats de phase β (phases claires). Ces amas de phases β peuvent s'étaler sur une profondeur de 50 μm .

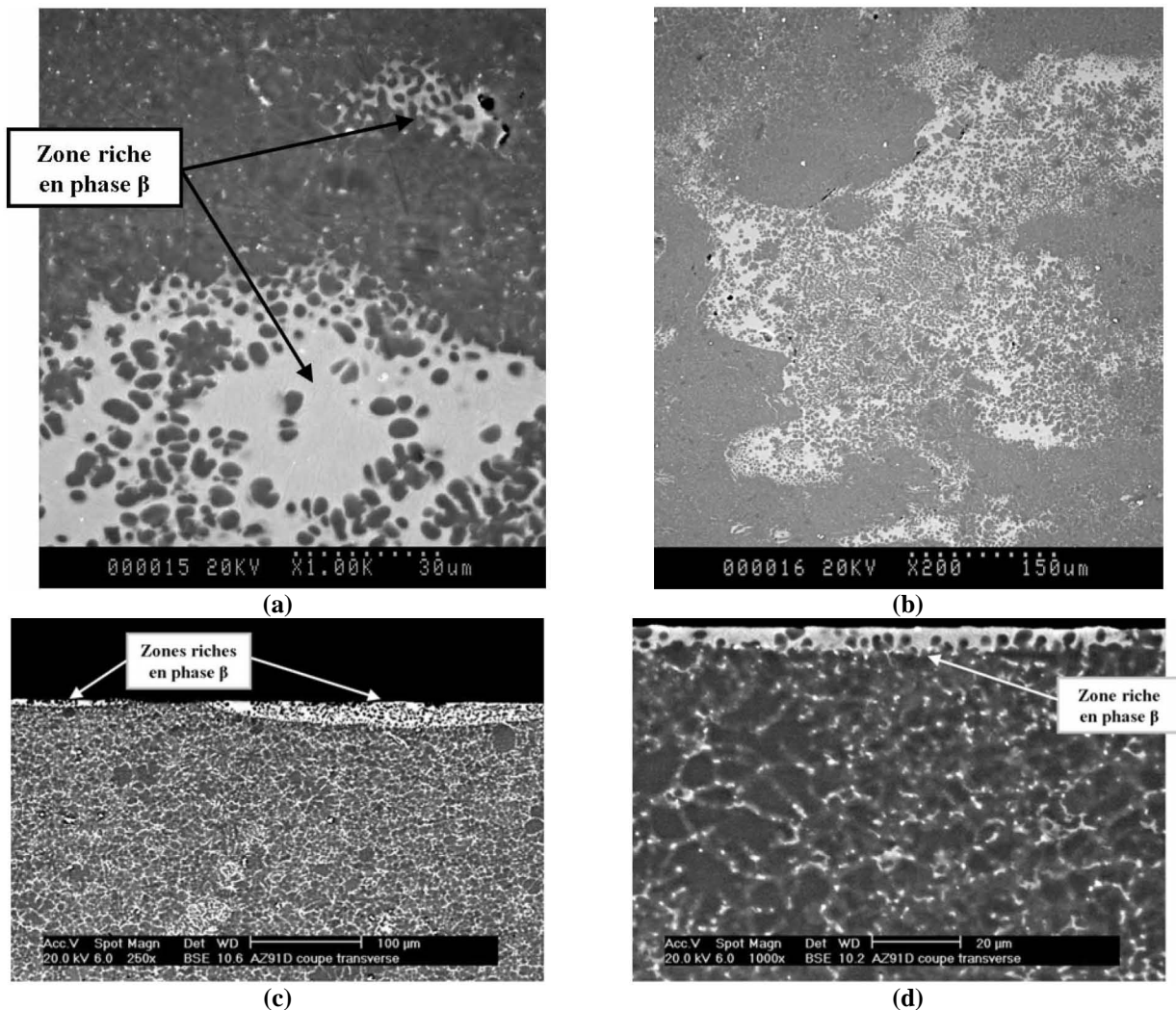


Figure III.2 : AZ91D coulé sous pression, microstructure de la surface observée au MEB. (a) et (b), alliage légèrement poli avec une solution de silice colloïdale, (c) et (d), coupes transverses métallographiques.

Il convient également de s'intéresser à la microstructure caractérisant le cœur de l'AZ91D coulé sous pression. La Figure III.3.a/b/c présente les observations optiques, obtenues suite à un polissage mécanique

sur une profondeur d'environ 50 à 100 μm immédiatement suivi par une attaque métallographique. Au coeur de l'alliage, la taille des grains peut être estimée à quelques dizaines de micromètres. Quelques porosités et fissures sont également observées. En accord avec le diagramme de phase Mg-Al¹⁶² (cf. Annexe 1), deux phases sont présentes : des grains de solution solide primaire α avec, aux joints de grains, la présence de l'eutectique (β et $\alpha_{\text{eutectique}}$). La microstructure alterne entre des zones où elle est soit très grossière, avec localement des grains de taille très irrégulière ainsi que des amas globulaires de phase α_{primaire} , soit très fine et présentant des tailles de grain plus régulières. Enfin, contrairement à l'extrême surface de ces alliages, aucune agglomération de phase β n'a été observée à cœur. Ces observations sont confirmées par les clichés réalisés en microscopie électronique à balayage sur des coupes transverses (Figure III.3.d).

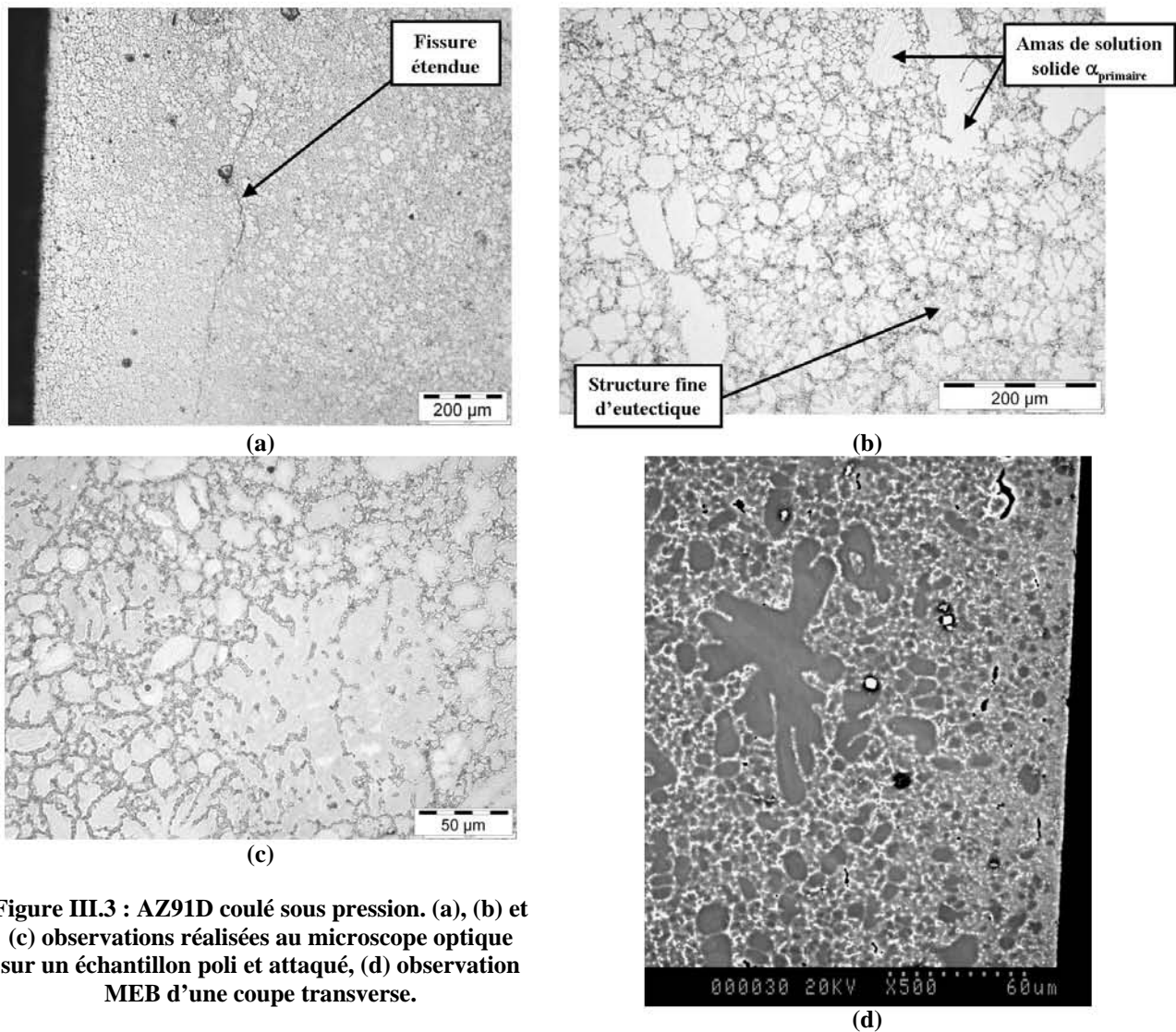


Figure III.3 : AZ91D coulé sous pression. (a), (b) et (c) observations réalisées au microscope optique sur un échantillon poli et attaqué, (d) observation MEB d'une coupe transversale.

III.1.1.a.2. Analyse de la composition

Pour l'alliage AZ91D coulé sous pression, les clichés de microscopie électronique à balayage obtenus en mode électrons rétrodiffusés (Figure III.4) mettent en évidence des phases α (sombres) et β (claires). Les images X des quatre éléments majeurs sont représentées sur la Figure III.4 et les analyses des

différentes phases obtenues grâce à la microsonde électronique de Castaing sont reportées dans le Tableau III.1.

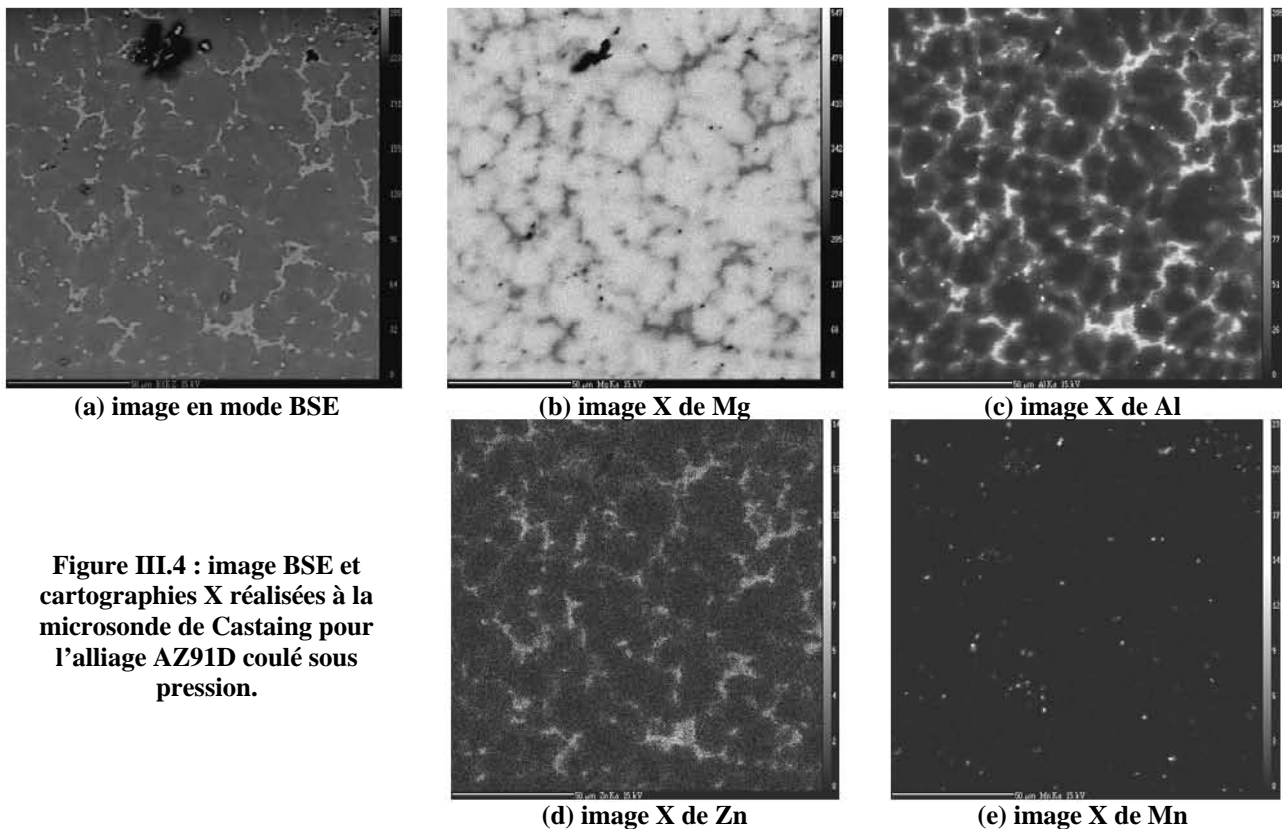


Figure III.4 : image BSE et cartographies X réalisées à la microsonde de Castaing pour l'alliage AZ91D coulé sous pression.

Tableau III.1 : composition (WDS) de l'alliage AZ91D coulé sous pression.

Mg % _{at.}	Al % _{at.}	Mn % _{at.}	Zn % _{at.}	Observations
96,91 ± 0,05	3,01 ± 0,07	-	0,08 ± 0,01	α _{primaire} cœur
90,76 ± 0,32	9,04 ± 0,32	-	0,20 ± 0,03	α _{eutectique} cœur
66,92 ± 0,09	31,29 ± 0,20	0,09 ± 0,01	1,69 ± 0,12	β + α cœur
96,70 ± 0,24	3,43 ± 0,03	-	0,08 ± 0,02	α _{primaire} surface
67,47 ± 0,53	30,71 ± 0,54	-	1,82 ± 0,03	β + α surface
1,11 ± 0,03	58,95 ± 0,37	39,84 ± 0,38	-	MnAl + α

- inférieure au seuil de détection de l'élément

Cependant, la petite taille des phases rend difficile l'analyse par la microsonde de Castaing. Parallèlement aux analyses microstructurales et afin de tenter d'identifier une éventuelle accumulation d'une phase par rapport à l'autre entre la peau et le cœur de l'AZ91D, la composition en aluminium a été déterminée à l'aide des clichés de diffraction de rayons X enregistrés pour cet alliage en surface et à différentes profondeurs sous la peau. La Figure III.5 montre que les raies (100) et (002) sont dédoublées, ce qui confirme la présence de deux solutions solides de magnésium :

- la première solution solide présente des raies assez fines, et ses paramètres de maille, déterminés par affinement Rietveld sont proches de ceux du magnésium pur (cf. chapitre I.1.2). Cette phase correspond à la phase α_{primaire},

- les raies de la seconde solution solide sont plus larges et décalées par rapport aux raies du magnésium pur, à cause de la substitution en plus grande proportion du magnésium par l'aluminium, de rayon atomique plus petit. Cette solution solide, présentant des paramètres de mailles a et c inférieurs à ceux de la solution solide précédente, correspond à la phase α se formant à la température de l'eutectique.

Ces deux solutions solides sont observées quel que soit l'état de surface de l'échantillon et aucune différence n'est à noter concernant la position des pics. En revanche, les rapports d'intensité des raies relatives à chaque phase évoluent en fonction de la profondeur de l'alliage. En effet, la surface brute semble présenter davantage de solution solide eutectique. Puis, lorsque l'on pénètre dans l'échantillon, ce rapport s'inverse et croît progressivement en faveur de la phase α_{primaire} . Il est également à noter que le diffractogramme de la surface brute de l'AZ91D révèle une très forte orientation selon l'axe c . D'un autre côté, l'intensité des pics caractéristiques de la phase β ne varie pas au cours des différentes mesures.

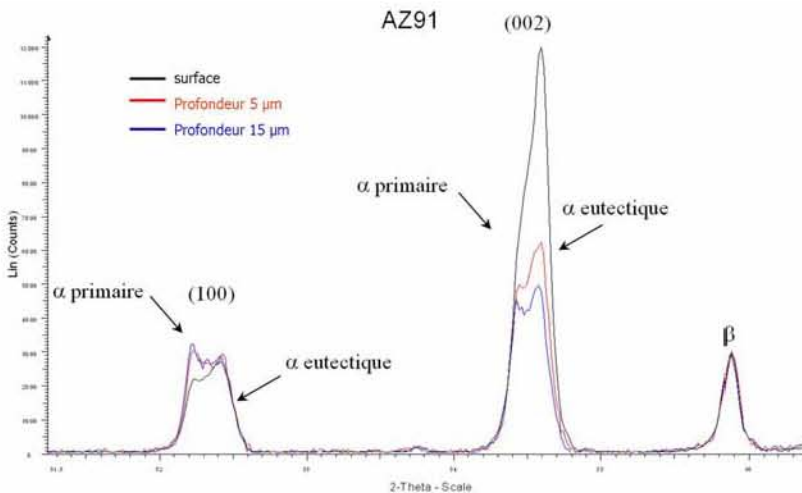


Figure III.5 : évolution des raies (100) et (002) des solutions de Mg présentes dans l'AZ91D coulé sous pression, en fonction de la profondeur par rapport à l'extrême surface.

D'après la courbe de calibration (cf. Figure II.2), la proportion d'aluminium contenue dans ces différentes solutions solides a pu être déduite. Elle est en relation directe avec les paramètres de maille déterminés : ces derniers décroissent lorsque la teneur en aluminium augmente, ce qui est en accord avec la taille des rayons atomiques ($R_{\text{Mg}} = 159,9 \text{ pm}$, $R_{\text{Al}} = 143,2 \text{ pm}$). Et à chaque fois la proportion d'aluminium s'est avérée être très proche de celle déterminée par la microsonde de Castaing (cf. Tableau III.3).

Tableau III.2 : paramètres de maille (Å) des deux solutions solides de Mg présentes dans l'alliage AZ91D coulé sous pression, en fonction de la profondeur par rapport à l'extrême surface.

	AZ91D			
	1 ^{ère} solution solide		2 ^{ème} solution solide	
	a	c	a	c
Surface brute	3,201	5,203	3,183	5,178
5 µm	3,201	5,201	3,182	5,176
15 µm	3,202	5,202	3,182	5,176

Tableau III.3 : pourcentage massique d'aluminium contenu dans les différentes solutions solides de magnésium présentes dans l'alliage AZ91D coulé sous pression. Comparaison entre les résultats obtenus suite à l'affinement Rietveld ou avec la microsonde de Castaing.

Alliage	Solution Solide	Affinement Rietveld	Microsonde de Castaing
AZ91D	α_{primaire}	$\approx 3\%$	3 à 3,5 %
	$\alpha_{\text{eutectique}}$	8 à 9%	$\approx 9\%$

Globalement, l'alliage se compose de quatre phases :

- deux solutions solides de magnésium α , qui se différencient par leur composition en aluminium. La solution solide α_{primaire} contient entre 3 et 4 %_{at.} d'aluminium, et semble très légèrement plus riche en aluminium près de l'extrême surface par rapport au cœur des alliages. Par contre, la phase $\alpha_{\text{eutectique}}$, présente principalement aux joints de grains, est enrichie jusqu'à 9 %_{at.} en aluminium. Enfin, le zinc n'est présent qu'à l'état de trace dans cette phase,
- la phase β ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$) est modifiée par ajout de zinc (de l'ordre de 1,5 %_{at.}), ce qui est en accord avec le diagramme ternaire MgAlZn (Figure I.13), puisque la solubilité du zinc peut atteindre jusqu'à 8 %_{at.} dans la phase β . Ce résultat est cependant à prendre avec précaution du fait de la taille du précipité intermétallique $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ inférieure au diamètre de la poire d'interaction du faisceau d'électrons de la microsonde de Castaing : par conséquent, nous mesurons plutôt une zone diphasée $\beta/\alpha_{\text{eutectique}}$. Enfin, aucune variation importante de la teneur en aluminium n'est à noter en fonction de la localisation de la phase β , cette dernière ayant à peu près le même pourcentage d'aluminium près de la surface ou au cœur de l'alliage,
- enfin, le manganèse est principalement localisé dans une phase intermétallique, dont la composition est très proche de Al_3Mn_2 . Ce composé n'apparaît cependant pas dans le diagramme binaire Mn-Al mais il se positionne dans le domaine étendu de la phase intermétallique MnAl de structure cubique centrée, qui a une concentration en Mn comprise entre 32 et 50 %_{at.}.

Les analyses élémentaires de l'extrême surface (quelques nanomètres) ont été réalisées par spectroscopie XPS. Le Tableau III.4 met en évidence la présence de silicium dans la peau de l'alliage (impureté pouvant provenir des moules métalliques dans lesquels l'alliage a été coulé), mais aussi d'azote (dont l'origine est très probablement atmosphérique), et ce, contrairement au cœur de l'alliage qui ne présente aucun de ces deux éléments. La proportion de carbone, provenant de l'atmosphère, est également plus importante en ce qui concerne la peau, de l'ordre de 67 %_{at.}, contre 30 %_{at.} pour le cœur. Au contraire, le pourcentage en oxygène est plus élevé quand il s'agit du cœur de l'alliage (environ 40 %_{at.}, contre 21 %_{at.} pour la peau), mais cela peut s'expliquer par la formation d'hydroxydes lors du polissage mécanique sous eau.

Tableau III.4 : compositions atomiques de l'extrême surface pour l'AZ91D coulé sous pression déterminées par XPS, pour des états de surface différents.

Alliage	Mg % _{at.}	Al % _{at.}	Zn % _{at.}	O % _{at.}	N % _{at.}	C % _{at.}	Si % _{at.}
AZ91D Peau	5,6	1,4	0,2	21,4	1,6	67,5	2,3
AZ91D Cœur	17,7	1,4	0,7	49,9	-	30,3	-

- élément non détecté

Les résultats précédents ont été obtenus sans décapage ionique et pour une surface exposée de 0,21 mm²

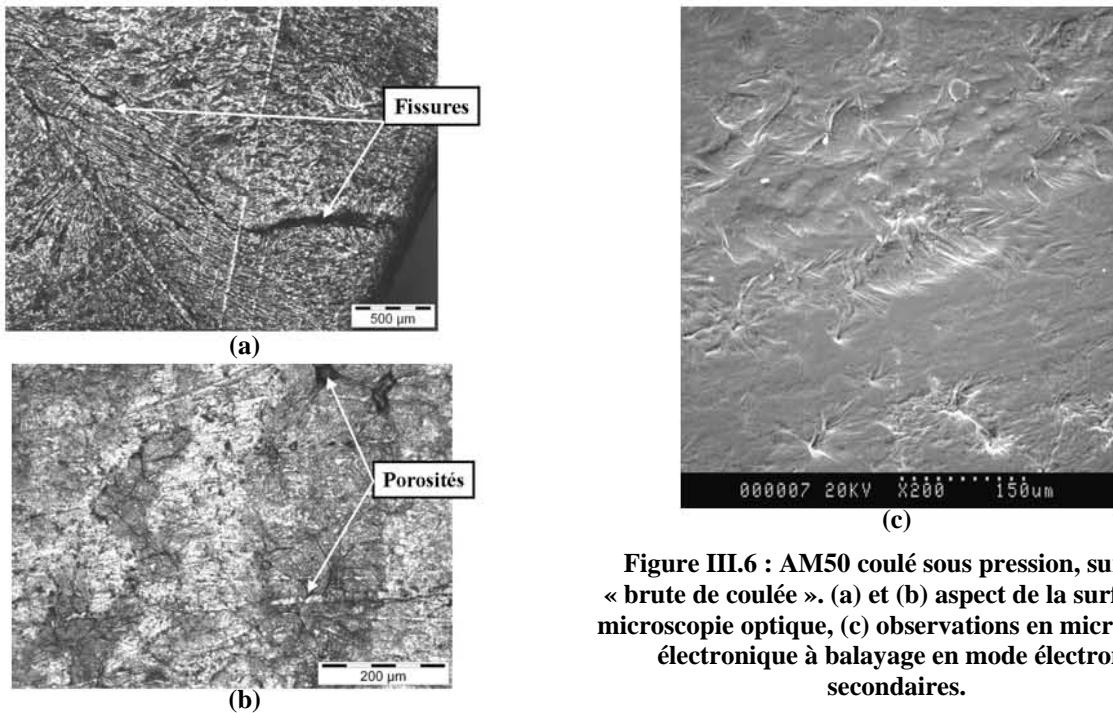
Les analyses XPS permettent également de confirmer l'enrichissement global en aluminium de la peau de l'alliage (Tableau III.5). Nous pouvons en effet noter un rapport Mg/Al très faible pour l'AZ91D dans des conditions de peau, ce qui traduit une fois de plus la plus forte présence d'aluminium près de la surface de cet alliage coulé sous pression, en comparaison avec son cœur.

Tableau III.5 : rapports Mg/Al massiques et atomiques déterminés par XPS pour l'alliage AZ91D coulé sous pression et pour des conditions de surface différentes. Moyenne d'analyses réalisées sur cinq points différents.

Alliage	Rapport massique Mg/Al	Rapport atomique Mg/Al
AZ91D Peau	2,4	2,7
AZ91D Cœur	11,1	12,4

III.1.1.b. AM50

III.1.1.b.1. Morphologie de la surface et microstructure

**Figure III.6 : AM50 coulé sous pression, surface « brute de coulée ». (a) et (b) aspect de la surface en microscopie optique, (c) observations en microscopie électronique à balayage en mode électrons secondaires.**

Tout comme l'AZ91D, l'AM50 montre une peau comprenant de nombreuses fissures et porosités, (Figure III.6.a/b). Cependant, il convient de noter que le nombre de fissures est plus conséquent par rapport à

l'AZ91D. Ceci peut éventuellement être attribué à la présence de zinc dans la composition globale de ce dernier alliage, élément permettant d'améliorer la coulabilité et donc réduisant le nombre de fissures. Les observations en microscopie électronique à balayage montrent également un aspect extérieur légèrement rugueux pour l'AM50, mais nous pouvons noter un peu moins de porosités comparativement à l'AZ91D (Figure III.6.c). Enfin, aucune trace de contaminant extérieur n'a été détectée suite à l'analyse EDS.

Pour cet alliage, tout comme l'AZ91D, on note une accumulation importante d'agglomérats de phase β (phases claires) en surface (Figure III.7). Au voisinage de cette phase, des fissures et des porosités sont très souvent observables. La présence des agglomérats de phase β est cependant en plus faible proportion comparativement à l'AZ91D, l'alliage ayant la composition massique en aluminium la plus importante. Les observations MEB révèlent également la présence des deux solutions solides de magnésium :

- une solution solide primaire, formée avant l'apparition du constituant eutectique et moins riche en aluminium (α_{primaire}),
- une solution solide riche en aluminium et faisant partie de la microstructure eutectique ($\alpha_{\text{eutectique}}$).

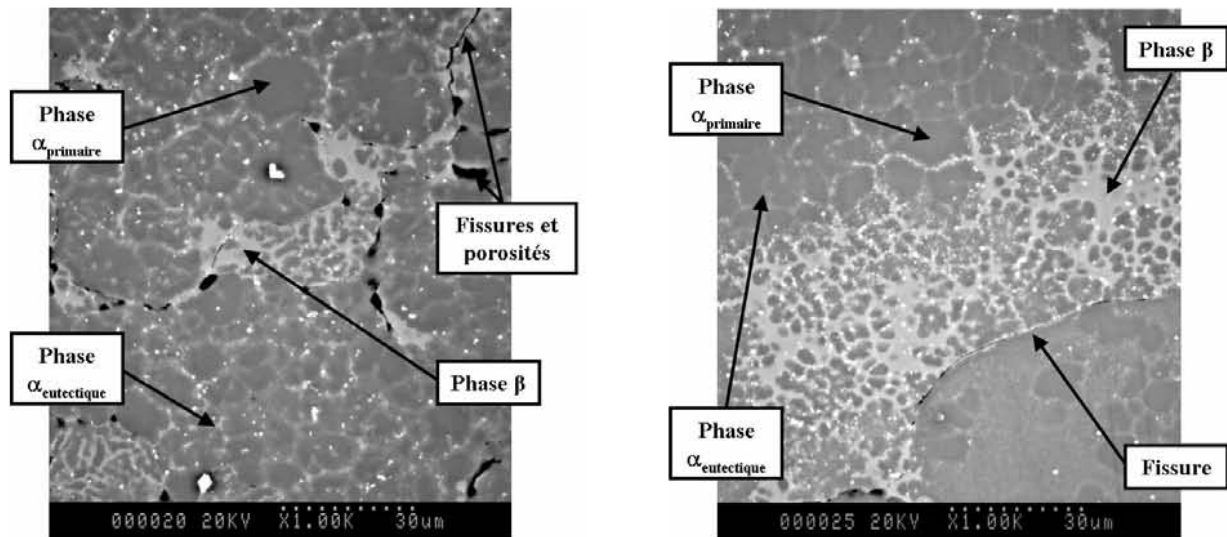


Figure III.7 : AM50 coulé sous pression. Observations en microscopie électronique à balayage. Alliage poli légèrement avec uniquement une solution de silice colloïdale,

La Figure III.8 présente les observations optiques obtenues sur l'alliage à coeur suite à un polissage mécanique sur une profondeur d'environ 50 à 100 μm et immédiatement suivi par une attaque métallographique. Tout comme pour l'AZ91D, nous pouvons noter la présence de deux phases réparties de façon hétérogène dans l'AM50 : des grains de solution solide primaire α avec, aux joints de grains, la précipitation de l'eutectique (β et $\alpha_{\text{eutectique}}$). Nous observons également la présence de précipités AlMn dont la répartition est assez homogène dans cet alliage.

Si l'on compare les micrographies relatives aux deux alliages AZ91D et AM50 coulés sous pression, il apparaît que l'eutectique est présent en plus forte proportion pour l'AZ91D, ce qui est logique, ce dernier contenant plus d'aluminium que l'AM50. A la température ambiante et si l'alliage était à l'équilibre, la proportion de phase β serait de 17,1% massique pour l'AZ91D pour seulement 6,8% massique pour l'AM50.

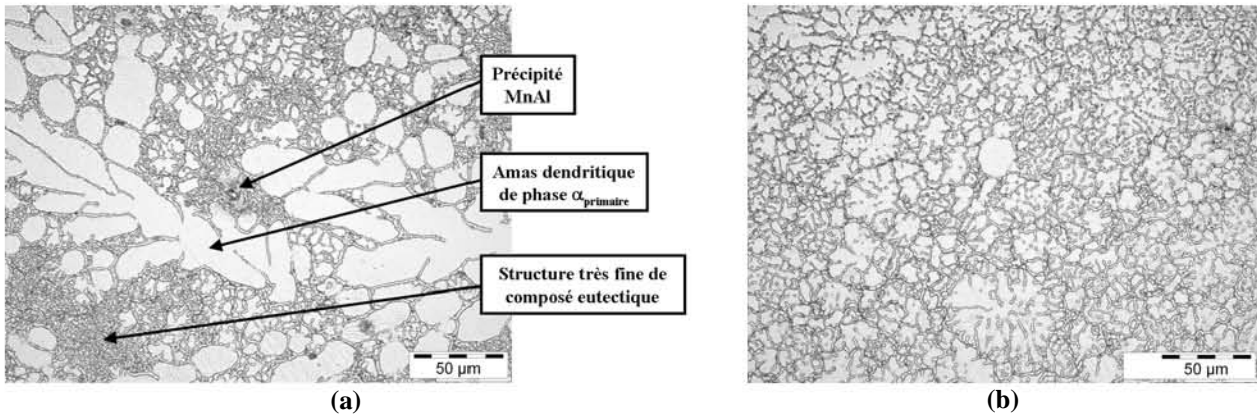


Figure III.8 : AM50 coulé sous pression, observations réalisées au microscope optique. (a), (b) surface polie et attaquée.

III.1.1.b.2. Analyse de la composition

L'alliage AM50 coulé sous pression présente les mêmes phases que l'AZ91D (Tableau III.6). Quelques petites différences apparaissent cependant, et sont principalement dues à la plus faible concentration en aluminium de cet alliage :

- la taille des grains γ est d'une vingtaine de micromètres, soit un peu plus élevée par rapport à l'AZ91D,
- la phase α_{primaire} contient moins d'aluminium par rapport à l'AZ91D, environ 2 %_{at.} à cœur,
- la proportion de phase β dans l'alliage est moins importante et les précipités de ce composé intermétallique sont plus fins que pour l'AZ91D. De plus, la proportion d'aluminium contenue dans cette phase est moins importante par rapport à l'AZ91D, même si ce résultat est à prendre avec précaution du fait de la taille des précipités intermétalliques, très fins par rapport à la poire d'interaction du faisceau d'électrons de la microsonde de Castaing.

Tableau III.6 : composition (WDS) de l'alliage AM50 coulé sous pression.

Mg % _{at.}	Al % _{at.}	Mn % _{at.}	Observations
97,89 ± 0,03	1,98 ± 0,01	0,13 ± 0,01	α_{primaire} cœur
77,71 ± 0,03	22,25 ± 0,09	-	$\beta + \alpha$ cœur
97,09 ± 0,69	2,86 ± 0,70	0,09 ± 0,01	α_{primaire} surface
0,96 ± 0,05	45,84 ± 0,24	53,19 ± 0,35	MnAl + α

- inférieur au seuil de détection de l'élément

Au regard de la petite taille des phases, les analyses de composition par diffraction des rayons X se sont avérées nécessaires pour confirmer les compositions mesurées à la microsonde de Castaing. La Figure III.9 montre que, de façon similaire à l'AZ91D, les raies (100) et (002) sont dédoublées, ce qui confirme la présence principale de deux solutions solides de magnésium : la phase α_{primaire} et la phase α se formant à la température de l'eutectique (voir Tableau III.7 pour les paramètres de maille de ces deux solutions déterminés par affinement Rietveld, en fonction de la distance par rapport à l'extrême surface).

Les mêmes observations que pour l'AZ91D peuvent être tirées : les rapports d'intensité des raies relatives à chaque phase évoluent en fonction de la profondeur de l'alliage, la surface brute semblant présenter davantage de constituant eutectique. Puis, lorsque l'on pénètre dans l'échantillon, ce rapport s'inverse et croît progressivement en faveur de la phase α_{primaire} . De plus, l'intensité des pics caractéristiques de la phase β ne varie pas au cours des différentes mesures. Enfin, la proportion d'aluminium contenue dans ces différentes solutions solides a pu être déduite. Et, à chaque fois, la proportion d'aluminium s'est avérée être très proche de celle obtenue à l'aide de la microsonde de Castaing (cf. Tableau III.8). Il est à noter que, aussi bien pour la phase α_{primaire} que pour la phase $\alpha_{\text{eutectique}}$, la proportion d'aluminium qui y est contenue est toujours moins élevée dans l'alliage AM50, comparativement à l'AZ91D.

Figure III.9 : évolution des raies (100) et (002) des solutions de Mg présentes dans l'AM50 coulé sous pression, en fonction de la profondeur par rapport à la surface.

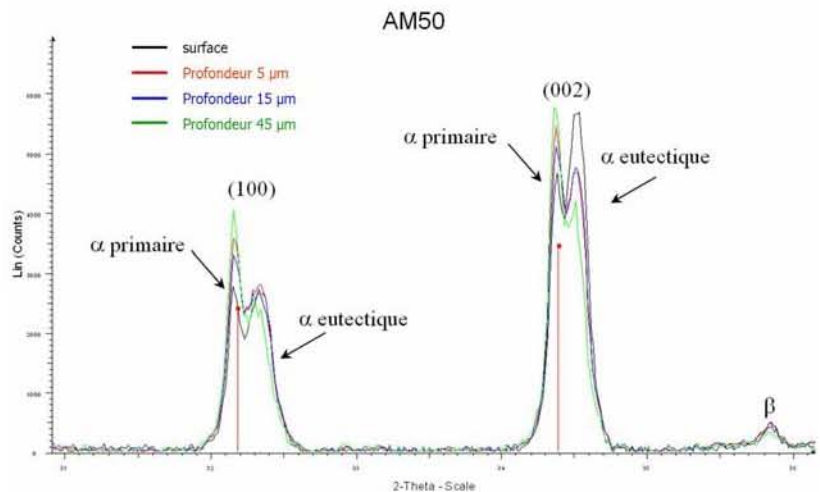


Tableau III.7 : paramètres de maille (Å) des deux solutions solides de Mg présentes dans l'AM50 coulé sous pression, en fonction de la profondeur par rapport à la surface.

	AM50			
	1 ^{ère} solution solide		2 ^{ème} solution solide	
	a	c	a	c
Surface brute	3,209	5,209	3,190	5,188
5 μm	3,207	5,206	3,189	5,184
15 μm	3,207	5,206	3,190	5,185
45 μm	3,207	5,205	3,189	5,188

Tableau III.8 : pourcentage massique d'aluminium contenu dans les différentes solutions solides de magnésium présentes dans l'alliage AM50 coulé sous pression. Comparaison entre les résultats obtenus suite à l'affinement Rietveld ou avec la microsonde de Castaing.

Alliage	Solution Solide	Affinement Rietveld	Microsonde de Castaing
AM50	α_{primaire}	≈ 1%	≈ 2%
	$\alpha_{\text{eutectique}}$	≈ 6,5%	≈ 6,2%

L'analyse XPS de la surface de peau de l'AM50 révèle, tout comme pour l'AZ91D, une pollution au silicium, impureté provenant certainement des moules métalliques dans lesquels sont coulés les alliages (Tableau III.9).

Tableau III.9 : compositions atomiques de l'extrême surface de l'AM50 coulé sous pression déterminées au moyen du XPS, pour des états de surface différents.

Alliage	Mg % _{at.}	Al % _{at.}	Zn % _{at.}	O % _{at.}	N % _{at.}	C % _{at.}	Si % _{at.}
AM50 Peau	5,4	1,5	-	20,5	1,0	67,6	4,0
AM50 Cœur	18,4	1,0	0,1	48,8	-	31,7	-

- élément non détecté

Les résultats précédents ont été obtenus sans décapage ionique et pour une surface exposée de 0,21 mm²

Tout comme l'AZ91D, l'AM50 présente un rapport Mg/Al très faible dans des conditions de peau, traduisant une plus forte présence d'aluminium près de la surface, même si ce phénomène est cependant moins marqué pour ce dernier alliage (Tableau III.10). En effet, nous pouvons observer que l'AM50 contient, quel que soit l'état de surface, moins d'aluminium que l'AZ91D dans le même état.

Tableau III.10 : rapports Mg/Al massiques et atomiques déterminés par XPS pour l'alliage AM50 coulé sous pression et dans des conditions de surface différents. Moyenne d'analyses réalisées sur cinq points différents.

Alliage	Rapport massique Mg/Al	Rapport atomique Mg/Al
AM50 Peau	4,0	4,5
AM50 Cœur	12,9	14,4

III.1.1.c. AT10.2

Pour l'alliage AT10.2, un effet de peau a été également observé. Cependant, ce dernier étant fortement similaire à celui obtenu pour l'AZ91D, il ne sera pas détaillé dans ce qui suit. La microstructure à cœur présente cependant quelques petites différences. La Figure III.10 montre une photographie MEB réalisée en mode électrons rétrodiffusés, ainsi que la cartographie des quatre éléments majeurs de l'AT10.2, et le Tableau III.11 donne les compositions déterminées grâce à la microsonde électronique de Castaing, pour chaque phase présente dans l'AT10.2.

Tout comme pour l'AZ91D, la taille des grains observée est de l'ordre d'une dizaine de micromètres. Globalement, nous pouvons distinguer quatre phases différentes :

- la phase β , qui apparaît en très clair sur la micrographie MEB. Elle contient environ 1 %_{at.} d'étain. De même que précédemment, ce résultat est à prendre avec précaution du fait que la taille de la phase β est inférieure à celle de la poire d'interaction : on mesure donc plutôt une zone diphasée constituée de $\alpha_{\text{eutectique}}$ et β ,
- deux solutions solides de magnésium α . Nous pouvons différencier une phase α_{primaire} , qui apparaît en très sombre sur l'image BSE et contenant environ 3,5 %_{at.} d'aluminium, ainsi qu'une phase $\alpha_{\text{eutectique}}$, représentée en gris plus clair et qui contient jusqu'à 10 %_{at.} d'aluminium. Il y a donc un gradient de concentration en aluminium dans la phase α , au fur et à mesure que l'on se rapproche d'une phase β , de même que pour l'étain, même si la concentration de cet élément reste inférieure à 1 %_{at.} Il convient également de noter que le pourcentage d'aluminium dans la phase α_{primaire} est très légèrement plus important près de la peau qu'au cœur des alliages,

- la phase MnAl peut aussi être observée. Tout comme l'AZ91D, les analyses réalisées à l'aide de la microsonde électronique révèlent que la composition de cette phase est, en réalité, très proche de celle du composé Al_3Mn_2 .

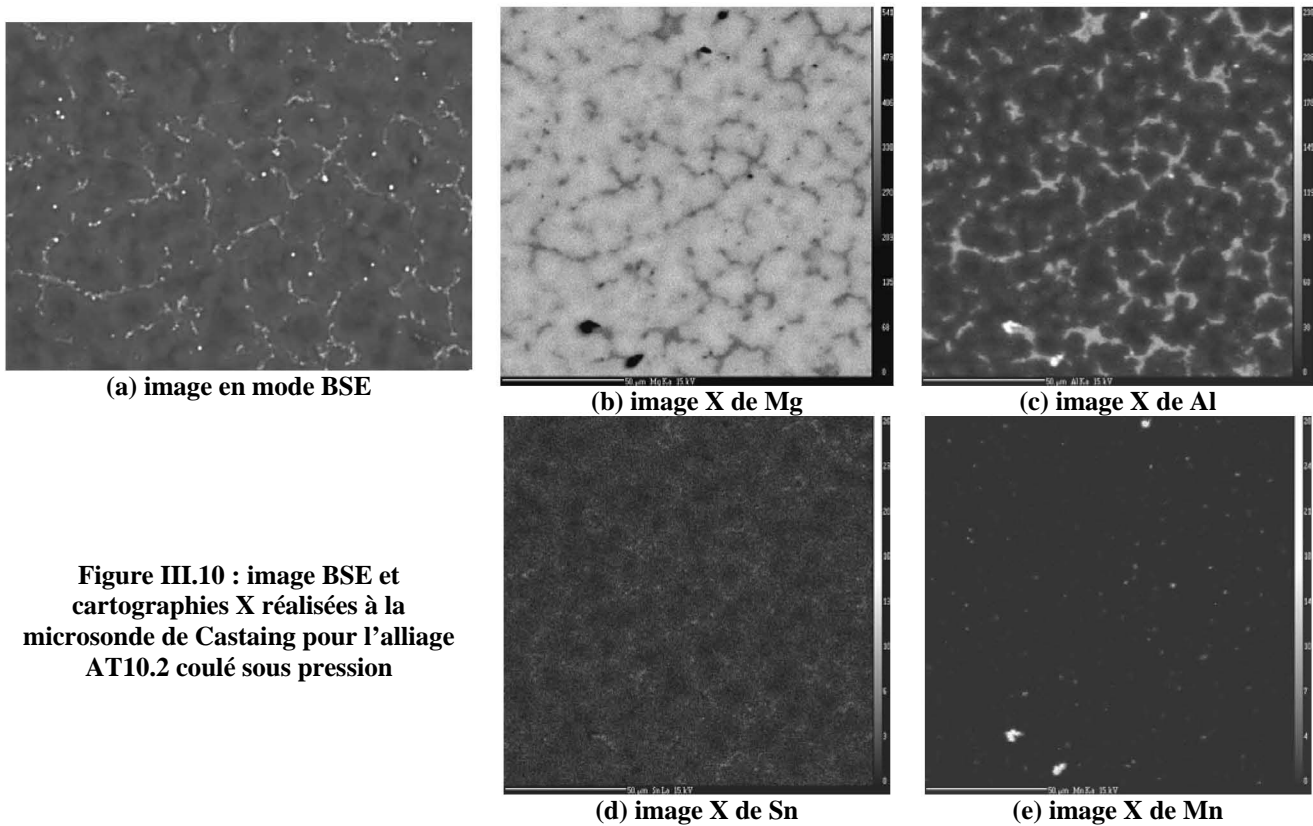


Figure III.10 : image BSE et cartographies X réalisées à la microsonde de Castaing pour l'alliage AT10.2 coulé sous pression

Tableau III.11 : composition (WDS) de l'alliage AT10.2 coulé sous pression.

Mg % _{at.}	Al % _{at.}	Mn % _{at.}	Sn % _{at.}	Observations
96,16 ± 0,14	3,62 ± 0,08	-	0,19 ± 0,02	α_{primaire} cœur
90,66 ± 1,21	8,86 ± 1,14	-	0,54 ± 0,06	$\alpha_{\text{eutectique}}$ cœur
71,82 ± 0,07	27,07 ± 0,04	-	1,09 ± 0,07	$\beta + \alpha$
93,56 ± 0,05	6,06 ± 0,07	-	0,34 ± 0,03	α_{primaire} surface
91,74 ± 0,57	7,83 ± 0,54	-	0,44 ± 0,04	$\alpha_{\text{eutectique}}$ surface
1,06 ± 0,03	60,14 ± 0,98	38,76 ± 0,68	-	MnAl + α

- inférieur au seuil de détection de l'élément

III.1.1.d. Conclusions partielles

Lorsqu'ils sont élaborés sous pression, les alliages de magnésium enrichis en aluminium présentent une microstructure fine, relativement homogène et sont principalement constitués par la solution solide α_{primaire} et l'eutectique $\alpha+\beta$.

Ces alliages présentent cependant des différences microstructurales dues principalement à leur teneur globale en aluminium :

- les nuances AZ91D et AT10.2 présentent une quantité de phase β plus importante aux joints de grains par rapport à l'AM50. La précipitation de cette phase en plus grande proportion est liée à une

concentration initiale en aluminium plus élevée, ce qui entraîne également une augmentation de la teneur en aluminium de la phase α ,

- la microstructure de la peau des alliages « bruts de coulée » riches en aluminium (AZ91D et AT10.2) est caractérisée par la présence de larges agglomérats de phase β . Ces agglomérats sont probablement liés au procédé de coulée sous pression lui-même. Conformément au diagramme de phase Mg-Al, une première solidification d'une phase α pauvre en aluminium s'effectue au contact du moule dans lequel les alliages sont coulés sous pression. Ensuite, le liquide résiduel de composition proche de l'eutectique et présent aux joints de grains est poussé vers la surface de ce moule, sous l'effet de la pression de l'extrudeuse. Ce mécanisme est à l'origine d'un enrichissement en phase β localisé sur certaines zones de la surface. Enfin, l'hypothèse précédente est corroborée par le fait que la solution solide secondaire dite $\alpha_{\text{eutectique}}$ est souvent prépondérante sur les premiers micromètres de l'alliage,
- les grains de phases α sont relativement homogènes au cœur de toutes les nuances d'alliages. Cependant, il est important de noter la présence de larges plages de grains de phase α (sans phase β), ce qui entraîne une discontinuité de composition sur des zones de 100 à 200 μm . Certains auteurs émettent l'hypothèse d'une première solidification dans la buse d'injection de l'extrudeuse, ce qui expliquerait la présence de larges amas ou de gros grains de phase α ¹⁶³,
- enfin, il faut également noter que la morphologie de la surface est relativement homogène, en raison d'une solidification rapide au contact du moule métallique lisse dans lequel les alliages sont coulés sous pression. Cependant, l'inclusion de gaz à l'interface moule / métal, ainsi que le phénomène de solidification secondaire du liquide eutectique, sont souvent à l'origine de porosités ou de fissures locales en surface.

III.1.2. Alliages de type AZ91E coulés par gravité : influence du processus d'élaboration

Trois alliages coulés par gravité dans des moules d'origines différentes ont été analysés :

- AZ91E coulé par gravité dans un moule métallique (chaud), et présentant une vitesse de refroidissement intermédiaire,
- AZ91E coulé par gravité dans un moule en sable (froid), et présentant une vitesse de refroidissement lente,
- AZ91E coulé par gravité dans une coquille céramique (chaude), et présentant une vitesse de refroidissement intermédiaire, du fait de la faible épaisseur de la coquille.

Ces trois alliages ont tous subi un traitement thermique de type T6 qui, après une remise en solution de la phase β , conduit à la précipitation fine de cette même phase, ce qui permet d'améliorer aussi bien les propriétés mécaniques que la résistance à la corrosion.

III.1.2.a. AZ91E coulé par gravité dans un moule métallique

Tout d'abord, l'observation au microscope optique de la surface après attaque métallographique (Figure III.11.a) met en évidence des grains dont la taille est comprise entre 30 et 60 μm . De plus, l'observation de la surface au microscope électronique à balayage (Figure III.11.b) permet de révéler une surface quelque peu rugueuse et poreuse. L'analyse EDS effectuée sur cette surface n'a cependant pas révélé la présence de contaminants extérieurs pouvant provenir du procédé d'élaboration.

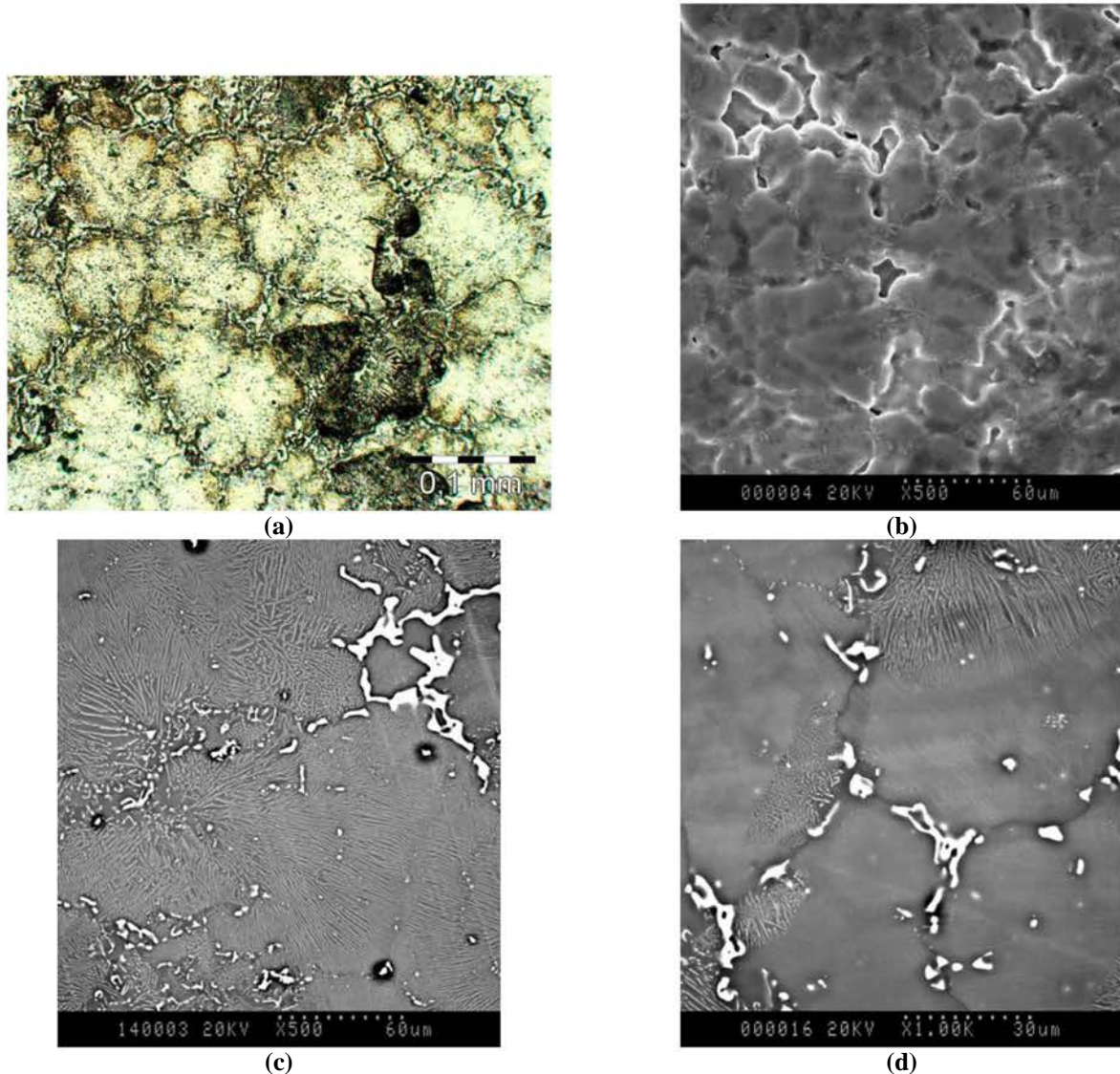


Figure III.11 : AZ91E coulé par gravité dans un moule métallique (chaud). (a) surface polie et attaquée, (b) photographie en microscopie électronique à balayage (mode électrons secondaires) de la surface originelle, (c) et (d) photographies en microscopie électronique à balayage (mode électrons rétrodiffusés) de la coupe transversale.

Les observations réalisées au microscope électronique à balayage sur les coupes transverses de l'AZ91E coulé par gravité dans un moule métallique (Figure III.11.c/d) montrent que le traitement T6 conduit, aux joints de grains, à une structure très fine de type « eutectique » composée de fins bâtonnets de phases α et β . Le traitement T6 induit une transformation, dans l'état solide, de la structure de l'alliage initialement monphasé après le traitement de remise en solution T4, en une structure lamellaire. Cette

transformation de type discontinu est initiée sur les joints de grains et s'accompagne d'un durcissement de la zone transformée : $\alpha_{\text{primaire (sursaturée)}} \leftrightarrow \alpha_{\text{secondaire (saturée)}} + \beta$.

Les coupes transverses montrent également la présence :

- d'une phase α_{primaire} sans structure lamellaire, et contenant environ 7 %_{at.} d'aluminium (cf. Tableau III.12). Tout comme pour les alliages coulés sous pression, ce pourcentage augmente très légèrement en s'approchant de la surface. Le pourcentage de zinc contenu dans cette phase est très faible,
- de traces de phase β : cette dernière n'a donc pas été totalement dissoute durant l'étape de vieillissement. Les mesures réalisées avec la microsonde électronique de Castaing (Tableau III.12) montrent que sa composition varie peu en fonction de la localisation. Contrairement aux alliages coulés sous pression, cette dernière a pu être déterminée avec précision sur des précipités de taille correcte : elle s'approche d'une composition correspondant à $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{10,5}$, ce qui est assez proche de $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$,
- de précipités de MnAl , uniformément répartis dans l'alliage.

Tableau III.12 : composition (WDS) de l'alliage AZ91E coulé par gravité dans un moule métallique (chaud).

Mg % _{at.}	Al % _{at.}	Mn % _{at.}	Zn % _{at.}	Observations
92,61 ± 0,05	7,18 ± 0,01	-	0,20 ± 0,03	α_{primaire} cœur
60,60 ± 0,20	38,26 ± 0,26	-	1,22 ± 0,01	β cœur
92,00 ± 0,09	7,72 ± 0,04	-	0,26 ± 0,04	α_{primaire} surface
60,84 ± 0,56	38,05 ± 0,54	-	1,12 ± 0,01	β surface
17,71 ± 0,06	60,53 ± 0,67	21,60 ± 0,24	0,16 ± 0,01	$\text{MnAl} + \alpha$

- inférieur au seuil de détection de l'élément

III.1.2.b. AZ91E coulé par gravité dans un moule en sable (froid)

Dans le cas de l'AZ91E coulé par gravité dans un moule en sable, on note globalement les mêmes observations que pour l'alliage coulé dans un moule métallique. Quelques petites différences apparaissent cependant :

- l'attaque métallographique permet de révéler des grains de taille plus importante, entre 100 et 200 μm (Figure III.12.a). Cette taille de grain diminue près de la surface de l'alliage,
- la surface est ici beaucoup plus rugueuse en comparaison avec l'AZ91E coulé dans un moule métallique (Figure III.12.b). Ceci est dû à l'utilisation d'un moule en sable. Néanmoins, l'analyse EDS n'a montré la présence d'aucune impureté,
- on retrouve également une phase $\alpha_{\text{eutectique}}$ montrant une structure lamellaire (Figure III.12.c/d). Cependant, la phase α_{primaire} non lamellaire contient plus d'aluminium (aux alentours de 10 %_{at.} d'après le Tableau III.13) et la proportion de phase β semble plus importante, comparativement à l'alliage coulé dans un moule métallique,
- enfin, contrairement aux alliages précédents, le pourcentage d'aluminium dans la phase α a tendance à diminuer lorsqu'on se rapproche de la peau de l'alliage.

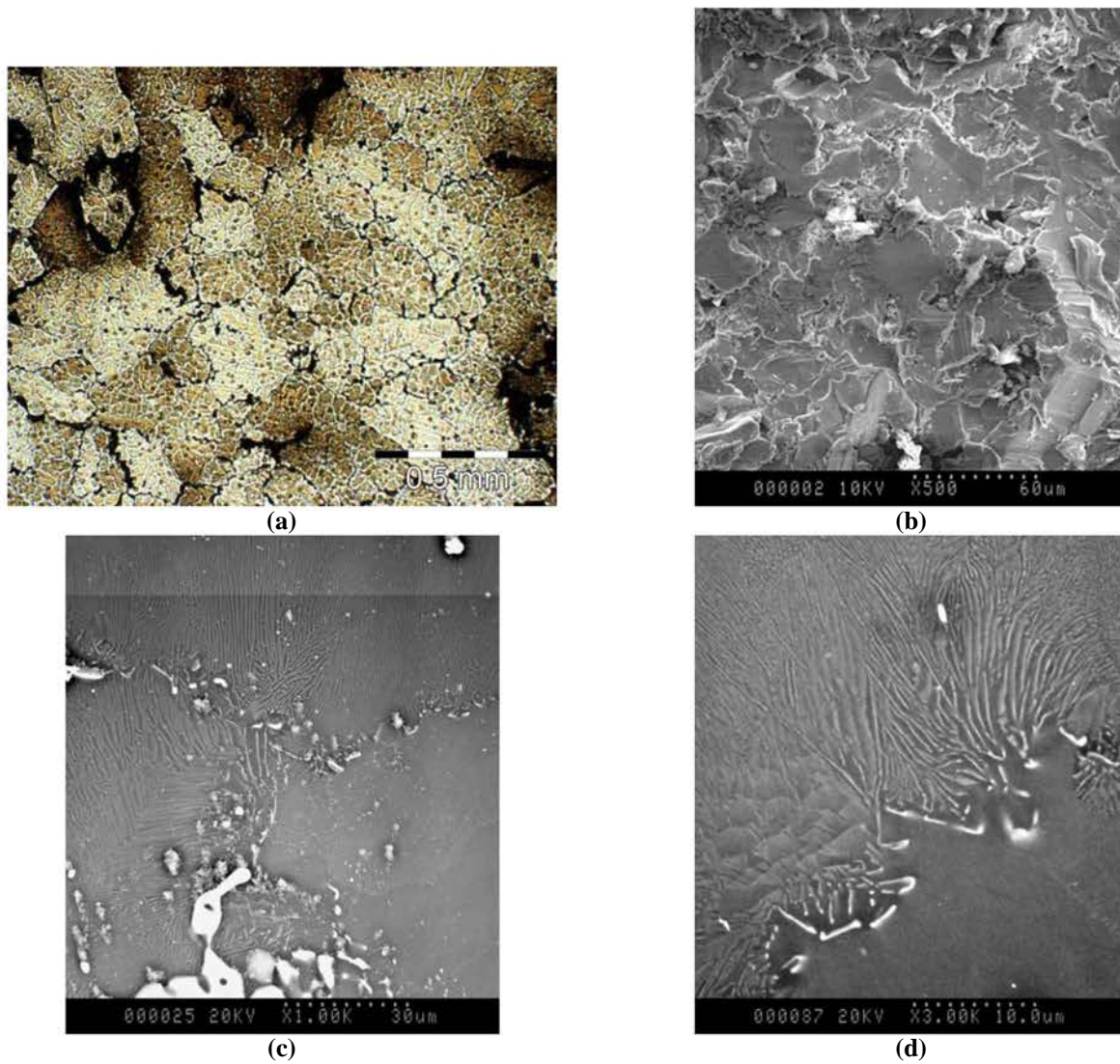


Figure III.12 : AZ91E coulé par gravité dans un moule en sable (froid). (a) photographie en microscopie optique de la surface polie et attaquée, (b) photographie en microscopie électronique à balayage (mode électrons secondaires) de la surface originelle, (c) et (d) photographies en microscopie électronique à balayage (mode électrons rétrodiffusés) de la coupe transversale.

Tableau III.13 : composition (WDS) de l'alliage AZ91E coulé par gravité dans un moule en sable (froid).

Mg % _{at.}	Al % _{at.}	Mn % _{at.}	Zn % _{at.}	Observations
89,82 ± 0,73	9,76 ± 0,72	-	0,41 ± 0,03	α _{primaire} cœur
60,55 ± 0,14	38,03 ± 0,15	-	1,45 ± 0,05	β cœur
91,17 ± 0,38	8,38 ± 0,25	-	0,42 ± 0,05	α _{primaire} surface
3,93 ± 0,14	70,55 ± 0,38	25,35 ± 0,12	0,18 ± 0,02	MnAl + α
- inférieur au seuil de détection de l'élément				

III.1.2.c. AZ91E coulé par gravité dans une coquille céramique (chaude)

Dans le cas de l'AZ91E coulé par gravité dans une coquille céramique, on note globalement les mêmes observations que pour les deux autres alliages coulés par gravité. Quelques petites différences apparaissent cependant :

- l'attaque métallographique permet de révéler des grains de taille comprise entre 50 et 80 μm (Figure III.13.a),
- on retrouve une phase $\alpha_{\text{eutectique}}$ montrant une structure lamellaire (Figure III.13.c/d). Cependant, la phase α_{primaire} non lamellaire contient de l'aluminium aux alentours de 8 %_{at.} d'après le Tableau III.14. Tout comme pour l'AZ91E coulé par gravité dans un moule métallique, ce pourcentage augmente très légèrement lorsque l'on se rapproche de la surface,
- la proportion de phase β semble nettement moins importante (Figure III.13.b) que pour les autres alliages coulés de façon gravitaire. Elle n'a même pas été détectée lors des analyses quantitatives réalisées à la microsonde électronique de Castaing (Figure III.14 et Tableau III.14),
- en revanche, la proportion de phase MnAl est très importante, comme en témoignent les images X réalisées pour les quatre éléments majeurs (Figure III.14).

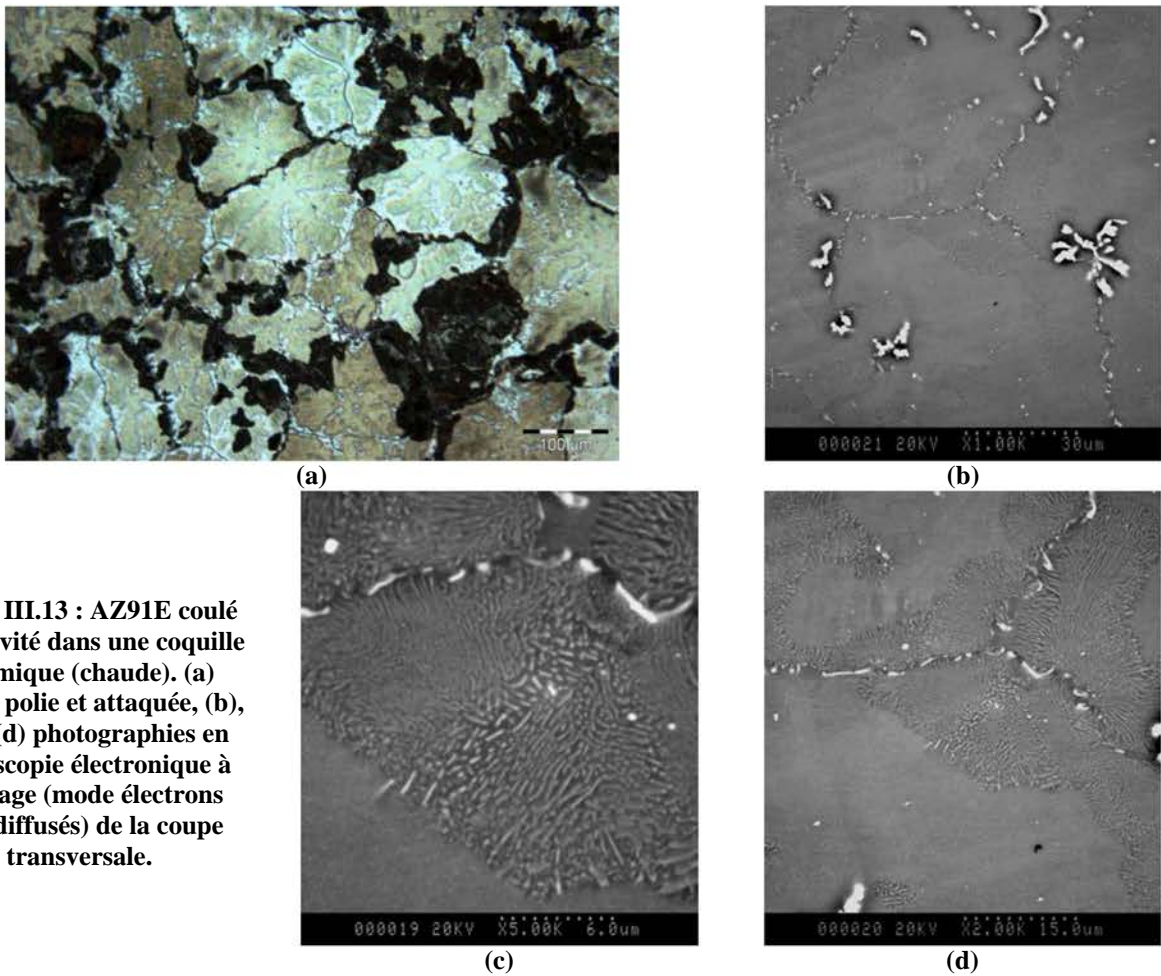
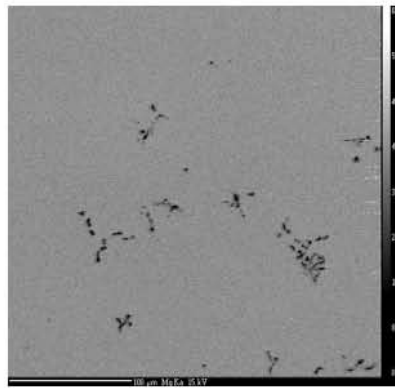
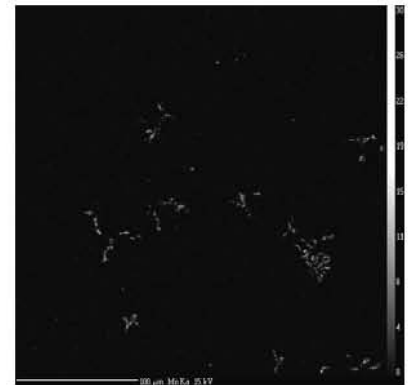


Figure III.13 : AZ91E coulé par gravité dans une coquille céramique (chaude). (a) surface polie et attaquée, (b), (c) et (d) photographies en microscopie électronique à balayage (mode électrons rétrodiffusés) de la coupe transversale.

Tableau III.14 : composition (WDS) de l'alliage AZ91E coulé par gravité dans une coquille céramique (chaude).

Mg % _{at.}	Al % _{at.}	Mn % _{at.}	Zn % _{at.}	Observations
91,64 ± 0,05	8,09 ± 0,09	-	0,25 ± 0,01	α _{primaire} cœur
91,17 ± 0,08	8,57 ± 0,08	-	0,26 ± 0,01	α _{primaire} surface
6,09 ± 0,48	69,11 ± 0,37	24,72 ± 0,08	-	MnAl + α

- inférieur au seuil de détection de l'élément

**(a) image BSE, mode électrons rétrodiffusés****(b) image X de Mg****(c) image X de Al****(d) image X de Mn****Figure III.14 : image BSE et cartographies X réalisées à la microsonde de Castaing pour l'alliage AZ91E coulé par gravité dans une coquille céramique.**

III.1.2.d. Conclusions partielles

Pour tous les alliages de type AZ91E coulés par gravité, les tailles de grain sont beaucoup plus importantes et la concentration en aluminium de la phase α est globalement plus élevée que pour les alliages coulés sous pression, en raison d'une vitesse de refroidissement beaucoup plus lente imposée par le procédé de coulée lui-même. Cela implique que, contrairement aux alliages coulés sous pression, la phase β ne tapisse plus l'ensemble des joints de grains. En revanche, le traitement T6 conduit à une structure très fine de type eutectique, composée de fins bâtonnets de phases α et β et localisée principalement aux joints de grains.

Cependant, quelques paramètres diffèrent pour ces alliages coulés de façon gravitaire, suivant les conditions utilisées :

- les tailles de grain peuvent être différentes. En particulier, les tailles de grain observées pour l'AZ91E coulé dans un moule en sable sont plus importantes que pour les autres alliages, ce qui est dû à une vitesse de refroidissement du mélange en fusion plus lente,

- la proportion de phase β semble plus importante pour l'AZ91E coulé dans un moule en sable, alors que cette phase est peu détectable pour l'alliage coulé dans une coquille céramique. Ce dernier montre, en revanche, une très forte précipitation du composé intermétallique MnAl,
- contrairement aux alliages coulés sous pression, très peu de différences de microstructure ont été observées entre la peau de l'alliage « brut de coulée » et le cœur. Seuls des niveaux de rugosité (très différents selon le processus d'élaboration utilisé) ont été remarqués : par exemple, les plaques d'AZ91E coulées dans un moule en sable présentent une très forte rugosité par rapport aux deux autres alliages coulés par gravité. De façon générale, la rugosité est assez marquée pour les alliages coulés par gravité, alors qu'elle est peu importante pour les alliages coulés sous pression.

III.2. Caractérisation électrochimique des alliages de magnésium

Les différents résultats électrochimiques obtenus sur les alliages de magnésium enrichis en aluminium sont présentés dans cette partie. Toutes les mesures ont été réalisées sans agitation, ni désaération, et à température ambiante.

III.2.1. Alliages coulés sous pression : différence de comportement à la corrosion entre le cœur et la peau et influence de la concentration en aluminium

III.2.1.a. Milieu atmosphérique : norme ASTM D1384-87

Le comportement électrochimique des alliages AZ91D, AT10.2 et AM50 coulés sous pression et non traités thermiquement a été étudié en milieu eau ASTM D1384-87 (pH = 8,3). Ces alliages ont été étudiés dans des conditions de « cœur », soit après avoir été polis. Des échantillons d'AZ91D et d'AM50 ont été également étudiés dans des conditions de « peau », c'est-à-dire sans aucun polissage ou décapage au préalable. Les résultats concernant l'AT10.2 dans des conditions de peau ne seront pas présentés dans ce qui suit, ces derniers étant fortement similaires à ceux enregistrés pour l'AZ91D dans les mêmes conditions de surface.

III.2.1.a.1. *Comportement électrochimique global*

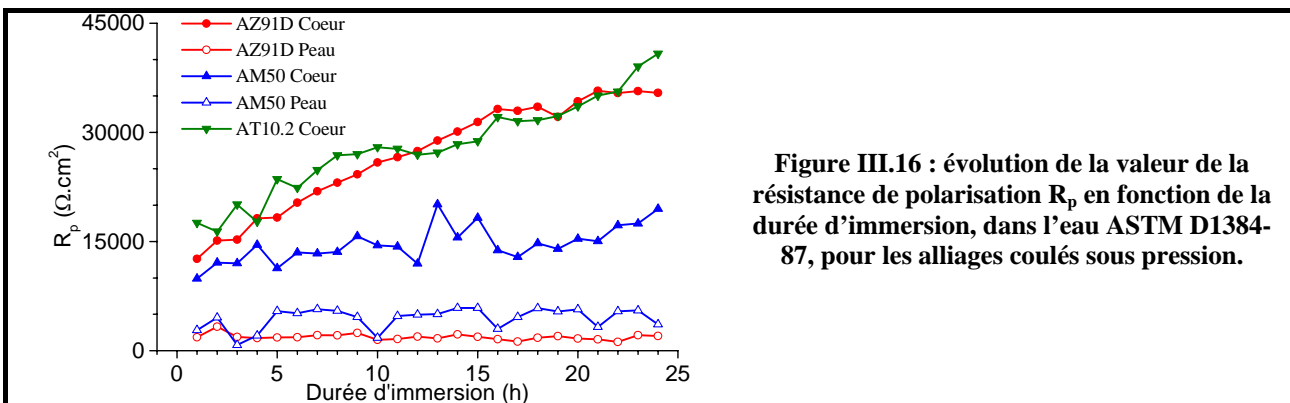
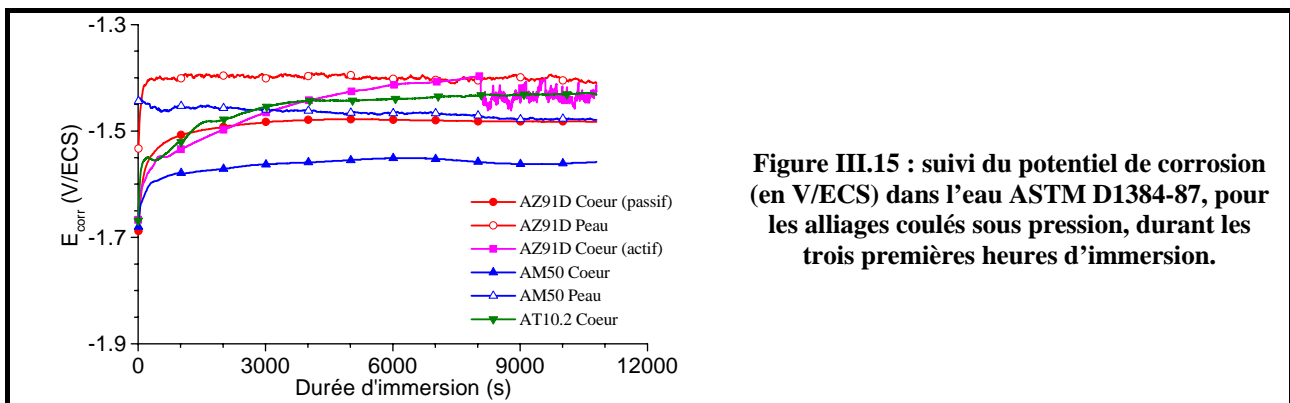
La Figure III.15 représente l'évolution du potentiel de corrosion (E_{corr}) des alliages coulés sous pression, durant les trois premières heures d'immersion dans l'eau ASTM D1384-87.

Dans des conditions de cœur, il convient de noter que le potentiel de corrosion le plus noble a été déterminé pour l'alliage contenant le plus d'aluminium, à savoir le nouvel alliage AT10.2. Puis on trouve en seconde position l'AZ91D, l'AM50 présentant le potentiel de corrosion le plus cathodique. Ces résultats nous permettent d'émettre l'hypothèse qu'un anoblissement du potentiel de corrosion est relié à une plus

forte teneur globale en aluminium de l'alliage. Dans des conditions de cœur, E_{corr} augmente jusqu'à atteindre une valeur stable (comprise entre -1,6 et -1,4 V/ECS pour les différents alliages).

Pour l'AZ91D dans des conditions de cœur, certains essais montrent, après un temps d'immersion variable, une chute de la valeur du potentiel de corrosion qui se trouve être ensuite extrêmement instable (Figure III.15, courbe cœur actif). Il semblerait que l'alliage puisse passer d'un état passif (potentiel stable à -1.4 V/ECS) à un état actif (potentiel instable). Ce phénomène a également pu être observé pour l'AT10.2 (non représenté sur la Figure III.15), mais jamais pour l'AM50.

Dans des conditions de peau, le potentiel de corrosion est également plus anodique d'environ 100 mV pour l'AZ91D par rapport à l'AM50. De façon générale, il est instable et évolue sur environ +/- 30 mV (contrairement à celui enregistré pour le cœur des alliages), ce qui peut être dû à des phénomènes de piqûration engendrés par l'hétérogénéité de la surface ou à la présence d'une couche peu protectrice à l'interface. Enfin, les échantillons testés dans des conditions de peau présentent toujours un potentiel plus noble de 100 à 150 mV par rapport à ceux testés dans des conditions de cœur.



L'évolution de la valeur de la résistance de polarisation R_p a été suivie en fonction du temps d'immersion, sur une période de 24 heures (Figure III.16).

Dans des conditions de cœur, les alliages contenant les teneurs en aluminium les plus importantes (AT10.2 et AZ91D) présentent des valeurs de R_p plus élevées. Peu de différences sont à noter entre ces deux nuances. En revanche, l'AM50 se caractérise par des valeurs de R_p deux à trois fois inférieures aux deux alliages précédents.

Dans des conditions de peau, les valeurs de R_p restent faibles par rapport à celles enregistrées pour les alliages testés à cœur. La nuance AM50 semble même plus résistante que l’AZ91D dans l’eau ASTM D1384-87.

De même que pour les mesures de potentiel de corrosion précédentes, les valeurs de résistance de polarisation sont très dépendantes de la teneur globale en aluminium dans l’alliage, mais également de la microstructure de la surface testée.

Pour les différents alliages coulés sous pression et dans des conditions de surface différentes, les courbes potentiodynamiques obtenues dans le domaine anodique, après 24 heures d’immersion dans l’eau ASTM D1384-87, sont représentées sur la Figure III.17. Le comportement électrochimique est encore une fois à différencier en fonction de la composition de l’alliage et de sa microstructure.

Dans des conditions de peau, les deux alliages (AZ91D et AM50) présentent un comportement actif à haut potentiel, avec des densités de courant de l’ordre du $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Aucun palier de passivation n’est observé et les densités de courant de corrosion enregistrées sont de l’ordre de 20 à 40 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Tableau III.15).

Par contre, dans des conditions de cœur, les densités de courant de corrosion déterminées sont de l’ordre du $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Tableau III.15). Les alliages à forte teneur en aluminium (AT10.2 et AZ91D) montrent un domaine de passivité sur environ une centaine de millivolts, et la rupture de cette passivité se produit aux alentours de -1,4 V/ECS. Les densités de courant de passivation relevées sont faibles et inférieures à 1 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour ces deux alliages. En revanche, l’alliage pauvre en aluminium (AM50) présente un très long palier de passivation et un potentiel de piqûration situé aux environs de -1,15 V/ECS. Cependant, les densités de courant de passivation enregistrées, de l’ordre de 3 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, montrent que la couche passive de cet alliage est moins protectrice que celle présente sur l’AZ91D ou l’AT10.2.

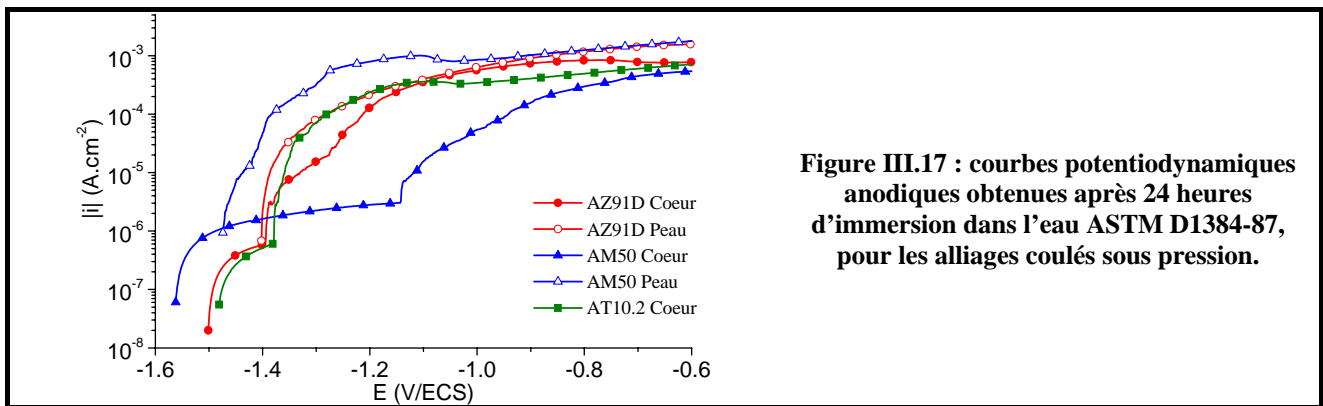


Figure III.17 : courbes potentiodynamiques anodiques obtenues après 24 heures d’immersion dans l’eau ASTM D1384-87, pour les alliages coulés sous pression.

Tableau III.15 : densités de courant de corrosion déterminées à partir des courbes de polarisation anodiques pour les alliages coulés sous pression (MRI) dans des conditions de cœur ou de peau.

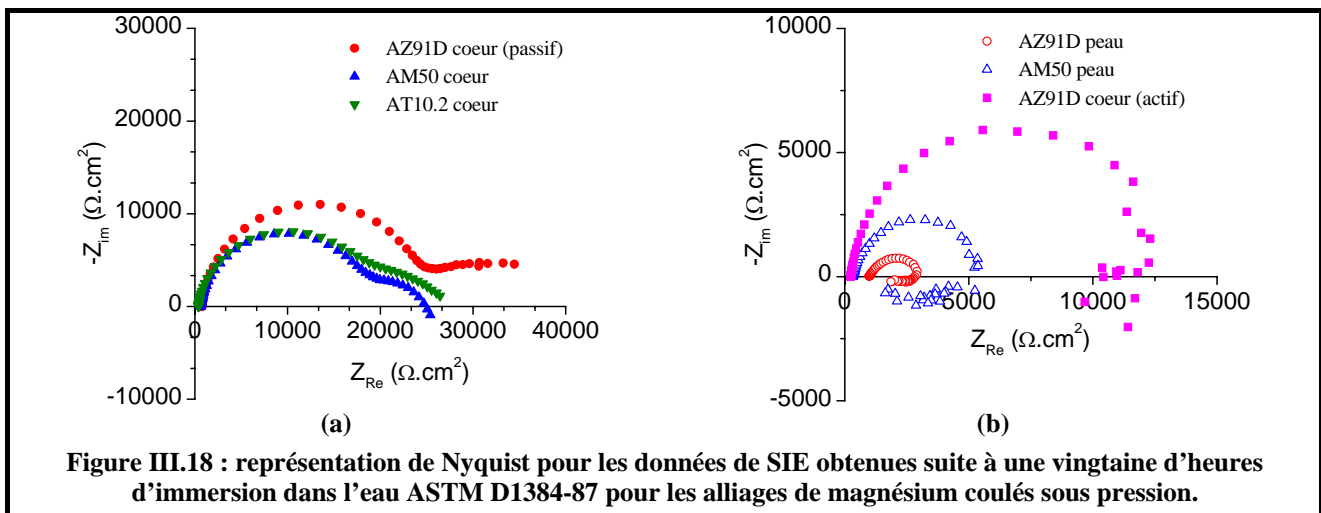
	AZ91D		AM50		AT10.2
	Cœur	Peau	Cœur	Peau	Cœur
$I_{\text{corr}} (\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	1,03	43,01	3,01	25,79	0,74

III.2.1.a.2. Spectroscopie d’Impédance Electrochimique

Afin d'étudier la stabilité des alliages sur un temps relativement long, des mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique ont été réalisées sur une quarantaine d'heures, dans l'eau ASTM D1384-87. Dans des conditions de cœur et pour tous les alliages, deux boucles capacitives sont observées (une à hautes fréquences (HF) et une à basses fréquences (BF), cf. Figure III.18.a), traduisant par conséquent le fait que deux phénomènes différents se produisent à l'interface métal / solution :

- la boucle HF est attribuée à la réaction de transfert de charge entre le solvant et le métal, et le diamètre de cette boucle permet de déterminer la résistance de transfert de charge R_t , qui traduit la vitesse de dissolution du métal. Certains auteurs attribuent également à cette boucle HF une contribution des produits de corrosion formés sur la surface, en plus du processus de transfert de charge^{1,36}. Les valeurs de capacités associées à la boucle HF peuvent correspondre à la capacité de double couche (C_{dl}) d'une surface partiellement recouverte d'un film passif,
- la boucle BF est relative au transport de masse (ou transport de matière) dans les pores du film passif, c'est-à-dire à la diffusion des ions à travers la couche d'oxydes ou d'hydroxydes formée sur la surface.

Pour les alliages testés dans des conditions de peau, une boucle capacitive HF est également observée. En revanche, à base fréquence, nous pouvons noter l'apparition d'une boucle inductive en lieu et place de la boucle capacitive BF, signe que la peau de l'extrême surface des alliages de magnésium est le siège d'un mécanisme de corrosion différent de celui se produisant au cœur (Figure III.18.b). De plus, cette boucle inductive est constituée de deux constantes de temps différentes.



Enfin, la transition d'un état passif à un état actif a également pu être mise en évidence pour certains échantillons d'AZ91D (Figure III.18.b) ou d'AT10.2 dans des conditions de cœur :

- avant que la transition ne se produise, lorsque l'alliage est dans un état passif, deux boucles capacitives sont observées,
- après que la transition se soit produite (c'est-à-dire quand le potentiel de corrosion devient instable), lorsque l'alliage est dans un état actif, la boucle capacitive BF est remplacée par une boucle inductive, comme observé sur la Figure III.18.b.

Conformément aux observations qualitatives précédentes, les données de spectroscopie d'impédance électrochimique ont pu être correctement modélisées avec les circuits électroniques équivalents représentés sur la Figure III.19.a pour les échantillons dans des conditions de cœur (et dans un état passif) et sur la Figure III.19.b pour les échantillons dans des conditions de peau.

Concernant les échantillons polis et présentant une transition passif / actif, il est difficile de pouvoir modéliser correctement les données de spectroscopie d'impédance électrochimique dès lors que la transition à l'état actif s'est produite, du fait d'un potentiel de corrosion E_{corr} extrêmement instable occasionné par ce phénomène. Cependant, le circuit équivalent ayant donné les résultats les plus satisfaisants dans ce cas est celui représenté sur la Figure III.19.b.



Figure III.19 : circuits électroniques équivalents utilisés pour modéliser les données d'impédance, (a) échantillons polis, (b) échantillons non polis.

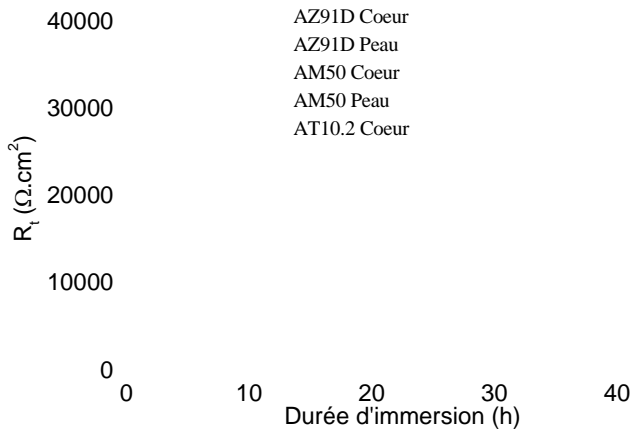


Figure III.20 : évolution de la valeur de la résistance de transfert de charge R_t ($\Omega.cm^2$), en fonction de la durée d'immersion, dans l'eau ASTM D1384-87, pour les alliages coulés sous pression.

La modélisation des données d'impédance électrochimique a permis de déterminer précisément la résistance de transfert de charge R_t (ou R_{HF}), le paramètre principal permettant de déterminer la vitesse de corrosion des alliages (Figure III.20).

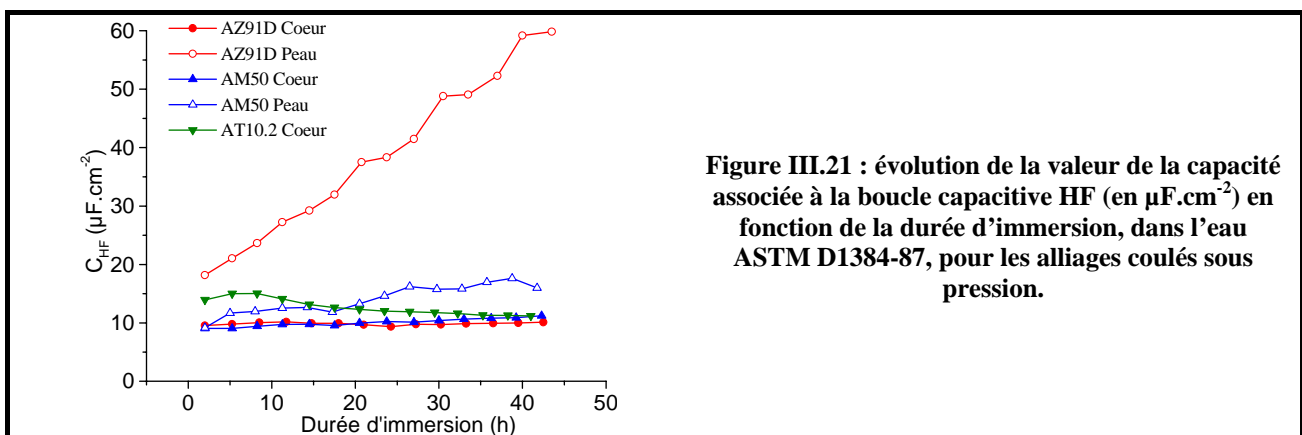
Dans des conditions de cœur et pour les trois alliages coulés sous pression, la résistance de transfert de charge augmente avec le temps d'immersion, traduisant une diminution de la vitesse de dissolution. Les deux nuances concentrées en aluminium (AZ91D et AT10.2) sont caractérisées par des résistances à la corrosion très proches, puisque leurs valeurs de R_t respectives sont assez semblables. De plus, ces alliages semblent légèrement plus résistants que l'AM50, car présentant des valeurs de R_t un peu plus élevées.

Dans des conditions de peau, les valeurs de R_t évoluent peu durant 40 heures d'immersion et sont très inférieures à celles enregistrées pour les alliages dans des conditions de cœur. Cependant, dans ces

conditions de surface, l'alliage pauvre en aluminium (AM50) est deux fois plus résistant à la corrosion que l'AZ91D, car présentant des valeurs de R_t deux fois plus élevées.

L'évolution de la valeur de la capacité associée à la boucle HF, en fonction du temps d'immersion dans l'eau ASTM D1384-87, est représentée sur la Figure III.21. Pour chaque alliage, C_{HF} est attribuée à la capacité de double couche C_{dl} . Dans des conditions de cœur et pour l'AM50 dans des conditions de peau, les valeurs de C_{HF} se stabilisent autour de $10 \mu F.cm^{-2}$, ce qui reste faible par rapport aux valeurs de capacité de double couche C_{dl} généralement obtenues pour un métal nu (de l'ordre de $50 \mu F.cm^{-2}$) : au regard des faibles valeurs de C_{HF} enregistrées, nous pouvons penser que le film d'oxydes / hydroxydes formé est plus ou moins protecteur. L'influence prédominante de l'effet du film de produits de corrosion formé sur la surface par rapport au processus de transfert de charge^{1,36} peut également expliquer les faibles valeurs de C_{HF} enregistrées.

En revanche, pour l'AZ91D dans des conditions de peau, les valeurs de C_{HF} relevées augmentent très fortement au cours de l'immersion dans l'eau ASTM, jusqu'à atteindre 50 à $60 \mu F.cm^{-2}$. Dans ce dernier cas, le processus de transfert de charge est prédominant, et l'AZ91D dans ces conditions de surface ne présente pratiquement aucune couche passive.



Afin de caractériser électrochimiquement les couches passives en fonction du potentiel anodique ou cathodique appliqué, les spectres d'impédance ont également été enregistrés pour l'alliage AZ91D dans des conditions de cœur et sous diverses polarisations. Après avoir été immergés durant trois heures au potentiel de corrosion dans l'eau ASTM D1387-84, les échantillons sont soumis à toute une série de mesures de SIE entre -200 et $+200$ mV/ E_{corr} . Avant chaque mesure à un potentiel donné, l'échantillon est maintenu pendant une heure à ce même potentiel, puis la mesure de SIE est réalisée. Les diagrammes de Nyquist obtenus à partir des données d'impédance électrochimique présentent des formes différentes suivant le potentiel de polarisation appliqué.

Pour des potentiels anodiques par rapport au potentiel de corrosion, deux comportements peuvent être distingués en fonction du potentiel appliqué :

- sur le palier de passivation (entre 0 et +75 mV/E_{corr}), les graphes de Nyquist présentent deux boucles capacitives et les données d'impédance peuvent être modélisées par le circuit équivalent R(Q(R(QR))) (Figure III.19.a). Le comportement des alliages est passif dans ce domaine de surtensions anodiques par rapport au potentiel de corrosion. Par contre, une décroissance de la taille de la boucle capacitive HF est observée avec l'élévation du potentiel anodique imposé. Par conséquent, la dissolution métallique est de plus en plus importante avec l'augmentation de la polarisation anodique imposée,
- dans des conditions de piqûration (à partir de 100 mV/E_{corr}), les graphes de Nyquist présentent une boucle HF capacitive et une boucle BF inductive. Dans ce cas, les données d'impédance peuvent être modélisées avec le circuit équivalent R(Q(R(LR)(LR))) (Figure III.19.b). De plus, la taille de la boucle anodique continue à décroître avec l'augmentation du potentiel anodique imposé.

Pour des potentiels cathodiques par rapport au potentiel de corrosion, deux comportements peuvent être différenciés en fonction du potentiel appliqué :

- pour des potentiels cathodiques imposés compris entre -25 et -150 mV/E_{corr}, une seule et unique boucle capacitive est observée. La taille de cette boucle capacitive diminue lorsque le potentiel appliqué est plus cathodique par rapport au potentiel de corrosion. Les données d'impédance correspondantes peuvent être modélisées par le circuit équivalent R(QR),
- pour E = -200 mV/E_{corr}, le graphe de Nyquist présente une boucle HF capacitive et une boucle BF inductive à une seule constante de temps. Les données d'impédance correspondantes peuvent être alors modélisées par le circuit équivalent R(Q(R(LR))).

Tableau III.16 : évolution des paramètres i , R_{HF} et $R_{HF}.i$ déterminés pour différentes surtensions cathodiques ou anodiques à partir des circuits équivalents mentionnés, pour l'alliage AZ91D coulé sous pression (MRI).

E (mV/E _{corr})	i ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)	R_{HF} ($\Omega.\text{cm}^2$)	$R_{HF}.i$ (mV)	Circuit Equivalent
-200	-81,3	961	-78,1	R(QR(LR))
-150	-17,0	4660	-79,2	R(QR)
-100	-8,4	9858	-82,8	R(QR)
-50	-3,5	13440	-47,0	R(QR)
-25	-2,5	20160	-50,4	R(QR)
0	0	23710	0	R(Q(R(QR)))
+25	1,0	18520	18,5	R(Q(R(QR)))
+50	1,8	17360	31,2	R(Q(R(QR)))
+75	2,5	14580	36,5	R(Q(R(QR)))
+100	38,7	4212	163,0	R(QR(LR)(LR))
+150	59,0	2965	174,9	R(QR(LR)(LR))
+200	79,3	2477	196,4	R(QR(LR)(LR))

Le Tableau III.16 présente, pour chaque polarisation cathodique ou anodique appliquée sur l'AZ91D, la valeur de la résistance HF déterminée au moyen du circuit électronique mentionné, ainsi que celle de la densité de courant correspondante. Pour chaque polarisation, la valeur du produit $R_{HF}.i$ (en mV) est calculée, dans le but de tracer une courbe intensité-potential pour l'AZ91D qui ne tient compte que du seul processus de transfert de charge.

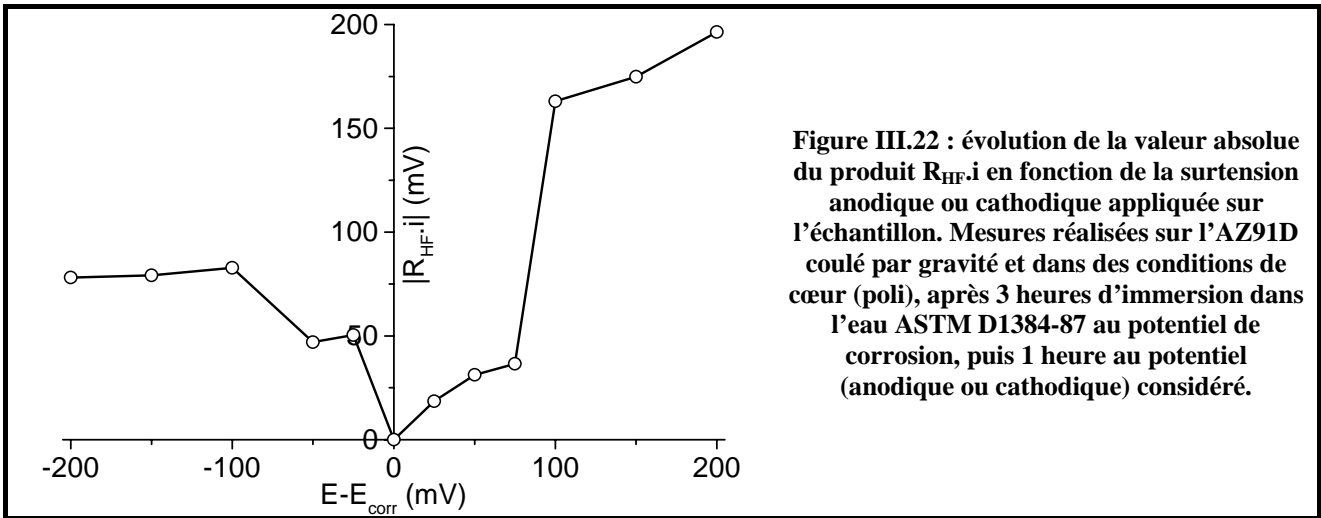
En effet, dans le cas où seuls les transferts de charges électroniques interviennent dans la cinétique des réactions, la résistance de polarisation R_p s'identifie à la résistance de transfert de charge R_t . La relation de Stern et Geary entre la résistance de polarisation et le courant de corrosion se justifie donc rigoureusement puisqu'elle repose sur les lois de Tafel. Cependant, lorsque $R_p \neq R_t$, l'estimation de R_p est suspecte. A la relation de Stern et Geary, il est alors préférable de substituer une relation de même nature, mais plus générale, portant uniquement sur les paramètres de transfert qui, eux seuls, obéissent aux relations exponentielles de type Tafel¹⁶⁴ :

$$R_t = \frac{1}{I_{corr} \left(\frac{1}{R_{t,a} I_a} - \frac{1}{R_{t,c} I_c} \right)} \quad (\text{EqIII.1})$$

Dans cette nouvelle forme généralisée de la relation de Stern, applicable à l'impédance de transfert de charge, les pentes de Tafel sont remplacées par les termes d'impédance, véritables exposants des lois exponentielles : les limites des produits (résistance de transfert $R_t \times$ courant I) qui sont extraites des mesures d'impédance sur les branches anodique et cathodique, de part et d'autre du potentiel de corrosion E_{corr} . D'après M. Keddam, la validité de la nouvelle forme généralisée de Stern est considérablement étendue lorsqu'on prend en compte les véritables paramètres de transfert de charge R_t fournis par les mesures d'impédance. Ainsi, les difficultés dues à la nécessité de connaître β_a et β_c pour appliquer la relation de Stern et Geary disparaissent. De plus, d'un point de vue expérimental, R_t est plus facilement accessible que R_p , dont la mesure exige souvent, à cause de la lenteur des processus électrochimiques mis en jeu en corrosion, de travailler à des fréquences subacoustiques. Ces fréquences étant de l'ordre du millihertz, il est d'ailleurs douteux qu'un appareil puisse réellement évaluer R_p .

La Figure III.22 montre l'évolution du produit $R_{HF}.i$ en fonction de la surtension anodique ou cathodique imposée. Le produit $R_{HF}.i$ augmente plus rapidement pour l'application d'une surtension anodique plutôt que cathodique. Pour des densités de polarisation anodiques, on note une cassure se produisant entre +75 et +100 mV/ E_{corr} , associée au passage de l'état passif à l'état actif et corroborée par le changement de la boucle BF (basses fréquences) d'une forme capacitive à inductive. De plus, il est important de noter que c'est aussi aux alentours de +100 mV/ E_{corr} que se produit la rupture du plateau de passivité sur les courbes de polarisation anodiques (cf. Figure III.17). En revanche, pour des densités de polarisation cathodiques, le produit $R_{HF}.i$ semble atteindre un état stationnaire pour l'application de surtensions

cathodiques inférieures ou égales à $-100 \text{ mV}/E_{\text{corr}}$. Dans ce cas, H_2O joue le rôle de réducteur et la présence du plateau est liée à la nécessité d'évacuer H_2 qui s'est formé.

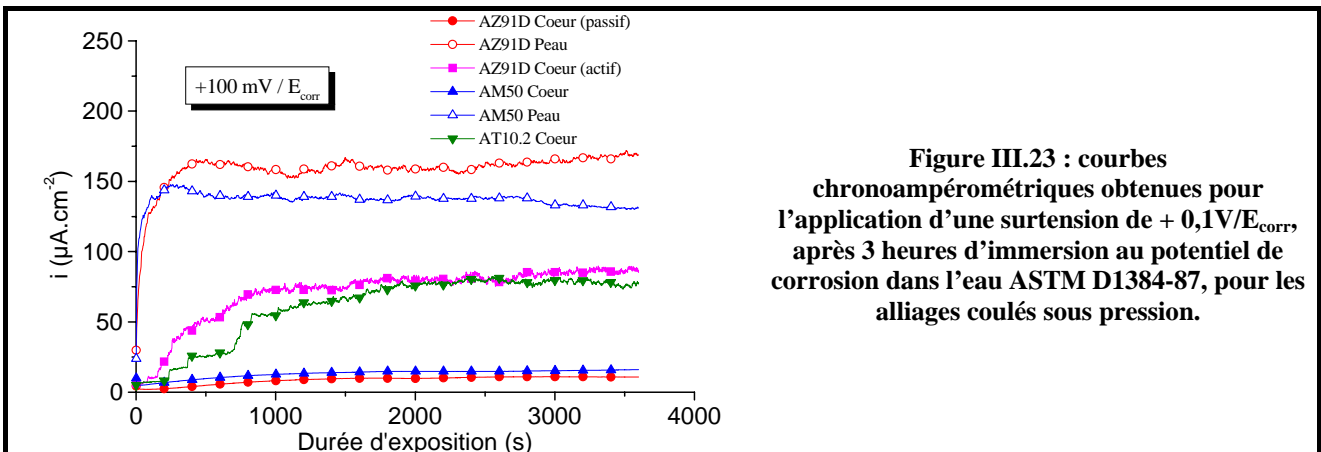


III.2.1.a.3. Chronoampérométrie

Afin de simuler des conditions d'oxydation des alliages (lors de couplages galvaniques par exemple), la stabilité de l'état passif a été évaluée par l'enregistrement des courbes chronoampérométriques à $+0,1$ et $+0,2 \text{ V}/E_{\text{corr}}$, après trois heures d'immersion au potentiel de corrosion dans l'eau ASTM D1384-87 (Figure III.23 et Figure III.24 respectivement).

D'après les courbes intensité-potential enregistrées à $+0,1 \text{ V}/E_{\text{corr}}$, les échantillons dans des conditions de cœur montrent des densités de courant nettement plus faibles que les échantillons dans des conditions de peau, si l'on excepte la nuance AT10.2 qui résiste un peu moins bien à une oxydation prolongée. Enfin, pour un échantillon d'AZ91D dans des conditions de cœur et passé dans un état actif avant la mesure de chronoampérométrie, la valeur de la densité de courant mesurée est environ dix fois plus élevée que pour un échantillon ne présentant pas ce phénomène.

A $+0,2 \text{ V}/E_{\text{corr}}$, tous les alliages présentent des densités de courant élevées comprises entre 100 et 200 $\mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$: ils sont clairement oxydés. Cependant, on peut noter que les alliages dans des conditions de cœur semblent résister un peu mieux à ce test, par rapport aux alliages dans des conditions de peau ou dans des conditions de cœur et passés dans un état actif avant la mesure de chronoampérométrie.



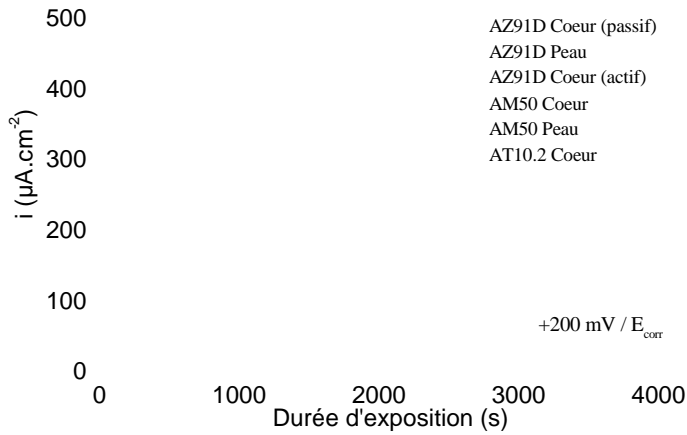


Figure III.24 : courbes chronoampérométriques obtenues pour l'application d'une surtension de + 0,2V/E_{corr}, après 3 heures d'immersion au potentiel de corrosion dans l'eau ASTM D1384-87, pour les alliages coulés sous pression.

La Figure III.25 est représentative des observations réalisées au microscope électronique à balayage, après l'application d'une surtension de +0,2 V/E_{corr} pendant une heure dans l'eau ASTM. Nous pouvons observer que, dans de telles conditions, la phase α est oxydée puis dissoute en priorité, l'avancement de la corrosion étant stoppé par la phase β qui joue le rôle de barrière protectrice aux joints de grains.

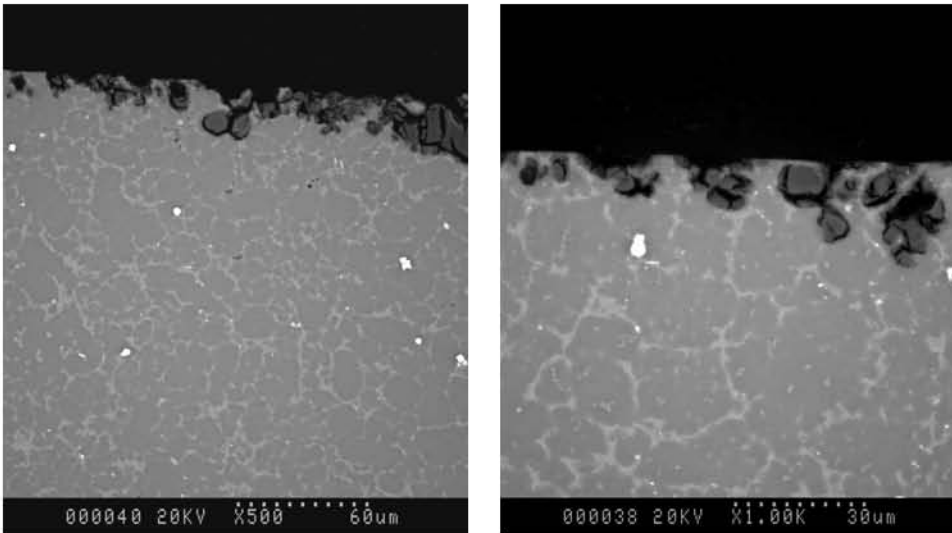


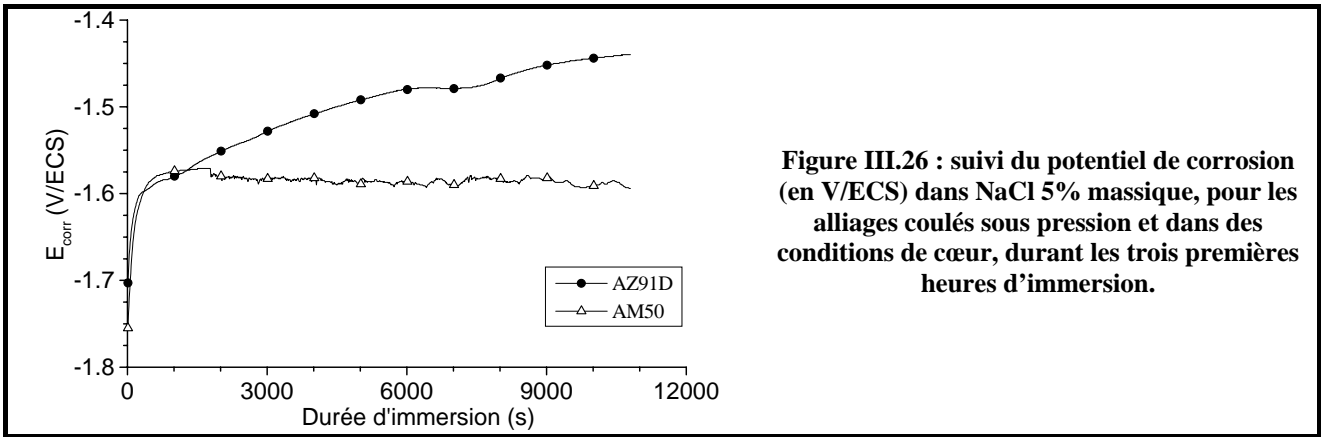
Figure III.25 : observations MEB obtenues pour l'AZ91D coulé sous pression, après l'application d'une surtension de + 0,2V/E_{corr} pendant une heure, dans l'eau ASTM D1384-87.

III.2.1.b. Milieu NaCl 5% massique

Des mesures électrochimiques ont également été réalisées sur les alliages AZ91D et AM50 coulés sous pression et immergés dans NaCl 5% massique, électrolyte bien plus corrosif que l'eau ASTM. Dans ce milieu, les mesures ont été réalisées sur des échantillons polis uniquement (conditions de cœur).

III.2.1.b.1. Comportement électrochimique général

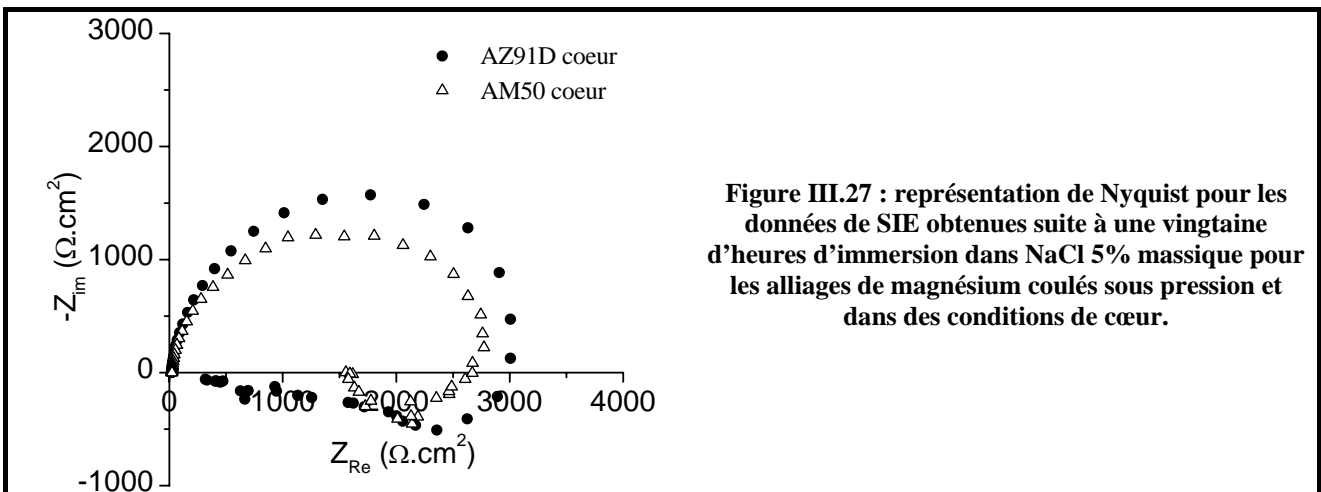
L'évolution du potentiel de corrosion E_{corr} durant les trois premières heures d'immersion en milieu NaCl 5% massique est représentée sur la Figure III.26. Dans cet électrolyte, tout comme dans l'eau ASTM D1387-84, l'AZ91D est l'alliage qui présente le potentiel de corrosion le plus noble, ce qui est probablement lié à sa plus forte teneur en aluminium globale.



Les courbes de polarisation anodiques ne seront pas analysées en détail. Nous pouvons cependant signaler qu'elles ne présentent pas de palier de passivation et que les valeurs de densités de courant mesurées en fin d'expérience sont bien plus importantes que dans l'eau ASTM D1384-87 (pratiquement de l'ordre de $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ dans NaCl à 5% massique contre $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour l'eau ASTM). Ces observations permettent donc de confirmer la plus forte corrosivité de NaCl 5%, comparée à celle de l'eau ASTM D1384-87. De plus, dans ces conditions, les alliages sont dans un état actif sur tout le domaine de polarisation anodique.

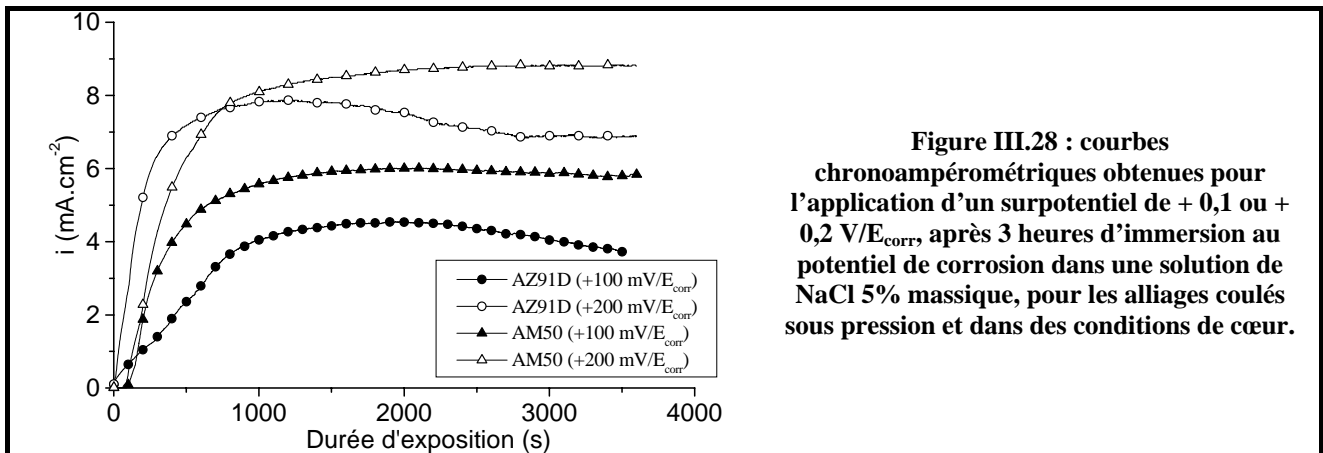
III.2.1.b.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

L'allure générale des graphes de Nyquist, pour les alliages immergés dans NaCl 5% massique, met en évidence une boucle HF capacitive et une boucle BF inductive (cf. Figure III.27). Il est difficile de pouvoir modéliser correctement les données de spectroscopie d'impédance électrochimique du fait de mesures « bruitées », en raison du potentiel de corrosion E_{corr} extrêmement instable. Cependant, le circuit équivalent ayant donné les résultats les plus satisfaisants est celui représenté sur la Figure III.19.b. Nous pouvons signaler que les valeurs de la résistance de transfert de charge R_t diminuent rapidement en début d'immersion et sont environ dix fois moins importantes qu'en milieu eau ASTM D1384-87, pour des alliages dans les mêmes conditions de surface. L'AZ91D semble également un peu plus résistant que l'AM50 dans ce milieu très corrosif.



III.2.1.b.3. Chronoampérométrie

La Figure III.28 montre les courbes chronoampérométriques enregistrées à +0,1 et +0,2 V/E_{corr}, après trois heures d'immersion dans NaCl 5% massique. Pour chaque potentiel imposé, l'AZ91D est l'alliage qui présente la densité de courant la plus basse. On peut noter ici aussi la forte corrosivité de l'électrolyte utilisé, en comparaison avec l'eau ASTM D1384-87, puisque les densités de courant mesurées dans NaCl 5% massique sont une centaine de fois plus élevées pour un potentiel de +100 mV/E_{corr}, et une cinquantaine de fois plus importantes pour un potentiel de +200 mV/E_{corr}.



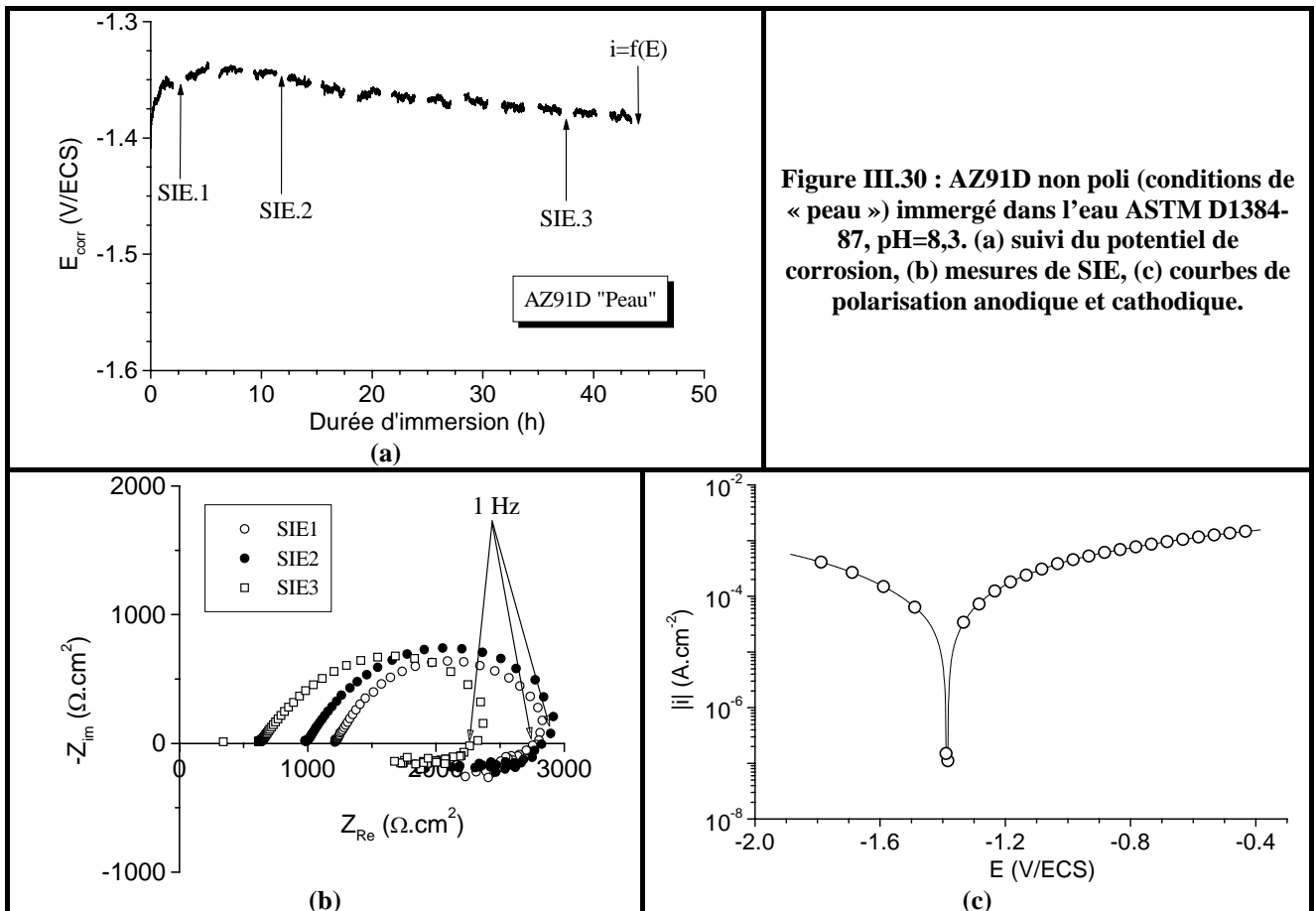
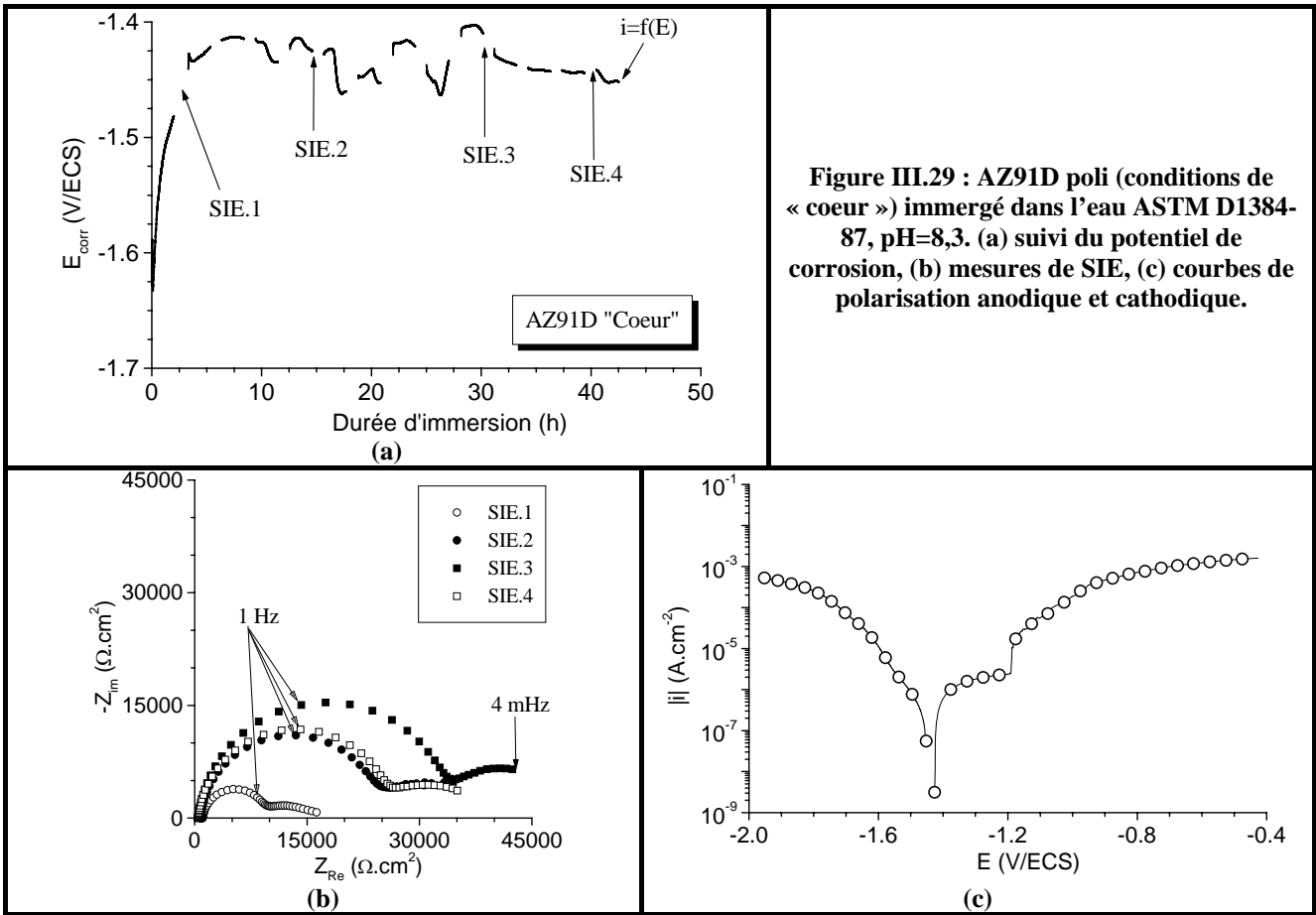
III.2.1.c. Bilan

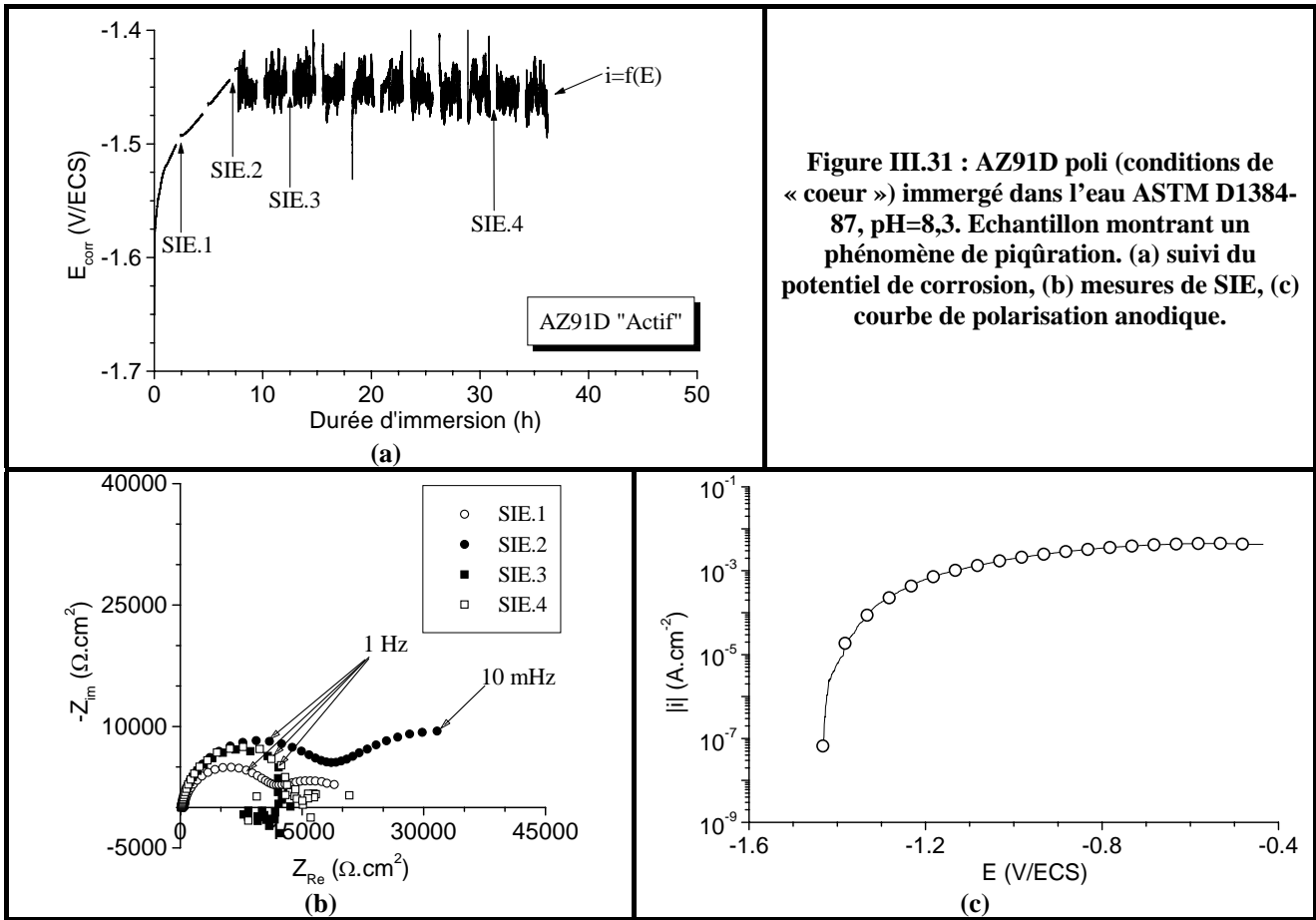
En résumé, le comportement électrochimique en milieu corrosif neutre des alliages de type Mg-Al coulés sous pression dépend à la fois de la teneur globale en aluminium de l'alliage et de sa microstructure. Trois comportements électrochimiques différents ont été observés.

Le premier comportement électrochimique observé est caractéristique d'un **comportement passif**. Dans ce cas, nous pouvons systématiquement noter :

- un potentiel de corrosion globalement stable et généralement assez faible,
- des mesures de SIE qui mettent en évidence deux phénomènes capacitifs distincts : le transfert de charge et un phénomène de diffusion,
- un plateau de passivation sur la courbe de polarisation anodique.

Ce comportement passif peut être illustré par la Figure III.29 (exemple de l'AZ91D dans des conditions de cœur). **Le comportement passif est observé pour tous les alliages dans les conditions de cœur** immergés dans l'eau ASTM D1384-87.





Le second comportement électrochimique observé est caractéristique d'un **comportement actif**. Il est systématiquement caractérisé par :

- un potentiel de corrosion instable et souvent élevé,
- des mesures de SIE mettant en évidence un phénomène inductif marqué pour les basses fréquences,
- une absence de plateau de passivation sur la courbe de polarisation anodique.

Le comportement actif est induit par un phénomène de piqûration (observé par ailleurs en métallographie). Il est illustré par la Figure III.30 (exemple de l'AZ91D dans des conditions de peau). **Ce comportement actif est systématiquement observé pour les alliages dans les conditions de peau, c'est à dire « bruts de coulée »**. A noter que, dans un électrolyte très corrosif de type NaCl, tous les alliages montrent un comportement de type actif, et ce quel que soit leur état de surface initial.

Le troisième comportement électrochimique observé est qualifié de **comportement instable**. En effet, dans des conditions de cœur, **les alliages de magnésium enrichis en aluminium peuvent passer d'un état passif à un état actif**. La Figure III.31 met en évidence ce phénomène pour l'alliage AZ91D. La transition de l'état passif à l'état actif se traduit par :

- une brusque chute sur une trentaine de mV pour le potentiel de corrosion, suivi par une importante instabilité de ce potentiel au-delà de ce point,

- la disparition de la seconde boucle capacitive et l'apparition d'une boucle inductive à basses fréquences lors des mesures de SIE. Ce changement de comportement s'accompagne par la diminution de la résistance au transfert de charge R_t ,
- la disparition du plateau de passivation lors de la polarisation anodique finale.

Le passage de l'état passif à l'état actif est attribué à un phénomène de piqûration devenant prédominant à l'interface. Ce phénomène de transition état passif / état actif est observé pour les alliages concentrés en aluminium testés dans des conditions de cœur : on peut estimer qu'il se produit dans 40% des cas pour l'alliage AZ91D et dans 80% des cas pour l'alliage AT10.2, au cours des quarante premières heures d'immersion. En revanche, il n'a jamais été observé pour l'alliage AM50 (moins riche en aluminium) dans les mêmes conditions.

Les données concernant l'AM50 et l'AT10.2 coulés sous pression sont répertoriées en Annexe 2.

III.2.2. Alliages coulés par gravité : influence des conditions d'élaboration

Comme nous l'avons vu précédemment, les conditions d'élaboration sont à l'origine de microstructures différentes pour les alliages de magnésium. La nuance AZ91E a été coulée par gravité selon trois procédés d'élaboration différents :

- AZ91E coulé dans un moule métallique chaud par SV (Finlande),
- AZ91E coulé dans un moule en sable froid par Stone Foundries (Grande Bretagne),
- AZ91E coulé dans une coquille céramique chaude par VTT (Finlande).

Afin d'atteindre les propriétés mécaniques souhaitées, tous les alliages ont subi un traitement thermique de type T6.

Les propriétés électrochimiques de ces alliages coulés par gravité ont été comparées à celles de l'AZ91D coulé sous pression (voir chapitre III.2.1.a), et ce aussi bien dans des conditions de cœur (polis) ou des conditions de peau (non polis).

III.2.2.a. Alliages dans des conditions de cœur (polis)

III.2.2.a.1. Comportement électrochimique global

Dans des conditions de cœur, la Figure III.32 montre que les potentiels de corrosion des AZ91E coulés par gravité sont stables et surtout faibles (inférieurs à -1.5V) par rapport à celui de l'AZ91D coulé sous pression. L'explication de cette différence de potentiel provient certainement de la plus forte proportion de phase β présente dans le dernier alliage.

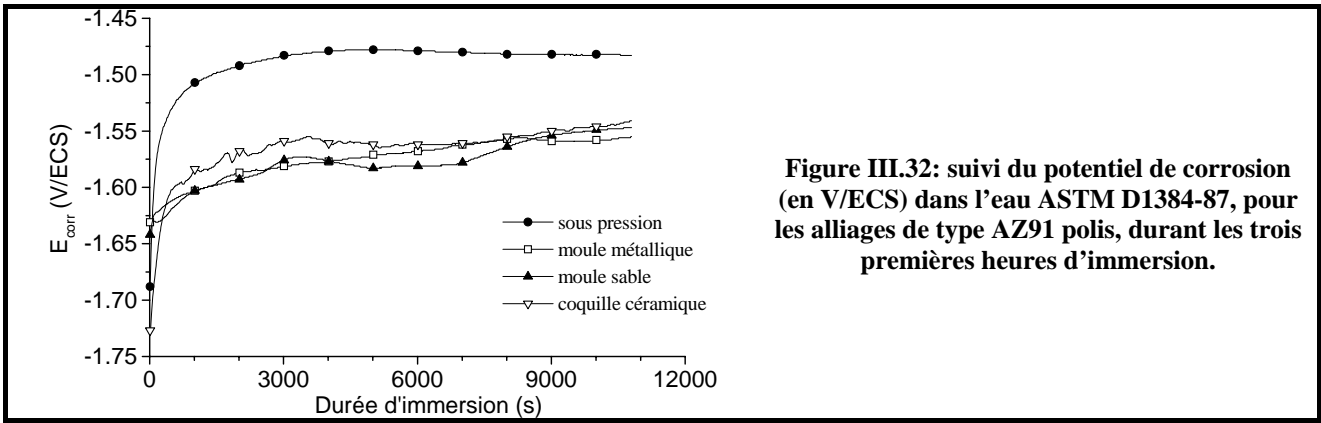


Figure III.32: suivi du potentiel de corrosion (en V/ECS) dans l'eau ASTM D1384-87, pour les alliages de type AZ91 polis, durant les trois premières heures d'immersion.

L'évolution de la valeur de la résistance de polarisation R_p en fonction du temps d'immersion montre que les AZ91E coulés par gravité dans un moule métallique ou une coquille céramique sont légèrement plus résistants que l'AZ91D coulé sous pression (Figure III.33). Il reste toutefois très difficile d'effectuer un classement de ces alliages.

Cependant, il convient de signaler la chute de la valeur de la résistance de polarisation enregistrée pour l'AZ91E coulé par gravité dans un moule en sable, à partir d'une dizaine d'heures d'immersion. Ce phénomène s'accompagne, pour ce dernier alliage seulement, de mesures très bruitées qui semblent être la conséquence d'un phénomène de piqûration.

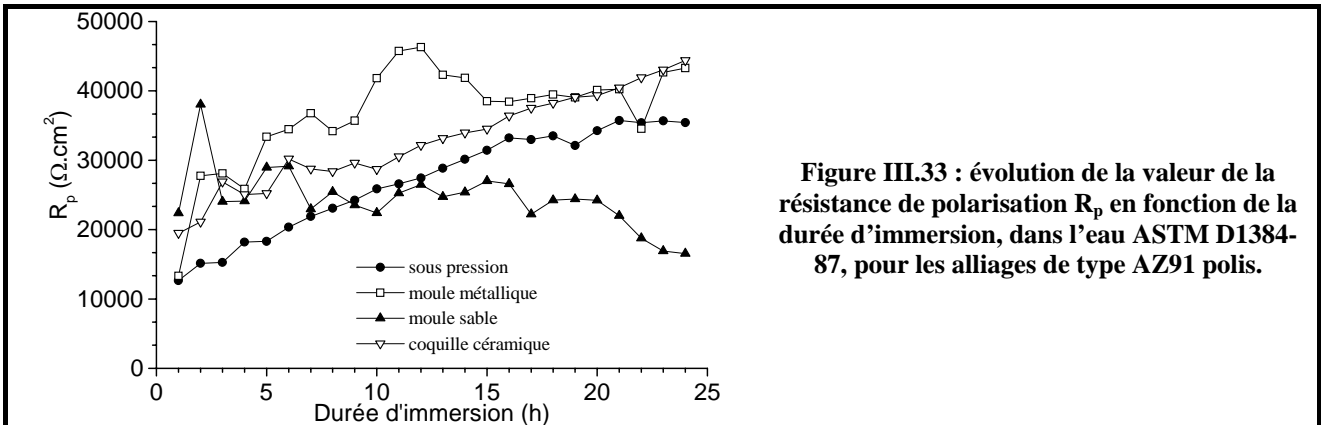


Figure III.33 : évolution de la valeur de la résistance de polarisation R_p en fonction de la durée d'immersion, dans l'eau ASTM D1384-87, pour les alliages de type AZ91 polis.

Les courbes potentiodynamiques obtenues dans le domaine anodique, pour les différents alliages AZ91 dans des conditions de cœur et après 24 heures d'immersion dans l'eau ASTM D1384-87, sont représentées sur la Figure III.34. Tous les alliages AZ91E coulés par gravité présentent, de façon générale, des domaines de passivation (s'étendant sur 100 à 300 mV environ) plus étendus que celui de l'AZ91D coulé sous pression. Cependant, les densités de courant de passivation déterminées pour les alliages coulés par gravité sont plus élevées que celle relevée pour l'AZ91D coulé sous pression. Les couches passives formées sur les alliages coulés par gravité peuvent donc être qualifiées de moins protectrices si l'on considère les densités de courant de passivation, même si elles se révèlent plus stables sur une plus grande plage de potentiel.

Dans le domaine de piqûration à haut potentiel, les alliages peuvent être classés en deux groupes : l'AZ91D coulé sous pression et l'AZ91E coulé par gravité dans une coquille céramique montrent des

densités de courant plus élevées, de l'ordre de 1 à 2 mA.cm⁻², contre 0,2 mA.cm⁻² pour les AZ91E coulés par gravité dans des moules en sable ou métallique.

En ce qui concerne les densités de courant de corrosion (Tableau III.17), elles sont toutes inférieures à 2 µA.cm⁻², mais sont légèrement plus élevées pour les AZ91E coulés par gravité dans un moule en sable ou métallique.

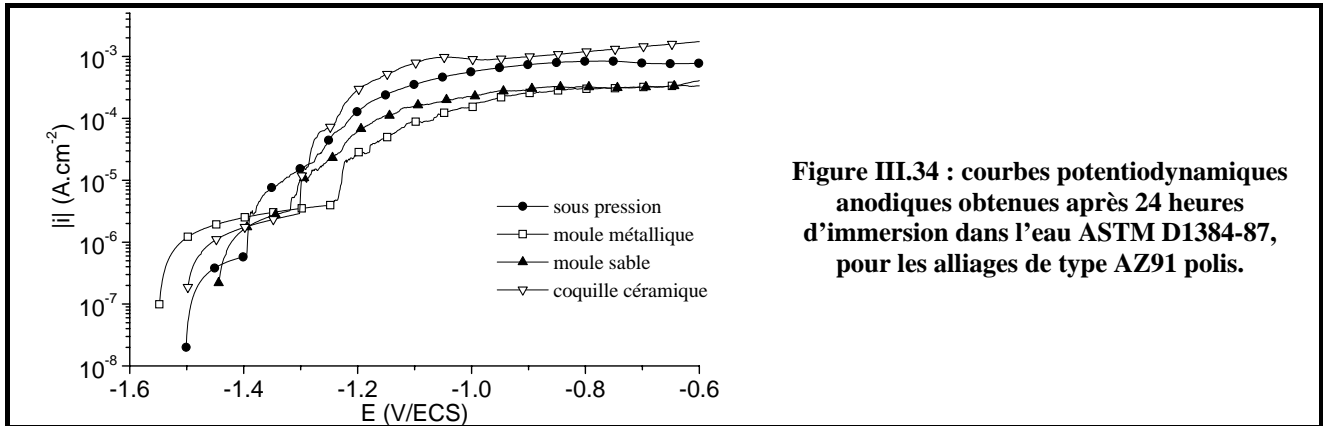


Figure III.34 : courbes potentiodynamiques anodiques obtenues après 24 heures d'immersion dans l'eau ASTM D1384-87, pour les alliages de type AZ91 polis.

Tableau III.17 : densités de courant de corrosion déterminées à partir des courbes de polarisation anodiques pour les alliages de type AZ91 dans des conditions de cœur.

	AZ91D coulé sous pression	AZ91E coulé moule métallique	AZ91E coulé moule sable	AZ91E coulé coquille céramique
I _{corr} (µA.cm ⁻²)	1,03	1,41	1,40	0,97

III.2.2.a.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Le comportement passif des alliages coulés par gravité dans des conditions de cœur est confirmé par les mesures d'impédance électrochimique qui mettent en évidence des graphes de Nyquist présentant deux boucles capacitives, respectivement à hautes (HF) et basses (BF) fréquences (cf. Figure III.35). Les données de spectroscopie d'impédance électrochimique ont donc pu être correctement modélisées avec le circuit électronique équivalent R(Q(R(QR))) représenté sur la Figure III.19.a et précédemment utilisé pour les alliages coulés sous pression dans les mêmes conditions de surface.

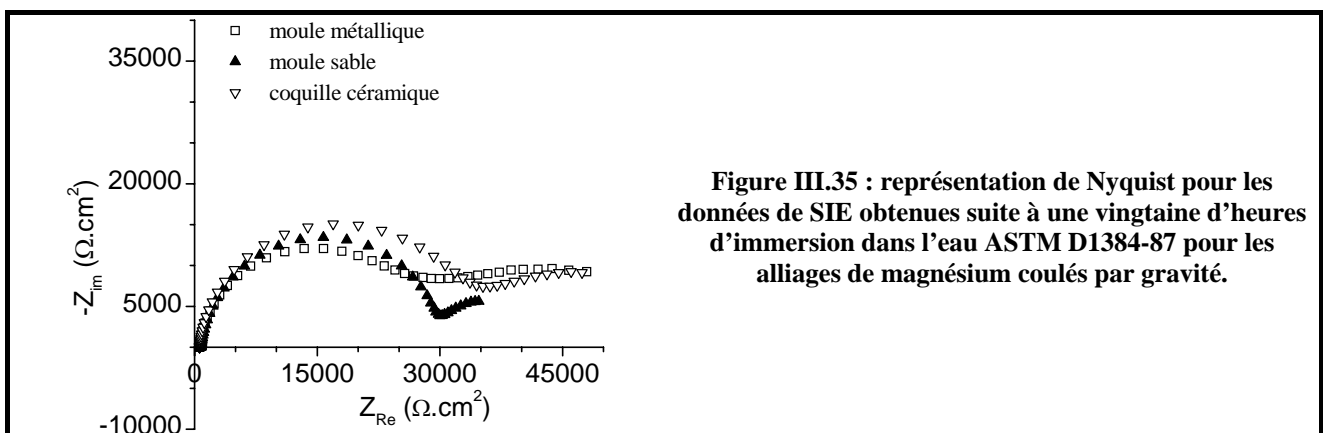


Figure III.35 : représentation de Nyquist pour les données de SIE obtenues suite à une vingtaine d'heures d'immersion dans l'eau ASTM D1384-87 pour les alliages de magnésium coulés par gravité.

Pour tous les alliages AZ91 dans des conditions de cœur, la résistance de transfert de charge R_t (R_{HF}) est du même ordre de grandeur et augmente légèrement avec le temps d'immersion (Figure III.36) : il est

donc difficile d'établir un classement entre tous les alliages, même si l'AZ91E coulé dans une coquille en céramique semble légèrement plus résistant par rapport aux autres alliages. De même, les valeurs de capacité de double couche (C_{HF}) enregistrées mettent en évidence la formation d'une couche protectrice d'oxydes / hydroxydes à l'interface, durant l'exposition dans l'eau ASTM D1384-87 (Figure III.37). Cette dernière est plus ou moins protectrice, au regard des faibles valeurs de C_{HF} enregistrées.

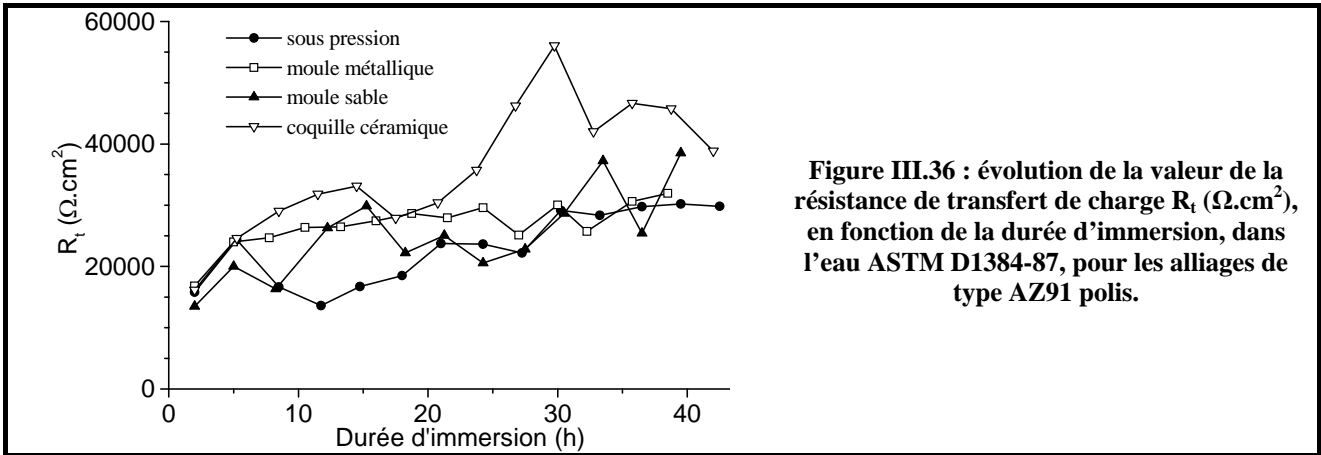


Figure III.36 : évolution de la valeur de la résistance de transfert de charge R_t ($\Omega.cm^2$), en fonction de la durée d'immersion, dans l'eau ASTM D1384-87, pour les alliages de type AZ91 polis.

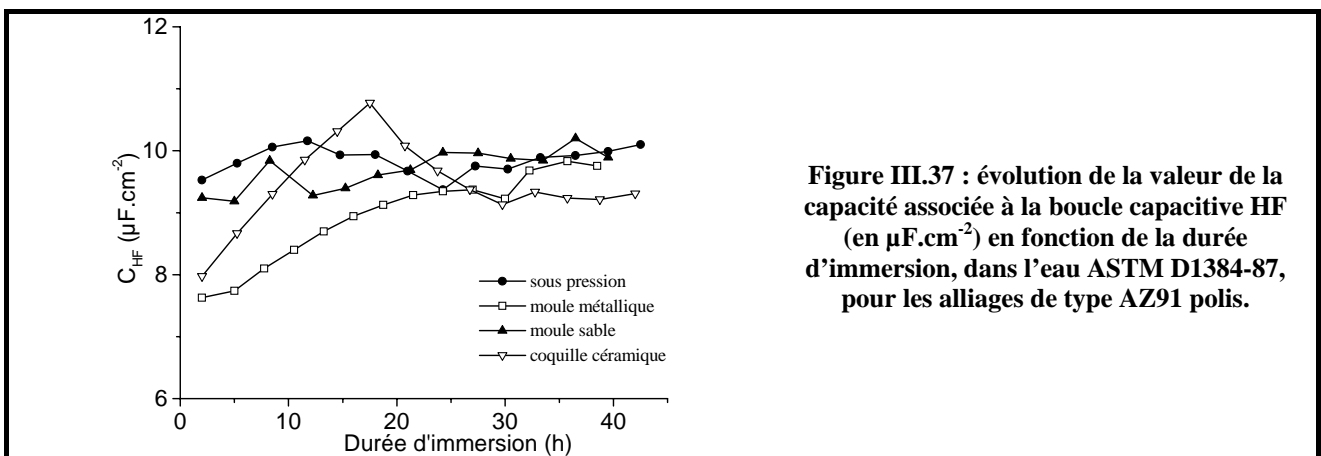


Figure III.37 : évolution de la valeur de la capacité associée à la boucle capacitive HF (en $\mu F.cm^2$) en fonction de la durée d'immersion, dans l'eau ASTM D1384-87, pour les alliages de type AZ91 polis.

III.2.2.a.3. Chronoampérométrie

La Figure III.38 et la Figure III.39 montrent, respectivement, les courbes chronoampérométriques enregistrées à +0,1 et +0,2 V/ E_{corr} , après trois heures d'immersion dans l'eau ASTM D1384-87, pour les quatre alliages de type AZ91 dans des conditions de cœur.

A +0,1 V/ E_{corr} , les densités de courant mesurées restent dans le même ordre de grandeur. Cependant, on peut noter que l'AZ91E coulé dans un moule en sable présente des mesures d'intensités légèrement supérieures et très bruitées par rapport aux autres alliages, caractérisés par des intensités de courant relativement stables.

A +0,2 V/ E_{corr} , cette différence de densité de courant mesurée est très marquée selon les échantillons. Dans ces conditions, les AZ91E coulés dans une coquille céramique ou un moule métallique présentent une bien meilleure tenue par rapport à cette polarisation appliquée.

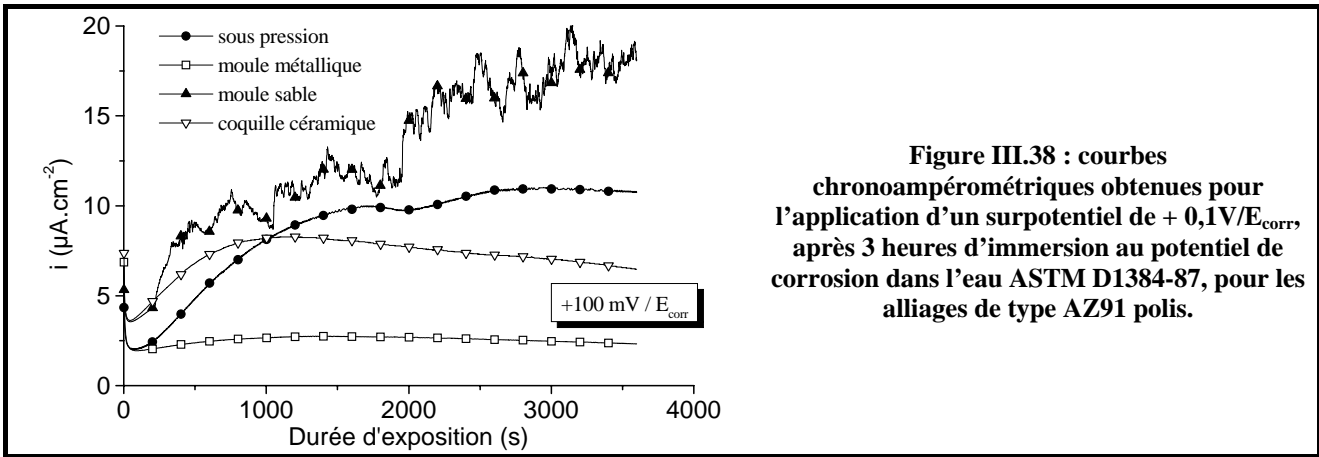


Figure III.38 : courbes chronoampérométriques obtenues pour l'application d'un surpotentiel de + 0,1V/E_{corr}, après 3 heures d'immersion au potentiel de corrosion dans l'eau ASTM D1384-87, pour les alliages de type AZ91 polis.

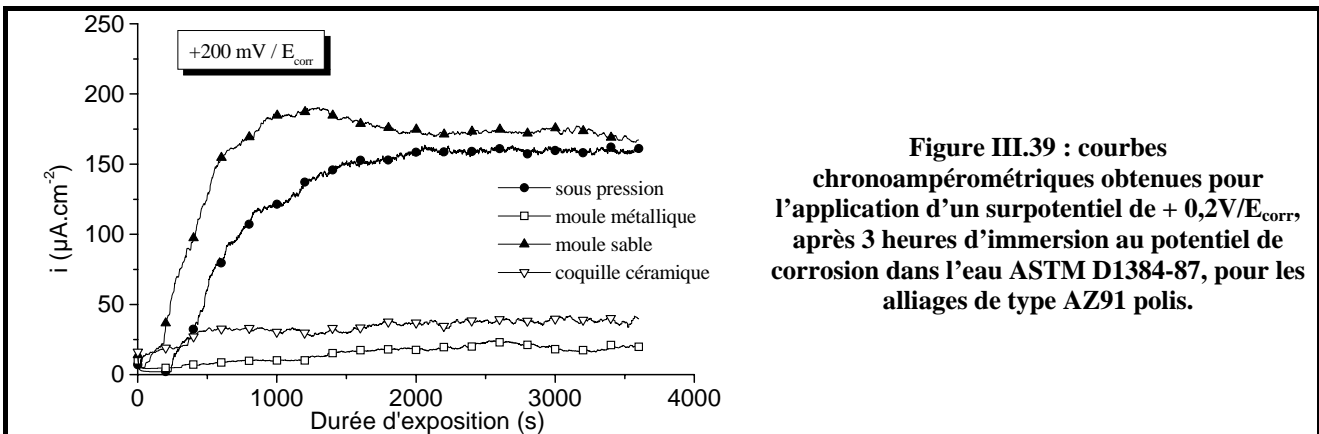


Figure III.39 : courbes chronoampérométriques obtenues pour l'application d'un surpotentiel de + 0,2V/E_{corr}, après 3 heures d'immersion au potentiel de corrosion dans l'eau ASTM D1384-87, pour les alliages de type AZ91 polis.

III.2.2.b. Alliages dans des conditions de peau (non polis)

III.2.2.b.1. *Comportement électrochimique global*

Dans des conditions de peau, tous les alliages coulés par gravité présentent des potentiels de corrosion élevés (supérieurs à -1.4 V), et souvent très instables comme le montre la Figure III.40.

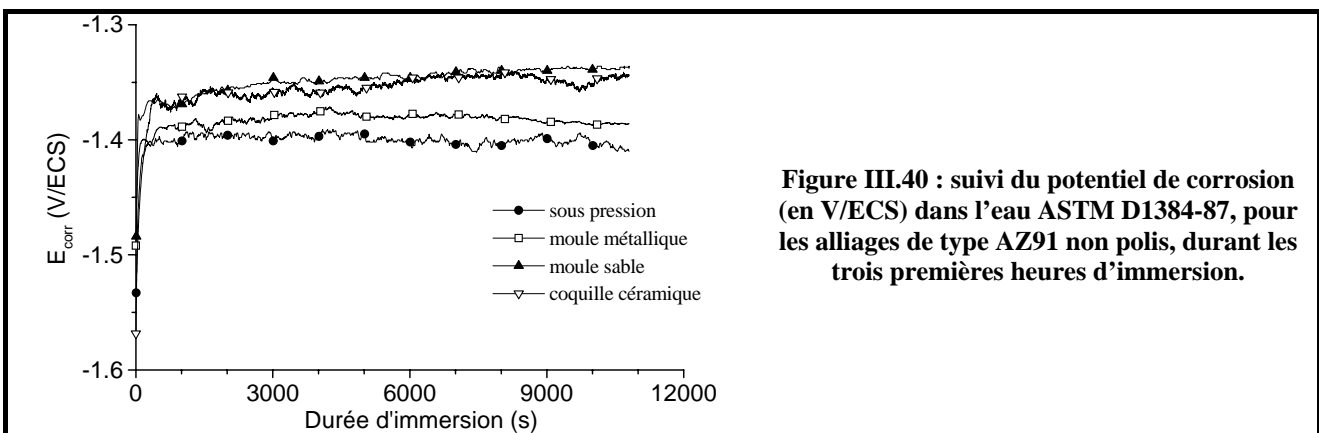


Figure III.40 : suivi du potentiel de corrosion (en V/ECS) dans l'eau ASTM D1384-87, pour les alliages de type AZ91 non polis, durant les trois premières heures d'immersion.

Les potentiels de corrosion des alliages coulés par gravité dans des conditions de peau sont plus anodiques que ceux enregistrés pour les mêmes alliages dans des conditions de cœur. Ils s'accompagnent également de valeurs de résistance de polarisation plus faibles par rapport à celles obtenues pour les alliages

testés à cœur (Figure III.41). Cependant, il convient de noter que l’AZ91E coulé par gravité dans une coquille céramique montre une tenue à la corrosion supérieure à celles des autres alliages. Elle est même excellente durant les neuf premières heures d’immersion, avant de subir une forte diminution.

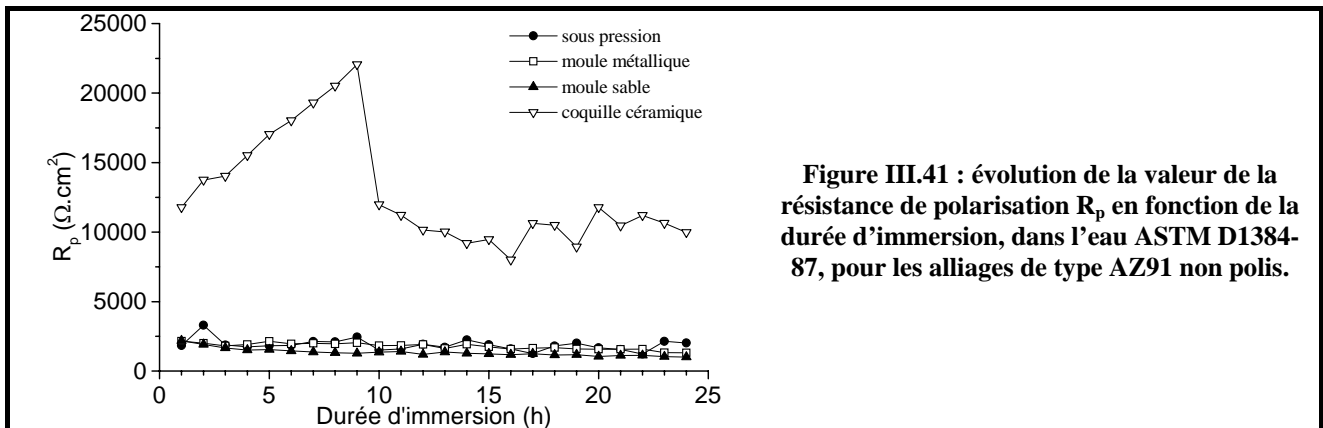


Figure III.41 : évolution de la valeur de la résistance de polarisation R_p en fonction de la durée d’immersion, dans l’eau ASTM D1384-87, pour les alliages de type AZ91 non polis.

Les courbes potentiodynamiques obtenues dans le domaine anodique, après 24 heures d’immersion dans l’eau ASTM D1384-87 pour les différents alliages dans des conditions de peau, sont représentées sur la Figure III.42. Dans ces conditions, tous les alliages sont dans un état actif et ne présentent aucun plateau de passivation. Cependant, la densité de courant de dissolution à haut potentiel est un peu moins élevée pour l’alliage AZ91E coulé dans une coquille céramique, comparativement aux autres alliages : cet alliage semble donc un peu plus résistant. Ce résultat est confirmé par les densités de courant de corrosion déterminées suite à l’extrapolation linéaire des courbes de polarisation anodiques (cf. Tableau III.18). Il convient de noter que l’AZ91E coulé par gravité dans un moule en sable présente une tenue à la corrosion moindre comparativement aux autres alliages.

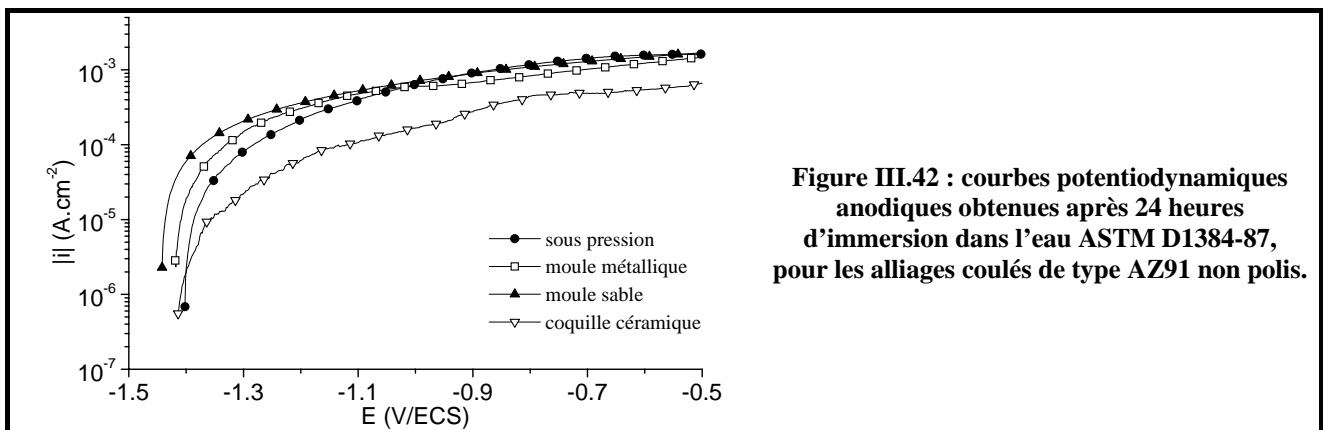


Figure III.42 : courbes potentiodynamiques anodiques obtenues après 24 heures d’immersion dans l’eau ASTM D1384-87, pour les alliages coulés de type AZ91 non polis.

Tableau III.18 : densités de courant de corrosion déterminées à partir des courbes de polarisation anodiques pour les alliages de type AZ91 dans des conditions de peau.

	AZ91D coulé sous pression	AZ91E coulé moule métal	AZ91E coulé moule sable	AZ91E coulé coquille céramique
I_{corr} ($\mu A.cm^{-2}$)	43,01	52,32	79,95	8,26

III.2.2.b.2. Spectroscopie d’impédance électrochimique

Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique confirment le comportement actif des alliages de type AZ91E coulés par gravité et dans des conditions de peau. En effet comme pour l'AZ91D coulé sous pression, une boucle inductive est observée à basses fréquences (Figure III.43.a). Les spectres d'impédance ont pu être correctement modélisés avec le circuit équivalent représenté sur la Figure III.43.b.

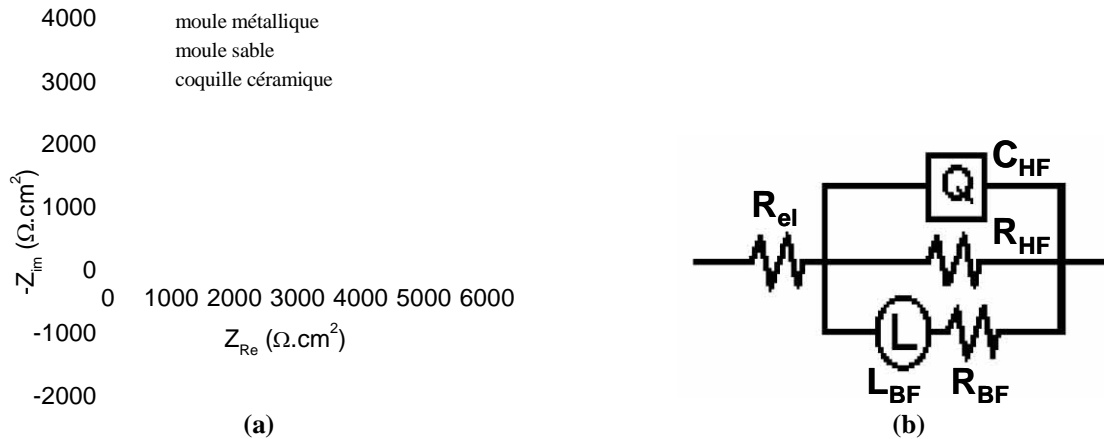


Figure III.43 : (a) représentation de Nyquist pour les données de SIE obtenues suite à une vingtaine d'heures d'immersion dans l'eau ASTM D1384-87 pour les alliages de magnésium coulés par gravité et dans des conditions de peau (non polis). (b) circuit électronique équivalent utilisé pour modéliser les données d'impédance pour les alliages de type AZ91E coulés par gravité et dans des conditions de peau.

Les valeurs de R_t (R_{HF}) extraites de la simulation des données d'impédances électrochimiques confirment le caractère actif des alliages AZ91 dans des conditions de peau (Figure III.44). En effet, ces valeurs de R_t sont un ordre de grandeur plus faibles par rapport aux alliages dans des conditions de cœur. A noter que l'alliage coulé par gravité dans un moule en sable montre un comportement particulièrement mauvais.

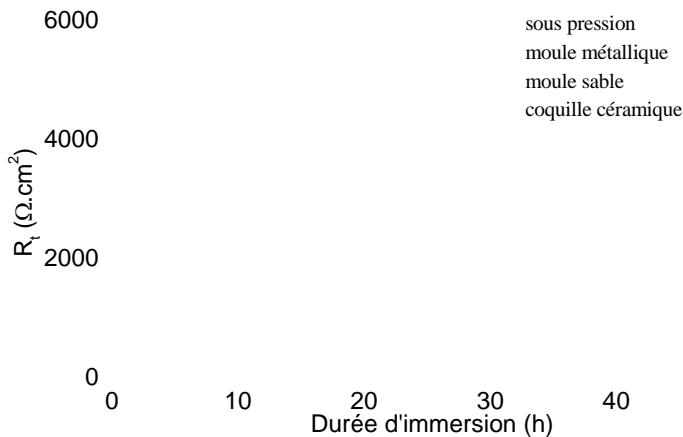


Figure III.44 : évolution de la valeur de la résistance de transfert de charge R_t ($\Omega.cm^2$), en fonction de la durée d'immersion, dans l'eau ASTM D1384-87, pour les alliages de type AZ91 non polis.

La Figure III.45 représente l'évolution de la valeur de la capacité associée à la boucle capacitive HF en fonction du temps d'immersion dans l'eau ASTM D1384-87. Les valeurs mesurées, de l'ordre de plusieurs dizaines de $\mu F.cm^{-2}$, sont caractéristiques de la capacité de double couche d'un métal à nu. On observe une augmentation de cette capacité avec le temps, ce qui est probablement lié à l'augmentation de la surface spécifique engendrée par une forte piqûration de la surface. Ce phénomène est particulièrement marqué pour l'AZ91E coulé par gravité dans un moule en sable, la valeur de C_{HF} atteignant près de $300 \mu F.cm^{-2}$ en fin d'expérience. Ceci est aussi lié à la forte rugosité observée pour cet alliage dans des

conditions de peau, ce qui a pour conséquence d'augmenter de façon importante la surface métallique réelle en contact avec l'électrolyte.

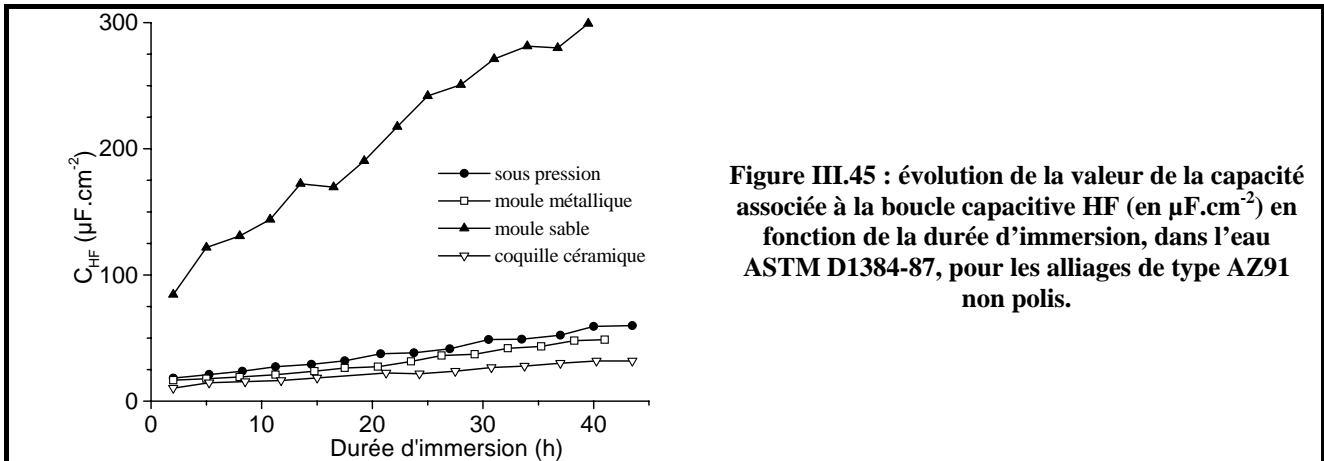


Figure III.45 : évolution de la valeur de la capacité associée à la boucle capacitive HF (en $\mu F \cdot cm^{-2}$) en fonction de la durée d'immersion, dans l'eau ASTM D1384-87, pour les alliages de type AZ91 non polis.

III.2.2.b.3. Chronoampérométrie

La Figure III.46 et la Figure III.47 montrent, respectivement, les courbes chronoampérométriques enregistrées à $+0,1$ et $+0,2$ V/ E_{corr} , après trois heures d'immersion dans l'eau ASTM D1384-87, pour les quatre alliages de type AZ91 dans des conditions de peau.

A $+0,1$ V/ E_{corr} , les densités de courant mesurées sont du même ordre de grandeur pour les AZ91E coulés de façon gravitaire dans un moule métallique ou en sable. Cependant, on peut noter que l'AZ91E coulé dans une coquille céramique présente des mesures de densité de courant légèrement inférieures aux deux alliages précédents, d'où une meilleure tenue à la corrosion dans ces conditions. En revanche, l'AZ91D coulé sous pression et dans des conditions de peau présente un très mauvais comportement par rapport à tous les autres alliages. Enfin, si nous comparons ces résultats avec les densités de courant mesurées pour les alliages de type AZ91 dans des conditions de cœur (cf. Figure III.38), à ce surpotentiel de $+0,1$ V/ E_{corr} , nous notons que les valeurs mesurées sont toutes plus élevées dans des conditions de peau.

A $+0,2$ V/ E_{corr} , cette différence de densité de courant mesurée entre les différents types d'alliages est bien moins marquée qu'à $+0,1$ V/ E_{corr} , même si l'AZ91D coulé sous pression montre des valeurs de densité de courant légèrement supérieures à celle des AZ91E coulés par gravité, ainsi qu'une très forte augmentation en tout début de polarisation, avant stabilisation aux alentours de $200 \mu A \cdot cm^{-2}$.

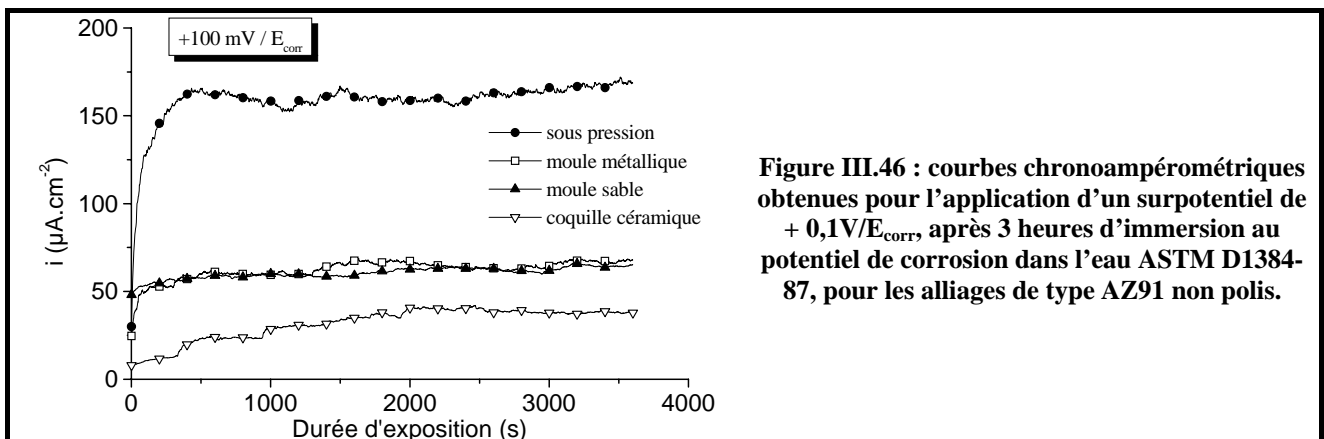


Figure III.46 : courbes chronoampérométriques obtenues pour l'application d'un surpotentiel de $+0,1V/E_{corr}$, après 3 heures d'immersion au potentiel de corrosion dans l'eau ASTM D1384-87, pour les alliages de type AZ91 non polis.

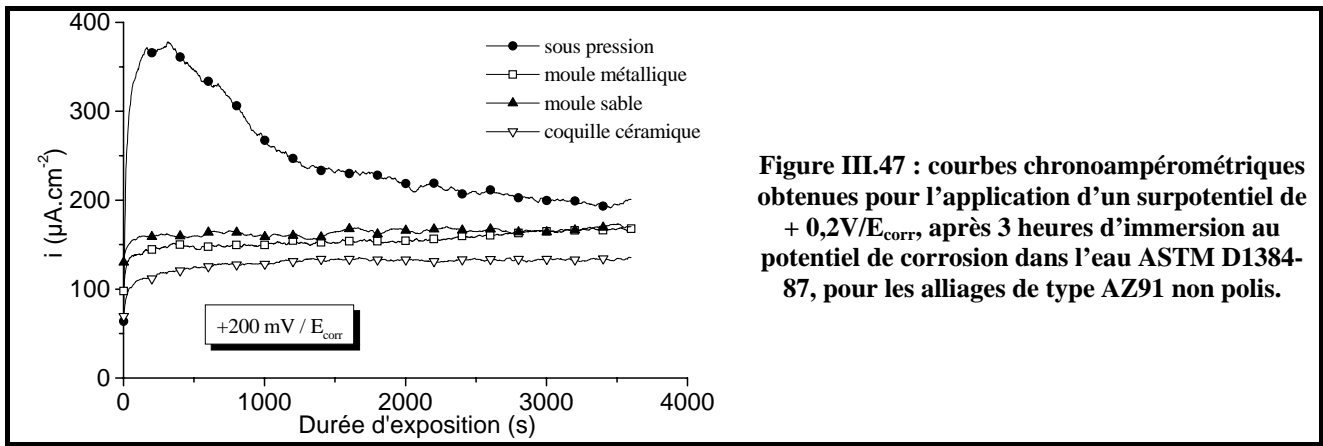


Figure III.47 : courbes chronoampérométriques obtenues pour l'application d'un surpotentiel de $+0,2V/E_{corr}$ après 3 heures d'immersion au potentiel de corrosion dans l'eau ASTM D1384-87, pour les alliages de type AZ91 non polis.

III.2.2.c. Bilan

Le comportement électrochimique global en milieu corrosif neutre des alliages AZ91E coulés par gravité peut être décrit à l'aide des trois comportements types déjà observés pour les alliages coulés sous pression (cf. paragraphe III.2.1.c).

Les alliages testés dans des conditions de peau (non polis, Annexe 2 pour les figures) **présentent tous un comportement actif**, indépendamment des conditions de coulée par gravité, puisque nous pouvons noter à chaque fois :

- un potentiel de corrosion élevé et instable (supérieur à -1.4 V),
- des graphes de Nyquist caractérisés par une boucle capacitive à hautes fréquences et une boucle inductive correspondant aux fréquences les plus basses,
- l'absence de tout plateau de passivation sur la courbe de polarisation anodique finale.

Les alliages testés dans des conditions de cœur ont globalement un comportement passif (voir Annexe 2 pour les figures) caractérisé par:

- un potentiel de corrosion plus cathodique que précédemment et stable,
- des mesures de SIE qui donnent des graphes de Nyquist où apparaissent deux boucles capacitatives,
- la présence d'un plateau de passivation sur la courbe de polarisation anodique finale.

Cependant, il est important de signaler que **la transition de l'état passif à l'état actif** (due au phénomène de piqûration devenant prédominant à l'interface) **a été observée de nombreuses fois** au cours des quarante premières heures d'immersion : dans 50% des cas pour les AZ91E coulés par gravité dans une coquille céramique ou un moule métallique et dans 87,5% des cas pour l'AZ91E coulé par gravité dans un moule en sable.

D'un point de vue pratique, il n'est pas aisé de désigner le meilleur procédé de coulée par gravité pour l'alliage AZ91 dans des conditions de cœur, les tests de corrosion effectués montrant une tenue à la corrosion comparable quelle que soit la technique d'élaboration utilisée. Parmi les quatre alliages étudiés, l'AZ91E coulé par gravité dans un moule en sable semble cependant montrer une résistance à la corrosion aqueuse légèrement inférieure, principalement due au fait que cet alliage est particulièrement sujet à la transition de l'état passif à l'état actif (apparition du phénomène de piqûration).

En revanche, dans des conditions de peau, l'AZ91E coulé dans une coquille céramique présente une tenue à la corrosion supérieure à celle des autres alliages. Dans ces conditions de surface, l'AZ91E coulé par gravité dans un moule en sable présente quant à lui le plus mauvais comportement dans l'eau ASTM D1384-87, quand on se situe au potentiel de corrosion. Ceci est probablement lié au fait que cet alliage présente des tailles de grain importantes. Au contraire, lorsque les alliages sont polarisés anodiquement, c'est cette fois l'AZ91D coulé sous pression qui présente la moins bonne tenue à la corrosion.

Les méthodes électrochimiques nous apparaissent donc comme indispensables pour caractériser les phénomènes de corrosion. En effet, des mesures et des données analytiques permettent d'établir avec certitude la nature électrochimique des mécanismes de corrosion métallique. De plus, les techniques électrochimiques, qu'elles soient stationnaires ou transitoires, sont particulièrement bien adaptées à l'étude des phénomènes au cours du temps : dans la plupart des cas, le matériel existe, même si les caractéristiques des appareils peuvent parfois s'avérer insuffisantes. Cependant, pour comprendre un phénomène de corrosion, il semble obligatoire d'avoir recours à des techniques différentes et variées : l'approche électrochimique, bien qu'indispensable, ne doit pas être considérée comme suffisante. Par conséquent, il ne faut pas négliger les autres approches expérimentales : détermination de pertes de masse, analyses chimiques et physicochimiques des solutions, analyses de surface, observations métallographiques... Ce point fait l'objet de la partie suivante.

III.3. Caractérisation de la corrosion par perte de masse

Afin de valider les résultats obtenus par électrochimie, des tests gravimétriques ont été mis en place. Deux types de tests différents ont été réalisés :

- immersion pendant 10 jours dans l'eau ASTM D1384-87,
- exposition de 100 heures en brouillard salin, caractérisée par des conditions très agressives.

III.3.1. Tests d'immersion dans l'eau ASTM D1384-87

Les essais d'immersion ont été réalisés sur une période de dix jours, puis les valeurs de vitesse de corrosion calculées à partir des pertes de masse ont été comparées, après extrapolation, à celles obtenues par SIE après 40 heures. De façon générale, les réactions de corrosion provoquent une rapide alcalinisation du pH qui se stabilise vers 10,5 pour l'AM50 et aux alentours de 9,7-9,8 pour l'AZ91D, ce qui est normal puisque ce dernier alliage se corrode moins.

III.3.1.a. Alliages coulés sous pression

La Figure III.48 permet de vérifier que la vitesse de corrosion déterminée pour les alliages coulés sous pression et dans des conditions de cœur après deux, cinq ou dix jours d'immersion dans l'eau ASTM D1384-87 est quasi constante.

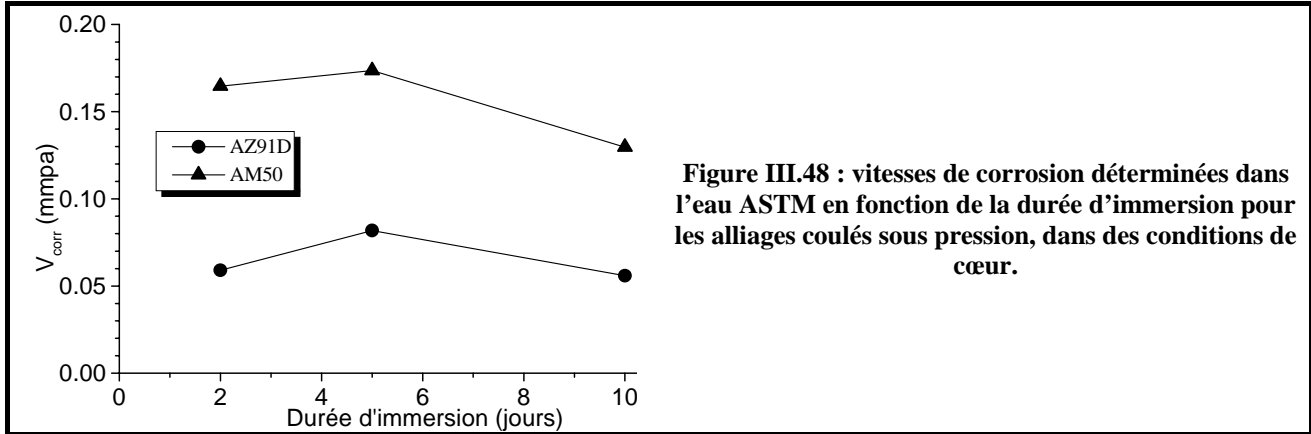


Figure III.48 : vitesses de corrosion déterminées dans l'eau ASTM en fonction de la durée d'immersion pour les alliages coulés sous pression, dans des conditions de cœur.

Le Tableau III.19 nous renseigne sur les valeurs des vitesses de corrosion déterminées à partir de la perte de masse mesurée dans l'eau ASTM D1384-87, après dix jours d'immersion, en exposition verticale ou horizontale, pour les alliages AZ91D et AM50 coulés sous pression. Les conditions de peau et de cœur ont été différenciées.

Tableau III.19 : vitesses de corrosion (en mmpa*) déterminées à partir de la perte de masse dans l'eau ASTM D1384-87 pour les alliages coulés sous pression et comparaison avec la vitesse de corrosion obtenue au moyen de la SIE. Exposition verticale ou horizontale de 10 jours.

	Alliage	AZ91D		AM50		AT10.2
		Cœur	Peau	Cœur	Peau	Coeur
Exposition verticale	Pertes de masse (10 jours)	0,067 ± 0,002	0,083 ± 0,002	0,132 ± 0,009	0,128 ± 0,004	0,066 ± 0,003
Exposition horizontale	Pertes de masse (10 jours)	0,026 ± 0,005	/	0,043 ± 0,002	/	/
	SIE (40 h)	0,025 ± 0,005	0,231 ± 0,024	0,030 ± 0,004	0,099 ± 0,014	0,026 ± 0,007

* mmpa pour millimètres par an

Les mesures de vitesse de corrosion déterminées par perte de masse, après dix jours d'exposition dans l'eau ASTM D1384-87, confirment l'effet bénéfique d'une teneur globale élevée en aluminium. En effet, les alliages AZ91D et AT10.2 présentent les vitesses de corrosion les plus faibles.

Comme le révèle le Tableau III.19, les conditions de mesure de la perte de masse sont très importantes. Nous rappelons que la réaction cathodique qui caractérise les alliages de magnésium est la réduction de l'eau, ce qui provoque la formation d'hydrogène. Ainsi, une exposition verticale favorise l'échappement de bulles d'hydrogène le long de la surface des échantillons, ce qui crée une action mécanique sur les produits de corrosion formés. De plus, ces derniers vont également sédimenter au fond du béccher d'exposition. Ces observations expérimentales nous permettent de penser que, dans des conditions

d'exposition verticale, la vitesse de corrosion est sans doute surestimée. Ceci est confirmé par des mesures de perte de masse réalisées sur des échantillons exposés horizontalement dans des cellules adaptées.

De plus, les différences de vitesse de corrosion déterminées par perte de masse entre les conditions de peau et de cœur ne sont pas aussi marquées que celles déterminées par électrochimie. La difficulté à décaper tous les produits de corrosion à l'intérieur des piqûres, en particulier pour les échantillons dans des conditions de peau, peut provoquer une sous-estimation de la vitesse de corrosion pour des échantillons très corrodés.

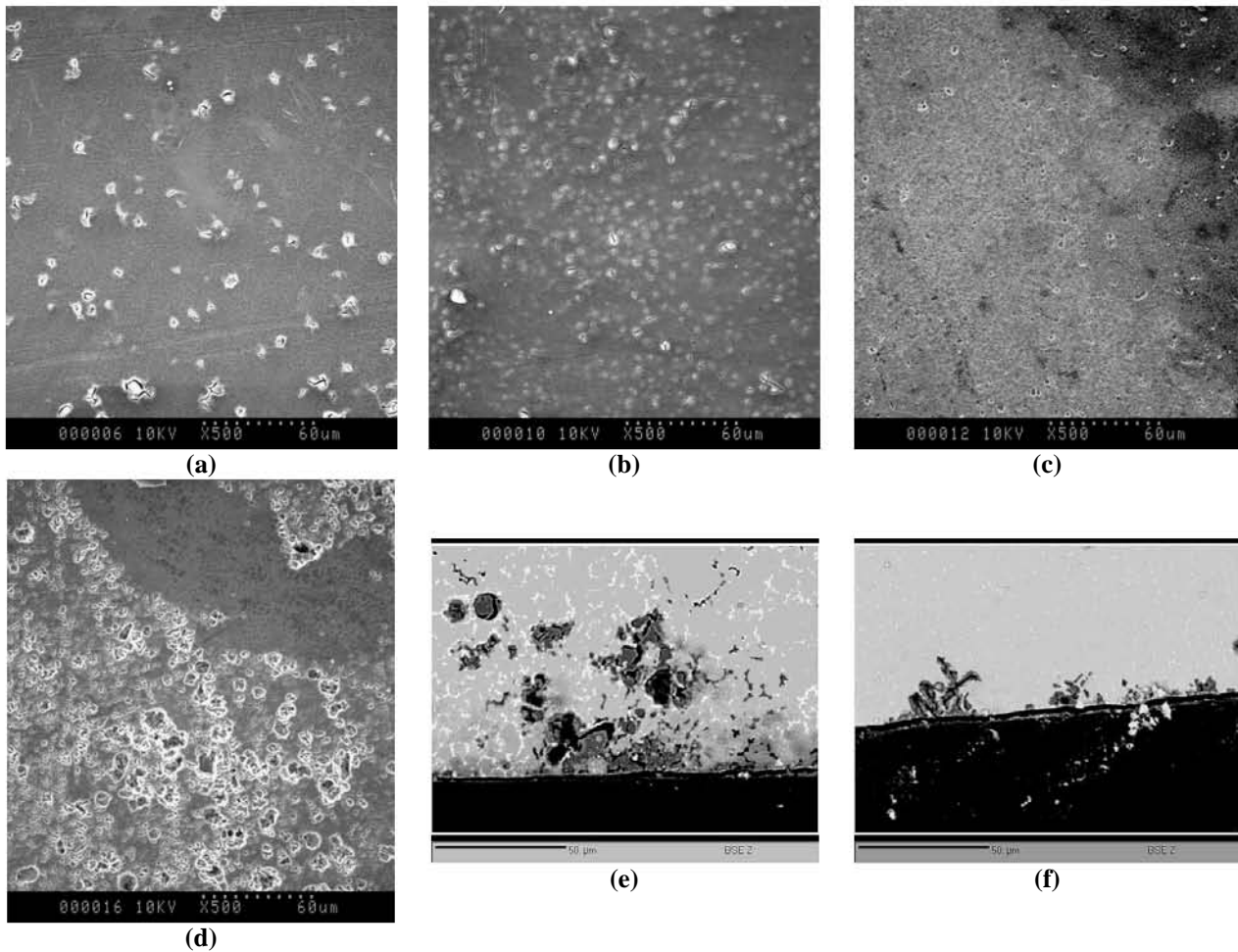
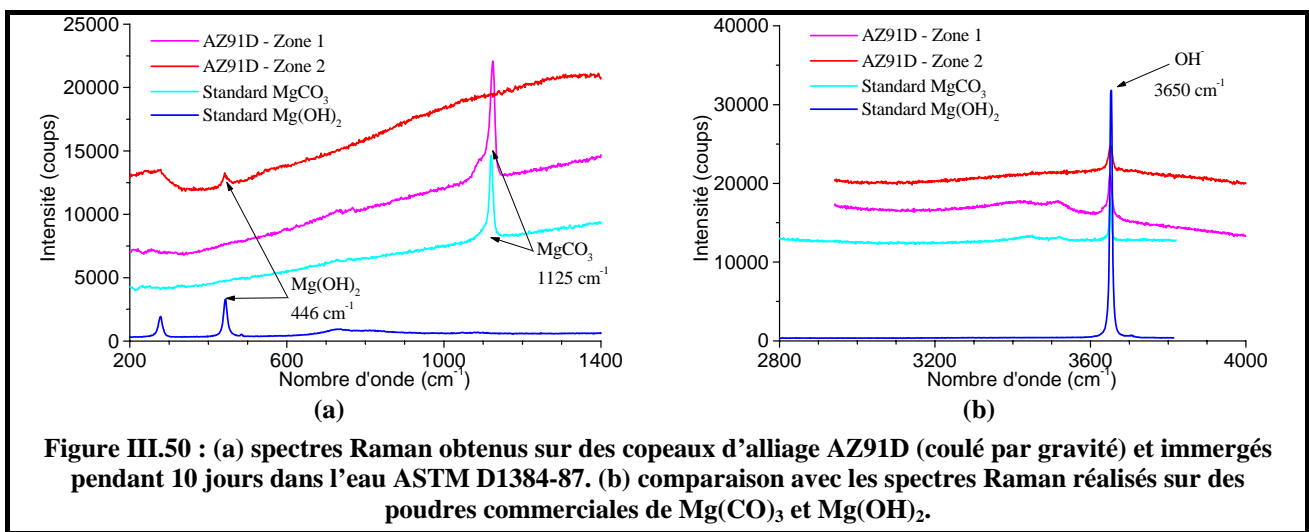


Figure III.49 : observations MEB réalisées sur les alliages coulés sous pression, après 10 jours d’immersion dans l’eau ASTM D1384-87 dans des conditions de peau. (a) AZ91D, surface corrodée, (b) AM50, surface corrodée, (c) AZ91D, surface corrodée et décapée, (d) AM50, surface corrodée et décapée, (e) AZ91D, coupe transverse, (f) AM50, coupe transverse.

La Figure III.49.a/b (AZ91D et AM50 respectivement) montre la morphologie de la surface corrodée des alliages coulés sous pression et dans des conditions de peau, après 10 jours d’immersion dans l’eau ASTM D1384-87. La couche de corrosion est relativement fine, mais de nombreux nodules, caractéristiques d’un phénomène de piqûration, sont visibles. Ils sont en plus importante proportion pour l’AM50, ce qui explique que la vitesse de corrosion soit plus élevée pour cet alliage. Après un décapage des produits de corrosion, des trous sont visibles sur les deux alliages (Figure III.49.c/d), confirmant les observations précédentes. Les sections transverses (Figure III.49.e/f) montrent une fine couche de corrosion et des piqûres

qui se propagent vers le centre des échantillons exposés. Il faut noter que ce sont les grains de phase α qui sont essentiellement oxydés, la phase β semblant jouer le rôle de barrière contre la propagation des piqûres.

La couche de corrosion étant très fine sur les alliages massifs et, par conséquent, ne permettant pas la détermination de sa composition par DRX, nous avons usiné des copeaux d’alliages AZ91D et AM50 afin d’augmenter la proportion de surface au contact avec l’électrolyte. Après dix jours d’immersion et pour les deux alliages, l’analyse Raman (Figure III.50) a permis de révéler la présence de brucite, mais également de magnésite $MgCO_3$ (probablement hydratée de par la présence du pic à 3650 cm^{-1} relatif aux OH^- de l’eau), sur ces copeaux corrodés. Ces deux composés ont pu être mis en évidence par comparaison avec des poudres standard commerciales. A noter que la DRX a seulement permis de mettre en évidence la présence de brucite $Mg(OH)_2$ dans les copeaux corrodés.



III.3.1.b. Alliages AZ91 – Influence du procédé d’élaboration

Le Tableau III.20 synthétise les vitesses de corrosion calculées après dix jours d’immersion dans l’eau ASTM D1384-87 pour les différents alliages de type AZ91 coulés par gravité et après exposition verticale. De façon générale, les vitesses de corrosion déterminées au moyen des pertes de masse sont beaucoup plus élevées dans des conditions de peau que dans des conditions de cœur.

Tableau III.20 : vitesses de corrosion (en mmpa^{*}) déterminées par perte de masse dans l’eau ASTM D1384-87 pour les alliages de type AZ91. Conditions de cœur et exposition verticale de 10 jours.

	Alliage	AZ91D coulé sous pression	AZ91E coulé moule métal	AZ91E coulé moule sable	AZ91E coulé coquille céramique
Exposition verticale	Conditions de cœur	0,067 ± 0,002	0,072 ± 0,007	0,061 ± 0,004	0,024 ± 0,002
	Conditions de peau	0,083 ± 0,002	0,136 ± 0,004	1,153 ± 0,025	0,068 ± 0,005

*mmpa pour mmpa pour millimètres par an

Dans des conditions de coeur, nous notons peu de différence concernant les pertes de masse déterminées pour les différents alliages, ces dernières étant dans le même ordre de grandeur : l’AZ91E coulé dans une coquille céramique apparaît cependant légèrement plus résistant par rapport aux autres alliages, devant l’AZ91D coulé sous pression, puis les AZ91E coulés dans des moules en sable ou métallique.

Dans des conditions de peau, l’alliage AZ91E coulé dans un moule en sable présente une vitesse de corrosion extrêmement élevée par rapport aux trois autres alliages.

La Figure III.51 et la Figure III.52 montrent, respectivement, les surfaces corrodées des alliages AZ91E coulés par gravité dans un moule en sable et dans un moule métallique (conditions de peau, après dix jours d’exposition dans l’eau ASTM D1384-87). Les couches de produits de corrosion sont épaisses et couvrantes (Figure III.51.a/b/c/d pour l’AZ91E coulé dans un moule en sable et Figure III.52.a/c/d pour l’AZ91E coulé dans un moule métallique). De plus, ces mêmes alliages, observés après décapage (Figure III.51.e pour l’AZ91E coulé dans un moule en sable et Figure III.52.b pour l’AZ91E coulé dans un moule métallique), montrent la présence de nombreux trous, ce qui confirme la présence de piqûres profondes.

L’analyse DRX des couches corrodées permet également de conclure à la présence de $Mg(OH)_2$, ainsi qu’à celle d’un composé qui n’a pas pu être défini avec précision, mais qui est sans doute un hydroxyde mixte lamellaire de magnésium et d’aluminium.

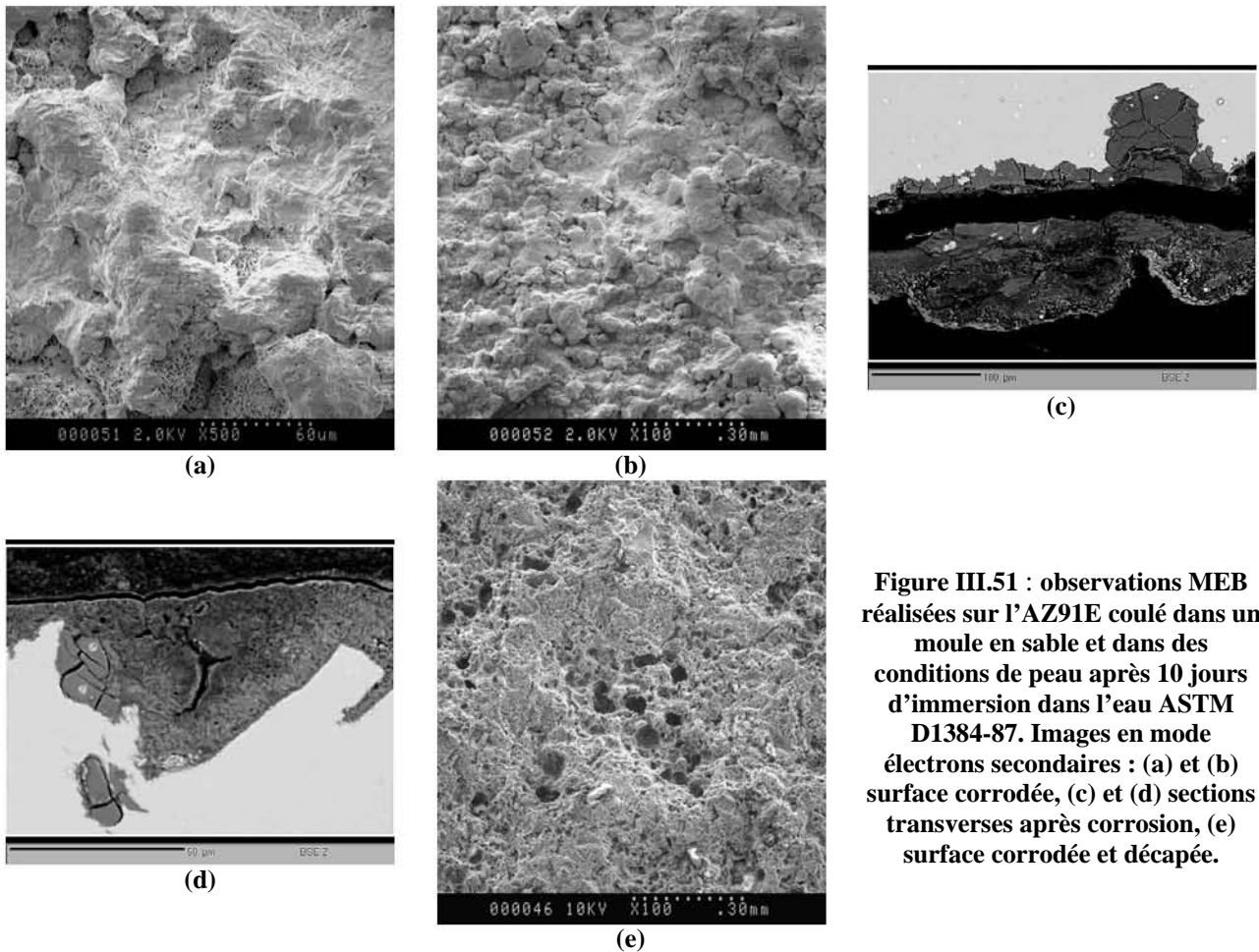


Figure III.51 : observations MEB réalisées sur l’AZ91E coulé dans un moule en sable et dans des conditions de peau après 10 jours d’immersion dans l’eau ASTM D1384-87. Images en mode électrons secondaires : (a) et (b) surface corrodée, (c) et (d) sections transverses après corrosion, (e) surface corrodée et décapée.

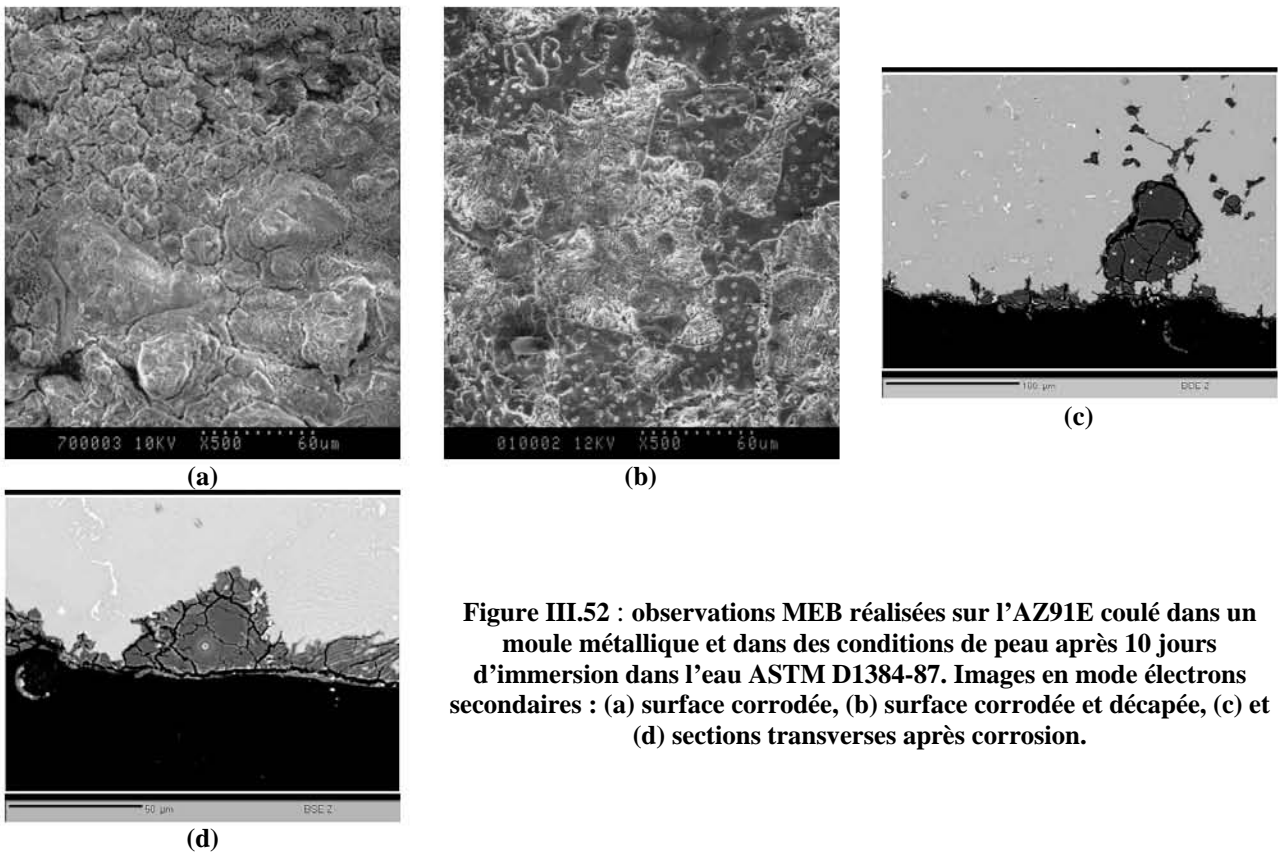


Figure III.52 : observations MEB réalisées sur l'AZ91E coulé dans un moule métallique et dans des conditions de peau après 10 jours d'immersion dans l'eau ASTM D1384-87. Images en mode électrons secondaires : (a) surface corrodée, (b) surface corrodée et décapée, (c) et (d) sections transverses après corrosion.

III.3.2. Exposition en brouillard salin

Les vitesses de corrosion ont été également déterminées suite à une exposition dans un brouillard salin d'une solution de NaCl 5% nébulisé, à une température de 35°C. Les échantillons sont des plaques rectangulaires de grande dimension (10*10 cm²) exposées presque verticalement (angle de 15°) pendant 96 heures et seules les conditions de peau ont été testées. L'analyse par DRX a permis de mettre en évidence la présence de brucite Mg(OH)₂ dans les produits de corrosion de tous les alliages exposés.

III.3.2.a. Alliages coulés sous pression

Le Tableau III.21 montre les vitesses de corrosion déterminées suite à une exposition de 96 heures dans l'enceinte de brouillard salin pour les alliages coulés sous pression. Ces essais dans des conditions plus corrosives confirment que les alliages riches en aluminium sont les plus résistants. Cependant, les couches de produits de corrosion sont très épaisses (Figure III.53) et les vitesses de corrosion élevées dans ces conditions.

Tableau III.21 : vitesses de corrosion (en mmpa*) déterminées par perte de masse suite à 96 heures d'exposition en brouillard salin pour les alliages coulés sous pression dans des conditions de peau.

	Alliage	AZ91D	AM50	AT10.2
Exposition 96 heures	Δm (g.m ⁻²)	1,52 ± 0,08	5,98 ± 0,41	2,10 ± 0,02

*mmpa pour millimètres par an

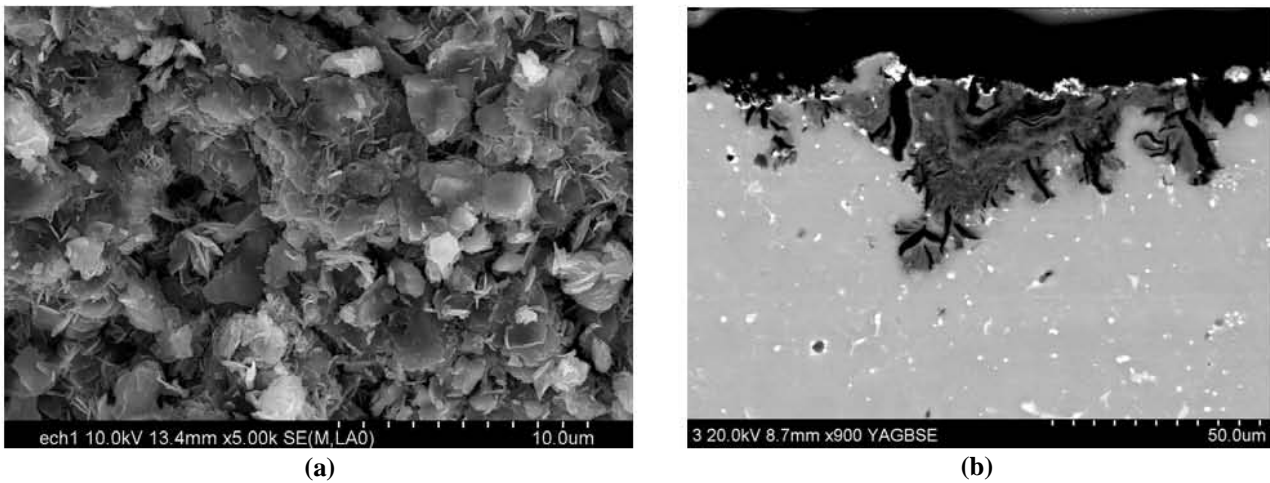


Figure III.53 : observations MEB réalisées sur l’AZ91D coulé par gravité et dans des conditions de peau après 96 heures d’exposition en brouillard salin. (a) surface corrodée, mode électrons secondaires, (b) coupe transverse, mode électrons rétrodiffusés.

L’analyse Raman (Figure III.54) a permis de révéler la présence de brucite, mais également de magnésite $MgCO_3$ hydratée pouvant s’être formée à partir du CO_2 atmosphérique. Ces composés ont pu être mis en évidence par comparaison avec les spectres Raman réalisés sur des poudres de $MgCO_3$ et $Mg(OH)_2$ commerciales. Par ailleurs, l’analyse DRX permet de mettre en évidence, aussi bien pour des échantillons dans des conditions de peau comme de cœur, l’émergence de pics assez larges à bas angles et pouvant correspondre à certains des pics principaux de $MgCO_3$.

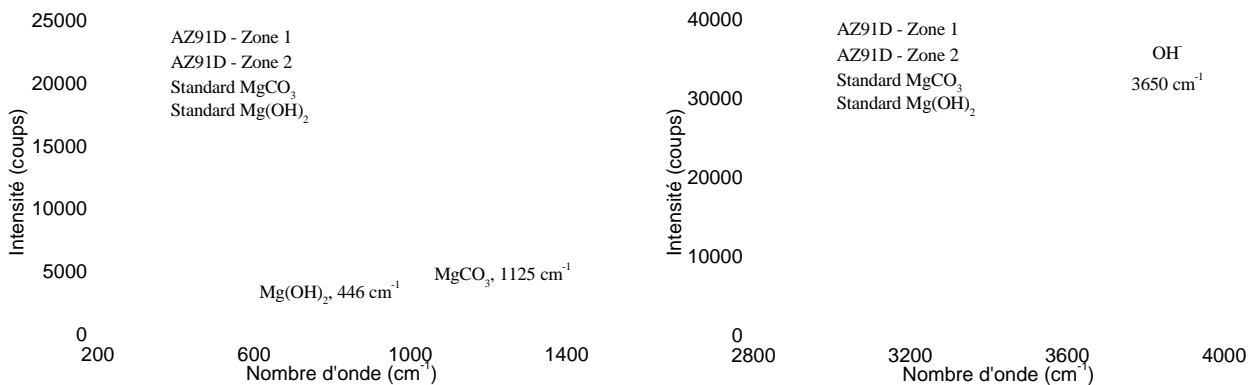


Figure III.54 : spectres Raman obtenus sur l’alliage AZ91D coulé par gravité et exposé durant 96 heures dans une enceinte de brouillard salin. Comparaison avec les spectres Raman réalisés sur des poudres commerciales de $MgCO_3$ et $Mg(OH)_2$.

III.3.2.b. Alliages AZ91 – Influence du procédé d’élaboration

Tableau III.22 : vitesses de corrosion (en mmpa*) déterminées par perte de masse suite à 96 heures d’exposition en brouillard salin pour les alliages de type AZ91 dans des conditions de peau.

Alliage	AZ91D coulé sous pression	AZ91E coulé moule métal	AZ91E coulé moule sable	AZ91E coulé coquille céramique
Exposition de 96 heures	1,007 ± 0,087	3,677 ± 0,100	5,777 ± 0,143	1,634 ± 0,077

*mmpa pour millimètres par an

Pour les différents alliages de type AZ91, d'importantes disparités sont observées entre les vitesses de corrosion déterminées après 96 heures d'exposition dans des conditions de brouillard salin (Tableau III.22). Une fois de plus, l'alliage coulé dans un moule en sable montre une vitesse de corrosion bien plus élevée que celles des autres alliages exposés.

III.3.3. Bilan

Globalement, les tests de perte de masse, malgré des degrés de corrosivité différents, attestent de l'effet bénéfique d'une augmentation de la teneur en aluminium pour les alliages de magnésium, confirmant ainsi les résultats électrochimiques précédemment obtenus. L'AZ91D et le nouvel alliage AT10.2 présentent toujours une meilleure tenue à la corrosion que l'AM50, ce dernier contenant le moins d'aluminium.

Notons que les conditions expérimentales (en particulier le positionnement des échantillons dans le bûcher d'exposition) influencent beaucoup les vitesses de dissolution de alliages : il n'est donc pas aisé de comparer les mesures obtenues par électrochimie et pertes de masse, principalement en raison de la production d'hydrogène gazeux engendrée par la dissolution des alliages.

Pour les alliages coulés sous pression, la différence de tenue à la corrosion observée entre la peau et le cœur des alliages coulés sous pression est moins importante que celle remarquée lors des mesures électrochimiques. Les difficultés opératoires de décapage des fonds de piqûres et les faibles masses mesurées peuvent sans doute expliquer partiellement ces résultats. De plus, les mesures de perte de masse ont été effectuées sur une durée de 10 jours, très longue en comparaison avec les quarante heures d'immersion au cours desquelles ont été réalisées les mesures d'électrochimie. Il est possible que la couche épaisse de produits de corrosion observée sur les échantillons dans des conditions de peau puisse, à partir d'un certain temps d'immersion (deux à trois jours), jouer le rôle de couche passive et ralentir fortement la vitesse de corrosion des alliages. L'effet de peau, qui était très marqué pour des temps d'immersion plus courts, est ainsi atténué pour des durées d'immersion plus importantes.

Pour les alliages coulés par gravité, les conditions de peau sont particulièrement néfastes à la tenue à la corrosion des alliages, même pour de longues durées d'immersion. Ceci est particulièrement vrai pour l'AZ91E coulé dans un moule en sable.

Enfin, les AZ91E coulés par gravité montrent également des tenues à la corrosion dans des conditions de brouillard salin qui sont loin d'égaliser celles de l'AZ91D coulé sous pression. Il semble donc qu'un effet nettement plus néfaste que la présence d'une peau plus riche en aluminium soit à prendre en compte, à savoir la plus forte rugosité de ces alliages dans des conditions de peau, directement liée au processus d'élaboration lui-même.

III.4. Discussion - Conclusion

Cette étude a permis d'analyser la tenue à la corrosion d'alliages de magnésium enrichis en aluminium, en tenant compte de différents facteurs :

- influence du pourcentage d'aluminium pour les alliages coulés sous pression,
- influence des différentes microstructures observées localement dans les alliages coulés sous pression,
- influence des différents processus d'élaboration des alliages de type AZ91.

III.4.1. Influence de la teneur globale en aluminium pour les alliages coulés sous pression

Notre étude confirme qu'une augmentation de la teneur en aluminium procure aux alliages de magnésium une meilleure tenue à la corrosion. En effet, pour trois alliages coulés sous pression présentant des teneurs en aluminium différentes, la meilleure tenue à la corrosion a été observée pour les alliages contenant entre 9 et 10 %_{mass.} en aluminium, l'AM50 (5 %_{mass.} en aluminium) étant a priori nettement moins performant.

L'augmentation de la teneur en aluminium a deux conséquences principales sur la microstructure des alliages de magnésium, ce qui engendre plusieurs effets notables au niveau de la tenue à la corrosion :

- la quantité de phase β augmente jusqu'à former un réseau quasi continu aux joints de grains des alliages. Ce phénomène s'accompagne également d'une diminution de la taille de grain. Les analyses métallographiques réalisées après exposition à la corrosion montrent que ce réseau joue le rôle de barrière protectrice lors de la propagation des piqûres. En effet, la phase β est intrinsèquement moins corrodable que la phase α , ce qui a pour conséquence de ralentir la corrosion interne de l'alliage au niveau des piqûres,
- une phase α secondaire plus riche en aluminium se forme lors de la solidification du liquide de composition eutectique. Le film de passivation formé sur les alliages est également plus riche en aluminium et contient probablement des hydroxydes doubles lamellaires, ce qui engendre des densités de courant de passivation plus faibles.

De plus, nous pouvons noter un anoblissement (potentiel de corrosion plus élevé) pour les alliages qui contiennent plus d'aluminium.

Cependant, les paliers de passivation obtenus lors des polarisations anodiques appliquées sur les alliages de magnésium plus riches en aluminium sont souvent très courts, ce qui implique que le moindre défaut peut causer une piqûration irréversible de la surface. Ainsi une couche de passivation plus riche en aluminium ne résiste pas à l'augmentation locale du pH occasionnée par l'initiation des piqûres, et ce en raison du caractère amphotère des ions Al^{3+} dissous. L'augmentation de la teneur en aluminium dans la phase

α est donc potentiellement bénéfique, mais uniquement si la couche passive formée est homogène et sans défaut.

Il est donc évident qu'une forte teneur en aluminium n'est pas la solution la plus appropriée permettant d'atténuer les phénomènes de corrosion qui affectent les alliages de magnésium. En effet, ces alliages sont souvent soumis en service à des polarisations anodiques lors d'assemblages avec d'autres matériaux, et un domaine de passivation stable sur une large gamme de potentiel permettrait une résistance plus efficace face à un éventuel couplage galvanique.

III.4.2. Influence des différentes microstructures induites par le procédé d'élaboration de coulée sous pression

Le procédé d'élaboration de coulée sous pression (température du moule, vitesse de refroidissement) a plusieurs conséquences sur :

- la microstructure interne (à cœur) de l'alliage,
- la microstructure de l'alliage en surface (entre 0 et 50 μm de profondeur),
- la morphologie de la surface ou le relief (rugosité, porosités, fissures).

En raison de leur faible densité, les alliages de magnésium sont principalement utilisés pour réaliser des pièces de faible épaisseur. Les procédés de coulée sous pression ou d'extrusion (High Pressure Die Casting) sont alors privilégiés pour pouvoir remplir facilement des moules étroits. Les pressions d'injection dans les moules sont très élevées, mais la vitesse de refroidissement est également très rapide. Les grains de phase α qui se forment sont alors assez petits (10 à 30 μm) et tapissés d'un réseau quasi continu de phase β . Cependant notre étude métallographique a mis en évidence deux types de défauts majeurs liés au procédé :

- la présence régulière au sein de l'alliage d'amas de phase α provenant sans doute d'une solidification « primaire » de l'alliage qui s'est produite dans les buses d'injection,
- l'apparition d'amas de constituant eutectique très riches en phase β près de l'extrême surface de l'alliage, soit sur une profondeur comprise entre 0 à 50 μm .

La présence de deux phases α bien distinctes en composition traduit le fait que la solidification s'est déroulée en plusieurs étapes. Blawert et al. mentionnent ce problème et donnent pour explication qu'une partie du liquide (nous pouvons supposer qu'il s'agit d'une phase α relativement pauvre en aluminium) est déjà solidifiée dans la douille d'injection, non chauffée, de la machine de coulée sous pression, ou se solidifie lors du premier contact entre le liquide et le moule. En revanche, la présence en surface d'un constituant eutectique riche en phase β n'a jamais été mentionnée. Comme des porosités sont souvent observées dans le voisinage de ces zones de phase β , leur présence en surface semble résulter de la venue de l'intérieur de la pièce d'un mélange très riche en aluminium, et ce dans les derniers instants de la

solidification. Ce mélange, probablement constitué par la phase β et une phase α' eutectique plus riche en aluminium (si l'on se réfère au diagramme de phases binaire du système magnésium-aluminium, donné par la Figure I.12) viendrait combler les espaces vides au contact du moule, initialement induits par la vitesse élevée de la solidification.

Les amas de constituant eutectique riches en phase β provoquent un phénomène de piqûration quasi systématique à l'origine du comportement actif observé pour les alliages coulés sous pression dans des conditions de peau. Ces amas de phase β sont à l'origine d'un anoblissement de l'alliage, lié au couplage galvanique important se produisant entre les phases α et β . De plus, cet état actif est caractérisé par un potentiel de corrosion instable et un comportement électrochimique de type inductif est observé pour l'interface électrochimique.

En revanche, le cœur des alliages présente généralement un comportement passif en raison de phases α relativement riches en aluminium et de phases β uniformément réparties, ce qui évite des zones de couplage galvanique important. Cet état passif est caractérisé par un potentiel de corrosion faible et stable un comportement électrochimique de type capacitif est observé pour l'interface électrochimique.

Cependant, l'état passif est relativement instable et l'alliage peut passer d'un état passif à un état actif au cours de l'immersion. En effet, l'étude métallographique montre que les alliages coulés sous pression et riches en aluminium (AZ91D et AT10.2) ne sont pas toujours homogènes à cœur, en raison de la présence d'amas de phase α . Ces discontinuités dans le matériau sont sans doute à l'origine du manque de stabilité de l'état passif.

En raison de sa faible teneur en aluminium, l'alliage AM50 présente beaucoup moins de défauts surfaciques (moins d'amas de phases β) mais également moins de phases β à cœur, ce qui lui procure une meilleure résistance à la piqûration. Cependant, comme la concentration en aluminium dans la phase α primaire est plus faible, il est soumis à une corrosion généralisée plus importante et sa vitesse de corrosion globale est généralement plus élevée.

Cette différence de comportement en corrosion pour un même alliage, mais dans des états de surface différents, a été peu observée dans le passé. Des auteurs ont cependant mis en avant la possibilité d'une contamination de source extérieure^{83,85} lors de l'élaboration. Or, les analyses EDS et XPS que nous avons effectuées sur des surfaces brutes d'alliages de magnésium enrichis en aluminium et coulés sous pression, n'ont pas permis de détecter une pollution en fer, cuivre ou nickel. Les analyses XPS, réalisées sur les premières monocouches atomiques de ces alliages, permettent cependant de déceler la présence de silicium pouvant provenir du moule utilisé lors de l'élaboration des alliages sous pression. Même si certains auteurs affirment que cet élément diminue la résistance à la corrosion, il paraît difficile d'expliquer que les grandes différences de comportement en milieu corrosif observées entre le cœur et la peau des alliages soient dues uniquement à la présence d'une faible teneur en silicium à l'extrême surface.

Par contre, il paraît clair que le mauvais comportement des alliages dans des conditions de peau est en partie causé par la présence en surface d'une quantité importante de défauts (porosités, fissures) liés au procédé d'élaboration de coulée sous pression (HPDC), les fissures pouvant s'étendre sur des profondeurs allant jusqu'à une centaine de micromètres.

III.4.3. Influence des différents processus d'élaboration des alliages de type AZ91

Les alliages coulés par gravité sont tous relativement homogènes et caractérisés par de gros grains, en raison d'une vitesse de refroidissement plus lente que celle caractérisant les alliages coulés sous pression. Le traitement T6 de recuit / vieillissement permet de disperser plus uniformément la phase β dans les grains, laissant apparaître une structure en bâtonnets qui est en fait un mélange de phase α et β . Il n'y a donc pas de réseau continu pour la phase β aux joints de grains. De plus, les modes de coulée par gravité n'engendrent pas de défauts surfaciques de composition tels les gros amas de phase β observés pour les alliages coulés sous pression.

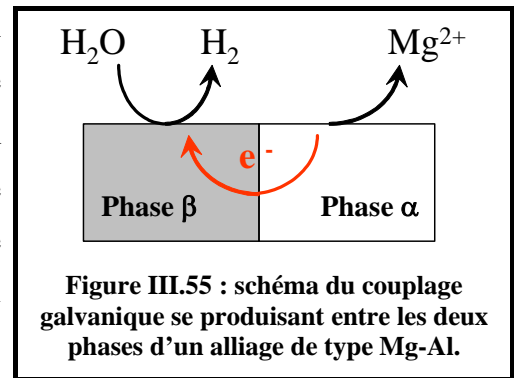
Dans des conditions de cœur, les tests de corrosion effectués montrent une tenue à la corrosion comparable quelle que soit la technique d'élaboration utilisée. Parmi les quatre alliages étudiés, l'AZ91E coulé par gravité dans un moule en sable montre cependant une résistance à la corrosion aqueuse légèrement inférieure, ce qui peut être lié à une taille de grains légèrement plus grande pour cet alliage.

En revanche, dans des conditions de peau, la rugosité très importante de certains alliages coulés par gravité joue un rôle capital sur leur comportement en corrosion. Par exemple, l'alliage AZ91E coulé dans un moule en sable présente un comportement particulièrement mauvais. Ainsi, plus la rugosité est importante et plus la corrosion caractérisant les alliages bruts est forte. Cette rugosité dépend directement du processus d'élaboration utilisé. Cependant, il n'est pas à exclure que des amas de phase β soient également présents dans la peau de ces alliages, en raison d'une cristallisation préférentielle de cette phase en surface lors du traitement thermique appliqué. Malheureusement, en raison de la forte rugosité des alliages coulés par gravité, la composition et la microstructure fine de la surface n'ont pas pu être mises en évidence.

III.4.4. Bilan

Finalement, même si la teneur globale en aluminium est importante, la distribution volumique des phases α et β dans les alliages de type Mg-Al, ainsi que la qualité de la surface de ces alliages à leur sortie de fonderie, sont les facteurs déterminants pour la tenue en corrosion. En effet, le rapport surfacique entre les phases α et β fixe les conditions du couplage galvanique résumé sur la Figure III.55.

Dans le cas de la peau des alliages coulés sous pression (caractérisés par la présence d'amas importants de phase β), le rapport surfacique S_{β}/S_{α} est élevé, ce qui conduit à la dissolution sélective de la phase α puis à un phénomène de piqûration. De plus, les défauts de fonderie, associés à cette accumulation de phase β en surface, sont également à l'origine de l'état actif qui caractérise la peau des alliages coulés par gravité.



Dans le cas des alliages coulés sous pression ou par gravité et dans des conditions de cœur, le rapport S_{β}/S_{α} est faible. Le couplage galvanique est par conséquent négligeable, la phase α majoritaire n'est que très légèrement dissoute et l'alliage atteint plus ou moins rapidement des conditions de passivité (selon la teneur en aluminium présente dans la phase α). Cependant, lorsque la teneur globale en aluminium est importante dans l'alliage, des défauts (amas de phase α_{primaire} à côté de phases β) peuvent être à l'origine de rapports locaux S_{β}/S_{α} favorables à la dissolution de la phase α . L'alliage est alors soumis à une augmentation locale de pH conduisant à une piqûration irréversible qui est à l'origine de la transition de l'état passif à l'état actif.

Chapitre IV : Protection des alliages de magnésium au moyen de traitements de conversion chimique

Le magnésium étant un métal présentant un caractère réducteur marqué, il s'avère nécessaire d'appliquer un traitement de protection sur les alliages base magnésium, dans le but de les protéger contre les effets de la corrosion. Beaucoup de possibilités s'offrent aujourd'hui : anodisations et traitements de conversion chimique sont les plus utilisés. Cependant, il existe peu d'études comparatives concernant l'efficacité en corrosion : par exemple, si l'on se réfère aux traitements de conversion chimique, très simples à réaliser et plus abordables d'un aspect financier par rapport aux traitements d'anodisation, les revêtements obtenus sont rarement comparés à d'autres, ou alors ils sont seulement comparés à ceux issus des traitements à base de chrome (VI), dangereux pour l'homme et l'environnement et en passe d'être définitivement abandonnés. Une étude comparative des différents traitements de conversion les plus utilisés s'avère donc nécessaire afin de déterminer quels sont les plus efficaces.

Les traitements de conversion chimique sont produits par une réaction chimique entre les composants de l'alliage et ceux contenus dans l'électrolyte, dans le but de développer une couche superficielle d'oxydes métalliques liés chimiquement à la surface. Ces revêtements ont pour but principal d'assurer une bonne protection contre les agressions du milieu extérieur, mais également de favoriser une base efficace permettant l'adhésion d'un système de peinture ultérieur. Le revêtement protège ainsi le substrat de la corrosion en jouant le rôle d'une barrière isolante de faible solubilité entre la surface métallique et l'environnement.

Quatre types principaux de traitements de conversion « classiques » ont été appliqués et étudiés sur les alliages base magnésium :

- une solution de chromatisation, servant uniquement de référence du fait de l'interdiction du Cr(VI) par diverses normes,
- une solution de phosphatation amorphe, à base de phosphates-permanganates,
- une solution à base de cérium (III),
- une solution à base de stannates.

Les caractéristiques des bains de conversion chimique utilisés sont précisées dans le Tableau IV.1. Plusieurs durées d'immersion ont été testées.

Dans le cadre de cette étude, nous avons comparé l'efficacité des quatre traitements de conversion chimique précédents sur les alliages de magnésium. Le premier point de ce chapitre concerne la caractérisation des revêtements de conversion chimique formés sur les alliages de magnésium. Leur comportement à la corrosion sera ensuite précisé et comparé à l'aide de techniques électrochimiques. L'effet

d'une exposition dans différents milieux corrosifs sera également étudié grâce à une analyse microstructurale. Enfin, une attention particulière sera portée sur l'étude de la contribution de chaque phase présente dans les alliages de magnésium et revêtue par les différents traitements de conversion chimique.

Tableau IV.1 : caractéristiques des différents types de traitements de conversion chimique effectués – composition de l'électrolyte, température du bain et durées d'immersion testées.

Type de traitement de conversion chimique	Composition du bain	T(°C)	Temps de séjours
Chromatation JIS H 8651 MX-1 (DOW 1)	- dichromate de sodium $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ à 180 g/l,	Ambiante	30 s à 5 min
	- acide nitrique HNO_3 (60%) à 261 ml/l, - eau distillée.		
Phosphates-permanganates	- phosphate de dihydrogène d'ammonium $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ à 100 g/l,	40°C	1 à 15 min
	- permanganate de potassium KMnO_4 à 30 g/l,		
	- acide phosphorique H_3PO_4 pour fixer le pH à 3,5, - eau distillée.		
Cérium (III)	- nitrate de cérium (III) $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à 0,05 M, - eau distillée.	Ambiante	1 à 15 min
	- soude NaOH à 9,95 g/l, - K_2SnO_3 à 49,87 g/l,		
Stannates	- $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ à 9,95 g/l,	82°C	1 min à 1 h
	- $\text{Na}_4\text{O}_7\text{P}_2$ à 49,81 g/l,		
	- eau distillée.		

IV.1. Caractérisation des revêtements de conversion chimique formés sur les alliages de magnésium

IV.1.1. Chromatation

IV.1.1.a. Aspect macroscopique



Figure IV.1 : aspect macroscopique des alliages AM50 et AZ91D traités dans le bain de chromatation suivant différentes durées d'immersion.

La Figure IV.1 permet de visualiser l'aspect macroscopique des alliages AZ91D et AM50 traités dans le bain de chromatation, après différentes durées d'immersion. Les deux alliages montrent des aspects très différents : l'AM50 présente une coloration marron jaunâtre qui tire de plus en plus sur le doré lorsque le temps d'immersion augmente. Au contraire, l'AZ91D a plutôt une coloration grisâtre avec quelques reflets

dorés. De plus, cette couche grisâtre devient très poudreuse pour des durées de traitement élevées et peut se désolidariser très facilement de l'alliage.

IV.1.1.b. Aspect microstructural : morphologie et composition globale

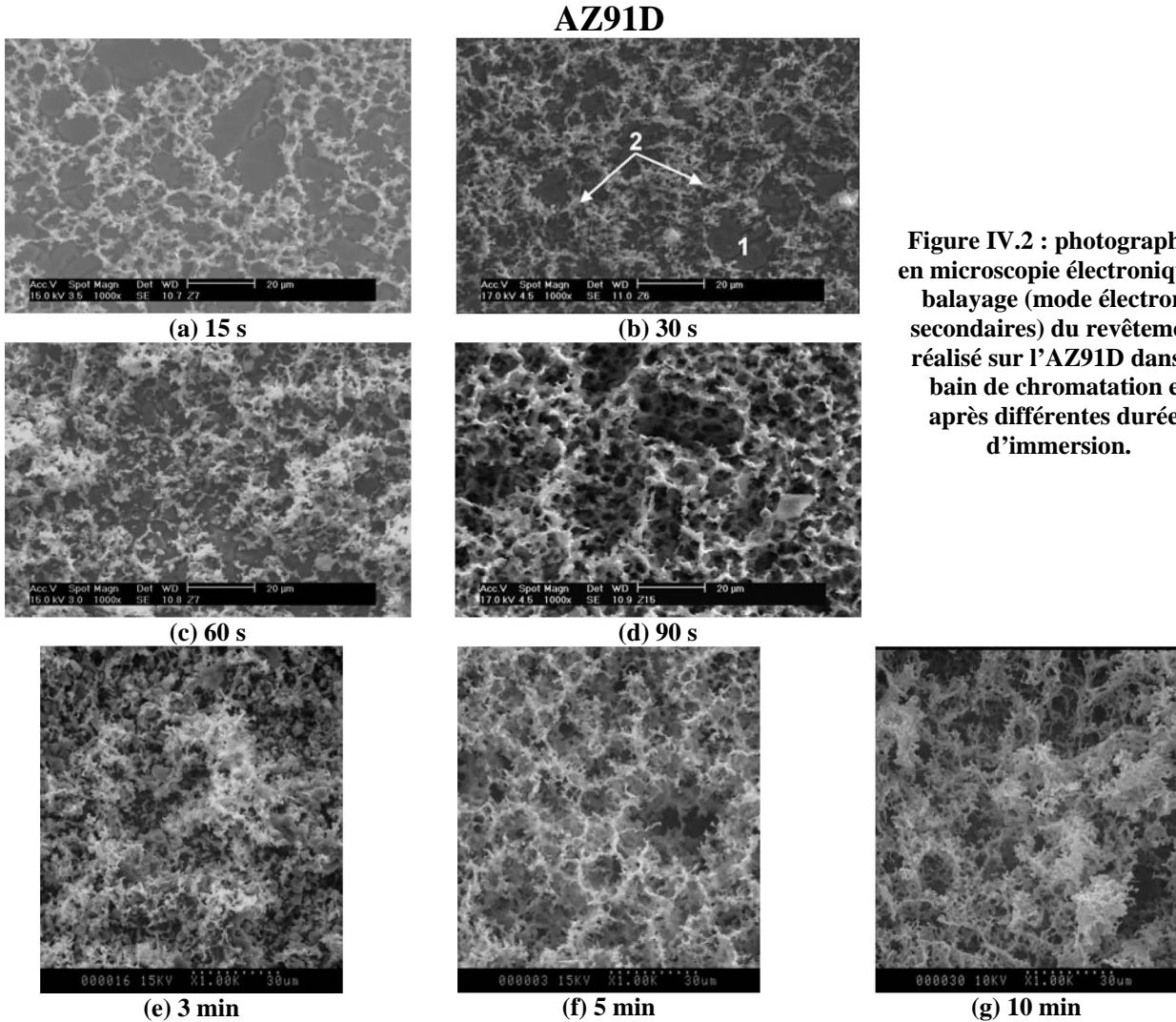


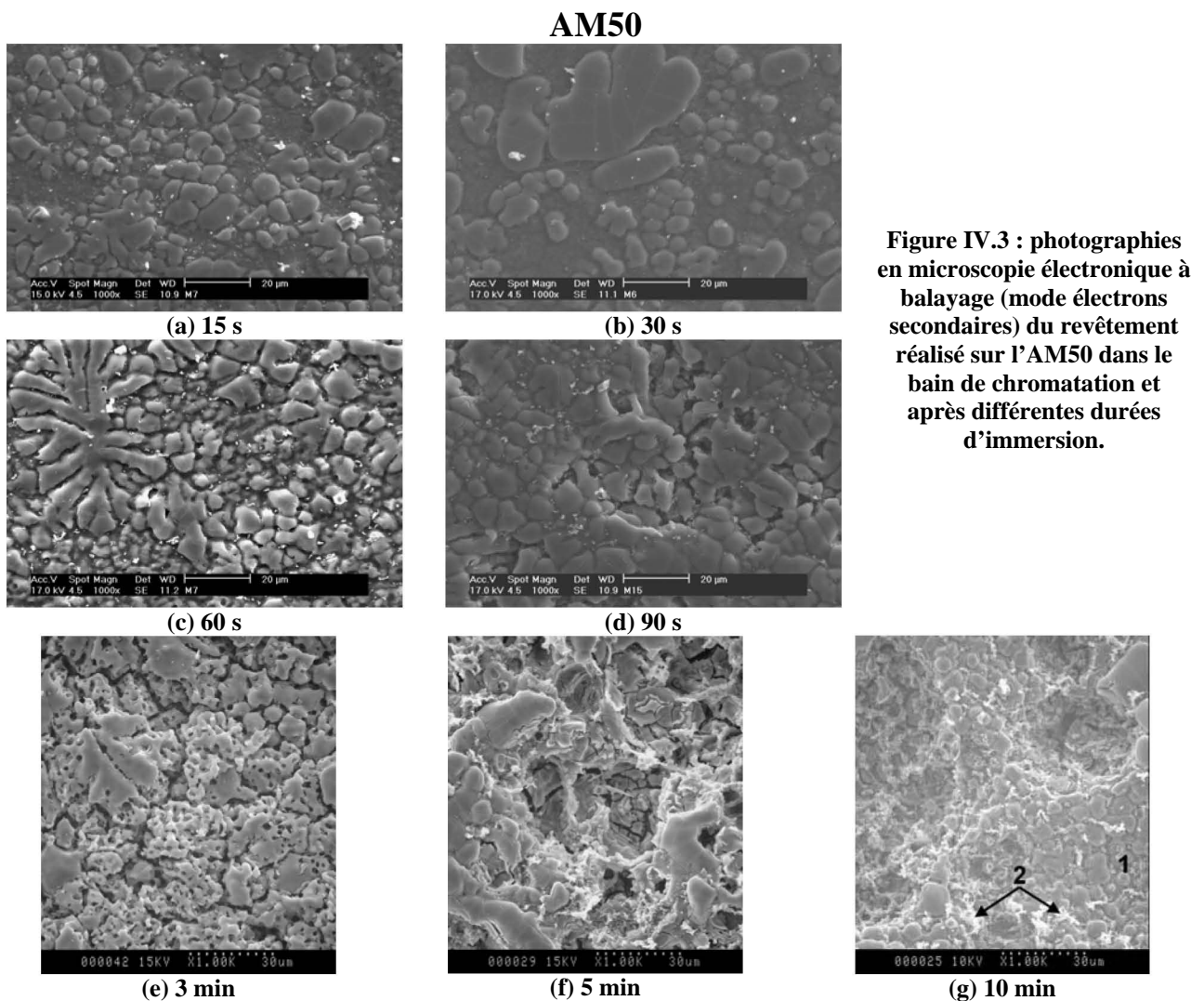
Figure IV.2 : photographies en microscopie électronique à balayage (mode électrons secondaires) du revêtement réalisé sur l’AZ91D dans le bain de chromatisation et après différentes durées d’immersion.

L’aspect microscopique du revêtement réalisé dans le bain de conversion chimique à base de chromates et formé sur les alliages de magnésium a été observé au microscope électronique à balayage en mode électrons secondaires : Figure IV.2 pour l’AZ91D et Figure IV.3 pour l’AM50.

L’AZ91D montre une structure spongieuse en surface qui devient prédominante avec le temps d’immersion. Les analyses EDS réalisées sur cette structure spongieuse (phase claire repérée par le chiffre 2 sur le cliché obtenu après 30 secondes d’immersion), pour des temps de traitements courts, révèlent une teneur en aluminium élevée, et seulement quelques %_{at.} en zinc ou en chrome. Cette phase est cependant très corrodée puisqu’on note la très forte présence d’oxygène. En revanche, la surface du métal (repérée par le chiffre 1 sur le cliché obtenu après 30 secondes d’immersion) contient très peu d’aluminium (quelques %_{at.}) et plus de chrome (plus de 10 %_{at.}). La présence de zinc n’a pas été détectée.

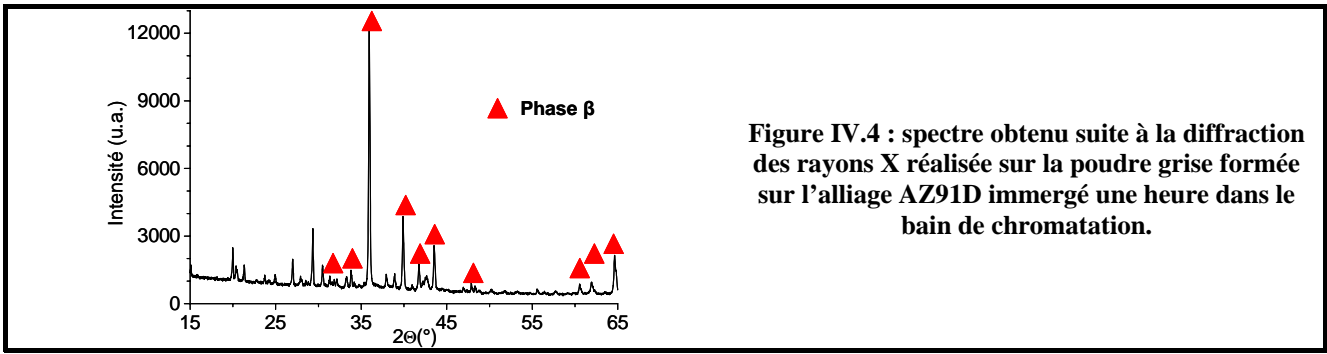
Au contraire, l'AM50 ne présente pas de structure spongieuse. L'alliage est progressivement recouvert par une couche assez homogène et présentant peu de fissures. Pour des temps d'immersion élevés, l'analyse EDS met en évidence deux phases différentes : une phase sombre (repérée par le chiffre 1 sur le cliché obtenu après 10 minutes d'immersion), assimilable à la matrice α revêtue, et une phase plus claire (repérée par le chiffre 2 sur le cliché obtenu après 10 minutes d'immersion), très minoritaire mais plus riche en aluminium.

La différence de microstructure observée entre les deux alliages est donc liée au pourcentage d'aluminium : lorsque l'alliage en contient plus, le traitement de chromatisation conduit à une structure spongieuse très riche en aluminium.

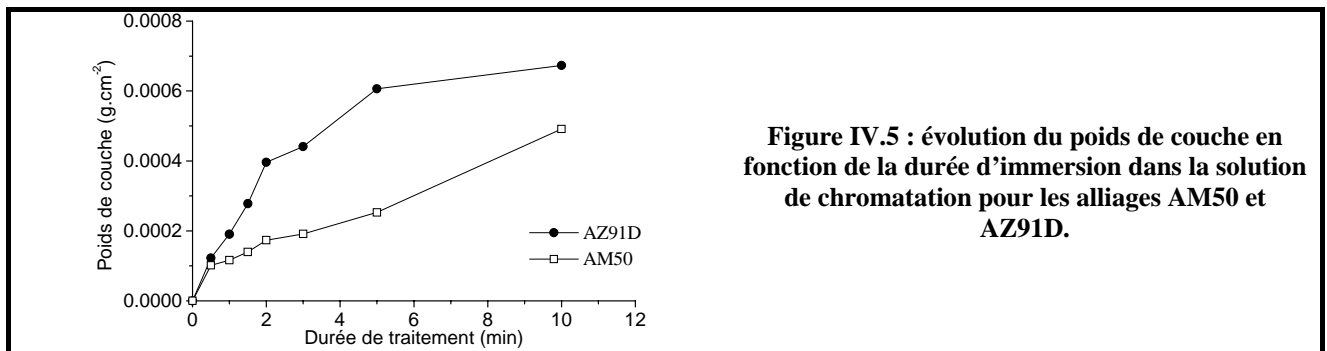


Enfin, l'analyse DRX montre que le revêtement réalisé sur les deux alliages dans le bain à base de chromates est amorphe, les seuls pics de diffraction détectés étant ceux relatifs à la solution solide α et au composé intermétallique $Mg_{17}Al_{12}$ de l'alliage. Par contre, l'analyse DRX réalisée sur la structure spongieuse seule de l'AZ91D (après grattage) montre que cette couche est majoritairement composée de la phase intermétallique β (Figure IV.4). Ce phénomène n'est en revanche pas observé pour l'AM50, la proportion de phase β présente dans l'alliage étant nettement moins importante. Ceci peut expliquer la différence de

coloration observée entre les deux alliages précédents après traitement. A noter également sur le spectre DRX la présence d'un ou plusieurs composés qui n'ont pas pu être indexés.



La Figure IV.5 représente l'évolution du poids de couche du revêtement formé sur les alliages AZ91D et AM50 suite à leur immersion après une durée variable dans le bain de chromatisation. Il est difficile de conclure sur le poids de couche réel de ce type de revêtement. En effet, une partie de la masse mesurée après décapage provient de la structure spongieuse majoritairement formée par les phases β restant en surface, en particulier pour l'AZ91D. Cependant, ce type de traitement semble atteindre un maximum d'épaisseur au bout de trois à quatre minutes d'immersion.



IV.1.1.c. Analyse fine de la composition du revêtement

Les spectres Raman réalisés sur les alliages AZ91D et AM50, après leur immersion dans le bain de chromatisation, sont présentés sur la Figure IV.6. Pour les deux alliages, on note la présence d'un pic très intense vers $840-860\text{ cm}^{-1}$, ainsi que des pics moins intenses vers $370, 440, 540-560,$ et $680-720\text{ cm}^{-1}$. Ces derniers ont été attribués à la présence de MgCr_2O_4 ¹⁶⁵ par comparaison avec une poudre commerciale standard de ce composé (montrant des pics d'intensité décroissante à $687, 544, 447$ et 362 cm^{-1}).

Des pics relatifs au chrome (VI) ont été clairement identifiés, ce qui nous amène à conclure à la présence de chromates CrO_4^{2-} adsorbés sur les alliages :

- 544 cm^{-1} : vibration d'élongation de Cr-O-Cr dans l'anion CrO_4^{2-166} ,
- $850\text{ à }880\text{ cm}^{-1}$: vibration d'élongation de Cr-O-Cr dans les espèces contenant des oxydes à base de Cr(VI)^{166,167}.

Enfin, la présence de chromine Cr_2O_3 n'est pas exclue (pic à 560 cm^{-1} ¹⁶⁷). Le revêtement formé dans l'électrolyte contient donc du chrome présentant deux degrés d'oxydation : Cr(III) et Cr(VI).

A noter que, pour l’alliage AZ91D traité 30 min dans le bain de chromatisation, le spectre Raman est de faible amplitude, en raison de la forte croissance de la couche spongieuse de phase β qui a probablement pour effet une forte diffusion du faisceau laser incident.

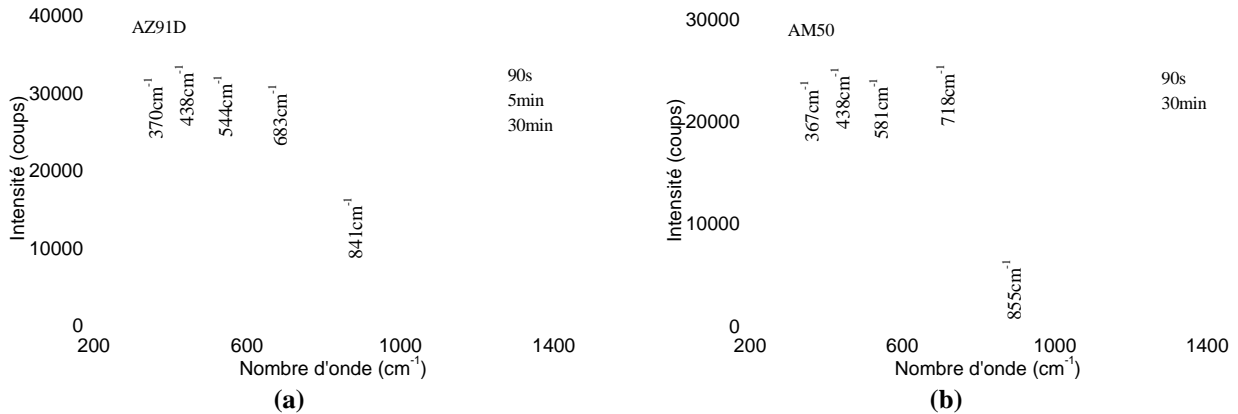


Figure IV.6 : spectres Raman réalisés sur les alliages (a) AZ91D et (b) AM50 immergés dans le bain de chromatisation pour différentes durées d’immersion.

Les analyses XPS confirment la présence de Cr(III) et de Cr(VI)¹⁶⁸. L’analyse quantitative de la raie $2p^{3/2}$ du chrome (Figure IV.7) montre que Cr(III) est majoritaire en surface (environ 60% après une immersion de cinq minutes).

Si l’on ne tient pas compte de la teneur en carbone, impureté provenant de l’atmosphère, la composition du revêtement formé sur l’AZ91D suite à l’immersion dans le bain à base de chromates varie peu en fonction du temps de séjour dans la solution, comme le montrent les analyses XPS réalisées après des temps d’immersion différents (Tableau IV.2).

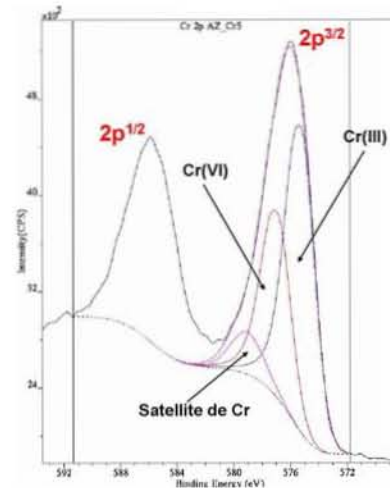


Figure IV.7 : spectre XPS centré sur la raie d’émission $2p^{3/2}$ du chrome, pour un échantillon ayant subi une immersion de 5 min dans le bain de chromatisation.

Tableau IV.2 : compositions atomiques de l’extrême surface de l’AZ91D traité 15 s et 5 min dans le bain de chromatisation, et déterminées par XPS.

Chromatisation	Cr % _{at.}	O % _{at.}	C % _{at.}	Al % _{at.}	Mg % _{at.}
15 s	29,2	56,9	7,4	1,4	5,0
5 min	20,6	54,1	16,3	2,2	6,7

IV.1.2. Phosphatation

IV.1.2.a. Aspect macroscopique

Comme pour le traitement de chromatisation, l’aspect macroscopique des alliages AZ91D et AM50 traités dans le bain de phosphatation et après diverses durées d’immersion est assez différent : l’AM50

présente une coloration marron qui devient de plus en plus foncée lorsque le temps d'immersion augmente. Au contraire, l'AZ91D a plutôt une coloration grisâtre qui devient également plus foncée pour des durées de traitement plus longues (Figure IV.8).

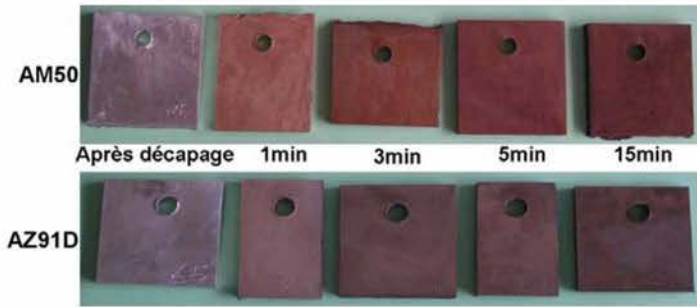


Figure IV.8 : aspect macroscopique des alliages AM50 et AZ91D traités dans le bain de phosphatation suivant différentes durées d'immersion.

IV.1.2.b. Aspect microstructural : morphologie et composition globale

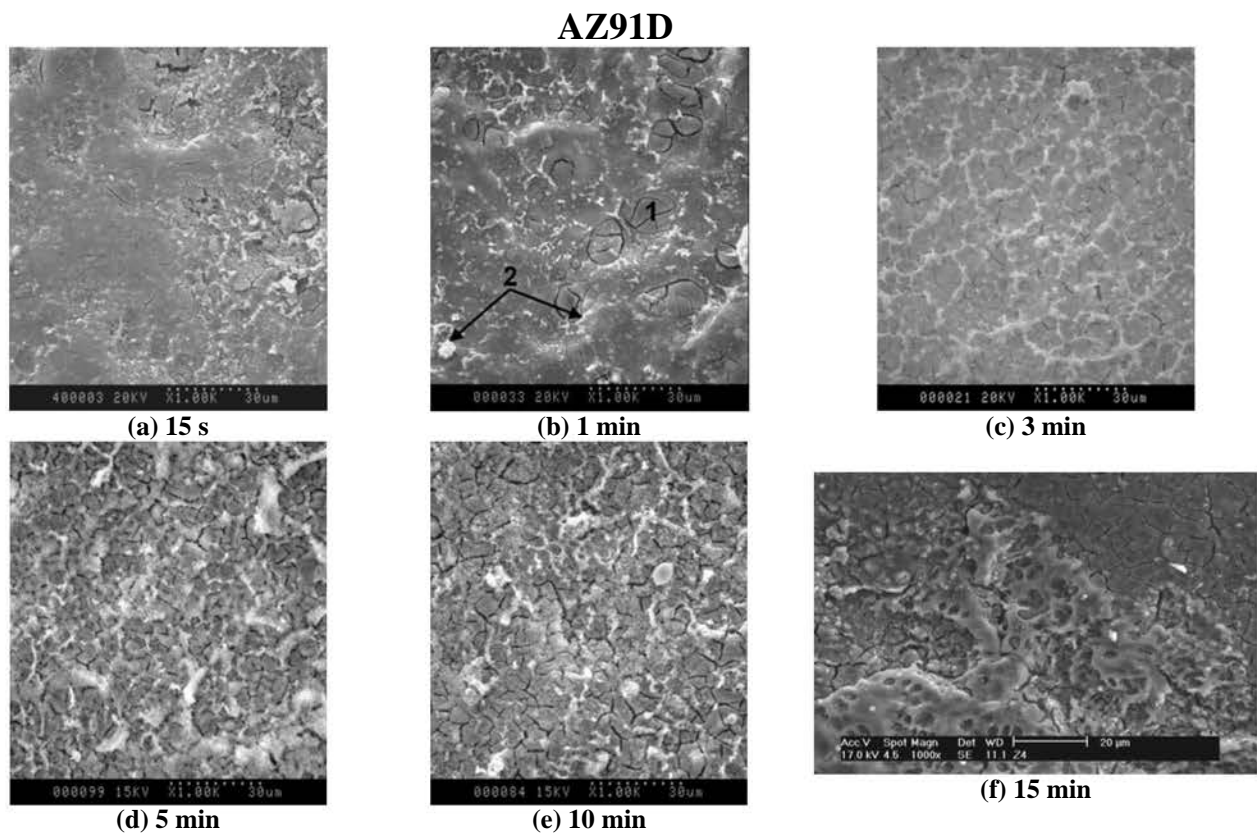


Figure IV.9 : photographies en microscopie électronique à balayage (mode électrons secondaires) du revêtement réalisé sur l'AZ91D dans le bain de phosphatation amorphe et après différentes durées d'immersion.

Après traitement dans le bain contenant des ions phosphates et permanganates, l'observation microscopique montre que les deux alliages de magnésium sont rapidement recouverts par une couche relativement homogène et identique en terme de morphologie (Figure IV.9 et Figure IV.10). Sur les deux alliages, nous pouvons distinguer des phases plus claires (référencées avec le numéro 2 sur les clichés obtenus après une minute d'immersion dans le bain de phosphatation) contenant du phosphore, du manganèse, et de l'aluminium en concentration importante (ce dernier provenant sans doute des phases β). La couche présente sur le métal (phases plus sombres référencées avec le numéro 1 sur les clichés obtenus

après une minute d’immersion dans le bain de phosphatation) est également enrichie en manganèse et en phosphore.

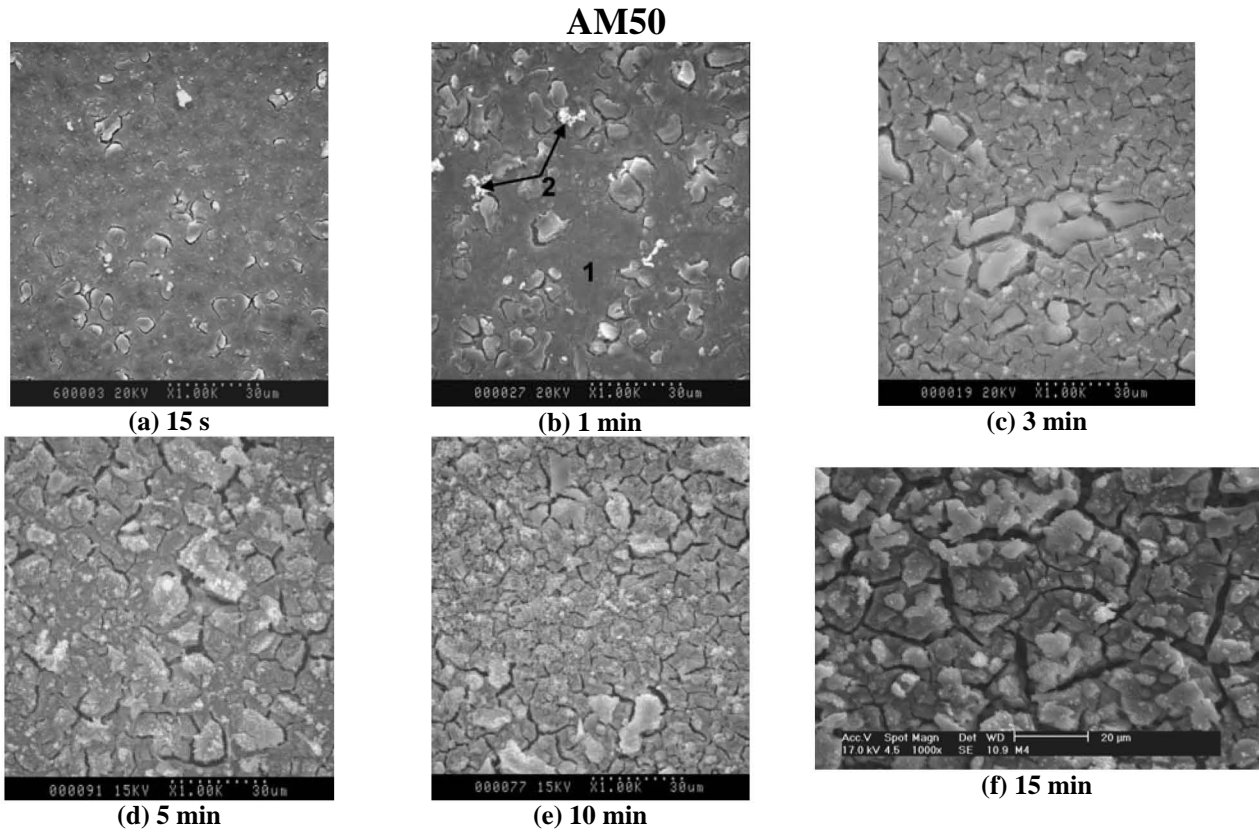


Figure IV.10 : photographies en microscopie électronique à balayage (mode électrons secondaires) du revêtement réalisé sur l’AM50 dans le bain de phosphatation amorphe et après différentes durées d’immersion.

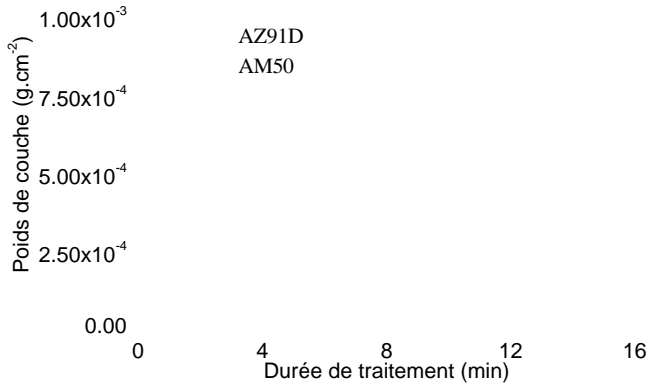


Figure IV.11 : évolution du poids de couche en fonction de la durée d’immersion dans la solution de phosphatation amorphe pour les alliages AM50 et AZ91D.

Les observations microscopiques nous laissent supposer que le revêtement formé sur l’AM50 est plus épais que celui réalisé sur l’AZ91D. Ceci est confirmé par les mesures de poids de couche représentées sur la Figure IV.11. Comme pour le traitement de chromatisation, le poids de couche maximal est atteint au bout de quelques minutes d’immersion seulement (quatre à cinq minutes).

Pour finir, le revêtement réalisé dans le bain à base de phosphates-permanganates est amorphe, les seuls pics de diffraction détectés en DRX étant ceux relatifs à la solution solide α et au composé intermétallique $Mg_{17}Al_{12}$, les deux principaux composés présents dans les alliages de magnésium enrichis en

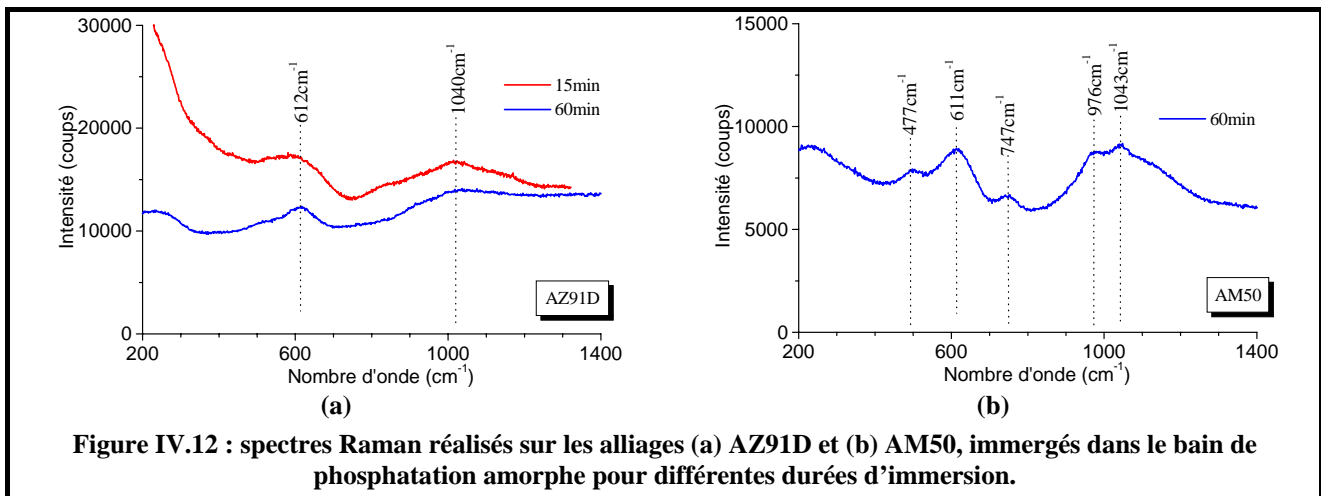
aluminium. De plus, aucun enrichissement en phase β n'a été détecté suite à l'immersion dans la solution de phosphatation amorphe, ce qui conforte les observations que nous avons réalisées en microscopie électronique à balayage.

IV.1.2.c. Analyse fine de la composition du revêtement

L'analyse des spectres Raman permet d'identifier clairement la présence de phosphates dans les couches formées sur les deux alliages AZ91D et AM50 suite à leur immersion dans le bain de phosphatation amorphe (Figure IV.12). Pour l'AZ91D, nous ne notons pas de pics aussi bien définis que pour l'AM50, mais plutôt la présence de « bosses » vers 612 et 1040 cm^{-1} , quelle que soit la durée d'immersion. Ceci est probablement lié au fait que le revêtement formé sur cet alliage est à la fois amorphe et plus fin par rapport à celui obtenu pour l'AM50.

D'après la littérature^{6,169,170}, la majorité des pics détectés est due aux vibrations du tétraèdre PO_4^{3-} dans la couche protectrice formée :

- 970 cm^{-1} : mode ν_1 , élongation symétrique,
- 480 cm^{-1} : mode tétraédrique ν_2 , double dégénérescence avec déformation,
- 1040 cm^{-1} : mode ν_3 , triple dégénérescence avec élongation asymétrique interne,
- 610 cm^{-1} : mode ν_4 , triple dégénérescence avec déformation.



Afin d'établir une meilleure corrélation avec les spectres Raman obtenus sur les échantillons traités, des analyses Raman ont été également effectuées sur plusieurs poudres commerciales, afin de tenter d'identifier les éventuels produits à base de phosphates ou permanganates formés : les poudres de $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, MgHPO_4 , $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, Mn_3O_4 , MnO_2 et MnO présentent de nombreux pics très bien définis mais aucun n'est assimilable avec ceux observés sur les alliages traités dans le bain de phosphatation. Entre autre, le pic visible vers 750 cm^{-1} pour l'AM50 n'a pas pu être attribué, que ce soit par comparaison avec les poudres commerciales ou les données de la littérature.

En revanche, l'interprétation des spectres de spectroscopie XPS réalisés sur les revêtements formés dans le bain de phosphatation amorphe a permis d'identifier du manganèse sous différents degrés d'oxydation. L'analyse de la raie $2p^{3/2}$ du manganèse (Figure IV.13) montre que cet élément est présent uniquement sous une forme oxydée, et trois degrés d'oxydation peuvent être différenciés : +II (22 %), +IV (58 %) et +VII (20 %). La présence de Mn(+IV) et Mn(+VII) peut par ailleurs expliquer la coloration marron foncé du revêtement formé sur les alliages. Il est aussi possible que des oxydes Mn_3O_4 ou Mn_2O_3 soient également présents dans le revêtement.

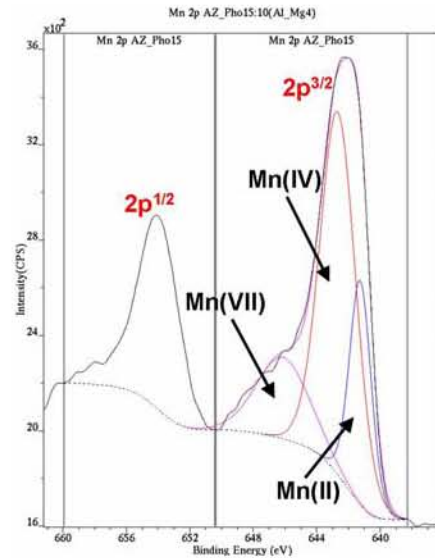


Figure IV.13 : spectre XPS centré sur la raie d'émission $2p^{3/2}$ du manganèse (pour un échantillon ayant subi une immersion de 15 min dans le bain de phosphatation amorphe).

La composition de la couche formée dans le bain de phosphatation amorphe est globalement constante en fonction du temps d'immersion, comme le montre le Tableau IV.3. Nous pouvons également noter un fort enrichissement de la surface en phosphore, celui en manganèse étant moins important. Ces observations permettent de confirmer les analyses Raman.

Tableau IV.3 : compositions atomiques de l'extrême surface de l'AZ91D traité 30 s et 15 min dans le bain de chromatation, déterminées au moyen du XPS.

Phosphatation	Mn % _{at.}	O % _{at.}	C % _{at.}	K % _{at.}	P % _{at.}	Al % _{at.}	Mg % _{at.}
30 s	6,1	58,2	8,8	1,8	12,9	2,5	9,6
15 min	7,1	54,5	12,9	2,1	12,3	2,3	8,8

IV.1.3. Revêtement réalisé dans un bain contenant du Ce(III)

IV.1.3.a. Aspect macroscopique



Figure IV.14 : aspect macroscopique des alliages AM50 et AZ91D traités 15 min dans le bain contenant du Ce(III).

Contrairement aux précédents dépôts, les aspects macroscopiques des alliages AZ91D et AM50 traités 15 minutes dans le bain contenant du Ce(III) sont similaires (Figure IV.14) : les deux alliages traités présentent un aspect gris clair avec quelques reflets jaunâtres, signe de la présence de Ce(IV)^{105,130}. De plus, nous ne notons pas de variation importante en fonction de la durée du traitement, le revêtement formé devenant seulement légèrement plus foncé lorsque l'alliage est immergé plus longtemps.

IV.1.3.b. Aspect microstructural : morphologie et composition globale

AZ91D

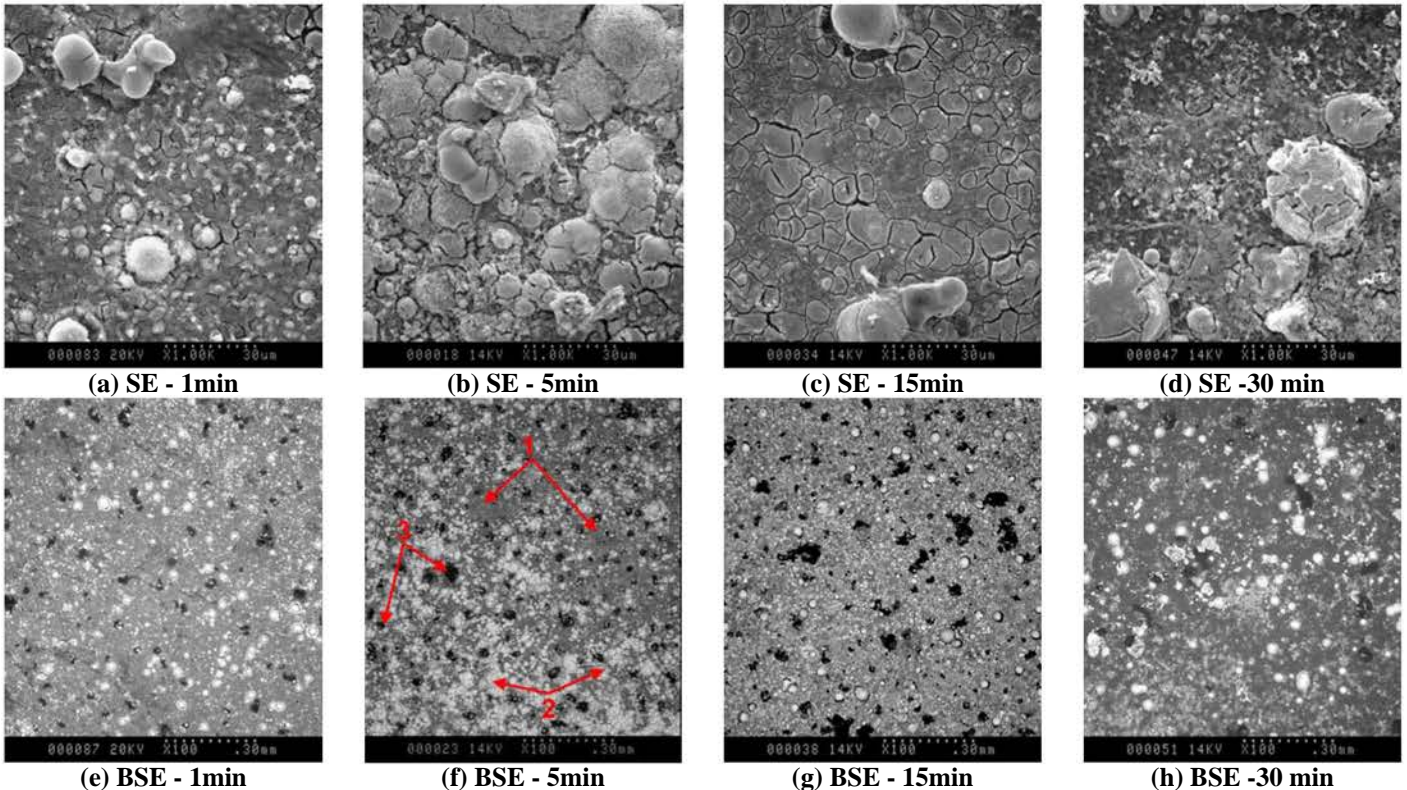


Figure IV.15 : photographies en microscopie électronique à balayage (mode électrons secondaires et électrons rétrodiffusés) du revêtement réalisé sur l’AZ91D dans le bain contenant du Ce(III) et après différentes durées d’immersion.

L’aspect microscopique du revêtement réalisé dans le bain de conversion chimique contenant du Ce(III) et formé sur les alliages de magnésium a été observé au microscope électronique à balayage en mode électrons secondaires (avec un fort grossissement) et électrons rétrodiffusés (mêmes zones qu’en mode électrons secondaires mais observées avec un grossissement plus faible, permettant de rendre compte du taux de couverture) : Figure IV.15 pour l’AZ91D et Figure IV.16 pour l’AM50.

La couche de conversion se développe assez rapidement et de façon similaire sur la surface des deux alliages, même si cette croissance semble légèrement plus rapide pour l’AM50. Nous pouvons distinguer également, sur les photographies en mode électrons secondaires, des fissures sur toute la surface, ces dernières étant probablement dues à une déshydratation occasionnée par le vide du MEB. Nous pouvons aussi noter la présence de gros globules circulaires, plus nombreux dans le cas de l’AZ91D.

AM50

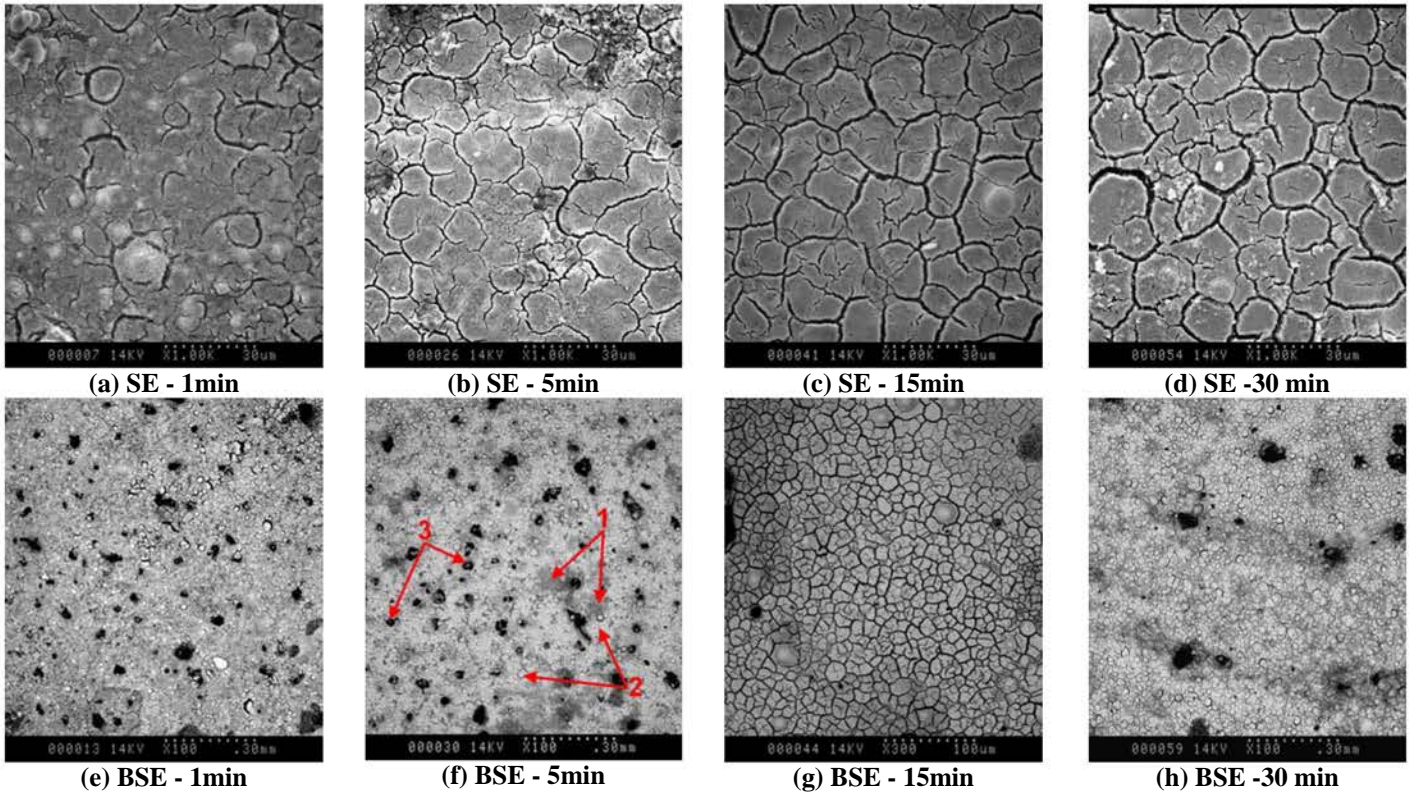


Figure IV.16 : photographies en microscopie électronique à balayage (mode électrons secondaires et électrons rétrodiffusés) du revêtement réalisé sur l'AM50 dans le bain contenant du Ce(III) et après différentes durées d'immersion.

L'analyse en mode électrons rétrodiffusés couplée à la spectroscopie EDS permet de différencier trois types de zones :

- une zone majoritaire, au contact du métal (zone 1 sur les clichés en mode BSE réalisés sur les échantillons immergés cinq minutes dans la solution contenant du cérium) qui contient principalement de l'oxygène, les éléments principaux des alliages (magnésium et aluminium) et quelques pourcents de cérium,
- de gros nodules en surface (zone 2 sur les clichés en mode BSE réalisés sur les échantillons immergés cinq minutes) qui montrent une composition atomique d'un atome de cérium pour deux atome d'oxygène, avec de très faibles quantités de magnésium : il s'agit donc probablement de dioxyde de cérium CeO_2 ,
- enfin, certaines zones au contact du métal (zone 3 sur les clichés en mode BSE réalisés sur les échantillons immergés cinq minutes) révèlent une composition atomique d'un atome de magnésium pour deux atomes d'oxygène, et l'absence de cérium. Ces zones peuvent être assimilées à de la brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Les couches riches en cérium formées sur les alliages présentent donc d'importantes variations de composition, bien qu'elles paraissent homogènes en terme de morphologie (mode électrons secondaires du MEB).

La Figure IV.17 montre que les prises de masse relatives aux échantillons traités dans la solution contenant du Ce(III) sont assez importantes, mais aucune différence significative n'apparaît entre les couches de conversion formées sur les deux alliages. Il est intéressant de noter qu'après une dizaine de minutes d'immersion, le poids de couche n'évolue plus de façon significative.

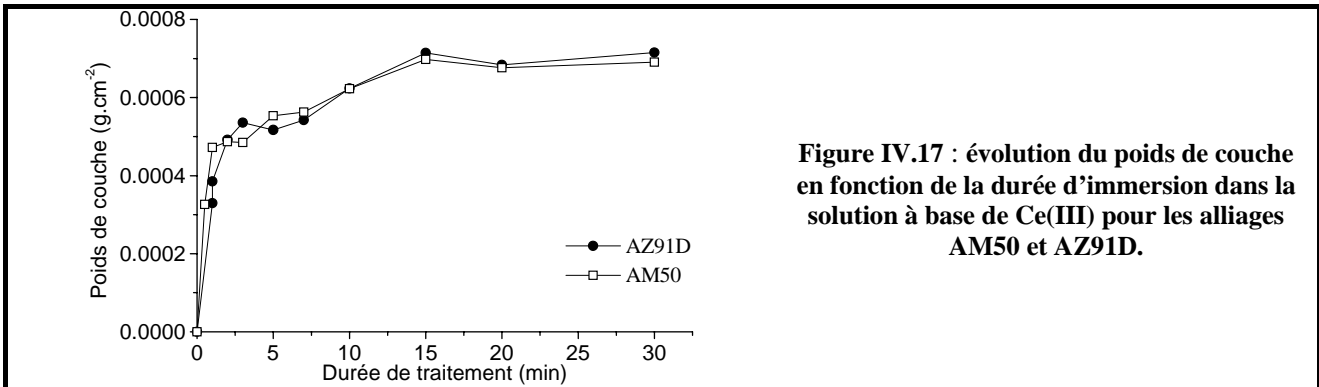


Figure IV.17 : évolution du poids de couche en fonction de la durée d'immersion dans la solution à base de Ce(III) pour les alliages AM50 et AZ91D.

Pour finir, le revêtement réalisé dans le bain contenant du Ce(III) est amorphe, les seuls pics de diffraction détectés étant ceux relatifs au magnésium pur et au composé intermétallique Mg₁₇Al₁₂. De plus, aucun enrichissement en phase β n'a été détecté suite à l'immersion dans la solution de Ce(III), ce qui conforte les observations que nous avons obtenues en microscopie électronique à balayage.

IV.1.3.c. Analyse fine de la composition du revêtement

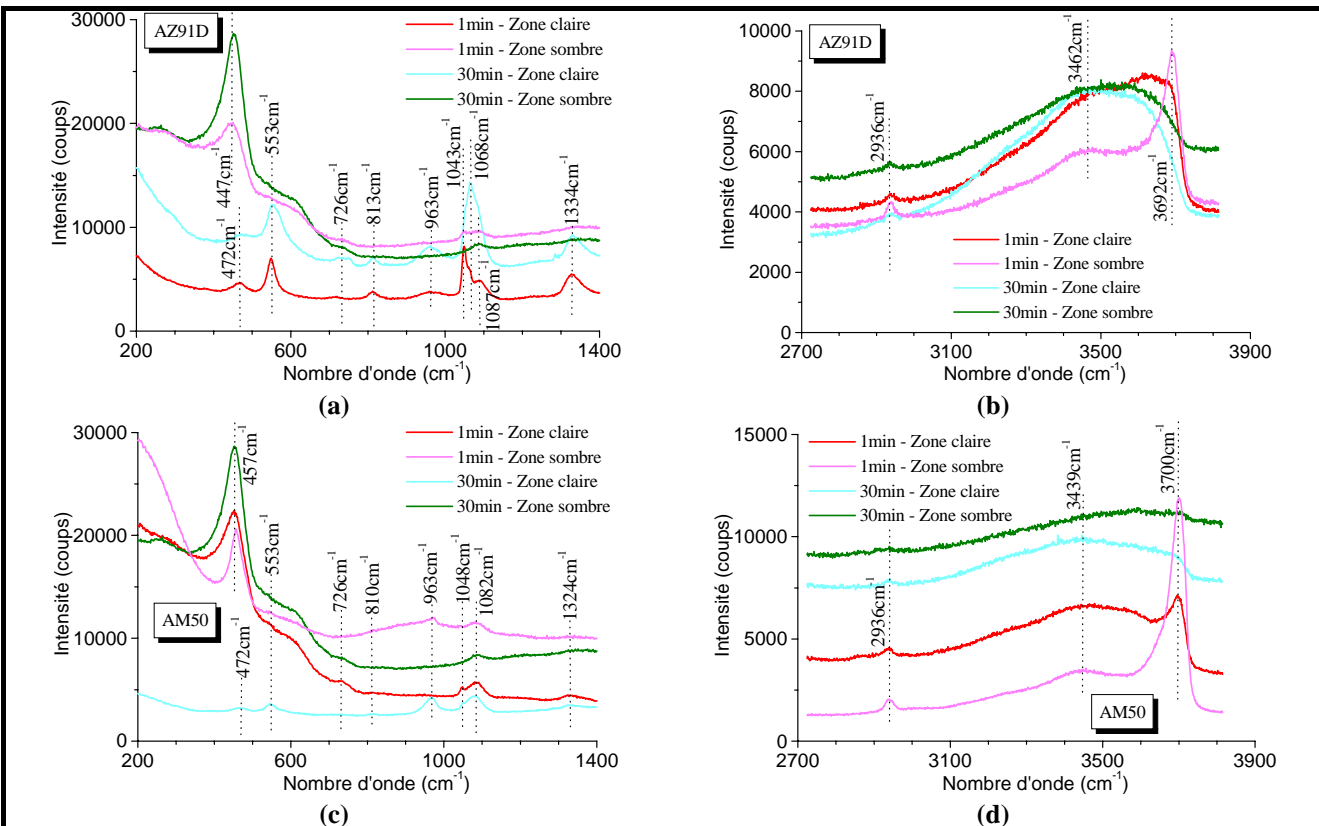


Figure IV.18 : spectres Raman réalisés sur les alliages (a), (b) AZ91D et (c), (d) AM50 immergés dans le bain contenant du Ce(III) pour différentes durées d'immersion. Différentiation entre les zones observées.

Les spectres Raman réalisés sur les alliages AZ91D et AM50 après immersion dans le bain contenant du Ce(III) sont présentés sur la Figure IV.18. Pour les deux alliages et aux nombres d'onde les plus faibles (Figure IV.18), nous notons peu de variations en fonction de la durée d'immersion dans la composition du revêtement formé.

Deux types de zone présentant des aspects différents (en microscopie optique) ont été analysés grâce à la microspectrométrie Raman : certaines sont d'aspect plus sombre et semblent constituer la matrice de l'échantillon, alors que d'autres sont plus localisées, d'aspect clair et cristallisées. De façon générale, ces deux zones présentent les mêmes spectres mais avec des pics de rapports d'intensités différents, ce qui confirme l'hétérogénéité de composition du revêtement observée en microscopie électronique à balayage (mode BSE).

La comparaison avec des spectres de poudres standard commerciales (représentés sur la Figure IV.19) révèle clairement la présence de brucite $Mg(OH)_2$ et de cérine CeO_2 . La cérine a été identifiée grâce aux pics présents vers 550, 1050 et 3500 cm^{-1} et la brucite grâce à ceux vers 810 et 3700 cm^{-1} . Malheureusement les pics majeurs de chacun de ces composés (459 cm^{-1} pour CeO_2 et 446 cm^{-1} pour $Mg(OH)_2$) se superposent. De plus, certains pics mineurs à 963 et 1324 cm^{-1} n'ont pas pu être attribués.

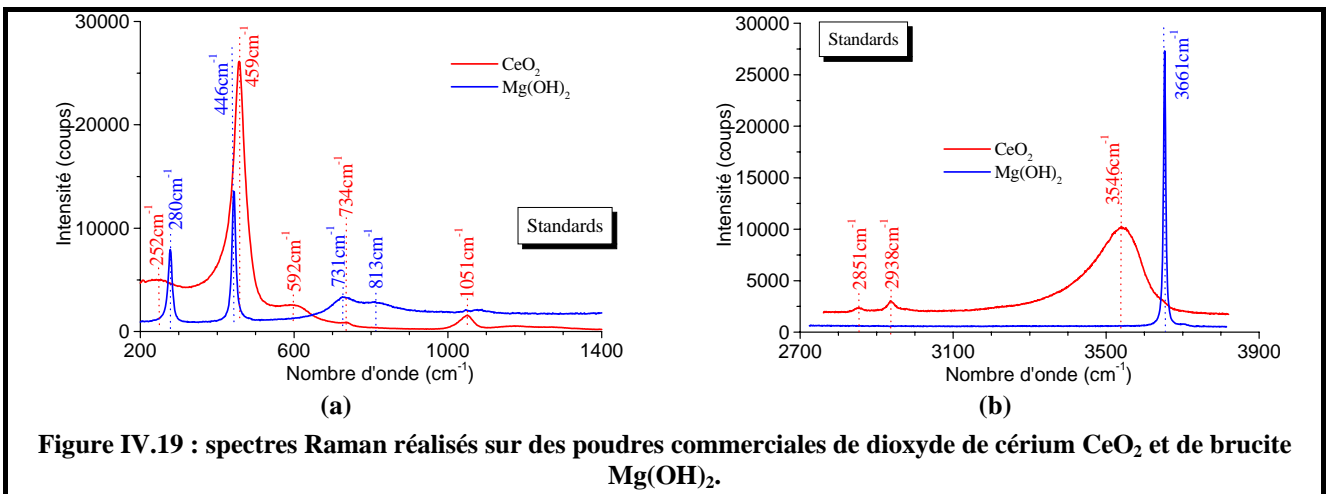


Tableau IV.4 : compositions atomiques de l'extrême surface de l'AZ91D traité 30 s et 5 min dans le bain contenant du Ce(III) et déterminées au moyen du XPS.

Cérium	Zn % _{at.}	Ce % _{at.}	O % _{at.}	C % _{at.}	Al % _{at.}	Mg % _{at.}
30 s	-	13,9	60,4	18,2	1,4	6,0
5 min	0,5	11,9	48,4	29,2	1,4	8,5

- élément non détecté

L'analyse XPS permet de confirmer le fort enrichissement global en cérium pour les alliages traités dans la solution de Ce(III) (Tableau IV.4). La composition du revêtement est assez constante en fonction de la durée d'immersion. Cependant, la complexité du spectre XPS centré sur la raie $3d^{5/2}$ du cérium et le manque de données dans la littérature ne permettent pas de mettre clairement en évidence les différents

degrés d'oxydation de cet élément : en effet on dénombre jusqu'à sept pics satellites dans la région des raies $3d^{3/2}$ et $3d^{5/2}$ du cérium.

IV.1.4. Traitement à base de stannates

IV.1.4.a. Aspect macroscopique

Après traitement dans un bain contenant des ions stannates, les deux alliages ne montrent pas de grandes différences d'aspect macroscopique (Figure IV.20), et ce quelle que soit la durée du traitement.



Figure IV.20 : aspect macroscopique des alliages AM50 et AZ91D traités 30 min dans le bain contenant des stannates.

IV.1.4.b. Aspect microstructural : morphologie et composition globale

L'évolution de l'aspect microscopique du revêtement formé sur les alliages de magnésium dans le bain à base de stannates peut être observée en fonction du temps d'immersion grâce à la Figure IV.21 (AZ91D) et à la Figure IV.22 (AM50). Dans ce cas, la croissance du revêtement est beaucoup plus lente en comparaison avec les précédents traitements de conversion que nous avons analysés.

Nous pouvons différencier plusieurs phases de développement :

- lors des premières minutes d'immersion, la phase α est oxydée préférentiellement, laissant apparaître en surplomb les phases β ,
- puis, nous pouvons observer la croissance de nodules sphériques riches en étain (en gris clair sur les clichés obtenus pour les échantillons immergés cinq minutes dans le bain de stannates, zones référencées avec le chiffre 1). Ce développement est beaucoup plus rapide pour l'alliage AZ91D. Les nodules contiennent principalement de l'oxygène, ainsi que du magnésium et de l'étain en proportion équimolaire, mais on note aussi la présence de sodium et de phosphore (provenant de l'électrolyte), ainsi que d'aluminium en très faibles proportions. Certains nodules croissent en amas au dessus de la couche (en blanc sur les clichés obtenus pour les échantillons immergés cinq minutes, zones référencées avec le chiffre 2) et contiennent majoritairement de l'oxygène et de l'étain. Les nodules finissent par recouvrir totalement la phase α (phases sombres sur les clichés obtenus pour les échantillons immergés cinq minutes, zones référencées avec le chiffre 3),

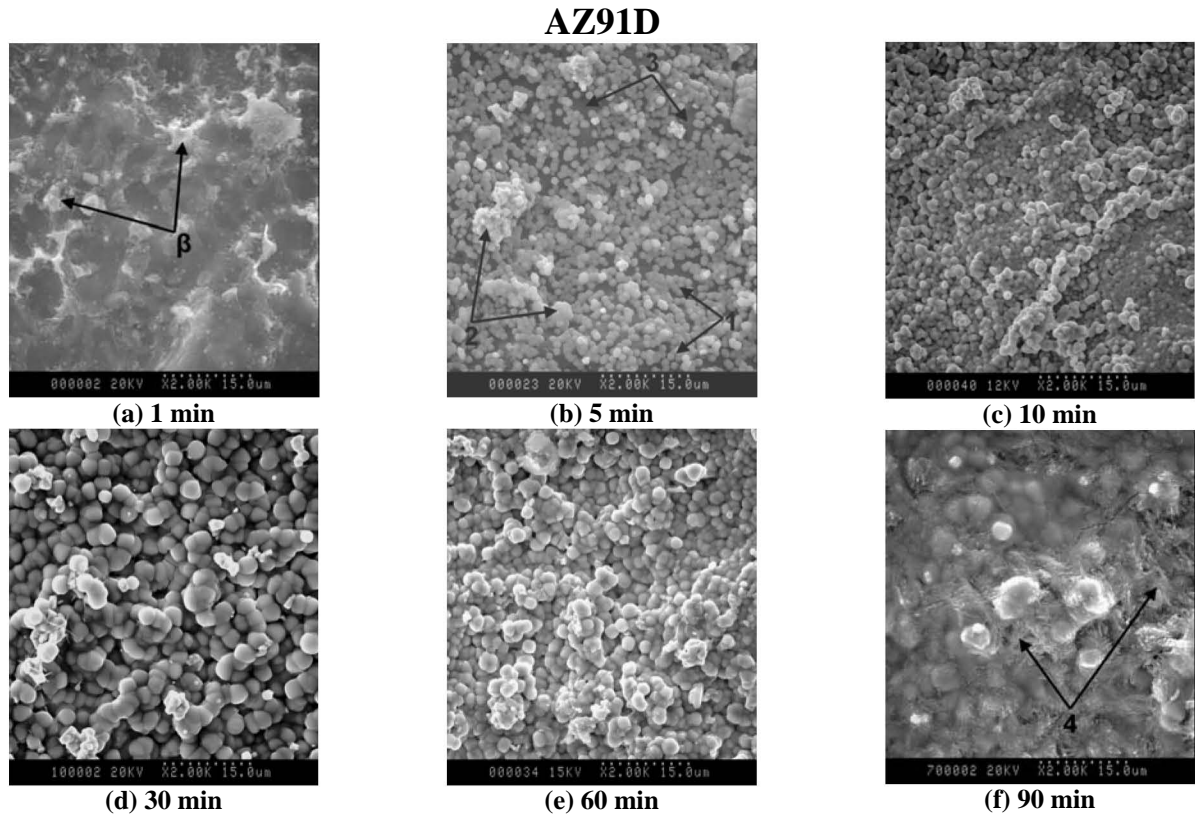


Figure IV.21 : photographies en microscopie électronique à balayage (mode électrons secondaires) du revêtement réalisé sur l'AZ91D suite à l'immersion dans la solution à base de stannates après différentes durées d'immersion.

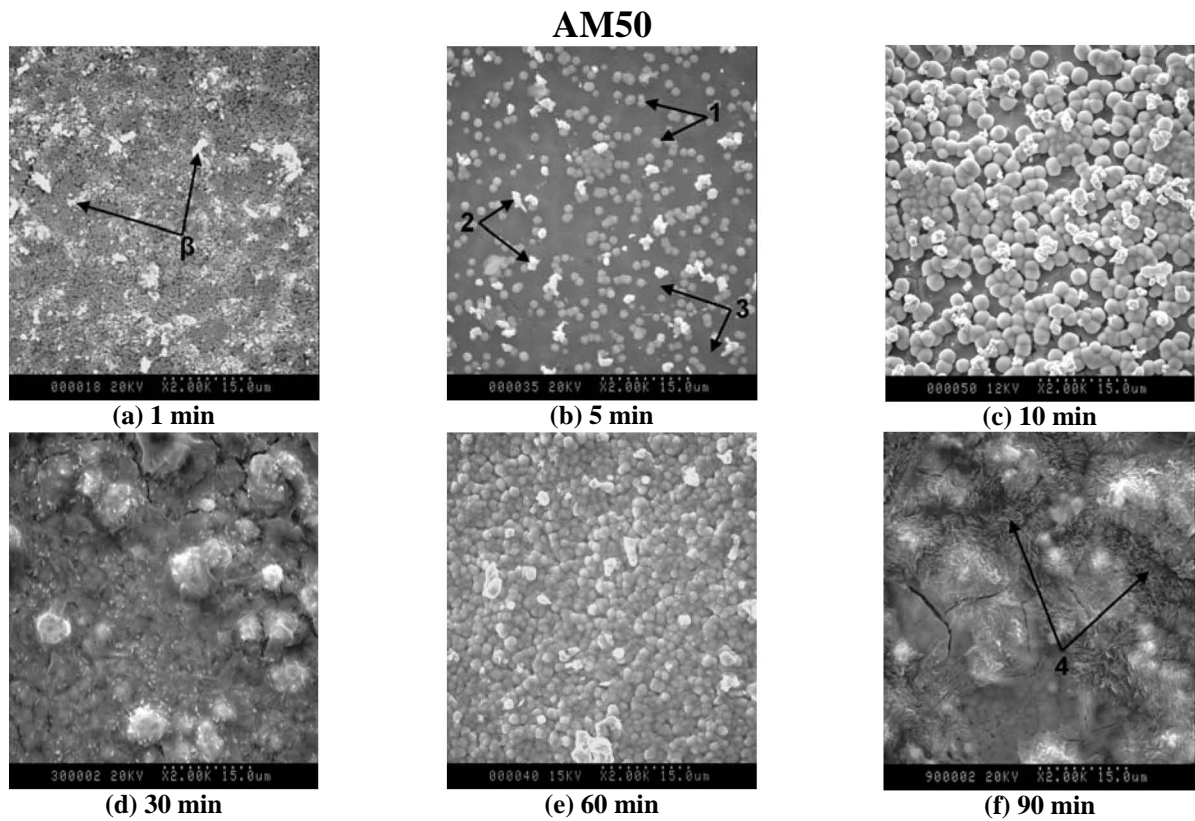


Figure IV.22 : photographies en microscopie électronique à balayage (mode électrons secondaires) du revêtement réalisé sur l'AM50 suite à l'immersion dans la solution à base de stannates après différentes durées d'immersion.

- nous assistons ensuite à la croissance des deux types de nodules précédents, puis à la formation d'une couche assez homogène et couvrante. Finalement, pour des temps d'immersion très élevés, des petits cristaux très riches en oxygène et sodium, et contenant également de faibles proportions de phosphore, de potassium et d'étain provenant de l'électrolyte (mais pas de magnésium), peuvent également être mis en évidence grâce à l'EDS (zones référencées avec le chiffre 4 sur les clichés obtenus pour les échantillons immergés pendant 90 minutes).

La Figure IV.21 représente l'évolution du poids de couche du revêtement formé sur les alliages AZ91D et AM50 suite à leur immersion après une durée variable dans le bain à base de stannates. Durant les dix premières minutes d'immersion, aucune différence significative de prise de masse n'apparaît entre les couches de conversion formées sur les deux alliages, le revêtement formé sur l'AZ91D étant légèrement plus important que celui réalisé sur l'AM50. Puis, la prise de masse du revêtement formé sur l'AM50 devient plus conséquente. Il est intéressant de noter que le temps d'incubation est d'environ vingt minutes (correspondant à la croissance des nodules cristallins), le poids de couche étant stabilisé après ce délai.

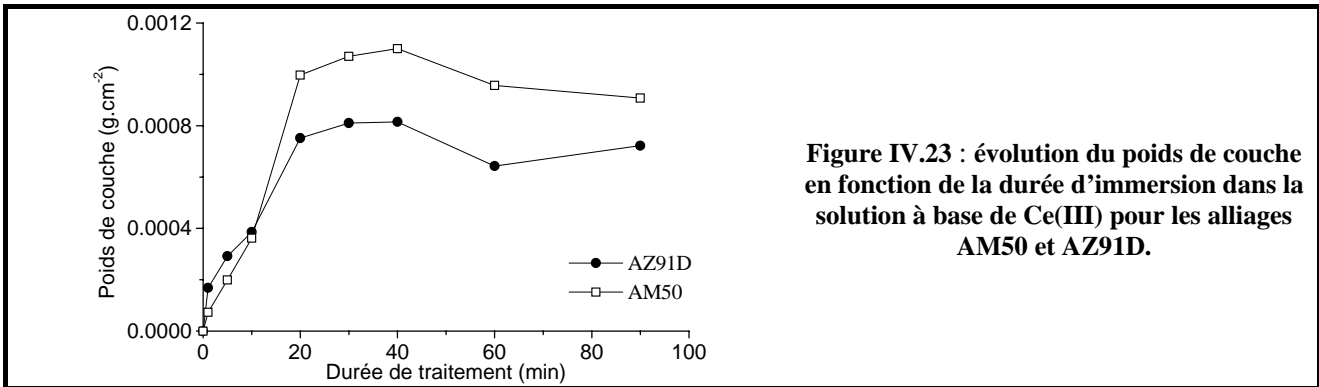


Figure IV.23 : évolution du poids de couche en fonction de la durée d'immersion dans la solution à base de Ce(III) pour les alliages AM50 et AZ91D.

IV.1.4.c. Analyse fine de la composition du revêtement

Contrairement aux traitements de conversions précédents, le revêtement réalisé dans le bain contenant des stannates est cristallisé. Il est formé à partir de composés $MgSnO_3$ ou $MgSn(OH)_6$ et d'étain métallique (Figure IV.24). Les pics de $MgSnO_3$ et $MgSn(OH)_6$ étant très proches, leur différenciation par diffraction des rayons X est cependant très aléatoire.

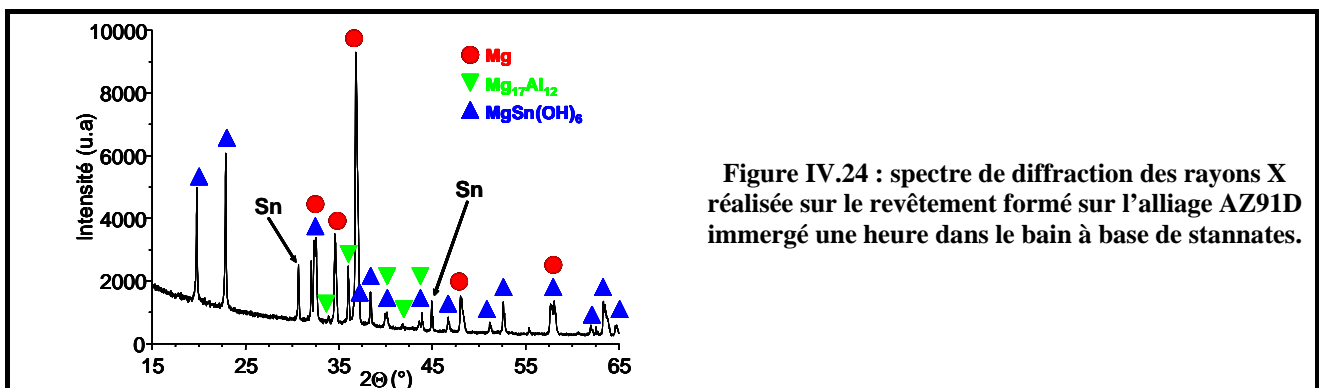
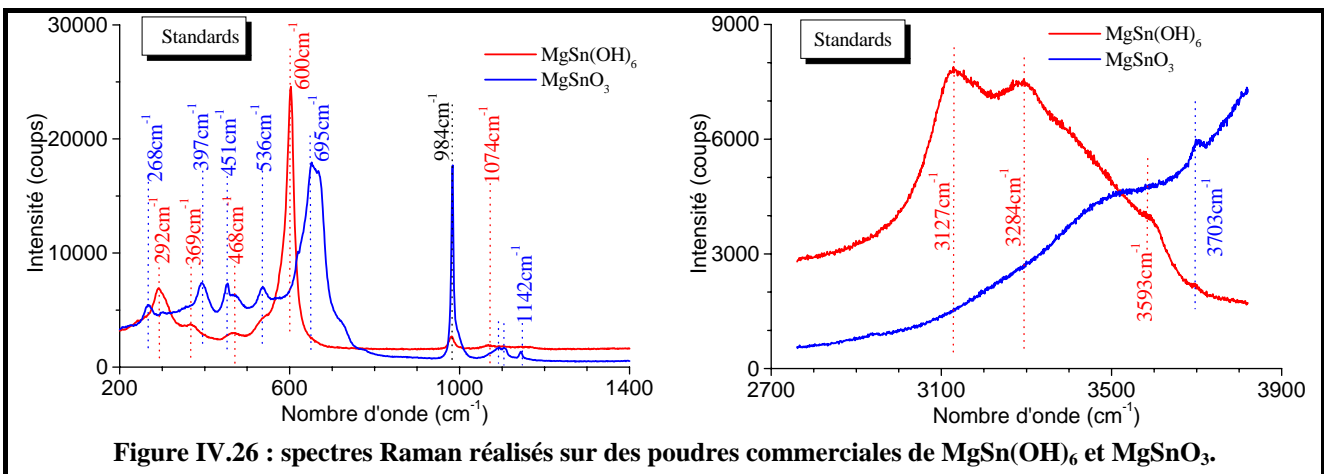
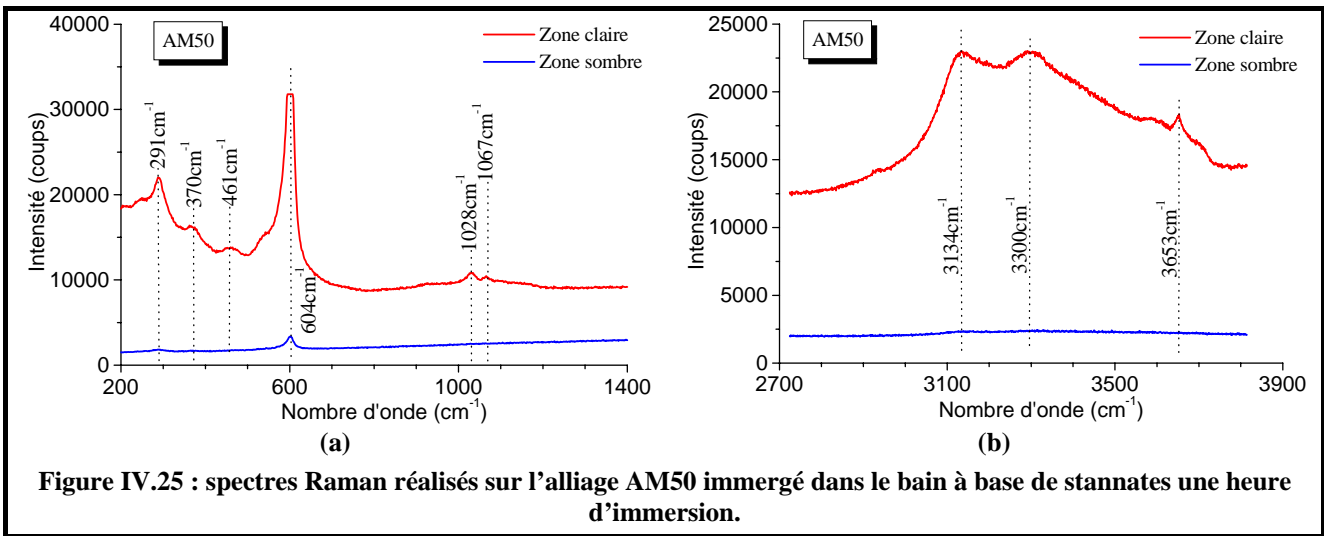


Figure IV.24 : spectre de diffraction des rayons X réalisée sur le revêtement formé sur l'alliage AZ91D immergé une heure dans le bain à base de stannates.

L'analyse des spectres Raman réalisés sur les alliages traités dans le bain contenant des ions stannates a nécessité la réalisation de poudres synthétiques utilisées comme standards : MgSnO_3 et MgSn(OH)_6 (Figure IV.26). MgSn(OH)_6 a été synthétisé suite à l'immersion en solution de poudres commerciales de $\text{Mg(NO}_3)_2$ et de K_2SnO_3 en proportions stœchiométriques. La solution ainsi préparée a été laissée sous agitation pendant 24 heures, puis filtrée afin de recueillir un précipité de couleur blanche. Ce dernier a ensuite été lavé à l'eau distillée dans le but d'éliminer les ions K^+ et SO_4^{2-} résiduels, puis séché dans une étuve à 150°C pendant trois heures¹⁷¹. Le précurseur MgSn(OH)_6 ainsi formé a alors été exposé durant quatre heures dans un four à 800°C , afin d'obtenir une poudre de MgSnO_3 .

L'analyse Raman effectuée sur les alliages traités dans la solution contenant des ions stannates (Figure IV.25) nous a permis de conclure à la formation majoritaire du composé MgSn(OH)_6 sur la surface des échantillons grâce à la présence du pic principal à 600 cm^{-1} , mais aussi des pics secondaires à 468, 369 et 292 cm^{-1} et des pics relatifs aux groupements OH entre 3000 et 3700 cm^{-1} . Deux zones ont été identifiées par microscopie optique, mais elles ne sont différentes que par leur épaisseur.



Contrairement aux autres revêtements formés dans les bains de conversion chimique précédents, l'analyse XPS permet de mettre en évidence une variation en fonction du temps d'immersion de la composition du revêtement formé sur l'AZ91D immergé dans le bain à base d'ions stannates (Tableau IV.5).

Le zinc (provenant de l'alliage) et le sodium (provenant de l'électrolyte) ne sont pas détectés en début d'immersion, mais apparaissent pour des temps d'immersion prolongés. Au contraire, l'aluminium, le silicium et le phosphore présents après une minute de traitement, ne sont plus détectés après trente minutes d'immersion : la couche formée est alors assez épaisse pour masquer certains éléments provenant de l'alliage (aluminium) ou bien qui ont pu se déposer en tout début d'immersion (phosphore). Ces observations montrent que la réaction de conversion chimique se fait très lentement. Cependant, la proportion d'étain semble à peu près constante dans le revêtement, quelle que soit la durée du traitement.

Tableau IV.5 : compositions atomiques de l'extrême surface de l'AZ91D traité 1min et 30min dans le bain contenant des stannates, déterminées au moyen du XPS.

Stannates	Na % _{at.}	Zn % _{at.}	O % _{at.}	Sn % _{at.}	K % _{at.}	C % _{at.}	S % _{at.}	P % _{at.}	Si % _{at.}	Al % _{at.}	Mg % _{at.}
1 min	-	-	64,7	8,3	0,2	3,2	-	1,1	2,1	1,9	18,5
30 min	10,4	0,6	44,2	7,2	4,9	19,9	6,6	-	-	-	6,1

- élément non détecté

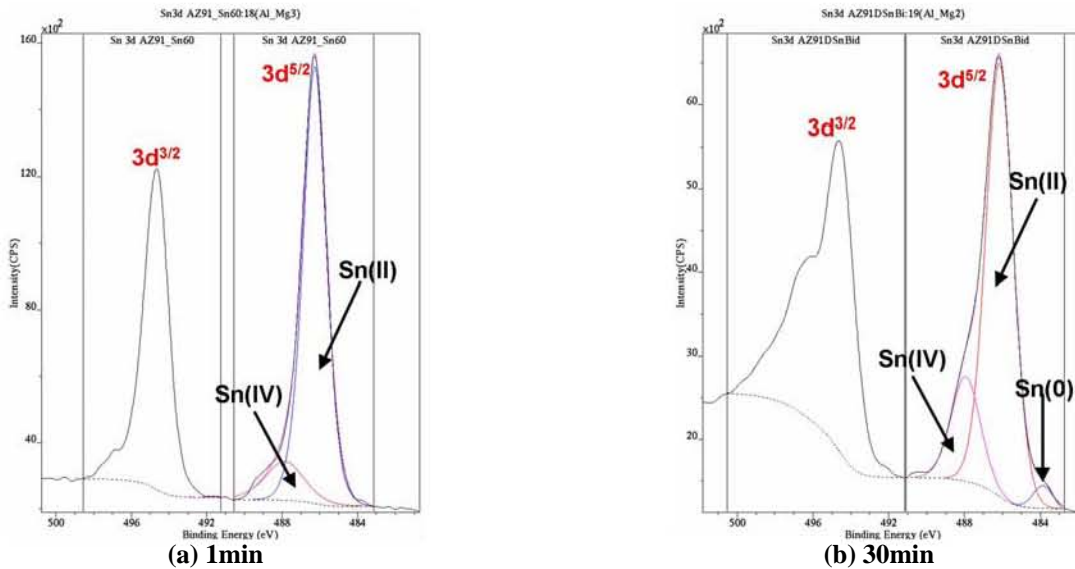


Figure IV.27 : spectre XPS centré sur la raie d'émission $3d^{5/2}$ de l'étain pour un échantillon ayant subi une immersion de (a) 1 min et (b) 30 min dans le bain contenant des stannates.

La Figure IV.27 représente, après différentes durées d'immersion dans le bain à base de stannates, le spectre XPS centré sur la raie $3d^{5/2}$ de l'étain. Après une minute d'immersion, cet élément est présent dans le revêtement uniquement sous une forme oxydée, même si deux degrés d'oxydation différents sont détectables : +II (86%) et +IV (14%). Après trente minutes d'immersion, nous pouvons également noter la présence d'étain métallique (3%), en plus des deux formes d'étain oxydées (respectivement 77% pour Sn(II) et 20% pour Sn(IV)).

Ces observations sont bien conformes aux analyses Raman et de DRX. Cependant, la concentration en Sn(II) déterminée par XPS est importante, alors qu'aucune espèce cristallisée à base de Sn(II) n'a été détectée par ailleurs. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ce phénomène :

- présence d'une phase amorphe à base de Sn(II),

- réduction photochimique de Sn(IV) sous le faisceau de rayons X de la spectroscopie XPS.

IV.1.5. Bilan

Les revêtements formés sur les alliages de magnésium de type Mg-Al par conversion chimique (traitements à base de chromates, phosphates-permanganates, Ce(III) ou stannates) présentent des caractéristiques structurales très différentes en terme de morphologie et de composition. Le caractère amorphe ou très mal cristallisé de ces couches de conversion chimique rend leur analyse délicate et nécessite l'emploi de multiples techniques dans le but de corroborer les différents résultats. Le Tableau IV.6 résume la composition des différentes couches de conversion chimique formées sur les alliages de type Mg-Al suite aux traitements de conversion chimique testés.

Tableau IV.6 : compositions des couches formées sur les alliages Mg-Al après les différents traitements de conversion chimique.

Traitement	Chromatation	Phosphates-permanganates	Ce(III)	Stannates
Composition	Couche très fine de MgCr ₂ O ₄ CrO ₄ ²⁻ adsorbés Cr ₂ O ₃ possible	Oxydes amorphes de Mn(II) et Mn(IV). Ions PO ₄ ³⁻ et MnO ₄ ⁻ adsorbés	Couche amorphe de Mg(OH) ₂ et de CeO ₂	Couche cristallisée de MgSn(OH) ₆ – traces de Sn métal

Le mécanisme de formation des couches de conversion sur le magnésium est basé sur deux points :

- utilisation d'oxydants forts tels CrO₄²⁻ et MnO₄⁻, et, dans une moindre mesure, les sels de Ce(III),
- augmentation rapide du pH à l'interface magnésium / électrolyte, résultant à la fois de la réduction de l'oxydant et surtout de l'équilibre Mg²⁺ / Mg(OH)₂.

En revanche, dans la solution à base de stannates, l'eau est le seul oxydant présent dans un milieu très basique initialement. Le principe du dépôt consiste donc en une simple précipitation de l'hydroxyde mixte MgSn(OH)₆, ce qui explique la faible vitesse de croissance qui le caractérise.

Bien que les revêtements soient de compositions identiques sur les deux alliages de type Mg-Al (AZ91D et AM50), les réactivités des deux nuances dans les bains de traitement semblent très différentes.

Lors de la chromatation, la matrice α est attaquée en priorité par les ions chromates présents dans le milieu réactionnel, contrairement à la phase β. Cette dernière forme progressivement une structure spongieuse qui recouvre assez rapidement toute la surface de l'alliage. L'AM50, contenant beaucoup moins de phase β, ne présente pas ce type de défauts en surface. Par ailleurs, aucune dissolution préférentielle n'est à noter pour cet alliage et les couches formées sont homogènes.

Lors du traitement dans le bain contenant des ions phosphates-permanganates, la phase α semble également sujette à une importante dissolution. Cependant, les phases β ne sont oxydées qu'en partie, ce qui laisse des phases très riches en aluminium dans le dépôt formé sur les alliages.

Finalement, la présence de la phase β induit, dans la plupart des cas, des hétérogénéités dans les dépôts formés sur les alliages de type Mg-Al.

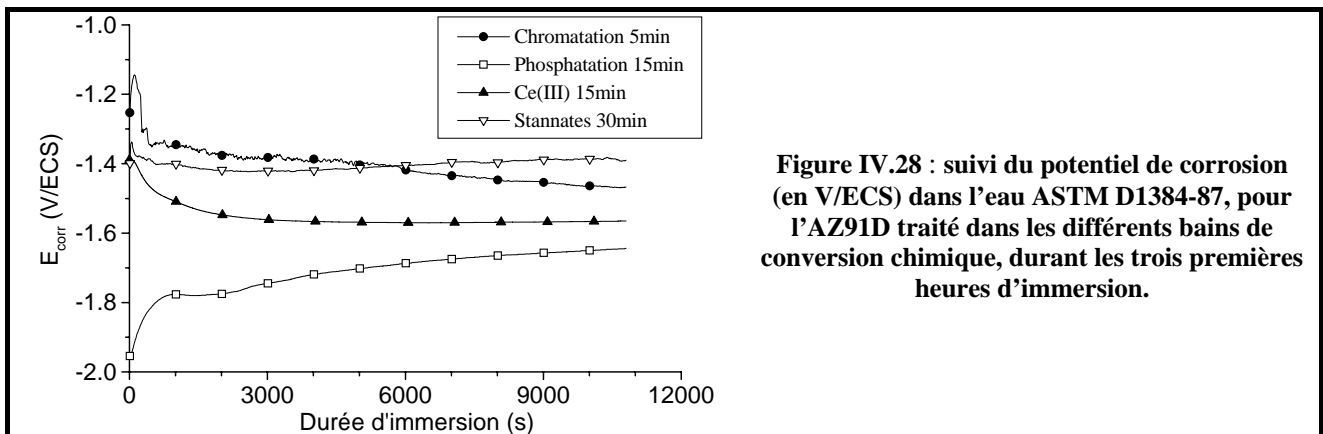
Il convient maintenant de vérifier si ces différences conduisent à des tenues en corrosion du même ordre d'efficacité, et de distinguer les revêtements efficaces de ceux qui ne le sont pas. Ceci fait l'objet des prochains paragraphes.

IV.2. Caractérisation électrochimique de l'alliage AZ91D coulé sous pression et revêtu par divers traitements de conversion chimique

Les différents résultats électrochimiques obtenus sur les alliages de magnésium revêtus par des traitements de conversion chimique sont présentés dans cette partie. Toutes les mesures ont été réalisées sans agitation, ni désaération, à température ambiante et en milieu eau ASTM D1384-87 (pH = 8,3). Avant l'application du traitement de conversion, un décapage est effectué suivant la procédure décrite dans la partie expérimentale (cf. chapitre II.2.2). Les analyses ont été effectuées aussi bien sur l'AZ91D que l'AM50 coulé sous pression par MRI, mais, les résultats étant très semblables pour les deux alliages, ne seront détaillés que les résultats concernant l'AZ91D. Différents temps d'immersion dans les solutions de conversion chimique ont été testés. Les durées d'immersion permettant d'obtenir les meilleurs comportements électrochimiques ont ensuite été sélectionnées :

- solution de chromatisation, 5 min d'immersion à la température ambiante,
- solution de phosphatation amorphe, 15 min d'immersion à 40°C,
- solution à base de Ce(III), 15 min d'immersion à la température ambiante,
- solution à base de stannates, 30 min d'immersion à 82°C.

IV.2.1. Comportement électrochimique global



La Figure IV.28 représente l'évolution du potentiel de corrosion (E_{corr}), durant les trois premières heures d'immersion dans l'eau ASTM D1384-87, pour l'AZ91D revêtu par les différents traitements de

conversion chimique. Pour tous les échantillons, le potentiel de corrosion décroît, dans un premier temps, avant de se stabiliser, à l'exception de l'AZ91D ayant subi le traitement de phosphatation (cas où le potentiel augmente avant de se stabiliser). Après trois heures d'immersion, l'AZ91D avec le revêtement réalisé dans le bain à base de stannates présente le potentiel le plus anodique, suivi par celui traité dans le bain de chromatisation, puis celui immergé dans la solution de Ce(III), l'alliage ayant subi le traitement de phosphatation montrant le potentiel le plus cathodique. Enfin, tous les potentiels enregistrés sont stables, à l'exception de celui concernant l'échantillon traité dans le bain contenant des ions stannates, cet échantillon présentant un potentiel instable en début d'expérience.

L'évolution de la valeur de la résistance de polarisation R_p a été suivie, pour l'alliage AZ91D immergé dans les différents bains de conversion chimique, en fonction du temps d'immersion et sur une période de 24 heures (Figure IV.29). D'un point de vue général, les échantillons d'AZ91D traités dans les bains de chromatisation, phosphatation amorphe ou contenant du Ce(III) présentent des valeurs de R_p du même ordre de grandeur après 24 heures d'immersion. Cependant, si les variations de ces valeurs sont assez monotones pour les échantillons ayant été immergés dans la solution de chromates ou à base de Ce(III), ce n'est pas le cas pour l'AZ91D traité dans la solution de phosphatation : la valeur de la résistance de polarisation augmente fortement, puis décroît rapidement : ceci est peut-être lié à des phénomènes de corrosion différents se produisant durant l'exposition dans l'eau ASTM D1384-87. Enfin, concernant l'alliage AZ91D immergé dans le bain contenant des ions stannates, il présente des valeurs de R_p nettement inférieures à celles des autres échantillons traités et qui diminuent avec le temps d'immersion. Par conséquent, sa résistance à la corrosion est moindre dans l'eau ASTM D1384-87, comparativement aux autres traitements de conversion.

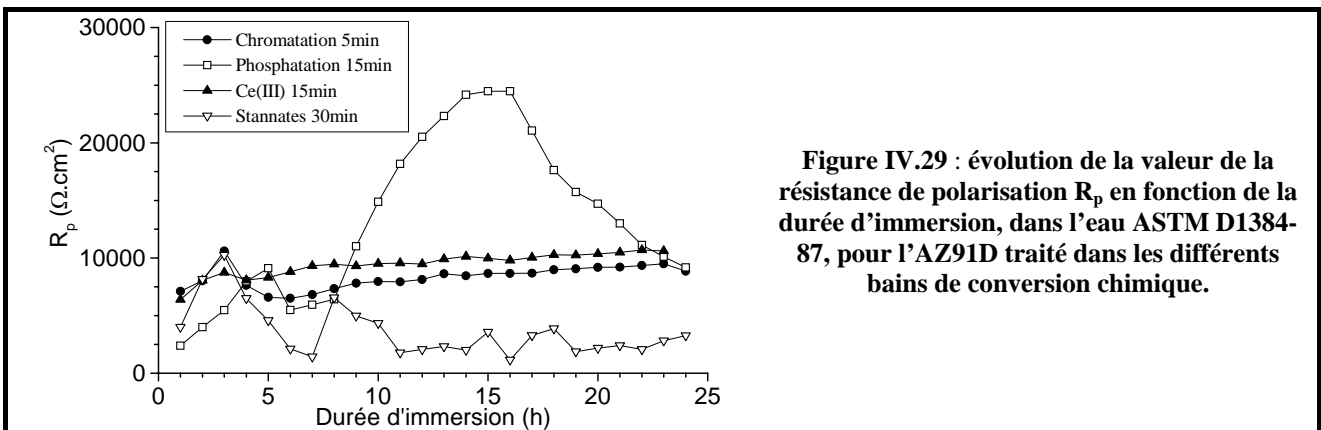


Figure IV.29 : évolution de la valeur de la résistance de polarisation R_p en fonction de la durée d'immersion, dans l'eau ASTM D1384-87, pour l'AZ91D traité dans les différents bains de conversion chimique.

Les courbes potentiodynamiques obtenues dans le domaine anodique, après 24 heures d'immersion dans l'eau ASTM D1384-87 pour l'AZ91D traité dans les différents bains de conversion chimique, sont représentées sur la Figure IV.30. Les revêtements réalisés dans les bains à base de chromates, phosphates-permanganates et Ce(III) montrent clairement un comportement passif après 24 heures d'immersion. Des paliers de passivations étendus sont observés pour l'alliage traité dans les solutions à base de phosphates-permanganates et surtout de Ce(III). En revanche, pour le revêtement réalisé dans le bain contenant des ions

stannates, aucun plateau de passivation est observé et l'augmentation de la densité de courant se produit assez rapidement, avant de se stabiliser aux alentours du mA.cm⁻², ce qui est le signe d'un comportement actif et d'une rapide piqûration.

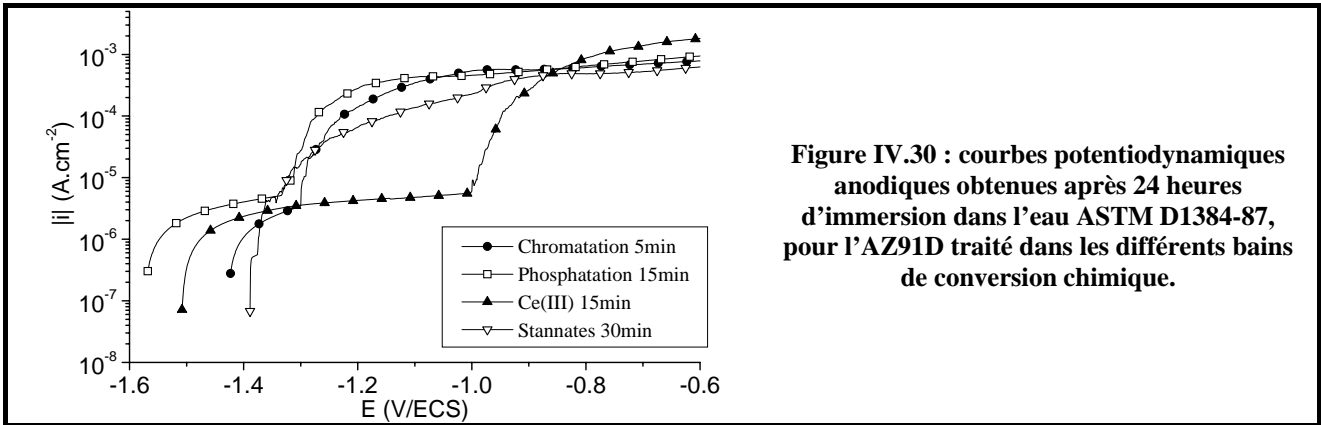


Figure IV.30 : courbes potentiodynamiques anodiques obtenues après 24 heures d'immersion dans l'eau ASTM D1384-87, pour l'AZ91D traité dans les différents bains de conversion chimique.

Les densités de courant de corrosion déterminées à partir des courbes potentiodynamiques sont reportées dans le Tableau IV.7. Le revêtement réalisé dans le bain contenant des ions chromates procure à l'AZ91D la densité de courant de corrosion la plus basse, et par conséquent la meilleure tenue à la corrosion, suivi de près par le revêtement obtenu dans la solution de phosphatation amorphe puis celui réalisé dans le bain contenant du Ce(III). En revanche, la densité de courant de corrosion mesurée sur l'AZ91D avec le revêtement obtenu suite à l'immersion dans le bain à base de stannates est très élevée.

Tableau IV.7 : densités de corrosion déterminées à partir des courbes de polarisation anodiques pour l'AZ91D traité dans les différents bains de conversion chimique.

	Chromatation 5 min	Phosphatation 15 min	Ce(III) 15 min	Stannates 30 min
I_{corr} ($\mu A.cm^{-2}$)	1,24	1,82	2,18	18,44

IV.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

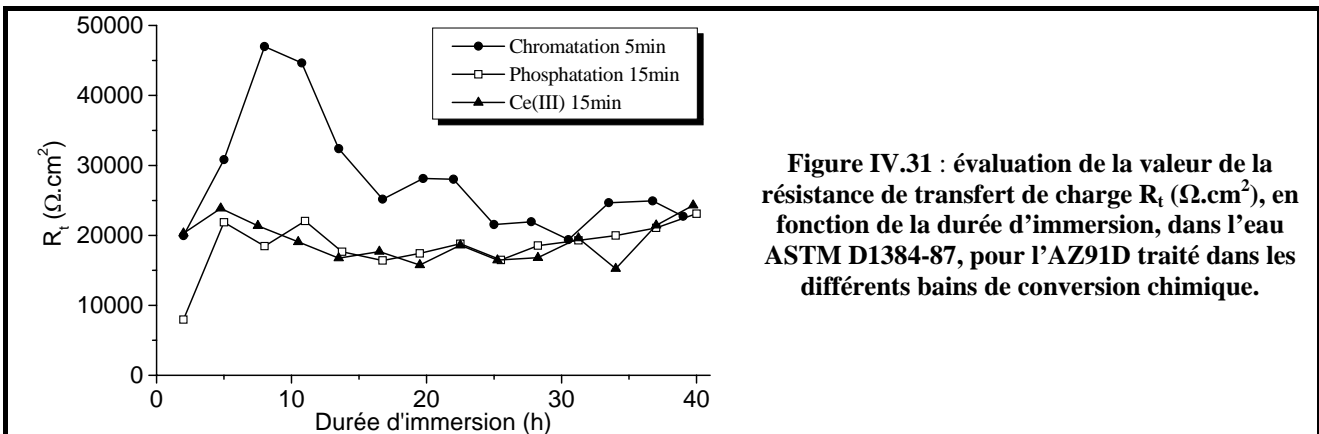
La stabilité de l'AZ91D revêtu par les différents traitements de conversion chimique a été suivie par spectroscopie d'impédance électrochimique sur une période d'une quarantaine d'heures, dans l'eau ASTM D1384-87. La forme des différentes boucles observées sur les diagrammes de Nyquist dépend du revêtement de conversion chimique formé sur l'alliage AZ91D. Pour l'AZ91D traité dans un bain de phosphatation amorphe (Figure IV.38.b) ou contenant du Ce(III) (Figure IV.39.b), deux boucles capacitives à hautes (HF) et basses (BF) fréquences sont observées. Elles traduisent que deux phénomènes différents se produisent à l'interface métal / solution. La boucle hautes fréquences peut être attribuée au film formé lors du processus de conversion chimique, ainsi qu'à la réaction de transfert de charge. De plus, le diamètre de cette boucle permet de déterminer la résistance de transfert de charge R_t . La seconde boucle est généralement relative au transport de masse dans les pores, c'est-à-dire à la diffusion des ions de l'électrolyte à travers la couche protectrice formée sur la surface et en contact avec la solution corrosive. Les données de spectroscopie d'impédance électrochimique relatives aux échantillons traités dans ces bains de conversion chimique ont pu

être correctement modélisées avec le circuit électronique équivalent représenté sur la Figure III.19.a, à savoir le circuit R(Q(R(QR))).

Pour l’AZ91D traité dans un bain de chromatisation, une seule boucle capacitive est observée (Figure IV.37) : il est difficile de pouvoir juger si elle est constituée d’une seule ou bien de deux constantes de temps très liées. Les données de spectroscopie d’impédance électrochimique ont pu être correctement modélisées avec le circuit électronique de Randles R(QR). La boucle capacitive observée n’est donc constituée que d’une seule constante de temps, attribuée au film formé, ainsi qu’à la réaction de transfert de charge.

Concernant l’AZ91D traité dans le bain à base de stannates (Figure IV.40.b), on peut observer deux types de comportements différents. Dans un premier temps, on note la présence de deux boucles capacitives, tout comme pour les échantillons traités dans les bains de phosphatation ou contenant du Ce(III) : les données de spectroscopie d’impédance électrochimique relatives à ces échantillons peuvent alors être correctement modélisées avec le circuit électronique équivalent R(Q(R(QR))) (Figure III.19.a). Cependant, lorsque le phénomène de piqûration se produit, nous pouvons noter l’apparition d’une boucle inductive en lieu et place de la boucle capacitive BF, signe que des phénomènes de corrosion différents se produisent à partir de ce point. Malheureusement, il est difficile de pouvoir modéliser correctement les données de spectroscopie d’impédance électrochimique dès lors que la piqûration s’est produite, du fait du potentiel de corrosion E_{corr} extrêmement bruité occasionné par ce phénomène. Toutefois, le circuit équivalent donnant les résultats les plus satisfaisants reste R(QR(LR)) (cf. Figure III.43.b), mais les paramètres étant approximatifs, ils ne seront pas détaillés ultérieurement.

La simulation des données d’impédance permet de suivre, en fonction du temps d’immersion dans l’eau ASTM D1384-87, l’évolution des paramètres relatifs à la boucle capacitive HF : la résistance de transfert de charge R_t (ou R_{HF}), associée à la réaction de transfert de charge entre les molécules d’eau et le métal et ce quel que soit le revêtement considéré (Figure IV.31), ainsi que la capacité de double couche C_{HF} (Figure IV.32).



Pour les échantillons ayant subi un traitement de phosphatation ou à base de Ce(III), la résistance de transfert de charge est assez stable avec le temps d'immersion dans la solution ASTM D1384-87 : la vitesse de dissolution est constante. Les revêtements formés sont assez protecteurs au cours du temps puisqu'on n'assiste pas à une chute brutale de R_t , synonyme d'une dégradation irréversible du revêtement.

En ce qui concerne l'échantillon ayant été traité dans le bain de chromatisation, il convient de noter que les valeurs de R_t augmentent fortement puis diminuent régulièrement : ceci est probablement dû à la dissolution progressive en solution du revêtement formé sur l'AZ91D.

Finalement, après une quarantaine d'heures d'exposition, les revêtements élaborés à partir de phosphates, chromates ou Ce(III) procurent à l'AZ91D une tenue à la corrosion comparable, les trois échantillons présentant tous des R_t de l'ordre de $25 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$.

Les valeurs de capacité haute fréquence, représentées sur la Figure IV.32, sont stables au cours de l'immersion dans l'électrolyte. C_{HF} est souvent attribuée à la capacité de double couche C_{dl} et sa valeur est généralement d'environ $50 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$. Si le revêtement réalisé dans le bain de chromatisation présente des valeurs de C_{HF} de cet ordre de grandeur, les revêtements élaborés à partir de phosphates-permanganates et surtout de Ce(III) en présentent des nettement plus faibles. Ceci indique qu'un film d'oxydes / hydroxydes montrant des propriétés protectrices s'est formé sur la surface durant l'exposition, mais partiellement du fait de ces faibles valeurs de C_{HF} . L'influence prédominante de l'effet du film dû aux produits de corrosion formés sur la surface (par rapport au processus de transfert de charge)^{1,36}, peut également expliquer les faibles valeurs de C_{HF} enregistrées pour l'AZ91D traité dans les solutions de phosphatation amorphe ou à base de Ce(III).

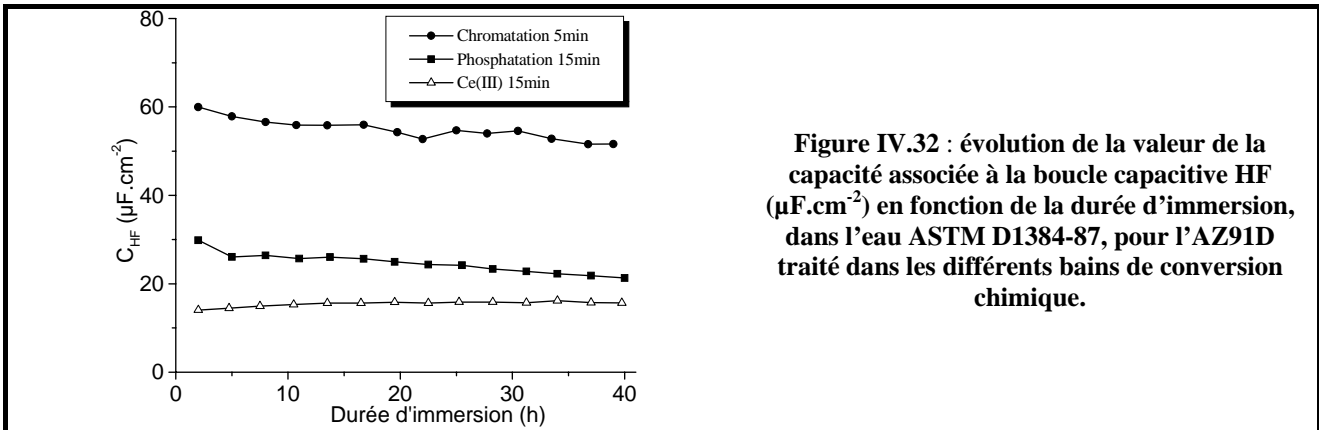


Figure IV.32 : évolution de la valeur de la capacité associée à la boucle capacitive HF ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$) en fonction de la durée d'immersion, dans l'eau ASTM D1384-87, pour l'AZ91D traité dans les différents bains de conversion chimique.

Des essais de spectroscopie d'impédance électrochimique sous polarisation anodique ou cathodique ont été également réalisés. Après avoir été immergés pendant trois heures au potentiel de corrosion dans l'eau ASTM D1384-87, les échantillons d'AZ91D revêtus sont soumis à une polarisation anodique ou cathodique (entre $+200$ et $-200 \text{ mV}/E_{\text{corr}}$) pendant une heure, afin d'atteindre un état stationnaire. Puis la mesure de SIE est réalisée en maintenant le potentiel. Les tableaux en Annexe 3 présentent, pour chaque polarisation et chaque revêtement testés, la valeur de la résistance HF déterminée au moyen du circuit électronique mentionné, ainsi que celle de la densité de corrosion correspondante. Est aussi précisée la valeur

du produit $R_{HF,i}$ (en mV). Il convient d'ajouter que, pour le traitement réalisé dans le bain contenant des stannates, les mesures ont été réalisées sur des échantillons ne présentant aucun phénomène de piqûration.

Dans le domaine cathodique, les graphes de Nyquist présentent, de façon générale, une seule boucle capacitive, quelle que soit la polarisation et le revêtement appliqués. Dans de rares cas, on peut cependant noter l'amorce d'une seconde boucle.

En revanche, dans le domaine anodique, on observe globalement deux boucles capacitatives, en particulier pour les polarisations les plus faibles. A partir des polarisations supérieures ou égales à +150 mV/ E_{corr} , une boucle inductive apparaît en lieu et place de la boucle capacitive basse fréquence, pour les revêtements élaborés à partir de chromates ou de stannates, conséquence d'une plus mauvaise tenue à la corrosion lors de l'application d'une forte polarisation anodique.

Les graphes de Nyquist obtenus à partir des données de SIE présentant des formes différentes pour l'application de polarisations différentes, nous ne pouvons comparer entre elles que les boucles HF enregistrées à ces potentiels de polarisation, ces dernières étant toujours capacitatives.

La Figure IV.33 montre l'évolution du produit $R_{HF,i}$ en fonction de la surtension anodique ou cathodique imposée. Pour tous les revêtements déposés sur l'AZ91D, le produit $R_{HF,i}$ augmente plus rapidement pour l'application d'une surtension anodique plutôt que cathodique. Dans ce dernier domaine, on observe peu de différence entre les différents revêtements testés : le produit $R_{HF,i,c}$ semble atteindre un état stationnaire pour l'application de surtensions cathodiques inférieures ou égales à -100 mV/ E_{corr} .

En revanche, lors de polarisations anodiques, l'évolution du produit $R_{HF,i,a}$ est différente selon les revêtements : sa valeur augmente beaucoup plus faiblement pour les revêtements réalisés dans les bains à base de Ce(III), et surtout à base de phosphates-permanganates, en comparaison avec les revêtements élaborés à partir de chromates ou de stannates. Ceci traduit une nouvelle fois les meilleures tenues à la corrosion des revêtements réalisés dans les bains de phosphatation amorphe ou contenant du Ce(III), lors d'une plus forte polarisation dans le domaine anodique.

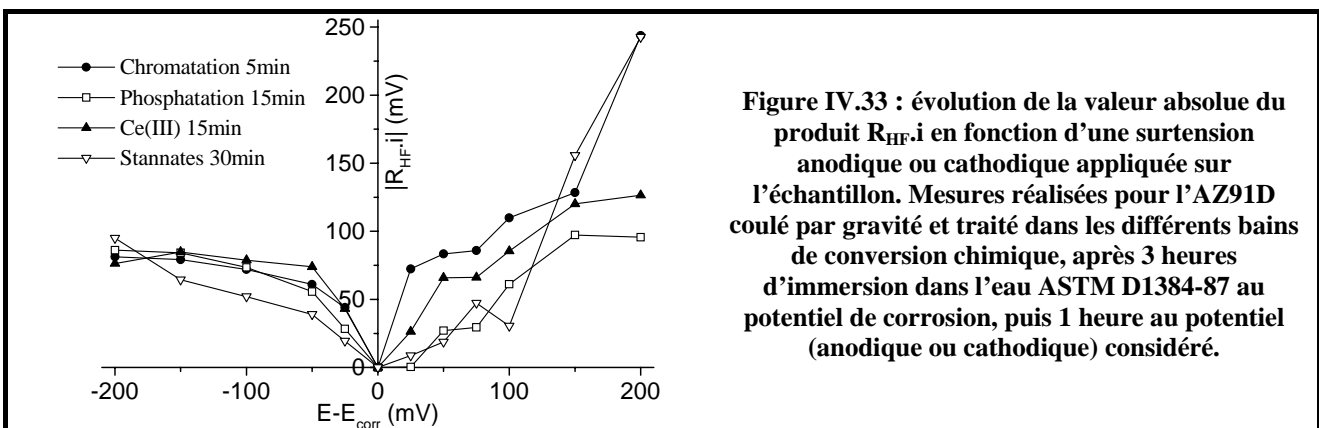


Figure IV.33 : évolution de la valeur absolue du produit $R_{HF,i}$ en fonction d'une surtension anodique ou cathodique appliquée sur l'échantillon. Mesures réalisées pour l'AZ91D coulé par gravité et traité dans les différents bains de conversion chimique, après 3 heures d'immersion dans l'eau ASTM D1384-87 au potentiel de corrosion, puis 1 heure au potentiel (anodique ou cathodique) considéré.

IV.2.3. Chronoampérométrie

La Figure IV.34 et la Figure IV.35 montrent, respectivement, les courbes chronoampérométriques enregistrées à $+0,1$ et $+0,2$ V/ E_{corr} , après trois heures d'immersion dans l'eau ASTM D1384-87 :

- à $+0,1$ V/ E_{corr} , l'AZ91D ayant subi une immersion dans le bain de conversion chimique à base de phosphates-permanganates montre la densité de courant la plus faible, suivi de près par celui traité dans la solution de Ce(III). En revanche, les revêtements élaborés à partir de chromates, et surtout dans le bain à base de stannates, montrent des densités de courant plus élevées à ce surpotentiel anodique, d'où une résistance à la corrosion inférieure par rapport aux deux revêtements précédemment cités,
- à $+0,2$ V/ E_{corr} , cette différence entre les densités de courant mesurées est encore plus marquée entre les échantillons avec les revêtements élaborés à partir de phosphates-permanganates ou de Ce(III) et ceux avec les revêtements obtenus suite à l'immersion dans des bains contenant des chromates ou des stannates. En effet, les premiers traitements cités procurent une excellente résistance à l'AZ91D à ce surpotentiel anodique de $+200$ mV/ E_{corr} , contrairement aux deux autres revêtements qui offrent une tenue à la corrosion médiocre. Le traitement à base de chromates est même moins efficace que celui à base de stannates.

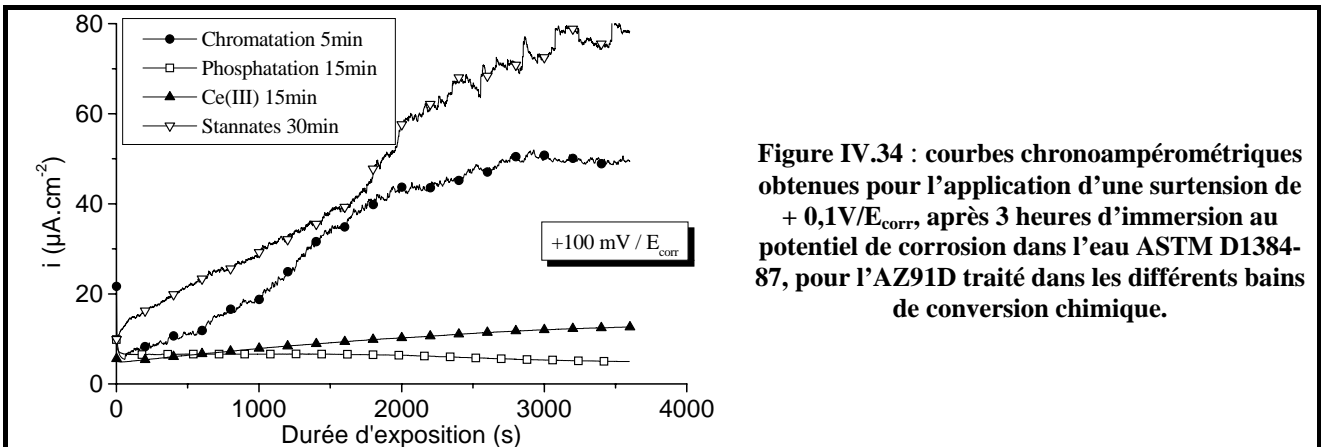


Figure IV.34 : courbes chronoampérométriques obtenues pour l'application d'une surtension de $+0,1$ V/ E_{corr} , après 3 heures d'immersion au potentiel de corrosion dans l'eau ASTM D1384-87, pour l'AZ91D traité dans les différents bains de conversion chimique.

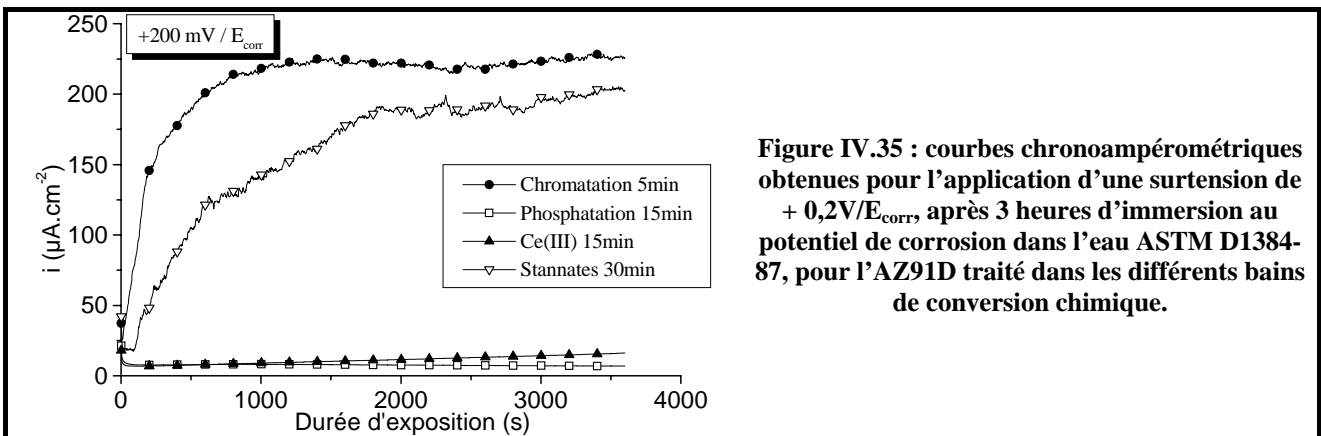
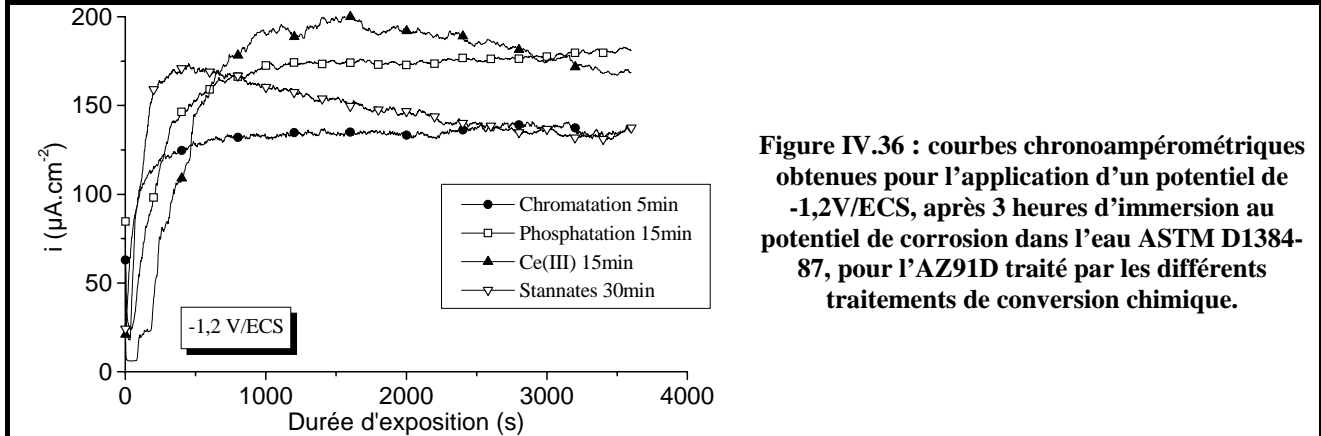


Figure IV.35 : courbes chronoampérométriques obtenues pour l'application d'une surtension de $+0,2$ V/ E_{corr} , après 3 heures d'immersion au potentiel de corrosion dans l'eau ASTM D1384-87, pour l'AZ91D traité dans les différents bains de conversion chimique.

Nous avons également mesuré, pour les échantillons d'AZ91D traités dans les différents bains de conversion chimique, la densité de courant à un potentiel fixe de $-1,2$ V/ECS (Figure IV.36). A ce potentiel,

les échantillons d'AZ91D immergés dans les bains contenant les ions chromates ou stannates présentent les densités de courant les plus faibles. D'un autre côté, en fin d'expérience, c'est l'AZ91D ayant subi un traitement de phosphatation qui montre la moins bonne tenue à la corrosion. Cependant, ces observations peuvent être reliées aux potentiels de corrosion des alliages : les échantillons présentant les densités de courant les plus faibles à ce potentiel de -1,2 V/ECS sont aussi caractérisés par les potentiels de corrosion les plus anodiques. Pour rappel, l'alliage ayant été traité dans le bain de phosphatation amorphe avait montré le potentiel de corrosion le plus cathodique d'entre tous.



IV.2.4. Bilan

Finalement, les alliages AZ91D coulés sous pression et revêtus par différents traitements de conversion chimique, présentent deux comportements différents en milieu eau ASTM D1384-87 :

- **un comportement passif** est observé pour l'AZ91D ayant subi un traitement de **chromatation** (Figure IV.37), de **phosphatation** (Figure IV.38) ou à base de **Ce(III)** (Figure IV.39). Ce dernier est caractérisé par :
 - o un potentiel de corrosion globalement stable,
 - o un comportement capacitif,
 - o la présence d'un plateau de passivation sur la courbe de polarisation anodique finale,
- **un comportement actif** est observé pour l'alliage AZ91D recouvert par un revêtement réalisé dans le bain à base de **stannates** (Figure IV.40). Cependant, il convient de noter que, durant les premières heures d'immersion, ce type de traitement induit un état passif avec un potentiel de corrosion stable et des mesures de SIE qui conduisent à des graphes de Nyquist présentant deux boucles capacitives. On assiste ensuite, au cours des dix premières heures d'immersion, au passage d'un état passif à un état actif, se traduisant par :
 - o une brusque chute du potentiel de corrosion sur une cinquantaine de mV, potentiel qui est ensuite très bruité au-delà de ce point,
 - o l'apparition d'une boucle inductive à basses fréquences avec une diminution importante des valeurs de R_t , indiquant une augmentation de la vitesse de dissolution du métal,
 - o et l'absence de palier de passivation lors de la polarisation anodique finale.

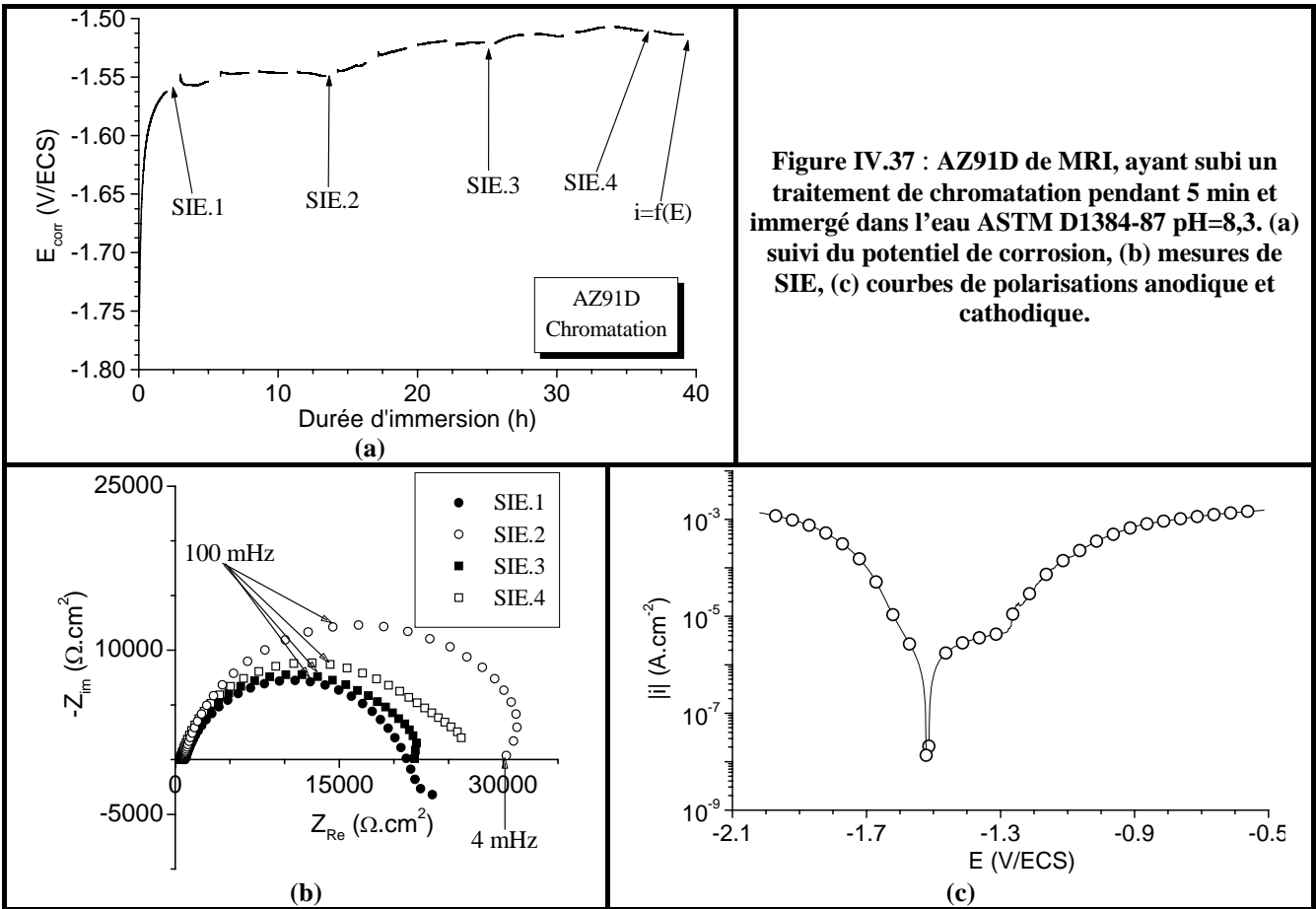


Figure IV.37 : AZ91D de MRI, ayant subi un traitement de chromatation pendant 5 min et immergé dans l'eau ASTM D1384-87 pH=8,3. (a) suivi du potentiel de corrosion, (b) mesures de SIE, (c) courbes de polarisations anodique et cathodique.

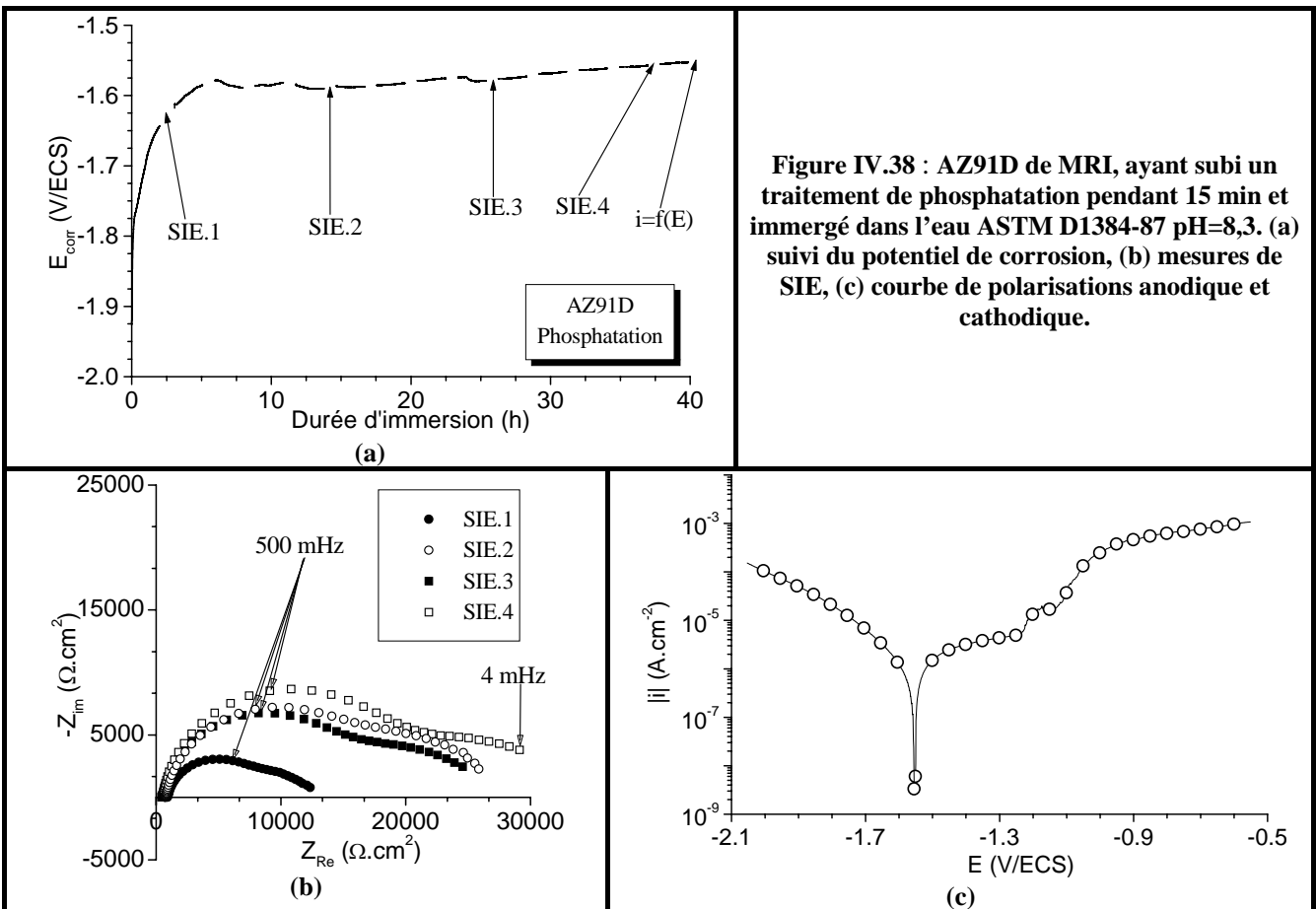


Figure IV.38 : AZ91D de MRI, ayant subi un traitement de phosphatation pendant 15 min et immergé dans l'eau ASTM D1384-87 pH=8,3. (a) suivi du potentiel de corrosion, (b) mesures de SIE, (c) courbe de polarisations anodique et cathodique.

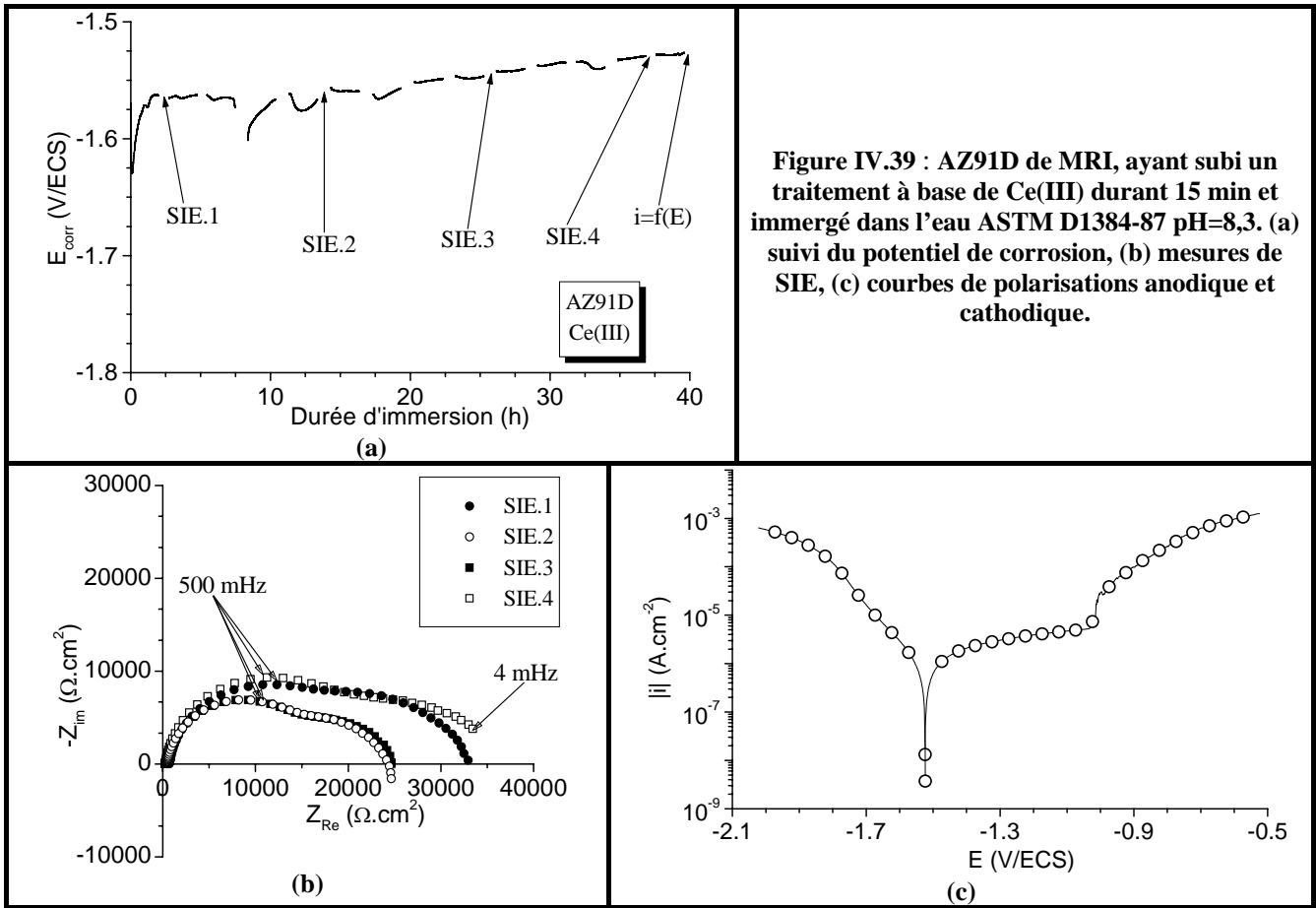


Figure IV.39 : AZ91D de MRI, ayant subi un traitement à base de Ce(III) durant 15 min et immergé dans l'eau ASTM D1384-87 pH=8,3. (a) suivi du potentiel de corrosion, (b) mesures de SIE, (c) courbes de polarisations anodique et cathodique.

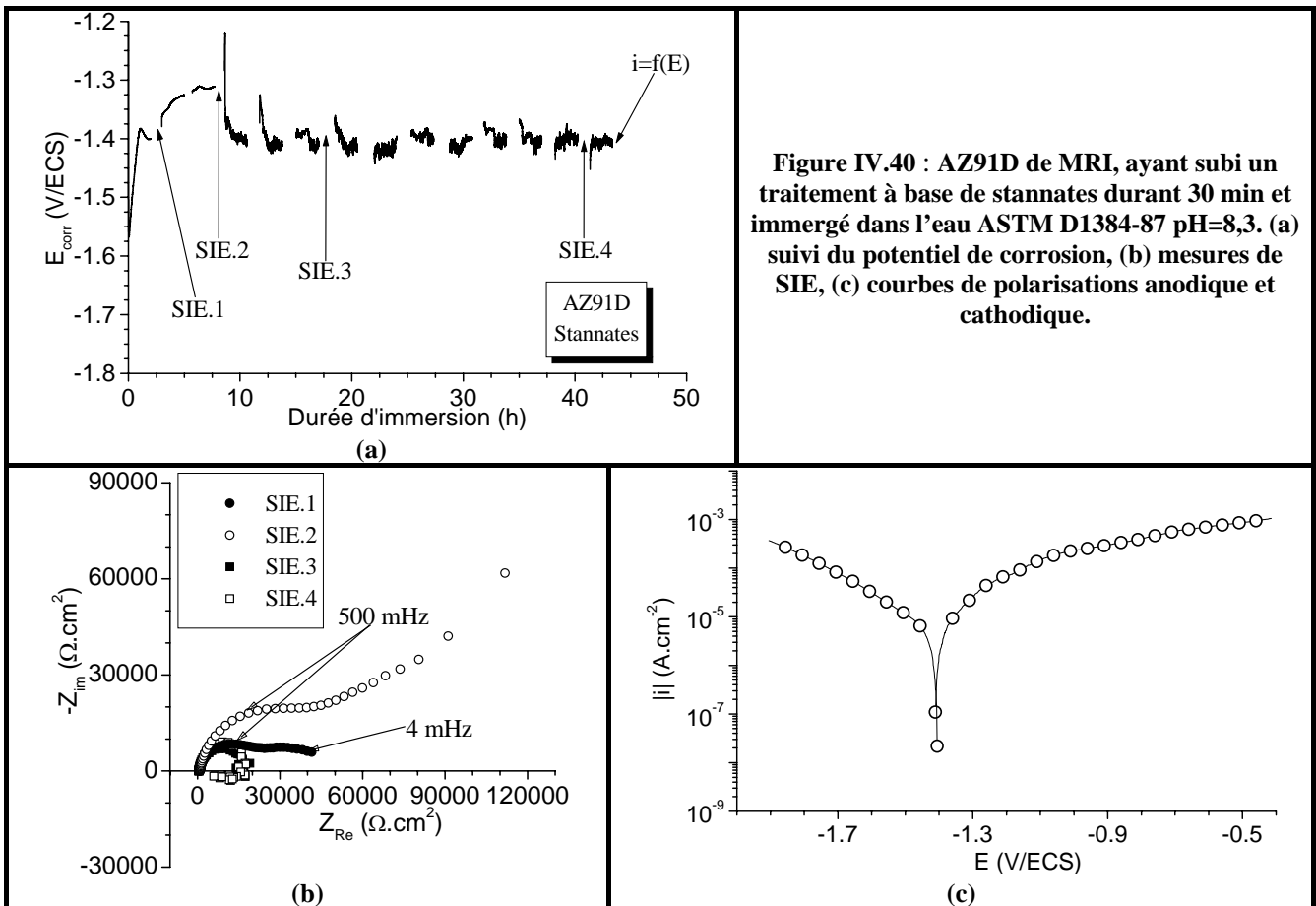


Figure IV.40 : AZ91D de MRI, ayant subi un traitement à base de stannates durant 30 min et immergé dans l'eau ASTM D1384-87 pH=8,3. (a) suivi du potentiel de corrosion, (b) mesures de SIE, (c) courbes de polarisations anodique et cathodique.

IV.2.5. Conclusions partielles

Les différents revêtements réalisés sur l'alliage AZ91D coulé sous pression lui procurent une tenue à la corrosion comparable au potentiel de corrosion. En début d'exposition dans l'eau ASTM, l'efficacité du traitement à base de chromates est supérieure à celle des autres traitements, mais elle décroît rapidement pour atteindre un niveau comparable à celle des traitements réalisés dans des bains contenant des phosphates-permanganates ou du Ce(III). En revanche, même si le revêtement obtenu dans la solution contenant des stannates est aussi efficace que les autres en début d'immersion, son efficacité diminue très rapidement, (un phénomène de piqûration apparaissant systématiquement au cours des dix premières heures d'immersion) et demeure ensuite très largement en dessous de celle des autres types de traitements de conversion testés.

Cependant, lors de polarisations potentiodynamiques ou potentiostatiques dans le domaine anodique, les revêtements réalisés dans des solutions de phosphatation amorphe ou à base de Ce(III) montrent une tenue à la corrosion très supérieure à celle procurée par les traitements de chromatisation ou à base de stannates. Ceci est probablement lié à la nature de la couche de protection formée, que l'on peut supposer plus épaisse et moins perméable pour les premiers revêtements cités.

IV.3. Etude comparative des phases constitutives des alliages de magnésium traitées dans les différents bains de conversion chimique

Afin de tenter de comprendre la contribution de chaque phase au comportement en corrosion des alliages, des études ont été entreprises sur la phase β et le magnésium pur traités dans les différents bains de conversion chimique, puis immergés dans l'eau ASTM D1384-87.

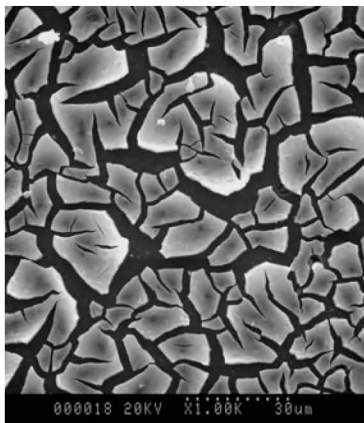
IV.3.1. Observations microscopiques

La Figure IV.41 récapitule les observations réalisées au microscope électronique à balayage sur le magnésium pur revêtu par les différents traitements de conversion chimique :

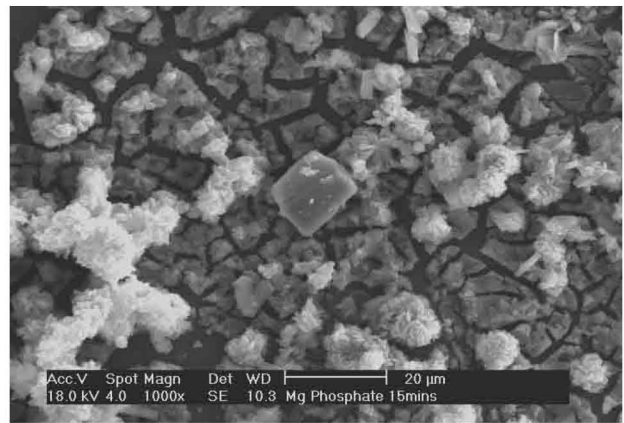
- le revêtement formé sur le magnésium pur après immersion dans la solution à base de chromates est très différent de celui formé sur l'AZ91D puisque nous pouvons observer la présence de « plaques » qui ne recouvrent pas totalement toute la surface du métal. L'analyse EDS montre la présence majoritaire de magnésium et d'oxygène, mais très peu de chrome,
- le revêtement observé sur le magnésium pur immergé dans le bain de phosphatation amorphe est très semblable à celui obtenu sur l'AZ91D traité dans le même bain. L'analyse EDS a permis de mettre en évidence des zones claires, plus riches en phosphore et manganèse, et des zones grises, où le magnésium est l'élément majoritaire. Enfin, on note également la présence de fissures, mais ces

dernières sont probablement dues à la déshydratation occasionnée lors de la mise sous vide de l'échantillon dans le MEB,

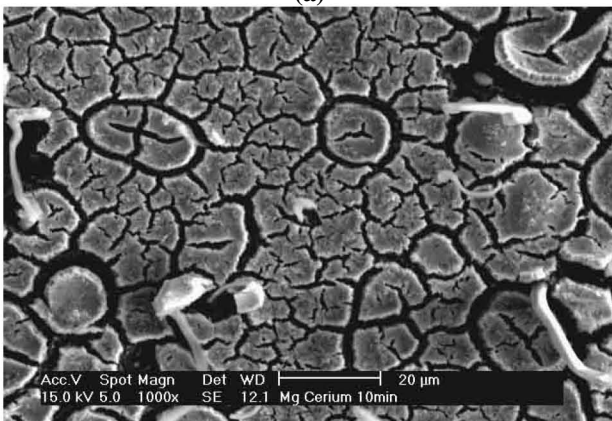
- le revêtement formé sur le magnésium pur traité dans le bain contenant du Ce(III) est aussi très semblable à celui formé sur l'AZ91D. Nous pouvons noter également la présence de zones plus riches en Ce (phases claires),
- enfin, le revêtement formé sur le magnésium pur suite à l'immersion dans la solution à base de stannates est quelque peu différent de celui observé sur l'alliage AZ91 puisque nous pouvons ici noter la présence importante de « cristaux tubulaires », riches en P, Na, et Sn, mais contenant très peu de Mg, et non pas celle de nodules.



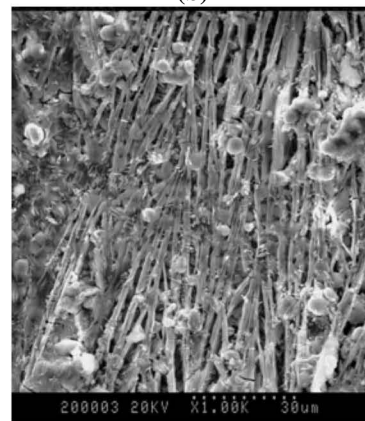
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure IV.41 : observations MEB réalisées sur le magnésium pur traité dans les différents bains de conversion chimique. (a) chromatisation 5 min, (b) phosphatation 15 min, (c) Ce(III) 10 min, (d) stannates 30 min.

La Figure IV.42 rassemble les observations réalisées au microscope électronique à balayage sur la phase β traitée dans les différents bains de conversion chimique : pour chacun d'entre eux, la couche de conversion formée semble très fine. Les analyses EDS effectuées sur les échantillons montrent la présence majoritaire de magnésium et d'aluminium pour les revêtements élaborés à partir de chromates, phosphates-permanganates ou de cérium, à l'exception de quelques zones très localisées (zones claires), ce qui confirme la faible épaisseur de la couche protectrice formée. En revanche, l'analyse EDS réalisée sur un échantillon traité dans le bain contenant des stannates ne permet plus de déceler du magnésium ou de l'aluminium : la couche de conversion formée dans ce cas est par conséquent plus épaisse en comparaison avec celles obtenues par les autres traitements. Or, ce traitement est le seul réalisé dans un bain de conversion chimique

basique ($\text{pH} \approx 13$), les traitements de chromatisation, phosphatation amorphe ou à base de Ce(III) étant réalisés dans des bains acides voire très acides. La phase β est donc passive dans des solutions de pH acides et un revêtement se forme difficilement sur ce matériau dans de telles conditions.

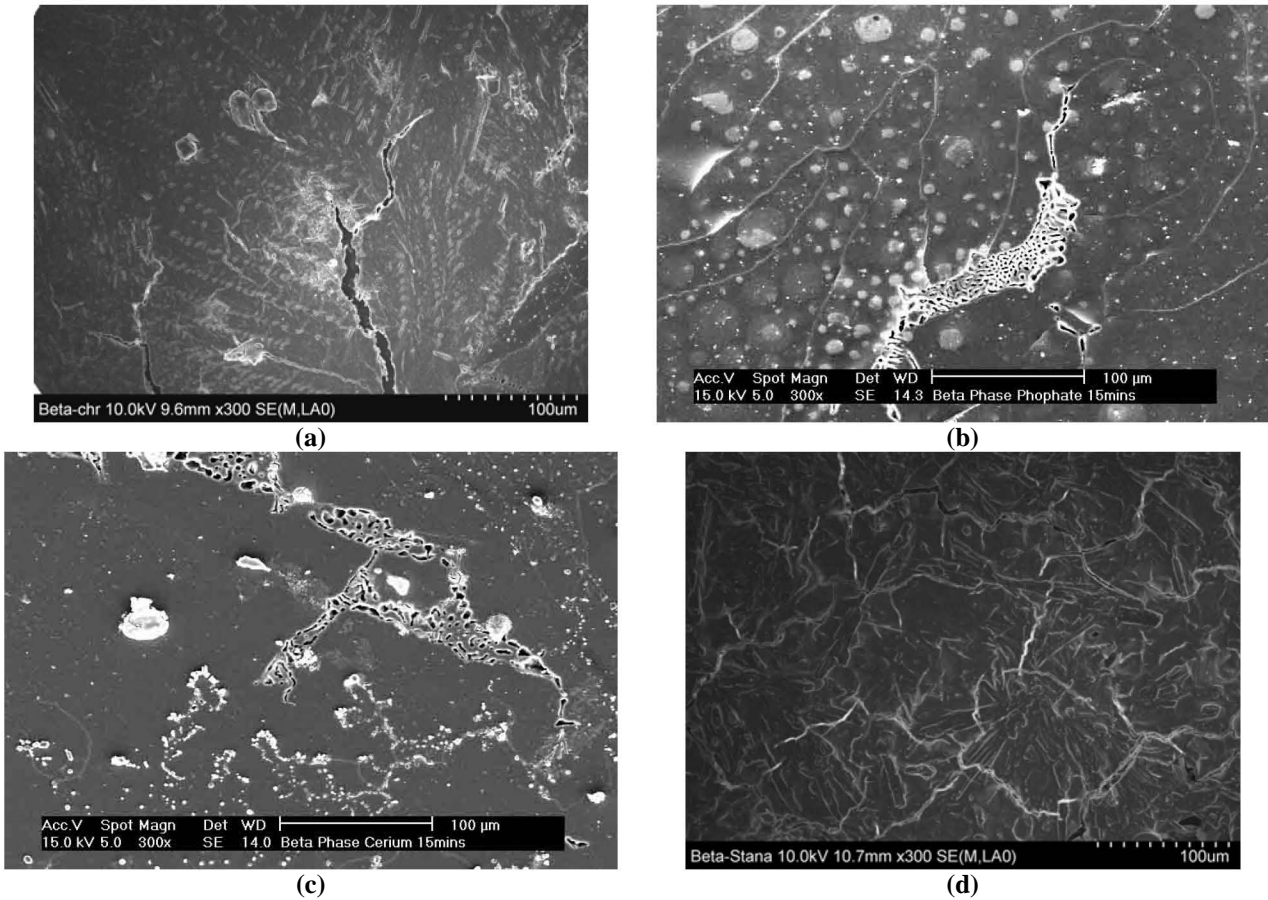


Figure IV.42 : observations MEB réalisées sur la phase β traitée dans les différents bains de conversion chimique. (a) chromatisation 5 min, (b) phosphatation 15 min, (c) Ce(III) 15 min, (d) stannates 30 min.

Après avoir observé l'aspect microscopique des différents revêtements formés sur le magnésium pur et la phase β , il convient maintenant de s'intéresser aux propriétés électrochimiques de ces matériaux dans l'eau ASTM D1384-87.

IV.3.2. Propriétés électrochimiques

IV.3.2.a. Suivi du potentiel de corrosion

La Figure IV.43 représente l'évolution du potentiel de corrosion durant les trois premières heures d'immersion dans l'eau ASTM D1384-87, pour le magnésium pur et la phase β , revêtus par les différents traitements de conversion chimique. A titre de comparaison, l'évolution du potentiel de corrosion pour les mêmes matériaux non traités est également représentée.

Dans tous les cas, la phase β est caractérisée par le potentiel de corrosion le plus noble, en raison de la forte proportion d'aluminium qui y est présente. Les valeurs de potentiel se situent aux environs de -1,31

V/ECS pour l'échantillon non revêtu, et les traitements à base de chromates, stannates ou Ce(III) permettent d'augmenter très légèrement cette valeur. Au contraire, le traitement de phosphatation l'abaisse faiblement.

Concernant le magnésium pur, son potentiel de corrosion présente toujours une valeur plus cathodique que celui de la phase β , entre -1,6 et -1,5 V/ECS. Tous les traitements de conversion chimique testés permettent d'anoblir légèrement le magnésium pur.

Il convient également de noter que la différence de potentiel de corrosion entre la phase β et le magnésium pur non traité est de 300 mV. Cet écart est ramené entre 150 et 200 mV après les différents traitements de conversion chimique effectués. L'immersion dans les bains de conversion chimique permet donc de réduire l'écart de potentiel de corrosion entre la phase β et le magnésium pur et donc de diminuer les effets de couplage galvanique.

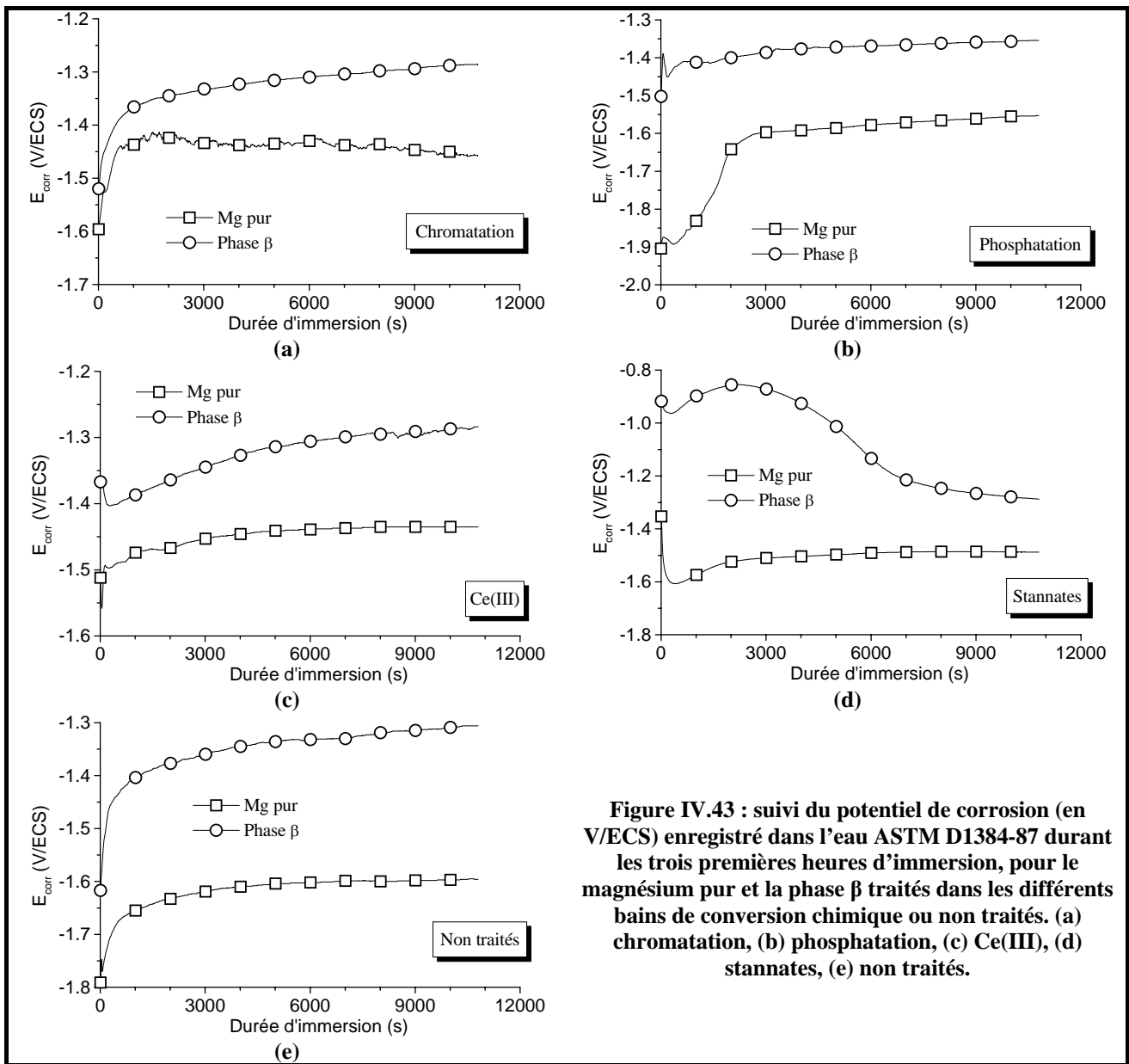
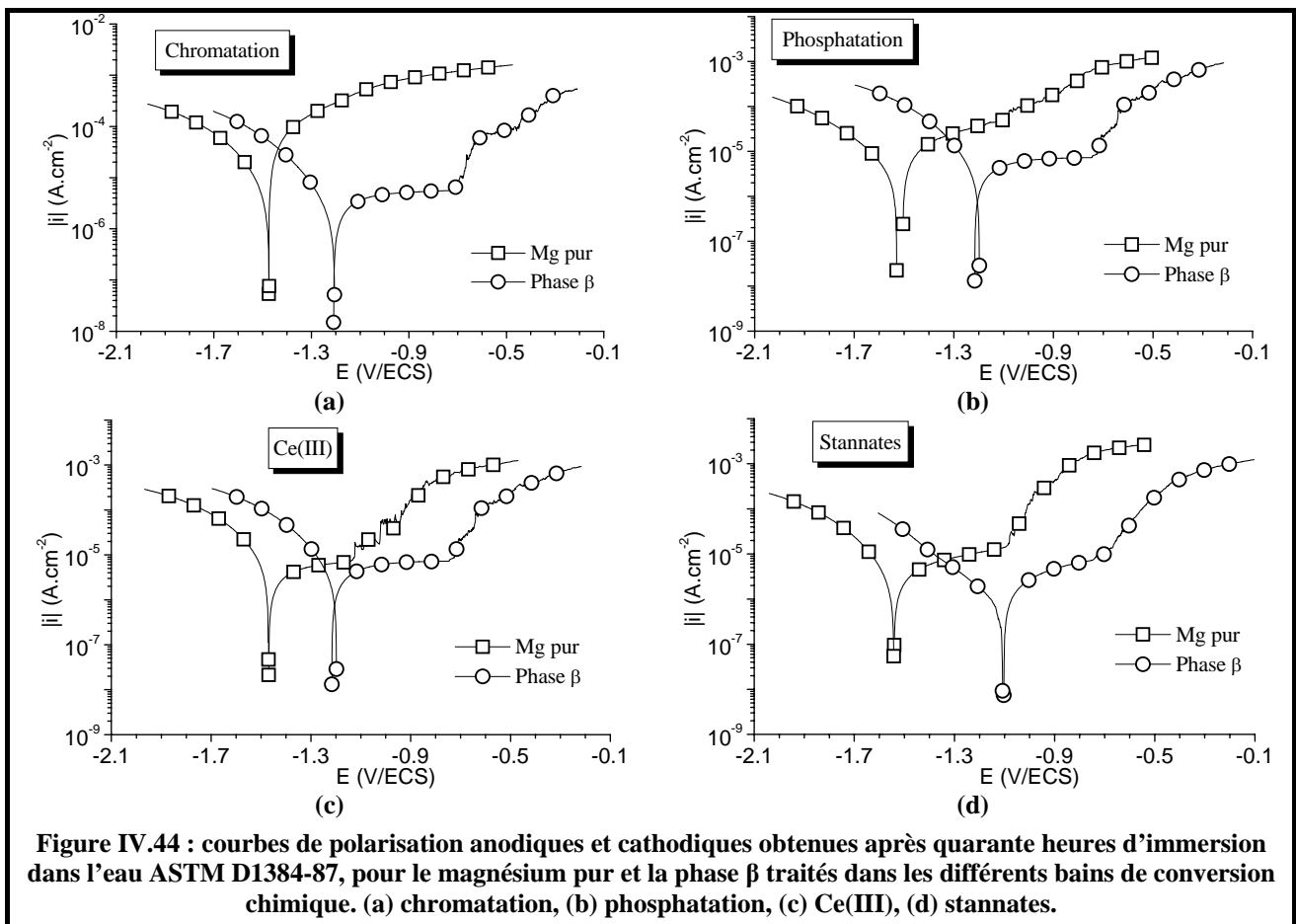


Figure IV.43 : suivi du potentiel de corrosion (en V/ECS) enregistré dans l'eau ASTM D1384-87 durant les trois premières heures d'immersion, pour le magnésium pur et la phase β traités dans les différents bains de conversion chimique ou non traités. (a) chromatation, (b) phosphatation, (c) Ce(III), (d) stannates, (e) non traités.

IV.3.2.b. Courbes de polarisation potentiodynamiques

La Figure IV.44 représente les courbes de polarisation anodiques et cathodiques obtenues pour la phase β et le magnésium pur traités dans les différents bains de conversion chimique et après 40 heures d'immersion dans l'eau ASTM D1384-87. Pour chaque revêtement, la phase β montre un plateau de passivation sur 400 à 500 mV, et le potentiel de piqûration est toujours proche de -0,7 V/ECS : la phase β traitée est donc stable dans l'eau ASTM.

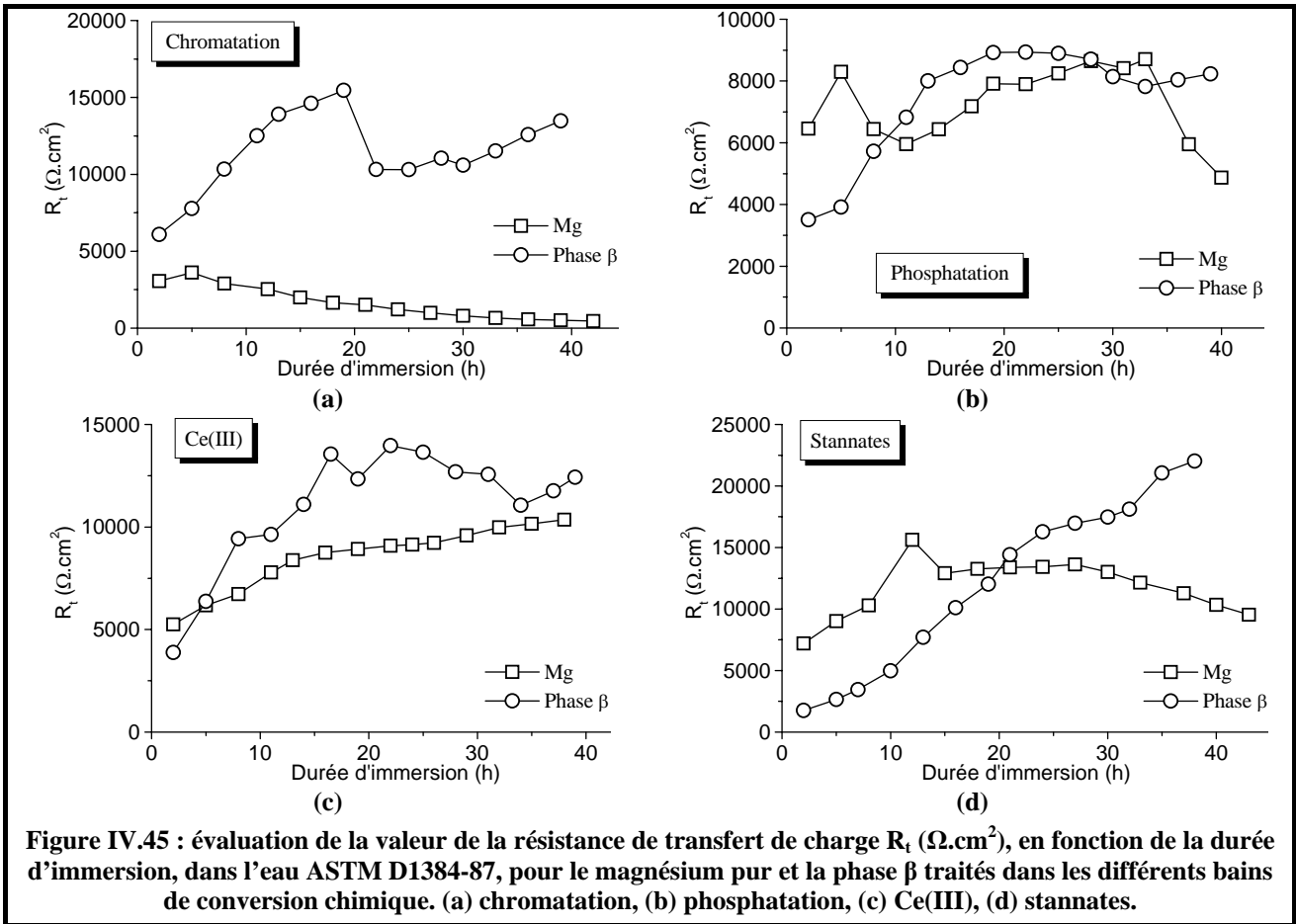
En revanche, dans le cas du magnésium pur, on n'observe un plateau de passivation que pour les échantillons traités dans les bains contenant du Ce(III) ou des stannates. En effet, les échantillons de magnésium ayant subi un traitement de chromatisation ou de phosphatation amorphe ne présentent pas de plateau de passivation.

IV.3.2.c. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Afin d'étudier la stabilité des différentes phases revêtues par les quatre traitements de conversion chimique testés sur un temps relativement long, des mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique ont été réalisées sur une période d'une quarantaine d'heures, dans l'eau ASTM D1384-87. La forme des différentes boucles observées sur les diagrammes de Nyquist ne sera pas analysée précisément, puisque dans chaque cas nous obtenons deux boucles capacitives plus ou moins dissociées l'une de l'autre (cf. chapitre IV.2.2 pour les détails). Les données de spectroscopie d'impédance électrochimique relatives aux

échantillons traités dans ces bains de conversion chimique ont pu être correctement modélisés avec le circuit électronique équivalent représenté sur la Figure III.19.a, à savoir le circuit $R(Q(R(QR)))$.

Nous nous sommes intéressés uniquement à l'évolution en fonction du temps de la résistance de transfert de charge R_t (Figure IV.45). Pour chaque traitement, il est intéressant de remarquer que les deux phases montrent des valeurs de R_t moins élevées que celles obtenues pour l'alliage AZ91D (cf. chapitre IV.2.2). De plus, le magnésium pur traité est la phase caractérisée par les vitesses de corrosion les plus élevées, quel que soit le traitement de conversion chimique qui y est appliqué, en particulier dans la solution de chromatisation. Dans le cas de la phosphatation amorphe ou du traitement à base de Ce(III), nous ne décelons que très peu d'écart entre les valeurs de R_t caractéristiques de chaque phase. Dans la solution de chromatisation, au contraire, la phase β présente des valeurs de R_t supérieures à celles enregistrées pour le magnésium pur. Enfin, dans le bain contenant des ions stannates, les valeurs de R_t enregistrées pour la phase β sont, dans un premier temps, inférieures à celles obtenues pour le magnésium pur, avant de devenir supérieures, après une vingtaine d'heures d'immersion dans l'eau ASTM D1384-87.



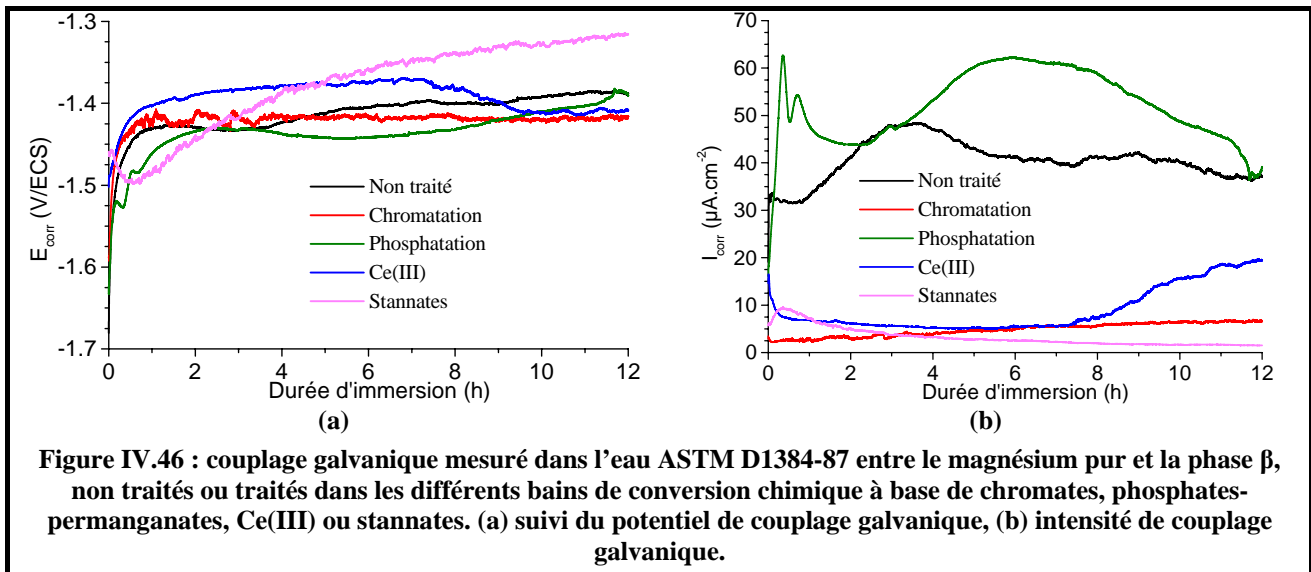
IV.3.2.d. Etude du couplage galvanique entre la phase β et la magnésium pur traités dans les bains de conversion chimique

La Figure IV.46 montre l'évolution du potentiel et de l'intensité de couplage galvanique mesurés entre le magnésium pur et la phase β , non traités ou revêtus par les différents traitements de conversion chimique, et durant douze heures d'immersion dans l'eau ASTM D1384-87.

A l'exception du revêtement réalisé dans le bain à base de stannates, le potentiel galvanique augmente suivant un régime parabolique et finit par se stabiliser très rapidement, après une ou deux heures d'immersion.

Après douze heures d'immersion, le potentiel de couplage atteint une valeur comprise entre -1,42 et -1,40 V/ECS, quel que soit l'échantillon testé (à l'exception du traitement à base de stannates qui présente un potentiel de couplage galvanique plus élevée à -1,33 V). Concernant, l'intensité de couplage galvanique, le traitement à base de stannates conduit à une intensité de couplage galvanique présentant les plus faibles valeurs d'intensité enregistrées ($2 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) entre le magnésium pur et la phase β , suivi de près par le traitement de chromatisation et celui effectué dans le bain de Ce(III).

En revanche, les phases non traitées ou immergées au préalable dans le bain de phosphatation amorphe sont caractérisées par une intensité de couplage galvanique nettement plus importante, preuve d'une réaction active entre les deux composés. Ce résultat est assez surprenant concernant la phosphatation amorphe, ce traitement étant le plus protecteur sur l'alliage AZ91D dans l'eau ASTM D1384-87.



IV.3.3. Conclusion partielle

La tenue à la corrosion a été évaluée dans l'eau ASTM D1384-87 pour les différentes phases de l'alliage AZ91D traitées dans les bains de chromatisation, phosphatation amorphe, à base de Ce(III) ou d'ions stannates. Plusieurs remarques peuvent être formulées :

- concernant l'aspect morphologique, le revêtement élaboré sur la phase β immergée dans le bain contenant des ions stannates (milieu basique) est beaucoup plus épais que ceux réalisés sur la même

phase traitée dans les trois autres bains de conversion (milieux acides). Ceci est probablement dû à la plus grande réactivité de la phase β en milieu basique. Concernant le magnésium pur traité, nous obtenons des aspects morphologiques assez semblables à ceux observés pour l'AZ91D immergé dans le même bain de conversion chimique,

- en ce qui concerne les valeurs de R_p , elles sont beaucoup plus élevées pour l'alliage AZ91D, comparativement à celles obtenues pour chacune de ses phases constitutives. Cependant, dans le cas du traitement à base de stannates, les graphes de Nyquist enregistrés pour la phase β et le magnésium pur immergés dans l'eau ASTM D1384-87 présentent deux boucles capacitives tout au long de l'immersion, alors que la transition de l'état passif à l'état actif était systématiquement observée au cours des dix premières heures d'immersion pour l'AZ91D (la boucle BF devenant inductive),
- lorsque les différentes phases constitutives de l'alliage AZ91D sont soumises à une polarisation anodique dynamique, le comportement est différent selon le traitement appliqué au préalable. De façon générale, la phase β résiste bien à l'effet d'une polarisation, quel que soit le revêtement. Pour le magnésium pur, en revanche, cela dépend du traitement de conversion réalisé : une immersion dans le bain contenant des ions stannates lui confère une assez bonne tenue à la corrosion, cette dernière étant diminuée dans les autres bains de conversion chimique testés, en particulier dans le bain de chromatisation. A noter que, pour des potentiels de polarisation très anodiques, l'alliage AZ91D peut être caractérisé par des densités de courant de corrosion plus élevées que celles qui sont enregistrées pour le magnésium pur,
- la différence de potentiel de corrosion enregistrée entre la phase β et le magnésium pur traités dans les différents bains de conversion chimique (entre 150 et 200 mV) est toujours inférieure à celle obtenue entre ces mêmes phases non traitées (environ 300 mV). Tous les traitements de conversion chimique contribuent donc à faire diminuer la différence de potentiel entre le magnésium pur et la phase β ,
- enfin, la densité de courant de couplage galvanique enregistrée entre la phase β et le magnésium pur est très élevée dans le cas du traitement de phosphatation amorphe, et comparable à celle déterminée entre les phases non traitées. Ceci est surprenant puisque c'est avec ce traitement de phosphatation amorphe que la meilleure tenue à la corrosion avait été déterminée pour l'alliage AZ91D.

En conclusion, la tenue à la corrosion de l'alliage AZ91D traité dans les bains de conversion chimique ne peut donc pas être expliquée par le comportement individuel de chacune de ses phases constitutives (phase β et magnésium pur) également traitées dans le même bain. En effet, il ne se forme pas la même couche de conversion sur les deux phases et sur l'alliage diphasé. Notant le plus de similitudes entre les revêtements formés sur le magnésium pur et l'AZ91D, nous pouvons penser qu'il y a en solution un phénomène de diffusion à l'interface, ce qui nivelle les couches de conversion sur les alliages et permet le recouvrement des phases β , d'autant plus que ces dernières sont en faible proportion par rapport aux phases α dans les alliages de type Mg-Al.

IV.4. Vieillissements

Comme pour les alliages non traités, des tests de vieillissement ont été effectués sur les échantillons d'AZ91D traités dans les quatre bains de conversion chimique testés. Deux types de tests différents ont été réalisés :

- immersion pendant 10 jours dans l'eau ASTM D1384-87,
- exposition de 100 heures en brouillard salin, caractérisée par des conditions très agressives.

Les vitesses de corrosion n'ont pas été calculées, les incertitudes liées au décapage (aussi bien pour les revêtements ou les produits de corrosion formés) étant trop importantes.

IV.4.1. Immersion dans l'eau ASTM D1384-87

Des essais d'immersion ont été réalisés sur une période relativement longue de 10 jours. Quel que soit le revêtement de conversion chimique étudié, on assiste à une alcalinisation moins rapide de l'électrolyte comparativement aux échantillons non traités. La dissolution du magnésium est donc ralentie grâce au revêtement formé et l'apparition de brucite est retardée.

IV.4.1.a. Observations microstructurales des revêtements corrodés

La Figure IV.47 montre les aspects microscopiques du revêtement formé sur l'AZ91D après immersion dans les bains de chromatisation ou de phosphatation amorphe, et suite à dix jours d'exposition dans l'eau ASTM D1384-87. Pour l'échantillon chromaté, la photographie en mode électrons secondaires montre que le revêtement est peu altéré après une exposition dans ce milieu : en effet, on observe toujours la même structure spongieuse riche en aluminium (phases claires) que pour les échantillons non corrodés, même si cette dernière semble avoir été quelque peu lessivée lors de l'exposition. Le revêtement formé dans le bain à base de phosphates-permanganates est aussi peu modifié après une exposition dans l'eau ASTM D1384-87, en comparaison avec un échantillon non corrodé.

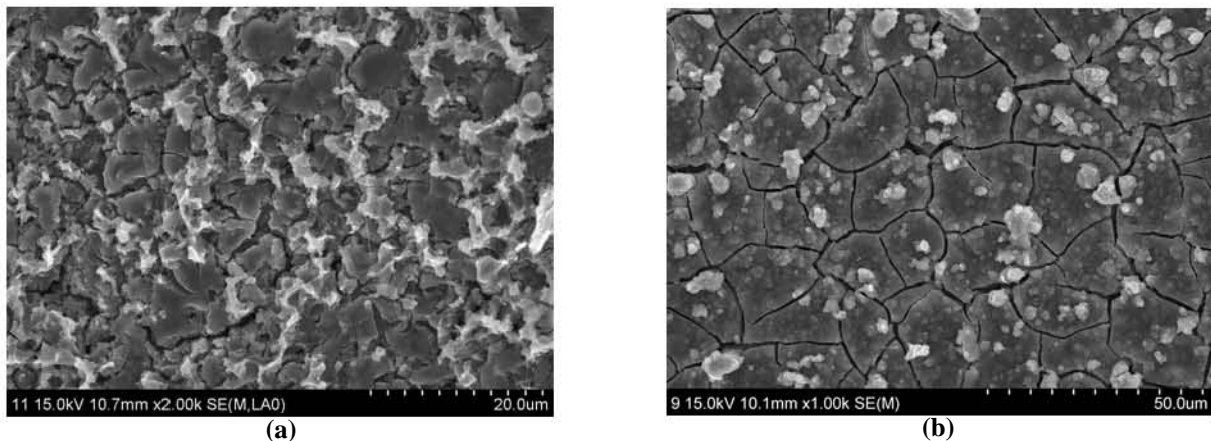


Figure IV.47 : observations MEB (mode électrons secondaires) réalisées sur l'AZ91D. (a) traité 5 min dans un bain de chromatisation et après 10 jours d'immersion dans l'eau ASTM D1384-87, (b) traité 15 min dans un bain de phosphatation amorphe et après 10 jours d'immersion dans l'eau ASTM D1384-87.

Quant aux revêtements réalisés dans les bains contenant du Ce(III) ou des ions stannates puis exposés pendant dix jours dans l'eau ASTM D1384-87, leurs aspects microscopiques révèlent également qu'ils n'ont subi que très peu de modifications par rapport à des échantillons non corrodés (Figure IV.48).

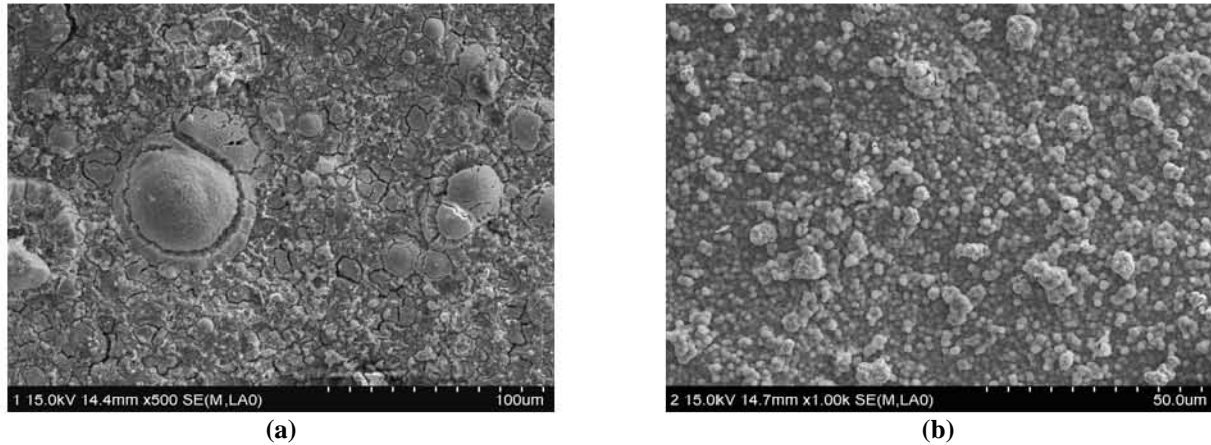


Figure IV.48 : observations MEB (mode électrons secondaires) réalisées sur l'AZ91D. (a) traité 15 min dans un bain contenant du Ce(III) et après 10 jours d'immersion dans l'eau ASTM D1384-87, (b) traité 30 min dans un bain contenant des stannates et après 10 jours d'immersion dans l'eau ASTM D1384-87.

IV.4.1.b. Analyses de surface sur les échantillons corrodés

Pour les échantillons d'AZ91D traités dans les différents bains de conversion chimique et immergés dix jours dans l'eau ASTM D1384-87, la DRX ne permet pas de mettre en évidence la formation de produits de corrosion, en particulier $Mg(OH)_2$ qui avait été détecté sur des copeaux de cet alliage dans les mêmes conditions. Il est possible que la couche de produits de corrosion formée sur les divers échantillons au cours de l'exposition soit trop fine. Pour chaque revêtement, on ne note donc que les pics de diffraction relatifs à la solution solide α ainsi qu'au composé intermétallique β . Pour l'échantillon traité dans le bain de stannates, nous pouvons également noter la présence de $MgSn(OH)_6$, ce qui montre que ce composé n'a pas été éliminé au cours de l'immersion dans l'eau ASTM D1384-87.

La Figure IV.49 représente les spectres Raman réalisés sur des échantillons d'AZ91D immergés dans les différents bains de conversion chimique testés, puis exposés durant dix jours dans l'eau ASTM D1384-87. Pour tous les alliages traités et corrodés, on retrouve les différents pics observés sur les échantillons non corrodés. Les revêtements formés n'ont donc pas été éliminés au cours de l'exposition. De plus, on ne note pas d'apparition de pics supplémentaires, il n'y a donc pas de nouveaux produits de corrosion qui se sont formés au cours de l'exposition. L'exposition dans l'eau ASTM ne modifie pas les revêtements formés sur les alliages de magnésium traités dans les différents bains de conversion chimique, ce qui n'était pas le cas des échantillons non traités.

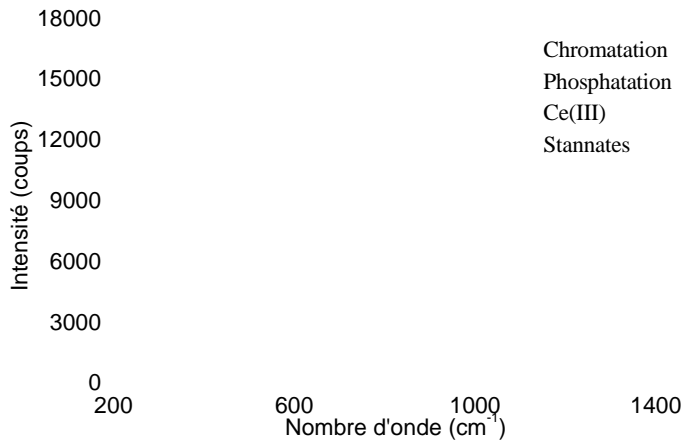
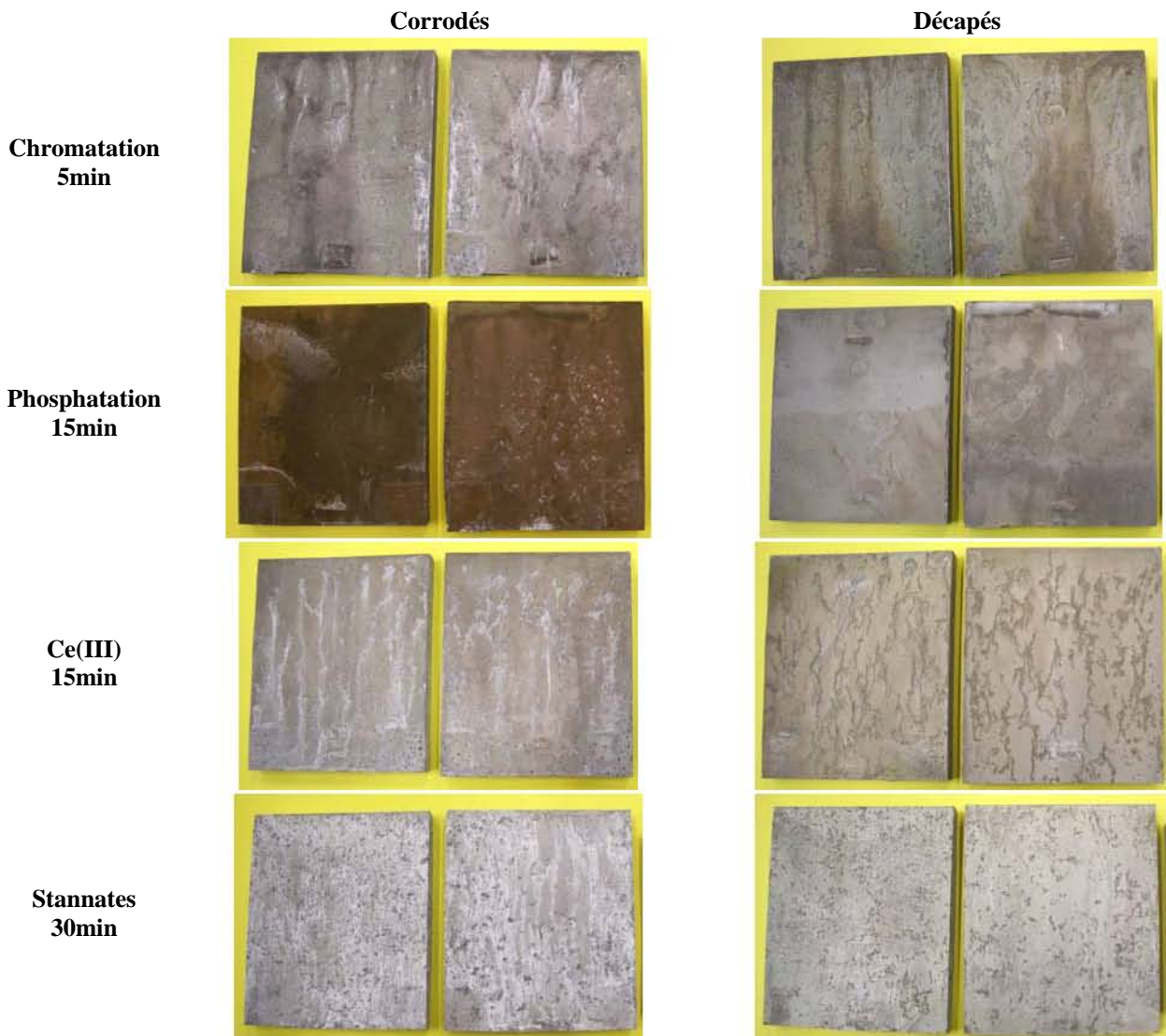


Figure IV.49 : spectres Raman réalisés sur des échantillons d'alliage AZ91D immergés dans les différents bains de conversion chimique et exposés dix jours dans l'eau ASTM D1384-87.

IV.4.2. Exposition dans des conditions de brouillard salin

IV.4.2.a. Aspect macroscopique après exposition

Tableau IV.8 : photographie des alliages traités dans les différents bains de conversion chimique et corrodés après une exposition de 96 heures dans l'enceinte de brouillard salin, puis découpés,



Le Tableau IV.8 représente l'aspect des différents échantillons d'alliage AZ91D coulé sous pression, traités dans les différents bains de conversion chimique commerciaux et corrodés pendant 96 heures dans l'enceinte de brouillard salin, mais également après un décapage de 30 secondes dans une solution contenant 200 g.l^{-1} de CrO_3 , 10 g.l^{-1} de AgNO_3 et 20 g.l^{-1} de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ qui permet d'éliminer les produits de corrosion formés durant l'exposition dans l'enceinte de brouillard salin, ainsi que les revêtements réalisés antérieurement, sans dissoudre l'alliage. Nous pouvons noter l'apparition très réduite de produits de corrosion sur l'échantillon ayant subi le traitement de phosphatation amorphe. En revanche, on note l'apparition de traînées blanchâtres sur les alliages immergés dans les bains de conversion à base de Ce(III) ou de chromates. Enfin, l'échantillon ayant subi le traitement à base de stannates présente un développement très important de produits de corrosion. Le décapage ultérieur permet de révéler des traces de piqûration : elles sont extrêmement restreintes sur l'échantillon phosphaté, et, au contraire, très nombreuses sur l'alliage ayant subi un traitement dans le bain de stannates. Les alliages immergés dans des bains de chromatisation ou à base de Ce(III) montrent plutôt des zones assez corrodées, au voisinage d'autres zones qui semblent avoir été épargnées.

IV.4.2.b. Observations microscopiques des revêtements corrodés

La Figure IV.50 représente l'aspect microscopique du revêtement réalisé sur l'AZ91D après 5 minutes d'immersion dans le bain contenant des ions chromates et 96 heures d'exposition en conditions de brouillard salin. Le cliché MEB réalisé en mode électrons secondaires montre que le revêtement est assez modifié après une exposition dans ce milieu agressif : en effet, la structure spongieuse, que l'on pouvait observer pour les échantillons non corrodés, n'est plus détectable. Au contraire, nous pouvons noter la présence d'une couche d'aspect proche de celle obtenue pour l'alliage AM50 non corrodé. La phase β , qui était à l'origine de cette structure spongieuse, a sans doute été éliminée lors de l'exposition dans ces conditions agressives. Cependant, la photographie en mode électrons rétrodiffusés couplée à l'analyse EDS permet encore de distinguer quelques zones où cette structure spongieuse est présente (phases sombres).

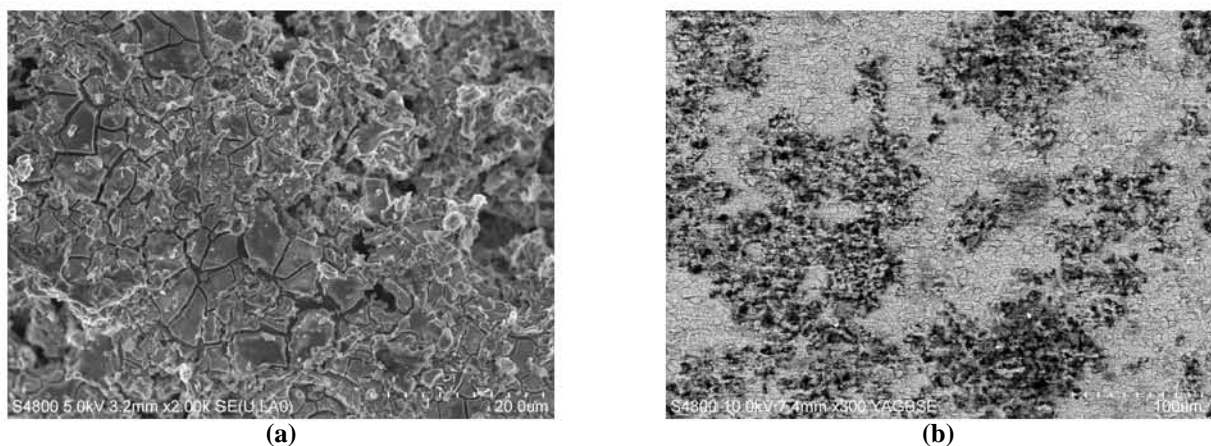


Figure IV.50 : observations MEB réalisées sur l'AZ91D traité 5 min dans un bain de chromatisation, après 96 heures d'exposition dans l'enceinte de brouillard salin. (a) mode électrons secondaires, (b) mode électrons rétrodiffusés.

La Figure IV.51 représente l'aspect microscopique du revêtement réalisé sur l'AZ91D après 15 minutes d'immersion dans le bain de phosphatation amorphe et 96 heures d'exposition en conditions de brouillard salin. La photographie MEB en mode électrons secondaires montre que le revêtement est peu modifié après une exposition dans ce milieu agressif : l'aspect général reste similaire à celui d'un échantillon non corrodé, même si les fissures semblent plus profondes. La photographie en mode électrons rétrodiffusés ne montre pas d'apparition de nouveaux produits de corrosion, l'échantillon corrodé présentant une couche homogène et de composition proche de celle détectée pour un échantillon non corrodé, malgré la présence de faibles quantités de NaCl.

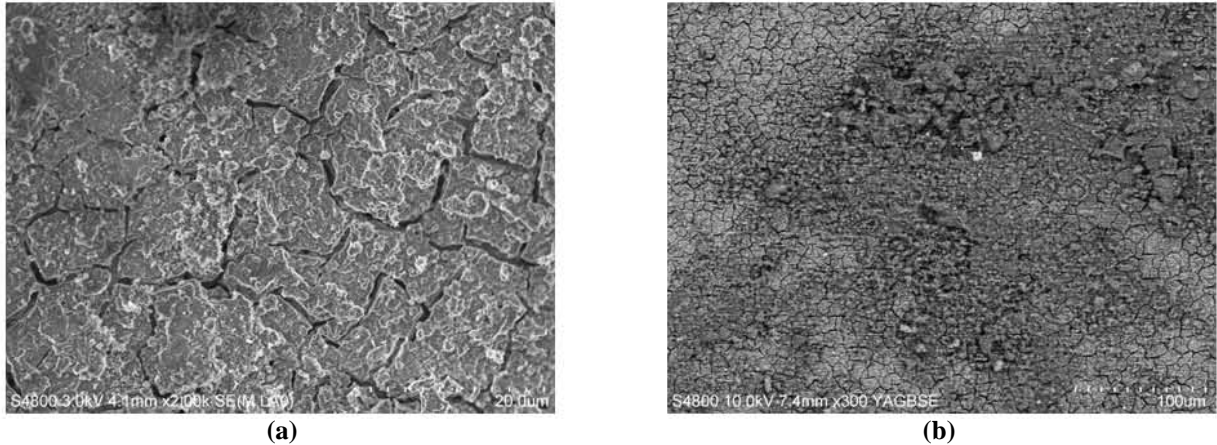


Figure IV.51 : observations MEB réalisées sur l'AZ91D traité 15 min dans un bain de phosphatation, après 96 heures d'exposition dans l'enceinte de brouillard salin. (a) mode électrons secondaires, (b) mode électrons rétrodiffusés.

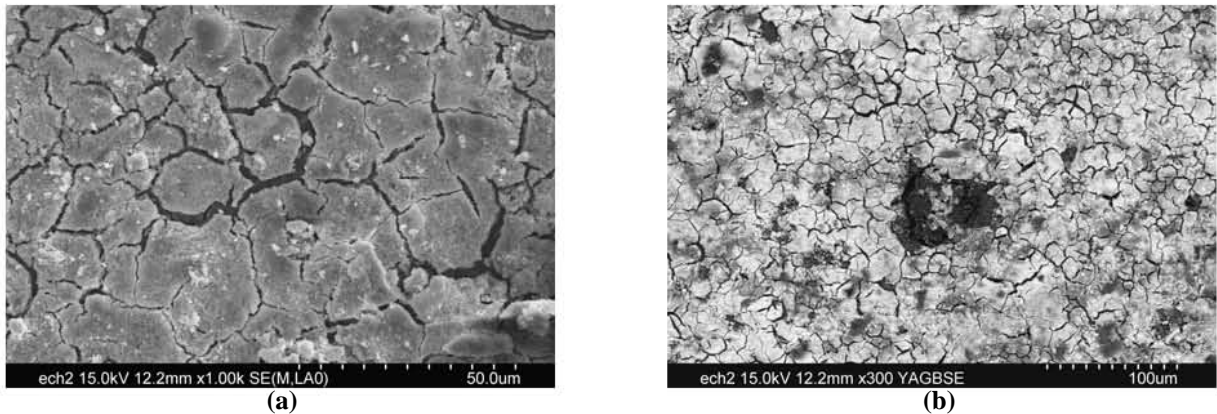


Figure IV.52 : observations MEB réalisées sur l'AZ91D traité 15 min dans un bain contenant du Ce(III), après 96 heures d'exposition dans l'enceinte de brouillard salin. (a) mode électrons secondaires, (b) mode électrons rétrodiffusés.

La Figure IV.52 représente l'aspect microscopique du revêtement réalisé sur l'AZ91D après 15 minutes d'immersion dans le bain contenant du Ce(III) et 96 heures d'exposition en conditions de brouillard salin. La photographie MEB en mode électrons secondaires montre que le revêtement est assez modifié après une exposition dans ce milieu agressif : les fissures que l'on pouvait observer sur un échantillon non corrodé semblent plus profondes et plus nombreuses car présentes sur toute la surface. La photographie en mode électrons rétrodiffusés ne montre pas l'apparition de nouveaux produits de corrosion en particulier, mais

l'analyse EDS révèle la présence de sodium et de chlore en faibles proportions stœchiométriques, principalement sur les nodules de MgO (phases noires) et de CeO₂ (phases blanches).

La Figure IV.53 représente l'aspect microscopique du revêtement réalisé sur l'AZ91D après 30 minutes d'immersion dans le bain de stannates et 96 heures d'exposition en conditions de brouillard salin. La photographie MEB réalisée en mode électrons secondaires montre que le revêtement est profondément modifié après une exposition dans ce milieu agressif : les nodules ne sont plus observables et il apparaît de fins cristaux. Il reste encore quelques zones qui contiennent de l'étain en faible proportion (phases claires selon le mode BSE) mais elles sont minoritaires, les phases sombres ne contenant cet élément qu'à l'état de traces. Le revêtement de stannates semble avoir été comme lessivé dans l'enceinte de brouillard salin.

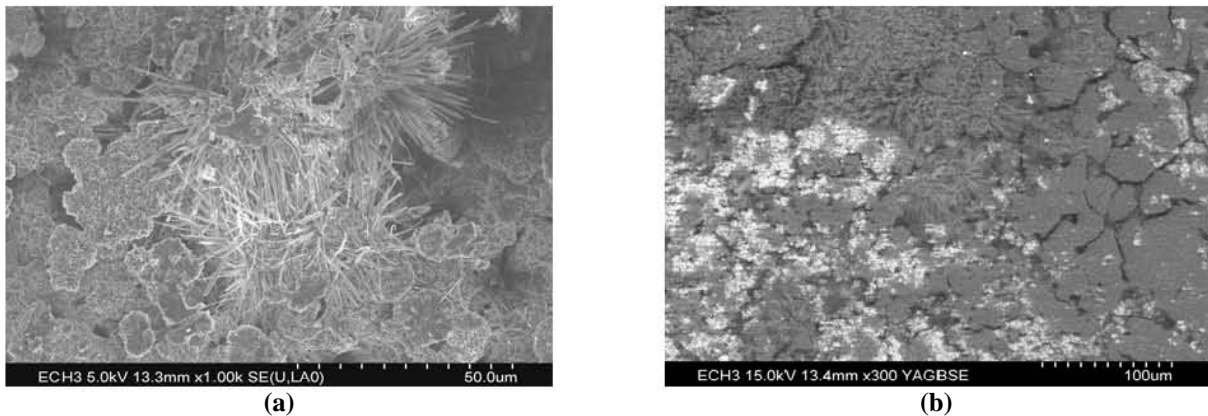
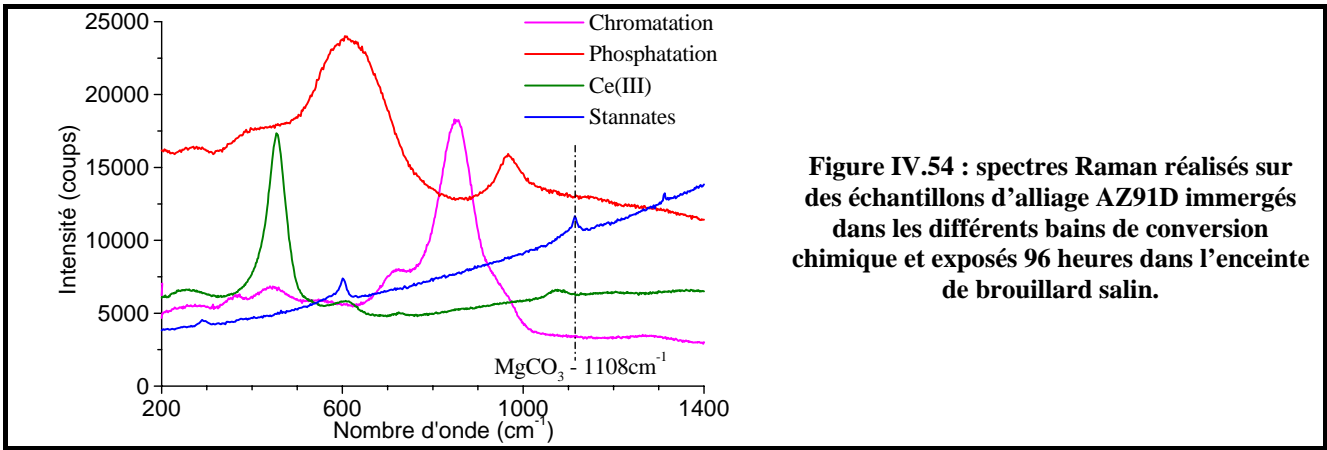


Figure IV.53 : observations MEB réalisées sur l'AZ91D traité 30 min dans un bain contenant des stannates, après 96 heures d'exposition dans l'enceinte de brouillard salin. (a) mode électrons secondaires, (b) mode électrons rétrodiffusés.

IV.4.2.c. Analyses de surface sur les échantillons corrodés

La Figure IV.54 représente les spectres Raman réalisés sur des échantillons d'AZ91D immergés dans les différents bains de conversion chimique testés, puis exposés pendant 96 heures dans l'enceinte de brouillard salin. Pour tous les alliages traités et corrodés, on retrouve les différents pics observés sur les échantillons non corrodés. Les revêtements formés n'ont donc pas été éliminés au cours de l'exposition. De plus, pour les échantillons immergés au préalable dans les bains de chromatisation, phosphatation ou contenant du Ce(III), on ne note pas d'apparition de pics supplémentaires. Il n'y donc pas de nouveaux produits de corrosion qui se forment au cours d'une exposition dans l'enceinte de brouillard salin pour les alliages ayant subi ces traitements de conversion chimique. En revanche, pour les échantillons traités dans le bain contenant des stannates, il y a apparition d'un pic vers 1110 cm⁻¹, correspondant au pic principal de MgCO₃, probablement hydratée. L'exposition dans des conditions de brouillard salin ne détruit donc pas totalement le revêtement formé sur l'AZ91D suite à l'immersion dans la bain contenant des stannates, mais il se forme toutefois du carbonate de magnésium.



Pour les échantillons d'AZ91D traités dans les différents bains de conversion chimique et exposés 96 heures dans l'enceinte de brouillard salin, la DRX ne permet pas de mettre en évidence la formation de produits de corrosion, notamment de $Mg(OH)_2$ qui avait été détecté sur l'alliage non revêtu. Pour chaque revêtement, on ne note donc que les pics de diffraction relatifs à la solution solide α ainsi qu'au composé intermétallique β . Pour l'échantillon traité dans le bain de stannates, la présence de $MgSn(OH)_6$ a été également détectée. Ce composé n'a donc pas été totalement éliminé au cours de l'exposition.

En conclusion, l'exposition dans l'enceinte de brouillard salin modifie l'aspect des échantillons traités dans les différents bains de conversion chimique, mais nettement moins si nous les comparons aux échantillons non traités au préalable. Ceci est particulièrement vrai pour les échantillons immergés dans les bains de chromatation ou de phosphatation amorphe. Seuls les échantillons ayant subi le traitement à base de stannates présentent une dégradation plus importante après exposition dans l'enceinte de brouillard salin.

IV.5. Conclusions

Les revêtements formés sur les alliages de magnésium enrichis en aluminium et traités dans les différents bains de conversion chimique (à base de chromates, phosphates-permanganates, Ce(III) ou stannates) présentent des caractéristiques morphologiques très différentes.

Cependant, les tenues à la corrosion engendrées par ces traitements différents sont comparables si l'on se place au potentiel de corrosion. A l'exception du traitement réalisé dans le bain contenant des ions stannates, plus lourd à mettre en œuvre industriellement (du fait de la température du bain de conversion chimique de 82°C et des durées de traitement très longues) et conduisant à une couche de conversion moins protectrice pour l'AZ91D (phénomène de piqûration apparaissant systématiquement au cours des dix premières heures d'immersion), les traitements de phosphatation ou à base de Ce(III) sont donc aussi efficaces que celui de chromatation, en passe d'être définitivement abandonné à cause de sa toxicité. Cependant, si l'on se place dans un domaine anodique par rapport au potentiel de corrosion, les traitements de phosphatation amorphe ou à base de Ce(III) sont cette fois nettement plus performants et protecteurs,

comparés à la chromatisation. De même, lors des différents tests de vieillissement effectués sur l'alliage AZ91D traité, le traitement de phosphatation amorphe s'est avéré être le plus protecteur d'entre tous.

La meilleure tenue à la corrosion de l'AZ91D traité dans le bain de phosphatation amorphe, et dans une moindre mesure dans celui contenant du Ce(III), est probablement liée à la nature de la couche de protection formée, que l'on suppose plus épaisse et moins perméable pour ces deux traitements. Une autre hypothèse envisageable consiste en la plus grande uniformité des couches de conversion formées sur les alliages biphasés, ce qui a pour conséquence de fortement diminuer le couplage galvanique qui se produit de façon importante entre les phases α et β lorsque l'alliage n'est pas traité au moyen d'un traitement de conversion chimique avant immersion dans l'eau ASTM D1384-87.

Enfin, la tenue à la corrosion de l'alliage AZ91D traité dans les différents bains de conversion chimique ne peut pas être expliquée par le comportement individuel de chacune de ses phases constitutives (phase β et magnésium pur), également traitées dans le même bain. En effet, les revêtements obtenus sur les alliages ont un aspect proche de ceux formés sur le magnésium pur : un phénomène de diffusion à l'interface nivelle les couches de conversion formées sur les alliages diphasés, ce qui permet de recouvrir les phases β en moins importante proportion.

D'après les résultats précédents, le traitement de phosphatation amorphe a été sélectionné pour être appliqué sur des pédales d'hélicoptère (élaborées dans le cadre du projet IDEA) de deux types d'alliages : AZ91E coulé par gravité dans un moule métallique et AT10.2 coulé sous pression. Les pédales, traitées quinze minutes dans le bain de phosphatation amorphe, ont ensuite été exposées dans une enceinte de brouillard salin (Tableau IV.9), selon la norme ASTM B117 et par IAI (Israel Aerospace Industries Ltd.). Il apparaît clairement que l'alliage AZ91E, coulé par gravité et traité dans le bain de phosphatation amorphe, est plus résistant que l'AT10.2 coulé sous pression et exposé dans les mêmes conditions.

Les pédales traitées dans le bain de phosphatation amorphe ont été également testées dans les mêmes conditions que précédemment, après application supplémentaire d'un primaire de type époxy (MIL-PRF-23377). Une fois de plus, l'AZ91E coulé par gravité dans un moule métallique semble plus résistant que l'AT10.2 coulé sous pression et exposé dans les mêmes conditions. Pour ce dernier alliage (Tableau IV.10), nous pouvons noter l'apparition de quelques zones corrodées pour plus de 336 heures d'exposition, en particulier aux endroits où le revêtement a été griffé ou bien dans les zones présentant des reliefs. En revanche, concernant l'AZ91E (Tableau IV.11), il y a très peu de zones corrodées, y compris après une exposition de 1008 heures dans les conditions de brouillard salin. Pour information, les mêmes essais ont été aussi effectués sur des pièces ayant été traitées par un procédé d'anodisation avant application du primaire époxy. Dans ce cas, l'AT10.2 est apparu nettement plus résistant que l'AZ91E. Par conséquent, il n'existe pas de solution de protection standard : avant de conclure sur l'efficacité d'un revêtement, il semble

indispensable d'effectuer des essais sur le système complet (alliage + revêtement + finition), un type de revêtement ne pouvant malheureusement être efficace pour tous les alliages.

Enfin, il convient de signaler que la pédale développée dans le cadre du projet IDEA a reçu l'agrément des autorités israéliennes afin de pouvoir être implantée dès le début de l'année 2008 sur les jets d'affaires fabriqués par IAI.

Tableau IV.9 : évolution de l'aspect macroscopique de pédales d'hélicoptère exposées en enceinte de brouillard salin (ASTM B117) – AZ91E coulé par gravité dans un moule métallique et AT10.2 coulé sous pression, après traitement de phosphatation amorphe.

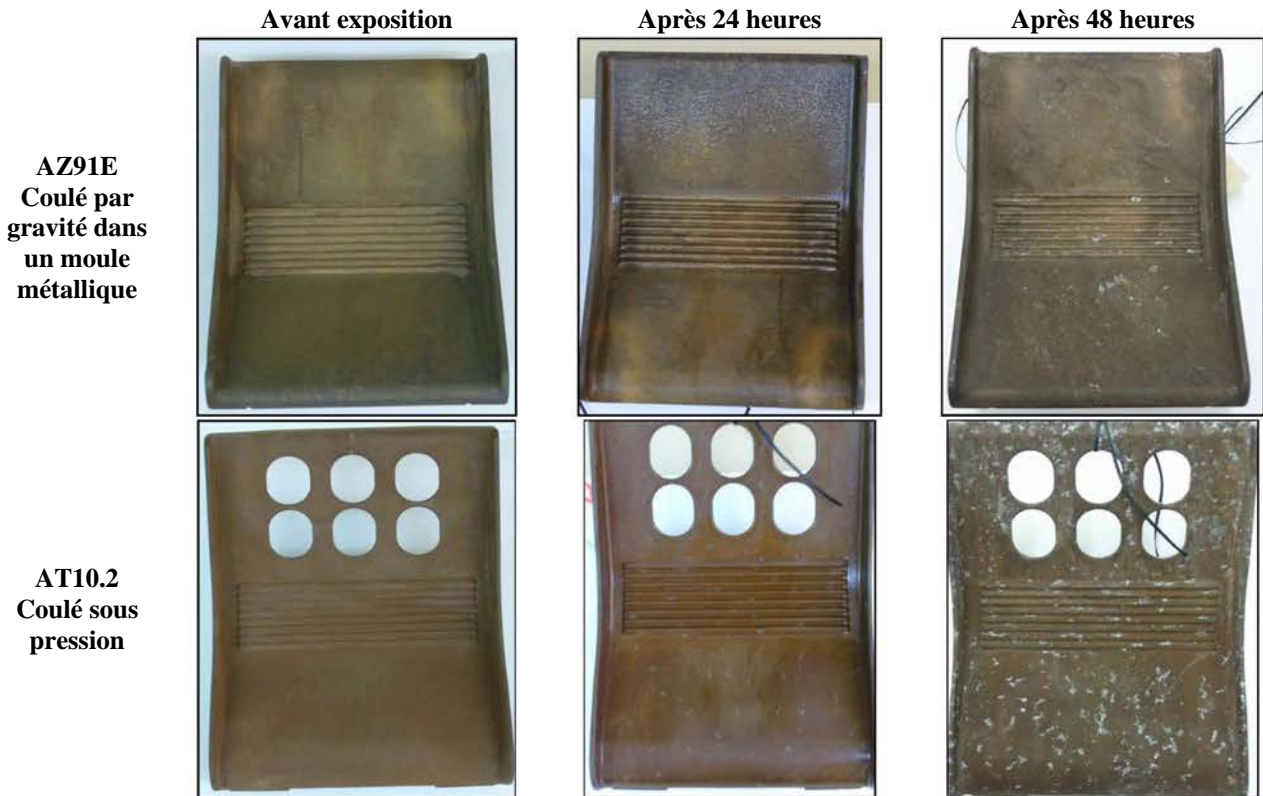


Tableau IV.10 : évolution de l'aspect macroscopique de pédales d'hélicoptère exposées en enceinte de brouillard salin (ASTM B117) – AT10.2 coulé sous pression, après traitement de phosphatation amorphe et application d'un primaire de type époxy (MIL-PRF-23377).

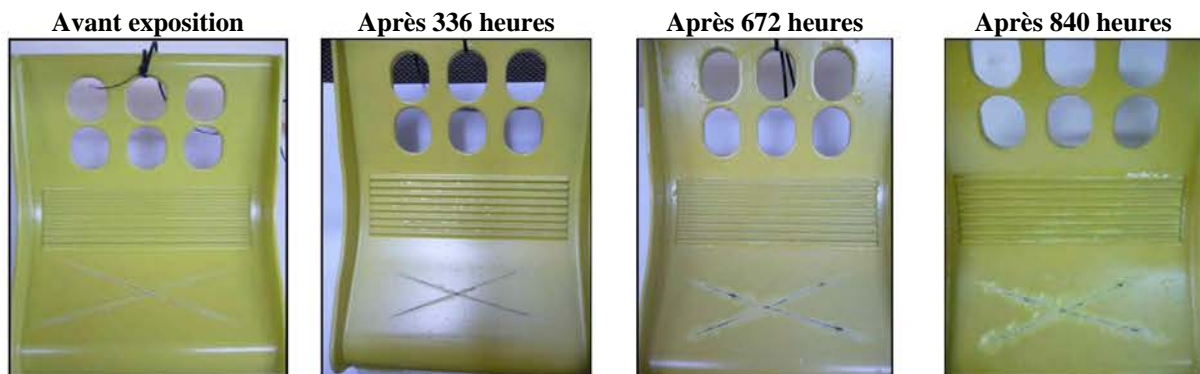
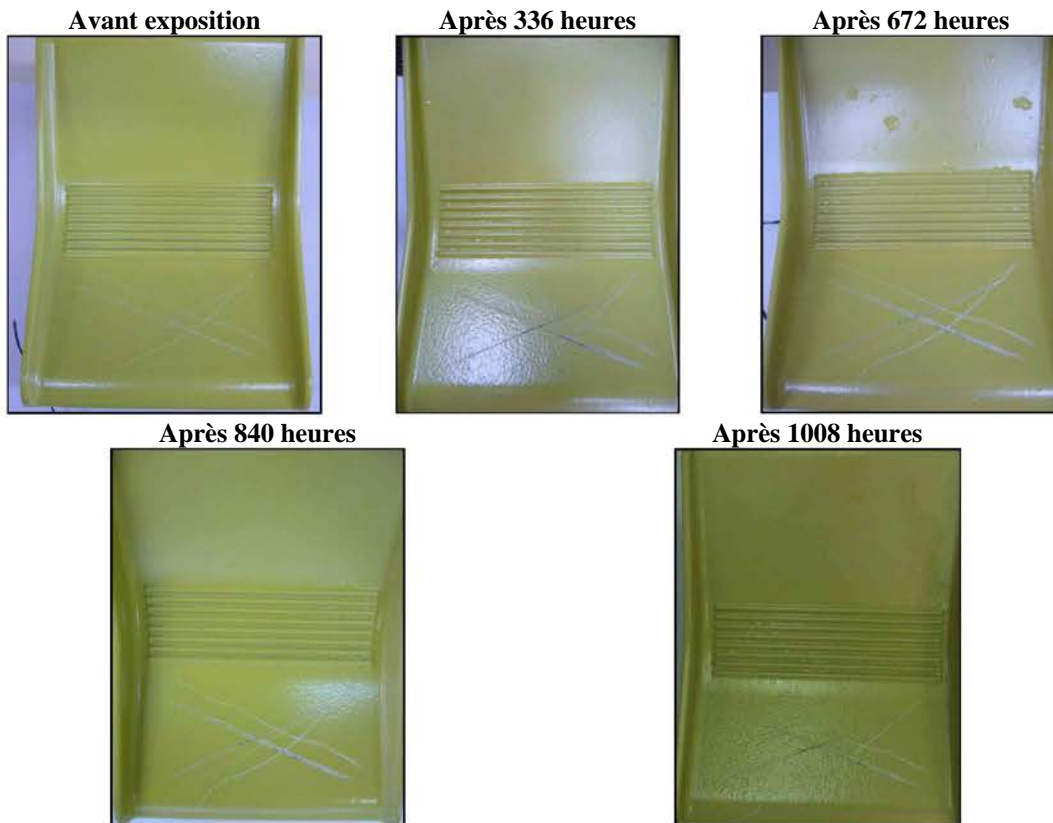


Tableau IV.11 : évolution de l'aspect macroscopique de pédales d'hélicoptère exposées en enceinte de brouillard salin (ASTM B117) – AZ91E coulé par gravité dans un moule métallique, après traitement de phosphatation amorphe et application d'un primaire de type époxy (MIL-PRF-23377).



Conclusions

L'objectif de ce travail de thèse était l'étude de la tenue à la corrosion de nouveaux alliages de magnésium, développés dans le cadre du projet européen IDEA (Integrated Design and Product Development for the Eco-efficient Production of Low-weight Aeroplane Equipment, FP6-503826), qui regroupait différents partenaires de la communauté européenne et d'Israël. Il s'agissait de comparer les nouveaux alliages avec ceux actuellement les plus utilisés, l'AM50 et surtout l'AZ91D, ces derniers présentant le meilleur compromis entre des propriétés mécaniques satisfaisantes et une bonne résistance à la corrosion aqueuse. Un autre axe de ce travail a été la recherche de l'amélioration de la tenue à la corrosion des alliages par des traitements de conversion chimique.

Nous nous sommes tout d'abord intéressés à l'influence de la teneur en aluminium des alliages de magnésium. L'amélioration de la tenue à la corrosion avec l'augmentation de la concentration globale en aluminium avait déjà été soulignée. Cependant, nous avons montré que, dans certaines conditions, l'augmentation de la teneur en aluminium pouvait avoir des effets néfastes, en particulier pour les alliages coulés sous pression et utilisés « bruts » de fonderie. Dans ces conditions, l'AM50 est caractérisé par une meilleure tenue à la corrosion par rapport aux alliages AZ91D ou AT10.2. Les trois alliages présentent des accumulations de phase β en surface (ces plages étant plus larges et importantes pour les alliages contenant le plus d'aluminium) et associées à de nombreux défauts (fissures, porosités) dans leur voisinage. Les accumulations de plages de phase β et les défauts observés dans leur voisinage sont directement liés au procédé d'élaboration de coulée sous pression lui-même. Leur formation résulte probablement de la venue de l'intérieur de la pièce d'un mélange très riche en aluminium, et ce dans les derniers instants de la solidification. Ce mélange, que l'on peut supposer constitué par la phase β et une phase α' eutectique plus riche en aluminium (en accord avec le diagramme de phases binaire du système magnésium-aluminium, cf. Figure I.12) viendrait combler les espaces vides au contact du moule, initialement induits par la vitesse élevée de la solidification.

Le projet IDEA regroupant différents fondeurs utilisant des méthodes de coulées différentes, la tenue à la corrosion d'alliages AZ91 obtenus suivant différents procédés a été également comparée. S'affranchissant du problème de surface, il n'a pas été aisé de désigner le meilleur de ces alliages, les tests de corrosion effectués montrant globalement une tenue à la corrosion comparable quelle que soit la technique d'élaboration utilisée. En revanche, dans des conditions « as cast », les alliages AZ91 montrent tous une tenue à la corrosion inférieure par rapport aux alliages polis. Bien que n'ayant pas été clairement mis en évidence, une différence de microstructure à l'extrême surface semble également possible pour les alliages coulés par gravité. Cependant, la peau de ces alliages présente aussi une rugosité importante, en particulier dans le cas de l'alliage coulé dans un moule en sable. Cette rugosité dépend directement du processus d'élaboration utilisé. Plus elle est importante et plus les alliages bruts de fonderie sont corrodés.

D'un point de vue électrochimique, les accumulations de phase β dans la peau de fonderie ou en surface des échantillons polis conduisent à un anoblissement de l'alliage, avec des potentiels pouvant dépasser -1,4 V/ECS. Comme cela a été vérifié expérimentalement par les mesures de couplage galvanique entre phases, cet anoblissement est dû à un couplage galvanique se produisant entre les phases α et β , et conduit à plus ou moins long terme à la piqûration de l'alliage puis à un comportement actif. Au contraire, lorsque la phase β est suffisamment dispersée aux joints de grains ou présente sous forme de bâtonnets engendrés par le traitement thermique, le couplage galvanique est beaucoup moins intense. L'alliage adopte alors un comportement passif : il montre un potentiel de corrosion faible et proche de celui du magnésium pur, entre -1,6 et -1,5 V/ECS.

Finalement, les alliages en sortie de fonderie étant très souvent utilisés sans aucun traitement ultérieur, il semble important, au regard des résultats précédents, d'améliorer les conditions dans lesquelles ils sont coulés. Par conséquent, une attention particulière devra porter sur l'amélioration des procédés d'élaboration, afin de diminuer le niveau de rugosité pour les alliages coulés par gravité, ainsi que les accumulations de phase β pour les alliages coulés sous pression. L'usinage ou le décapage postérieur systématique des pièces pourrait également être une solution envisageable.

Dans le cadre du projet IDEA, de nouveaux alliages de magnésium (ne contenant pas d'aluminium) ont été également élaborés. Ces alliages étaient intéressants car ils présentaient des propriétés mécaniques supérieures à celles de l'AZ91, mais ils ont été écartés du projet, car leur tenue à la corrosion était nettement inférieure à celle de l'alliage de référence.

Le second objectif de notre travail était également d'étudier la protection des alliages de magnésium au moyen de traitements de conversion chimique, ces derniers permettant de préparer la surface avant une mise en peinture, mais aussi d'allier une efficacité avérée à un prix de revient plus faible comparativement à d'autres procédés couramment utilisés, tels l'anodisation... Les traitements de phosphatation amorphe ou à base de Ce(III) se sont révélés supérieurs en terme de tenue à la corrosion par rapport au traitement de chromatisation de référence. L'amélioration apportée par les revêtements élaborés à partir de phosphates-permanganates ou de Ce(III) peut être expliquée par la nature de la couche formée, que l'on suppose plus épaisse et moins perméable, mais aussi plus uniforme sur l'ensemble de l'alliage biphasé par rapport au revêtement formé dans la solution de chromatisation. En fin de compte, les traitements de conversion les plus efficaces sont ceux qui permettent de « gommer » les couplages galvaniques entre les accumulations de phase β (qui sont des défauts de fonderie) et la matrice α . L'alliage adopte alors un potentiel de corrosion stable entre -1,5 et -1,6 V/ECS.

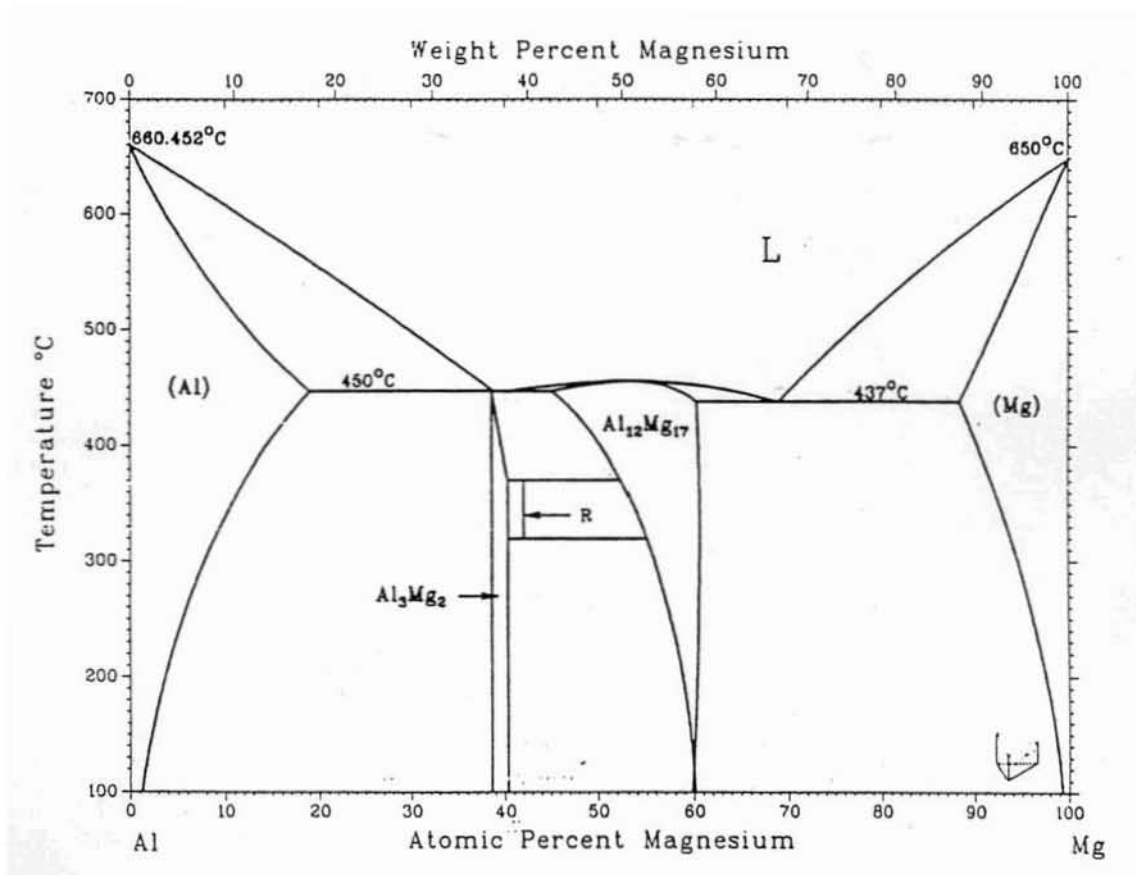
Ce critère est intéressant pour guider les futures recherches qui ont pour but de remplacer le traitement de chromatisation, en passe d'être définitivement abandonné industriellement à cause de sa toxicité.

Cependant, bien que moins nocifs que la chromatisation, les traitements de phosphatation au permanganate ou à base de Ce(III) restent peu compatibles avec les normes environnementales qui imposent de mettre en place des opérations de post-traitement complexes et coûteuses pour les eaux résiduelles. Il convient alors de rechercher des traitements de substitution « verts ».

La carboxylation est un nouveau type de traitement de conversion chimique développé depuis une quinzaine d'années au LCSM et applicable sur de nombreux métaux. Ce traitement fait appel à une nouvelle famille d'inhibiteurs de corrosion, les carboxylates, dérivés des acides carboxyliques à longues chaînes carbonées issus de la filière végétale européenne (huile de colza, de lin et de tournesol), et conduit à l'obtention de couches cristallisées. Malheureusement, la réactivité du magnésium vis-à-vis des carboxylates s'est avérée très lente, il est difficile d'obtenir directement des carboxylates de magnésium sur la surface des alliages. Afin de favoriser la précipitation de carboxylates sur nos alliages, du nitrate de zinc a été ajouté dans le bain de carboxylation : des carboxylates de zinc, mais également des carboxylates de magnésium, se sont alors rapidement formés sur la surface des pièces. Les premiers résultats obtenus suite à des essais électrochimiques sont encourageants, mais les paramètres du traitement restent cependant encore à optimiser. En parallèle, les structures cristallographiques de certains dicarboxylates de magnésium ont été caractérisées au sein de l'équipe Corrosion - Thermodynamique du LCSM, en collaboration par A. Mesbah et M. François. Ce travail a fait l'objet de deux publications (cf. Annexe 4).

Annexe 1

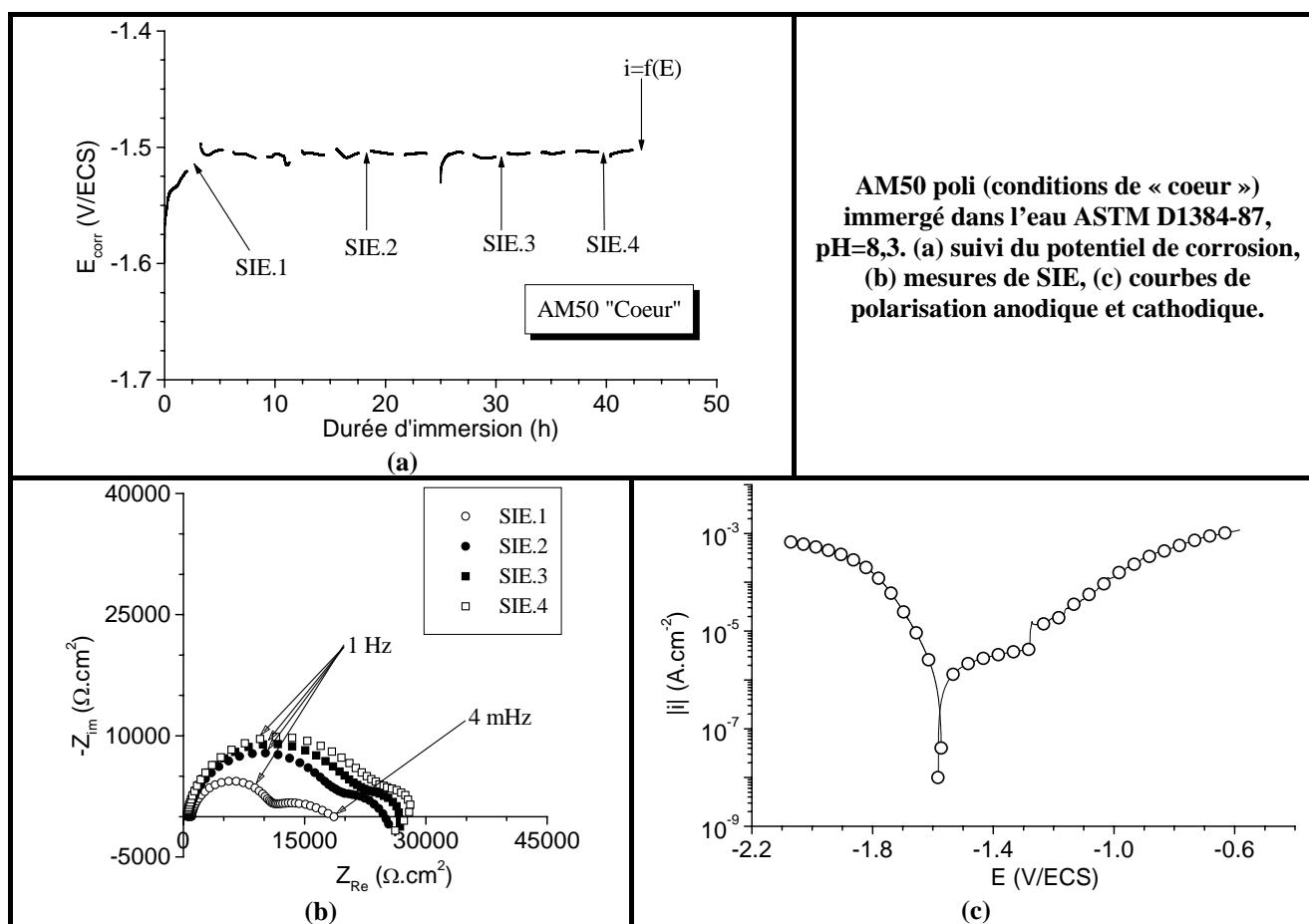
Diagramme de phase binaire Mg-Al



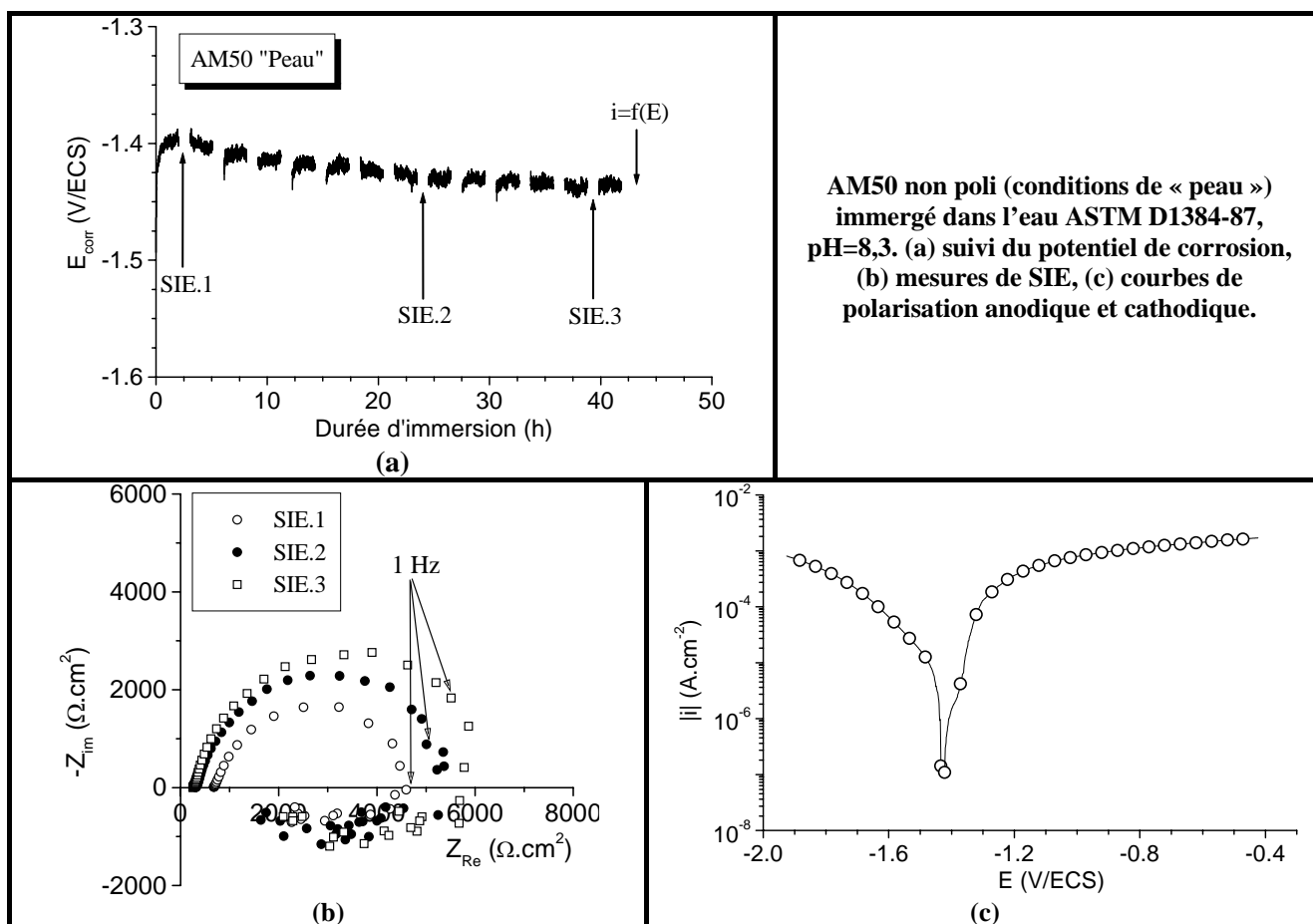
Annexe 2

Caractéristiques électrochimiques des alliages de magnésium enrichis en aluminium

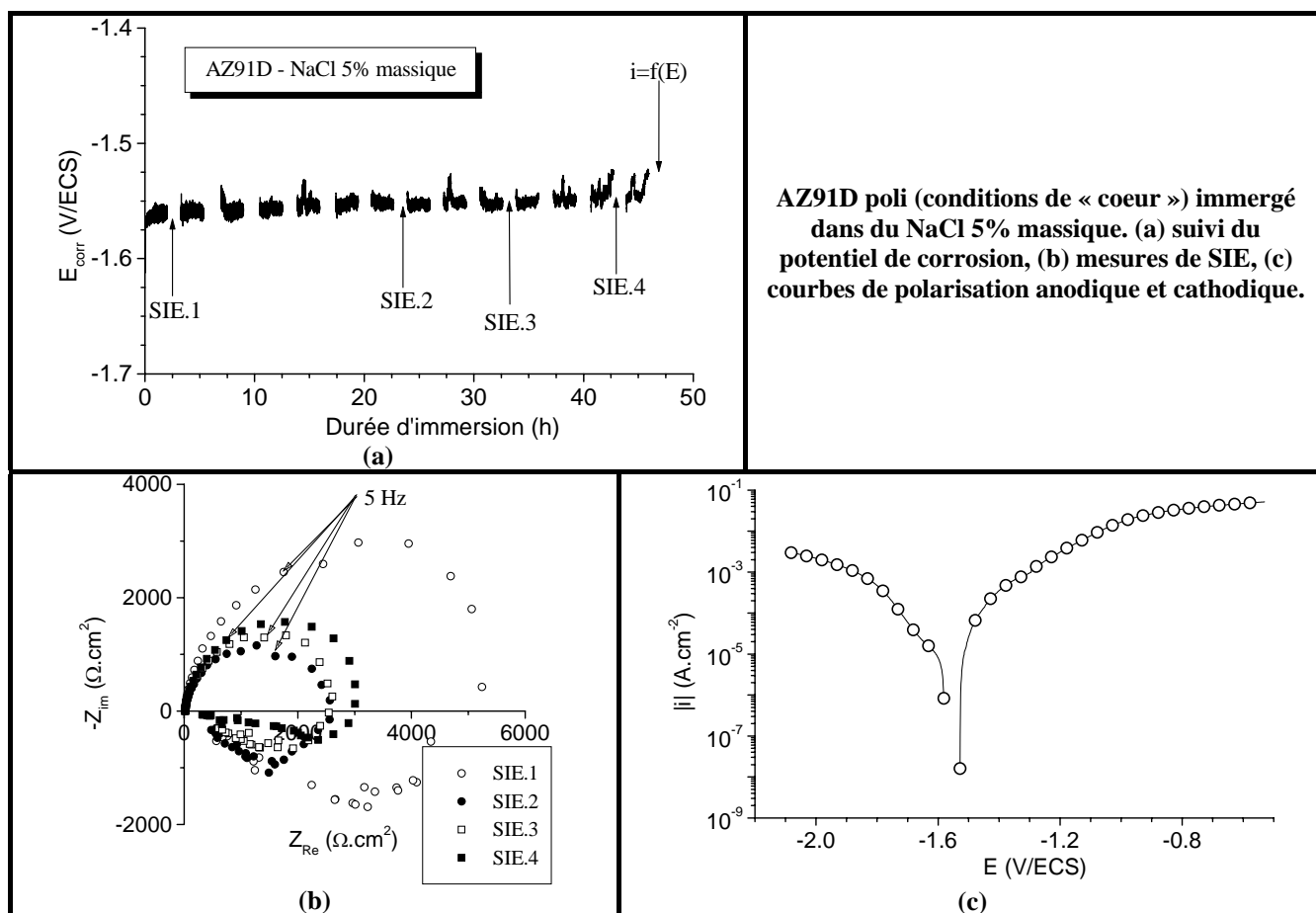
AM50 – alliage coulé sous pression par MRI (Israël) – conditions de cœur (eau ASTM D1384-87).



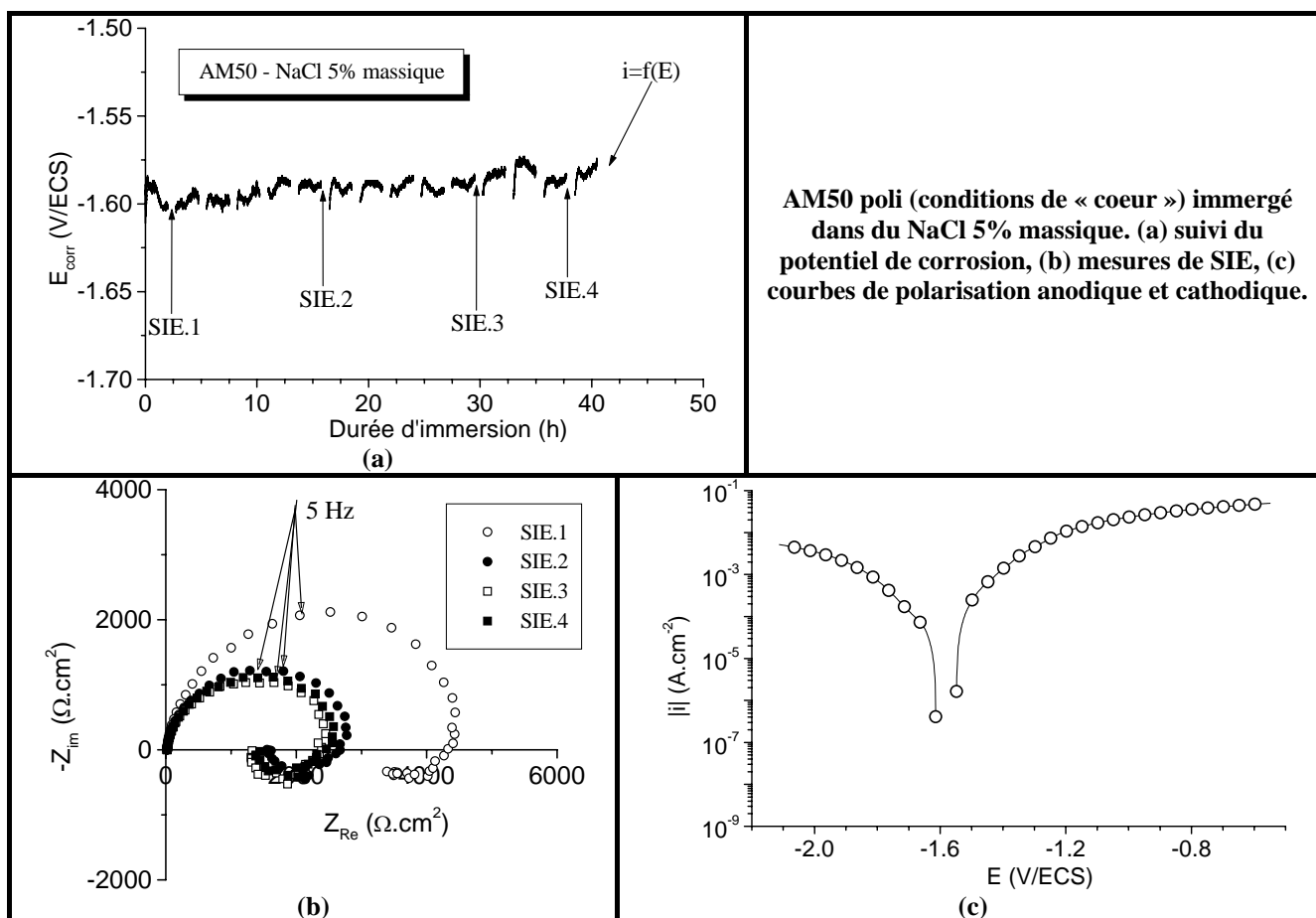
AM50 – alliage coulé sous pression par MRI (Israël) – conditions de peau (eau ASTM D1384-87).



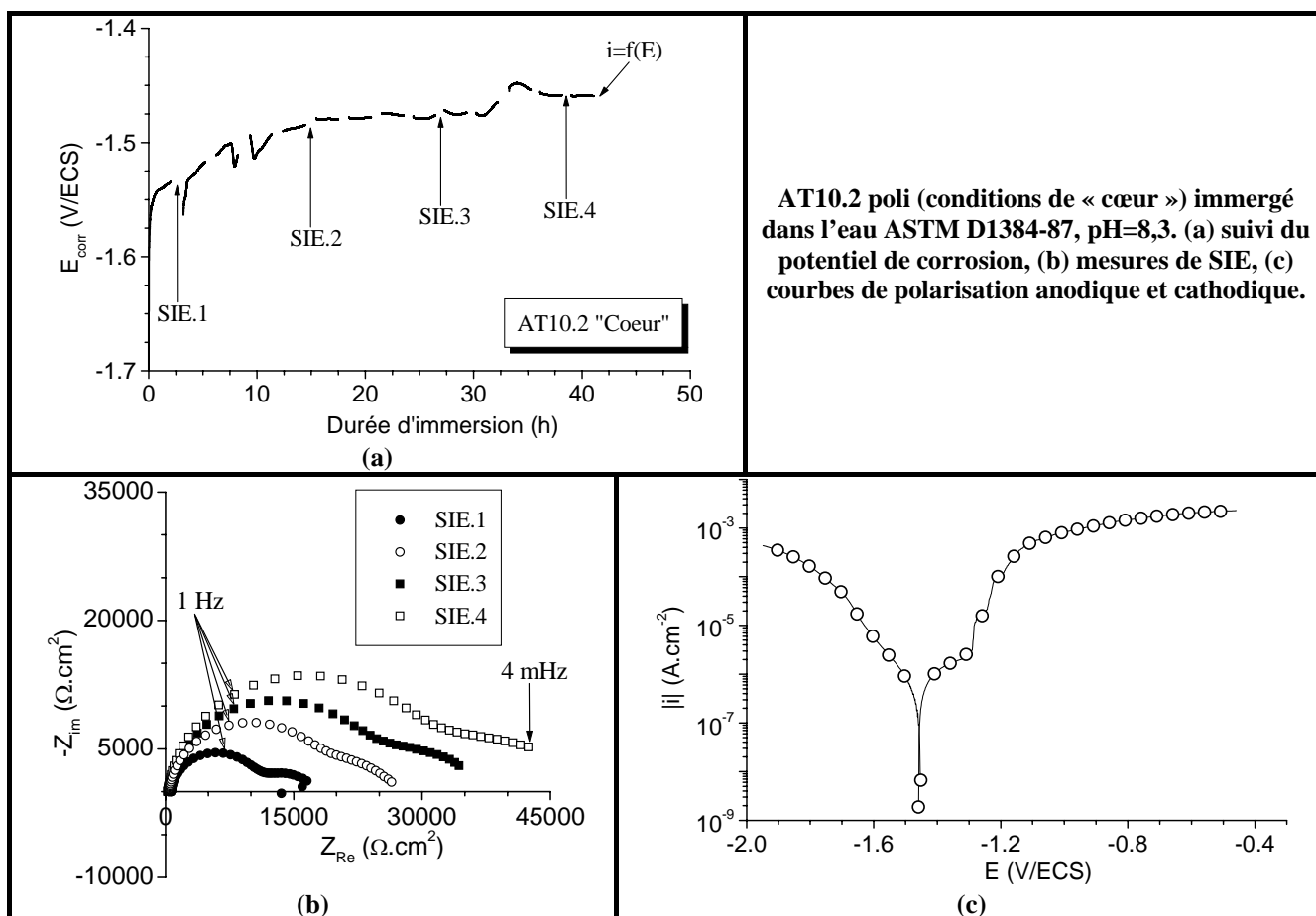
AZ91D – alliage coulé sous pression par MRI (Israël) – conditions de cœur (NaCl 5% massique).



AM50 – alliage coulé sous pression par MRI (Israël) – conditions de cœur (NaCl 5% massique).

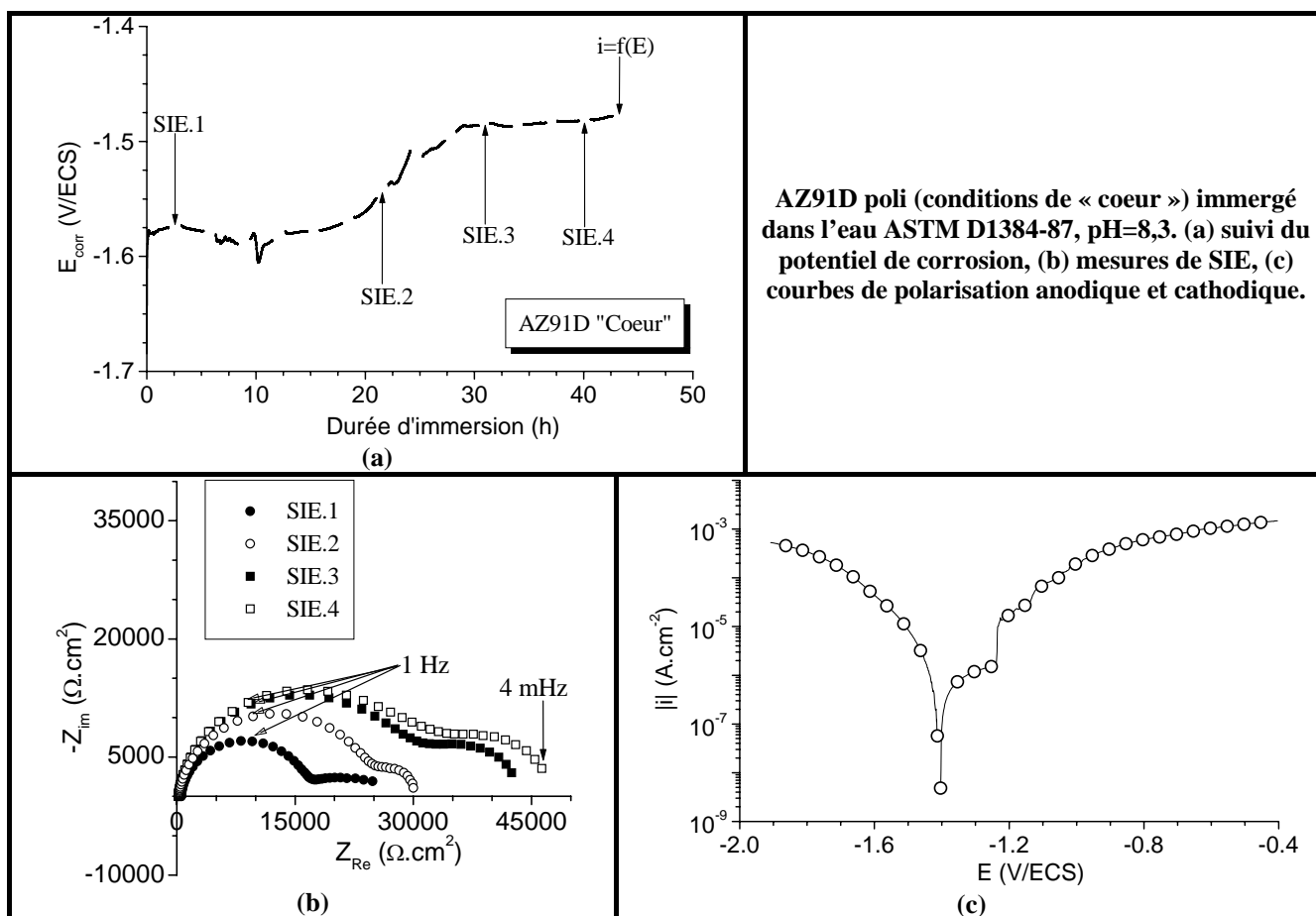


AT10.2 – alliage coulé sous pression par Femalk (Hongrie) – conditions de cœur (eau ASTM D1384-87).

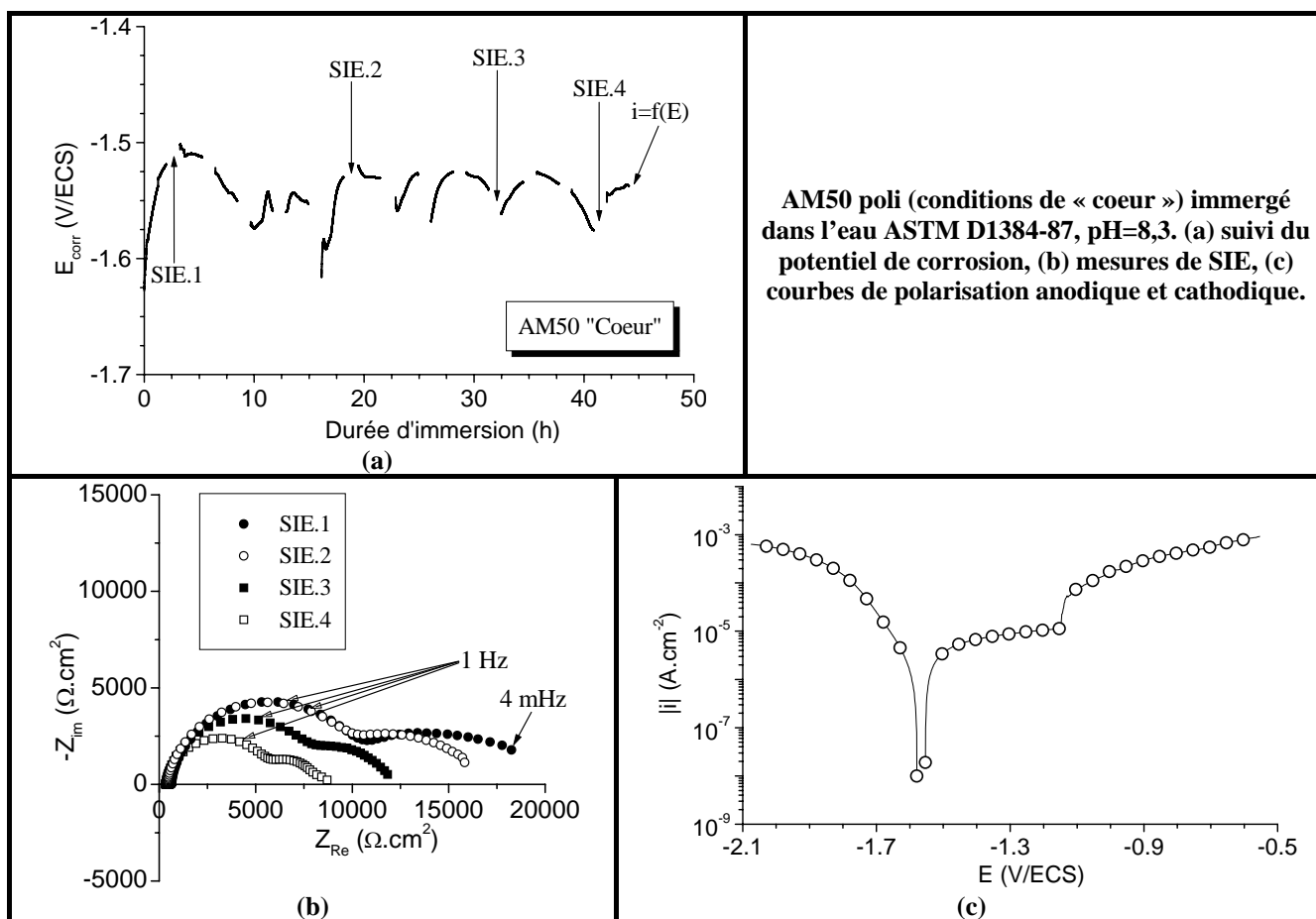


AT10.2 poli (conditions de « cœur ») immergé dans l'eau ASTM D1384-87, pH=8,3. (a) suivi du potentiel de corrosion, (b) mesures de SIE, (c) courbes de polarisation anodique et cathodique.

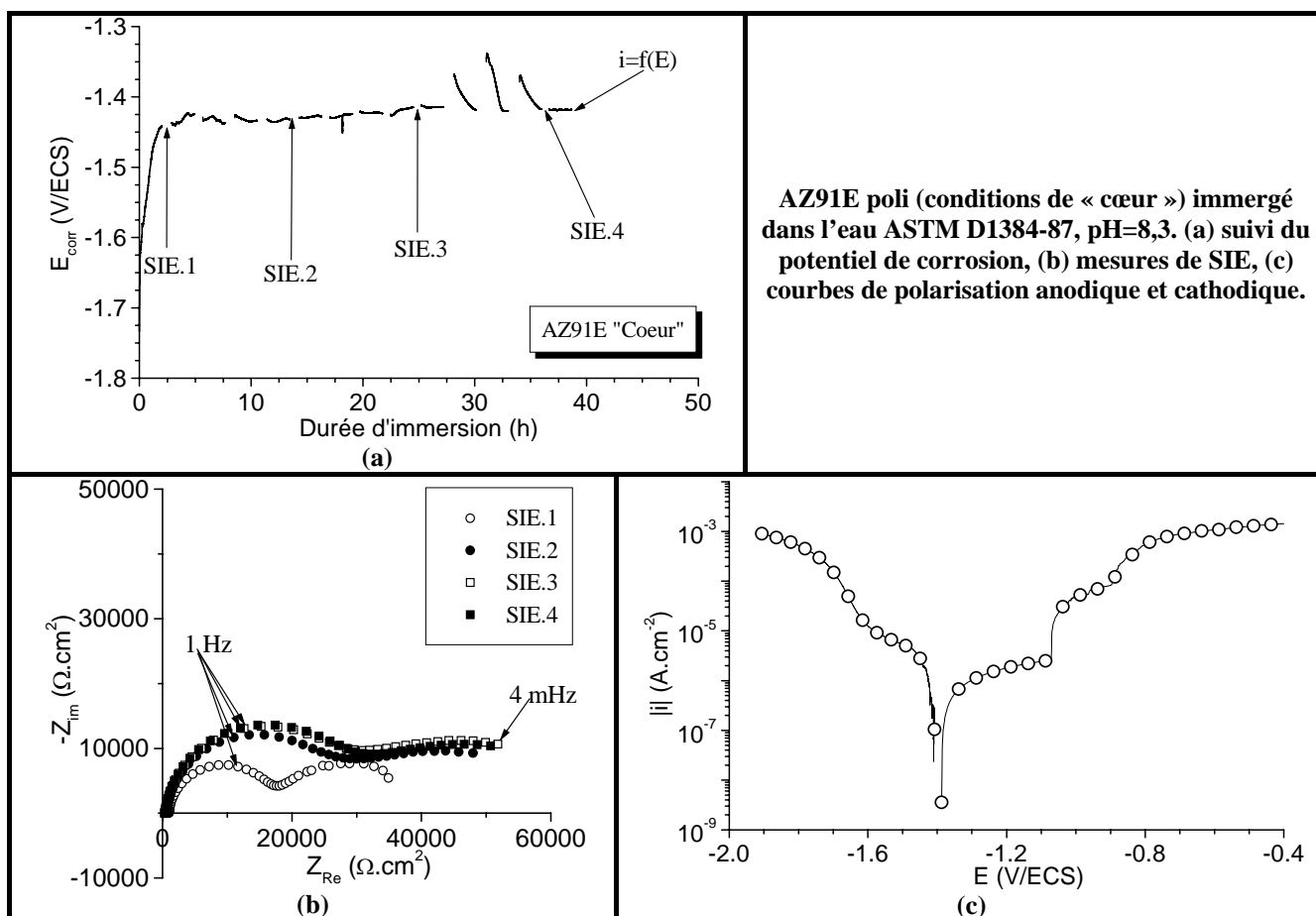
AZ91D – alliage coulé sous pression par Femalk (Hongrie) – conditions de cœur (eau ASTM D1384-87).



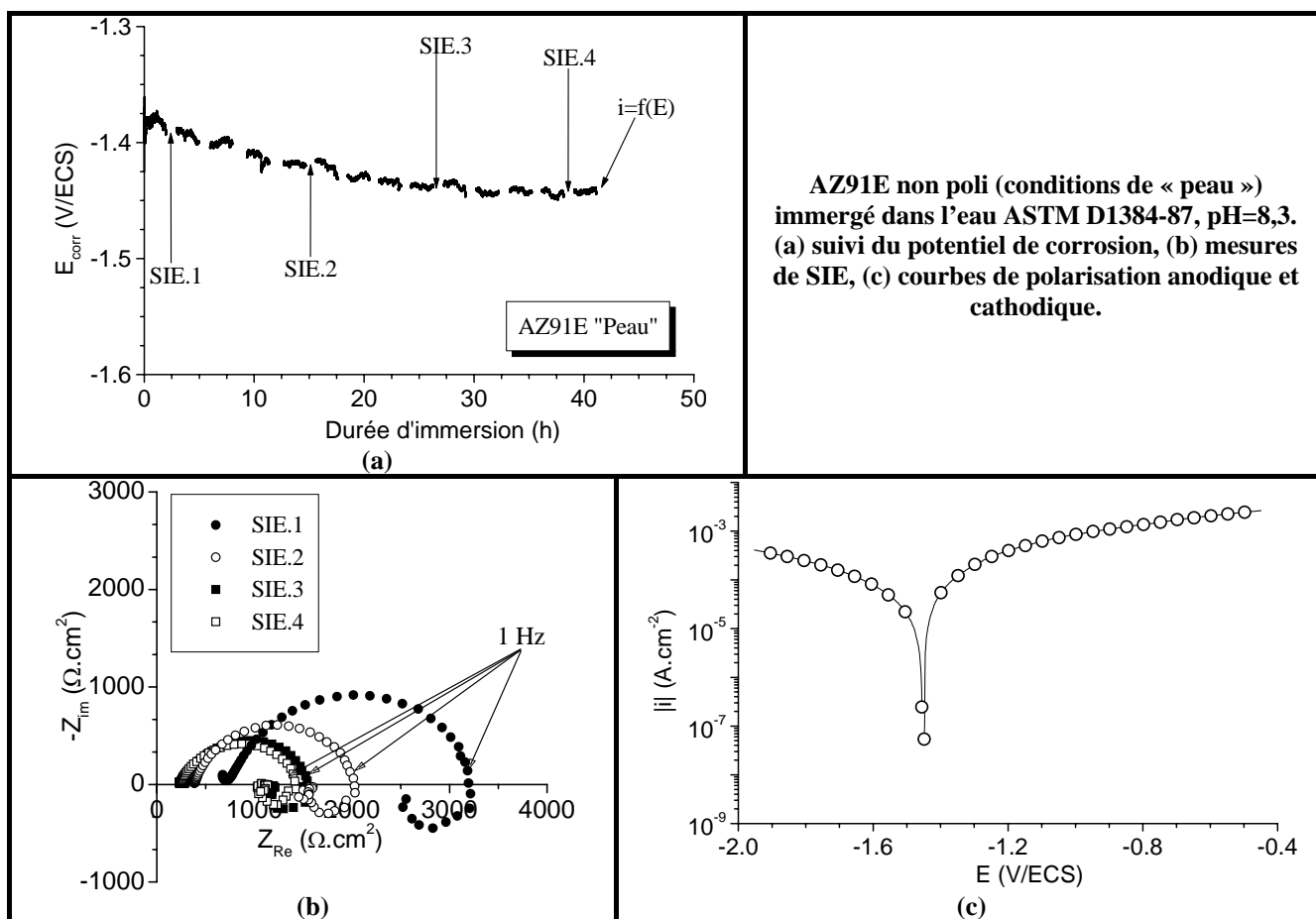
AM50 – alliage coulé sous pression par Femalk (Hongrie) – conditions de cœur (eau ASTM D1384-87).



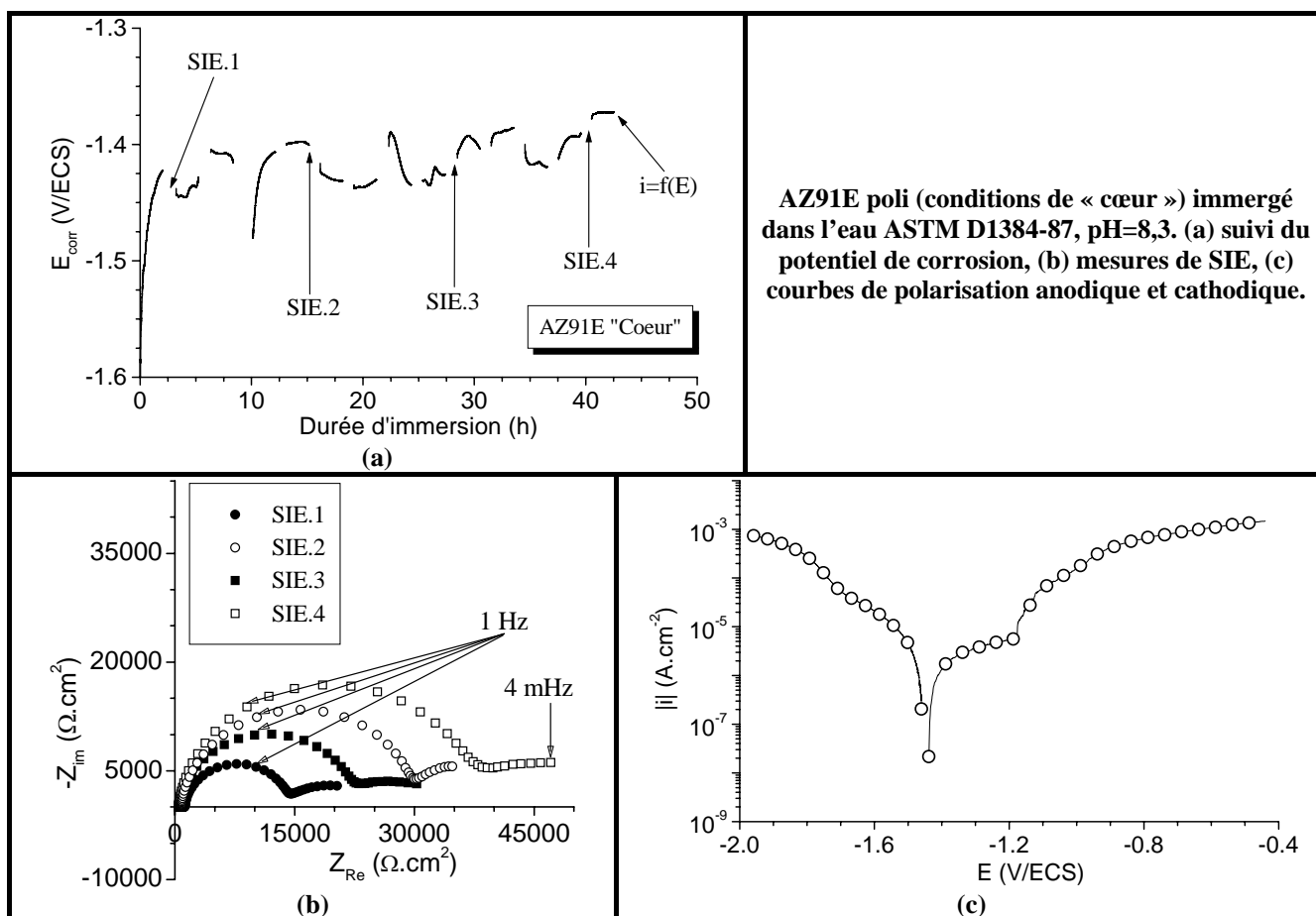
AZ91E – alliage coulé par gravité dans un moule métallique par SpecialValimo (Finlande) – conditions de cœur (eau ASTM D1384-87).



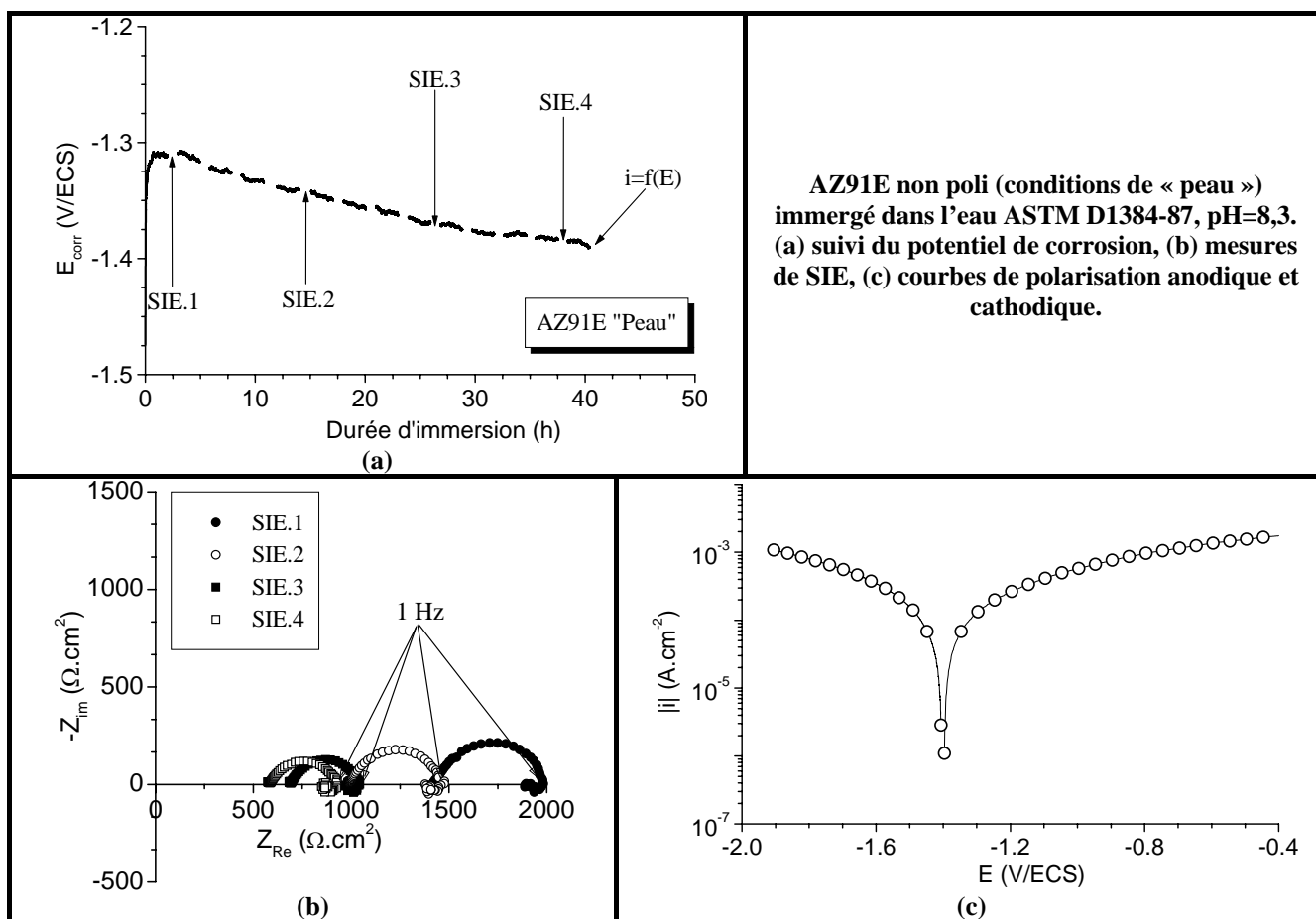
AZ91E – alliage coulé par gravité dans un moule métallique par SpecialValimo (Finlande) - conditions de peau



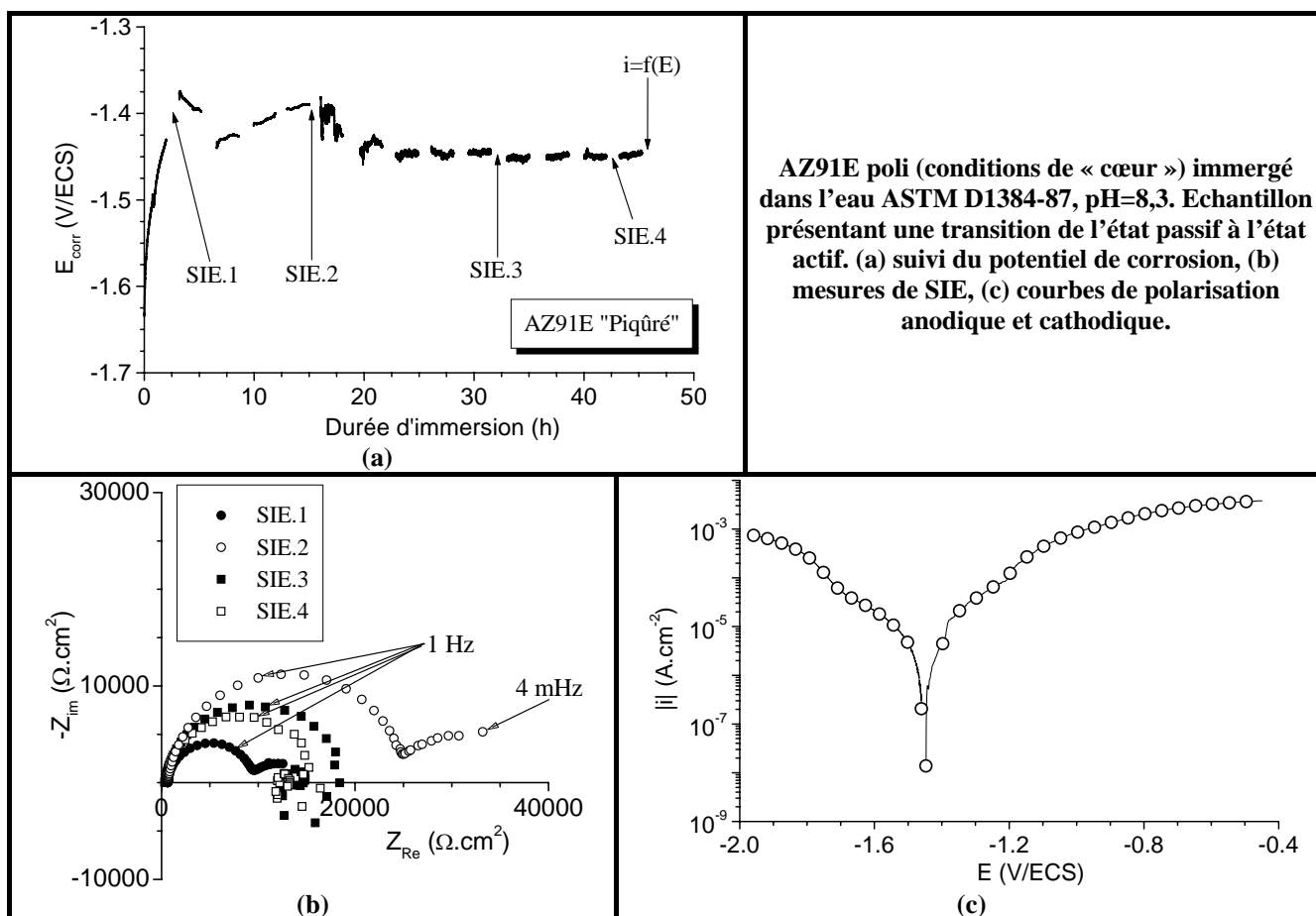
AZ91E – alliage coulé par gravité dans un moule en sable par Stone Foundries (Royaume-Uni) – conditions de cœur (eau ASTM D1384-87).



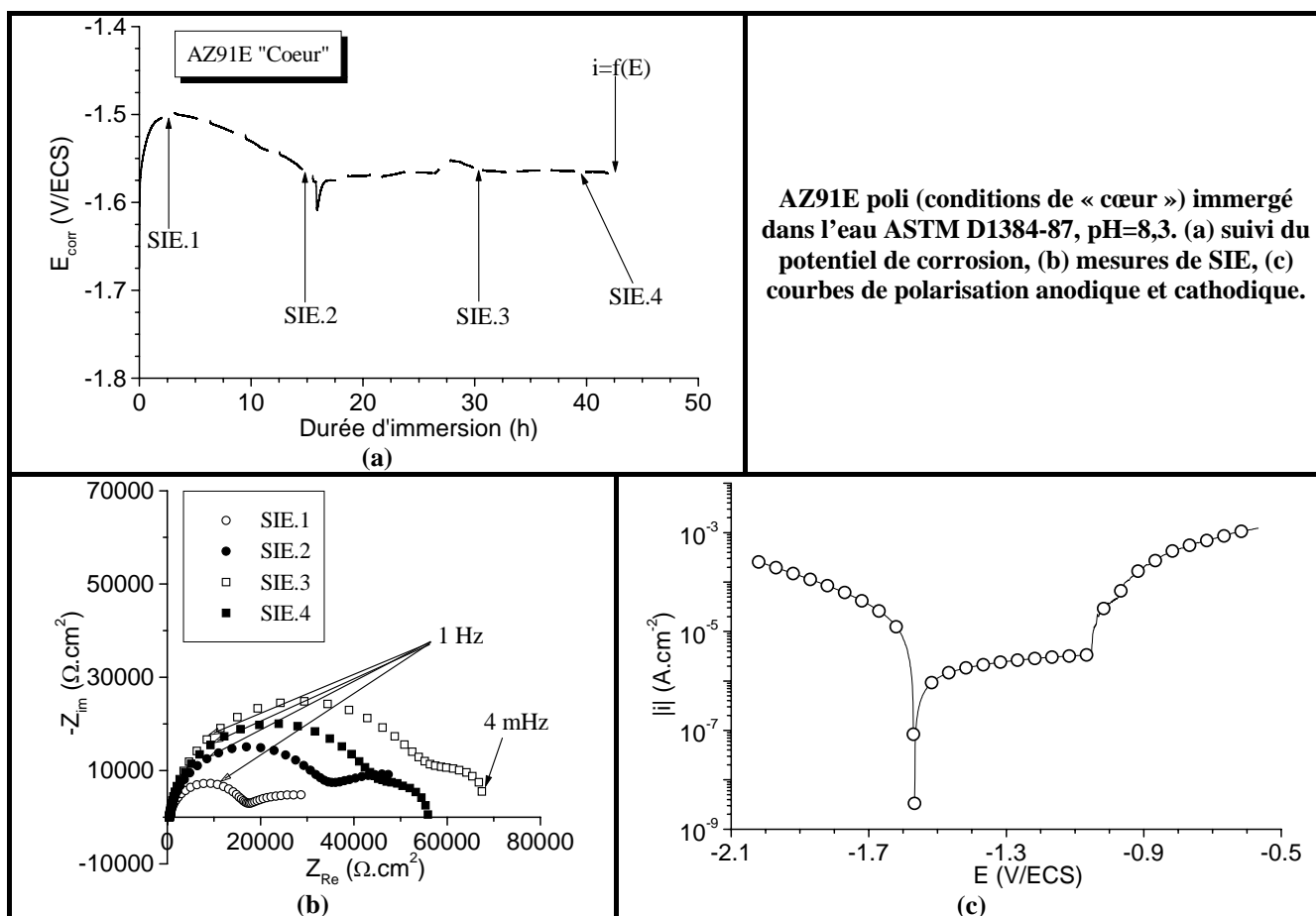
AZ91E – alliage coulé par gravité dans un moule en sable par Stone Foundries (Royaume-Uni) – conditions de peau (eau ASTM D1384-87).



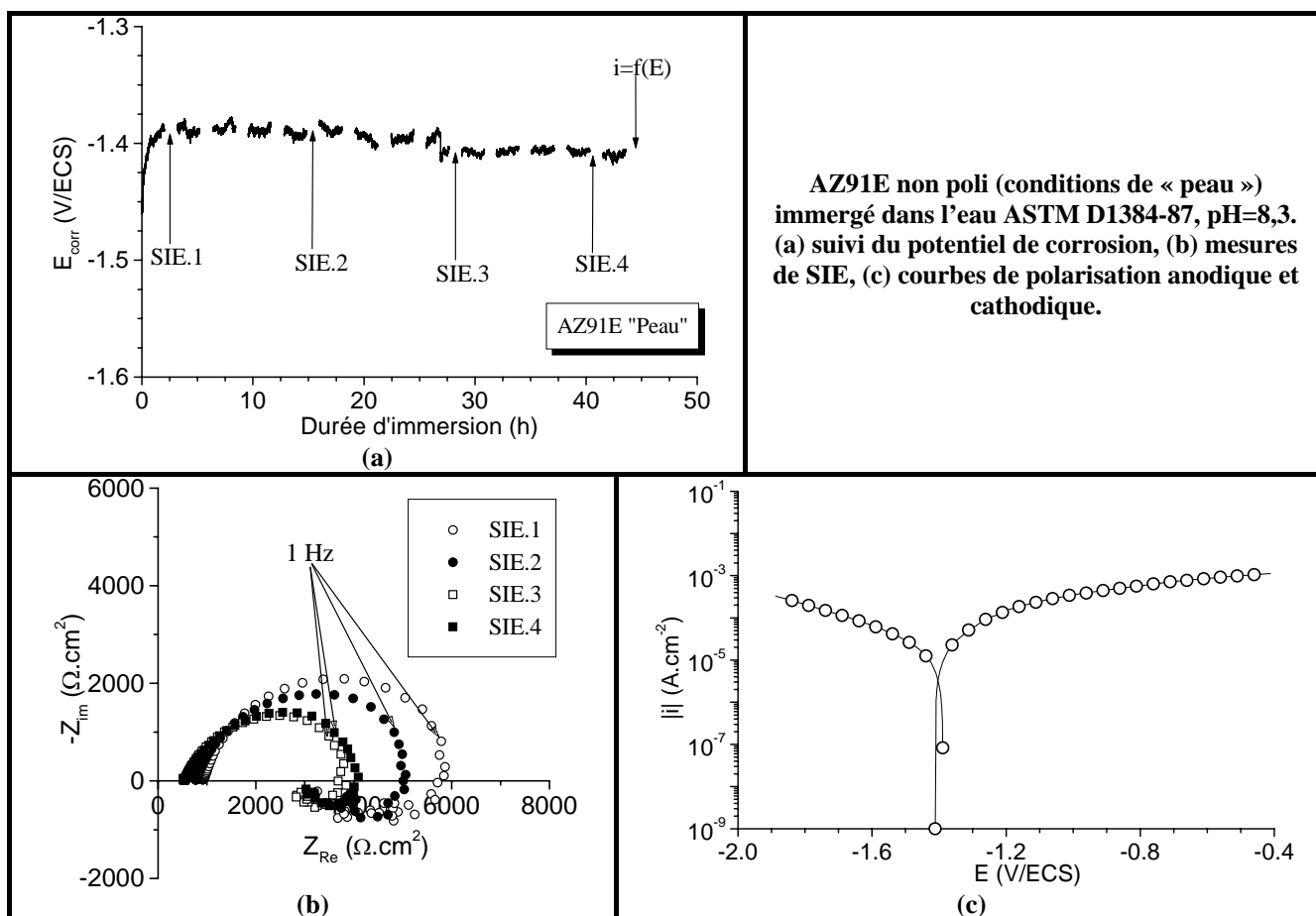
AZ91E – alliage coulé par gravité dans un moule en sable par Stone Foundries (Royaume-Uni) – conditions de cœur – Echantillon piqûré (eau ASTM D1384-87).



AZ91E – alliage coulé par gravité dans une coquille céramique par VTT (Finlande) – conditions de cœur (eau ASTM D1384-87).



AZ91E – alliage coulé par gravité dans une coquille céramique par VTT (Finlande) – conditions de peau (eau ASTM D1384-87).



Annexe 3

Evolution des paramètres i , R_{HF} et $R_{HF}.i$ pour l'alliage AZ91D coulé sous pression (MRI) après traitements de conversion chimique

Evolution des paramètres i , R_{HF} et $R_{HF}.i$ déterminés pour différentes surtensions anodiques ou cathodiques à partir des circuits équivalents mentionnés, pour l'alliage AZ91D coulé sous pression (MRI) ayant subi un traitement de chromatisation (5 min).

E (mV/ E_{corr})	i ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)	R_{HF} ($\Omega.\text{cm}^2$)	$R_{HF}.i$ (mV)	Circuit Equivalent
-200	-61,5	1321	-81,2	R(QR)
-150	-44,1	1796	-79,2	R(QR)
-100	-9,7	7477	-72,1	R(QR)
-50	-5,3	11590	-61,0	R(QR)
-25	-2,6	17050	-44,0	R(QR)
0	0	15680	0	R(QR)
+25	4,0	18250	72,4	R(Q(R(QR)))
+50	5,2	16150	83,4	R(Q(R(QR)))
+75	13,7	6255	85,9	R(Q(R(QR)))
+100	22,6	4863	109,9	R(Q(R(QR)))
+150	29,1	4414	128,4	R(Q(R(QR)))
+200	212,0	1149	243,8	R(QR(LR)(LR))

Evolution des paramètres i , R_{HF} et $R_{HF}.i$ déterminés pour différentes surtensions anodiques ou cathodiques à partir des circuits équivalents mentionnés, pour l'alliage AZ91D coulé sous pression (MRI) ayant subi un traitement de phosphatation (15 min).

E (mV/ E_{corr})	i ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)	R_{HF} ($\Omega.\text{cm}^2$)	$R_{HF}.i$ (mV)	Circuit Equivalent
-200	-153,0	1692	-86,2	R(QR)
-150	-147,0	1723	-84,2	R(Q(RO))
-100	-71,9	3067	-73,5	R(Q(RO))
-50	-31,1	5365	-55,6	R(Q(RO))
-25	-11,5	7425	-28,4	R(Q(RO))
0	0	11030	0	R(Q(R(QR)))
+25	0,1	11580	0,4	R(Q(R(QR)))
+50	6,9	11770	27,0	R(Q(R(QR)))
+75	8,6	10240	29,5	R(Q(R(QR)))
+100	12,0	15270	61,2	R(Q(RO))
+150	15,6	18680	97,2	R(Q(RO))
+200	12,8	22360	95,6	R(Q(RO))

Evolution des paramètres i , R_{HF} et $R_{HF}.i$ déterminés pour différentes surtensions anodiques ou cathodiques à partir des circuits équivalents mentionnés, pour l'alliage AZ91D coulé sous pression (MRI) ayant subi un traitement à base de Ce(III) (15 min).

E (mV/ E_{corr})	i ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)	R_{HF} ($\Omega.\text{cm}^2$)	$R_{HF}.i$ (mV)	Circuit Equivalent
-200	-101,2	759	-76,4	R(QR)
-150	-61,9	1369	-84,7	R(QR)
-100	-36,7	2144	-78,8	R(QR)
-50	-6,7	11090	-73,9	R(QR)
-25	-3,1	13760	-43,2	R(Q(R(QR)))
0	0	25610	0	R(Q(R(QR)))
+25	0,9	29660	26,4	R(Q(R(QR)))
+50	4,0	16340	65,9	R(Q(R(QR)))
+75	3,4	19440	66,1	R(Q(R(QR)))
+100	4,8	17810	85,5	R(Q(R(QR)))
+150	14,9	8082	120,2	R(Q(R(QR)))
+200	15,4	8209	126,4	R(Q(R(QR)))

Evolution des paramètres i , R_{HF} et $R_{HF}.i$ déterminés pour différentes surtensions anodiques ou cathodiques à partir des circuits équivalents mentionnés, pour l'alliage AZ91D coulé sous pression (MRI) ayant subi un traitement à base de Stannates (30 min)

E (mV/ E_{corr})	i ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)	R_{HF} ($\Omega.\text{cm}^2$)	$R_{HF}.i$ (mV)	Circuit Equivalent
-200	-28,8	3292	-94,9	R(QR)
-150	-14,0	4589	-64,4	R(QR)
-100	-7,8	6707	-52,1	R(Q(R(QR)))
-50	-4,7	8226	-38,9	R(Q(R(QR)))
-25	-1,6	12380	-19,4	R(Q(R(QR)))
0	0	10200	0	R(Q(R(QR)))
+25	0,8	11120	8,7	R(Q(RO))
+50	1,9	9857	18,8	R(Q(RO))
+75	4,5	10440	47,3	R(Q(R(QR)))
+100	2,2	13750	30,4	R(Q(R(QR)))
+150	47,7	3265	155,8	R(QR(LR))
+200	90,9	2668	242,5	R(QR(LR))

Annexe 4

Publications sur les dicarboxylates de magnésium



ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

Solid State Sciences 9 (2007) 322–328

www.elsevier.com/locate/ssscie

Inhibitors for magnesium corrosion: Metal organic frameworks

Adel Mesbah*, Caroline Juers, Françoise Lacouture, Stéphane Mathieu, Emmanuel Rocca,
Michel François, Jean Steinmetz

*Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, UMR 7555, Université Henri Poincaré, Nancy I, Faculté des Sciences, BP 239,
54506 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex, France*

Received 22 November 2006; received in revised form 22 December 2006; accepted 29 December 2006
Available online 23 February 2007

Abstract

Electrochemical measurements demonstrate that magnesium surfaces can be protected by alkyl carboxylate. In a nearly neutral pH solution of sodium decanoate, the reduced corrosion rate and a passivation behaviour are attributed to the formation of $\text{Mg}(\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_3$ ($\text{Mg}(\text{C}10)_2$) at the magnesium surface whereas heptanoate $\text{Mg}(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_3$ ($\text{Mg}(\text{C}7)_2$) is not efficient in such media. The crystal structures of the two metal carboxylates $\text{Mg}(\text{C}7)_2$ and $\text{Mg}(\text{C}10)_2$ are determined by X-ray diffraction. Single crystal data: $\text{Mg}(\text{C}7)_2$, $P2_1/a$, $a = 9.130(5)$ Å, $b = 8.152(5)$ Å, $c = 24.195(5)$ Å, $\beta = 91.476(5)^\circ$, $V = 1800.3(15)$ Å³, $D_x = 1.242$ g cm⁻³, $Z = 4$. Synchrotron powder data: $\text{Mg}(\text{C}10)_2$, $P2_1/a$, $a = 9.070(3)$ Å, $b = 8.165(1)$ Å, $c = 32.124(1)$ Å, $\beta = 98.39(1)^\circ$, $V = 2353.85(8)$ Å³, $D_x = 1.188$ g cm⁻³, $Z = 4$. Their layered structures are quite similar and differ mainly by the length of the hydrophobic chains. They consist of two planes of O-octahedra centred by Mg atoms, parallel to (001). The distorted octahedra are constituted by three oxygen atoms from carboxylate groups and by three oxygen atoms coming from water molecules. The layers are connected by hydrogen bonds. The carboxylate chains are located perpendicularly and on both sides of these planes. One carboxylate chain is bridging the Mg atom along [010] while the other is monodendate. The presence of structural water is confirmed by thermal analyses.

© 2007 Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

Keywords: Magnesium; Heptanoate; Decanoate; Carboxylate; Crystal structure; Corrosion inhibitor; Synchrotron

1. Introduction

The corrosion processes produce metallic ions which can precipitate with sodium carboxylates present in their environment. Metal carboxylates, with aliphatic chains ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-2}\text{COO}^-$ noted by C_n^- with $12 \geq n \geq 6$) form films at the metallic surface and act as corrosion barriers. A modelling of metal/ $\text{M}(\text{C}n)_2$ or metal oxidised/ $\text{M}(\text{C}n)_2$ interface should enable to understand, on an atomic scale, the mechanism of protection against corrosion of studied metals. It requires the knowledge of the crystallographic structures of the hydrophobic and protective metal soaps. For this reason, the crystallographic structures of zinc(II) aliphatic heptanoate [1], octanoate [2] and lead(II)

heptanoate, which are the metal salts protecting zinc and lead surface, respectively, were previously determined.

Due to their low density, magnesium alloys are very promising as regards applications in aeronautical and automotive industries [3]. Their development is braked because of their poor corrosion resistance. Therefore additional surface treatment should be applied. Rapin et al. [4,5] and Daloz et al. [6] showed that sodium carboxylates are environmentally safe candidates to substitute chromate in surface treatment of rapidly solidified magnesium–aluminium–zinc alloys in neutral aqueous solutions. The protection was attributed to the hydrophobic features of the aliphatic chains. The film formed at the metal surface insulates the metal from aqueous environment and consequently reduces the corrosion rate. The aim of this study is the determination of the crystallographic structure of the films covering the magnesium surface forming

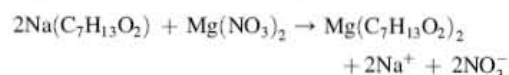
* Corresponding author. Tel.: +33 3 83 68 46 69; fax: +33 3 83 68 46 11.
E-mail address: Adel.Mesbah@lcsm.uhp-nancy.fr (A. Mesbah).

in solutions containing NaC_7 and NaC_{10} and to connect the structural properties with their efficiency as inhibitor.

2. Experimental section

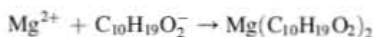
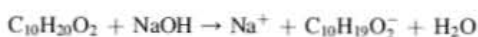
2.1. Synthesis of $\text{Mg}(\text{C}_7)_2$ and $\text{Mg}(\text{C}_{10})_2$

$\text{Mg}(\text{C}_7)_2$. A solution of sodium heptanoate $8 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$ was initially prepared by neutralisation of the corresponding carboxylic acid (Aldrich, 99% of purity) by sodium hydroxide. The precipitation of magnesium heptanoate is obtained by adding the heptanoate sodium to a $4 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$ magnesium nitrate solution at $\text{pH} = 5.8$.



The obtained precipitate is then filtered, washed several times with distilled water and is dried in a dessicator. Magnesium heptanoate powder is redissolved in ethanol to obtain single crystals. The growth of the crystals occurs slowly during the evaporation of ethanol at room temperature. They appear like colourless platelets with suitable size for a structural determination.

$\text{Mg}(\text{C}_{10})_2$. A solution of decanoic acid 0.348 M is initially prepared by immersion of this solid carboxylic acid (Acros Organics, 99% of purity) in an appropriate green solvent where it is completely soluble. This solvent is made of distilled water 50% and MMB (3-methoxy-3-methyl butane-1-ol) 50% in volumic proportions. Then, magnesium nitrate is added in the stoichiometric conditions. This solution is kept at 60°C for 1 h. After that, precipitation of magnesium decanoate is achieved by adding sodium hydroxide 1 M at $\text{pH} \approx 6$.



Finally, the obtained precipitate is filtered, washed several times with distilled water and dried in a dessicator. Tests of recrystallization using the same method as for magnesium heptanoate do not supply suitable crystals for X-ray diffraction.

2.2. X-ray crystallography procedure

$\text{Mg}(\text{C}_7)_2$. A single crystal of $\text{Mg}(\text{C}_7)_2$ was glued on a silica fiber and mounted on a Kappa CCD Nonius B.V. diffractometer using monochromatic radiation ($\lambda(\text{K}\alpha\text{Ag}) = 0.56087 \text{ \AA}$). The data collection and structure refinement parameters are summarised in Table 1. The data collected were corrected for Lorentz and polarisation effects with DENZO and SCALEPACK programs [7]. The direct methods were used to solve the structure using program SIR97 [8] in the space group of $P2_1/a$, and the atomic positions obtained were refined by program SHELX97 [9]. During the refinement of the preliminary model given by the direct methods, the analysis of the Fourier's differences showed the presence of three water molecules bonded to the molecule of magnesium heptanoate. Their hydrogen atoms

Table 1

Crystal and structure refinement data for $\text{Mg}(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$

Compound	$\text{Mg}(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$
Formula weight (g mol^{-1})	336.71 g mol^{-1}
Temperature	100(2) K
Crystal system, space group	Monoclinic, $P2_1/a$
a (\AA):	9.050(5)
b (\AA):	8.295(5)
c (\AA):	25.163(5)
β ($^\circ$):	92.210(5)
Volume/ Z /calculated density	1887.6(16) \AA^3 /4/1.242 g cm^{-3}
Absorption coefficient	0.071 mm^{-1}
Diffractometer/scan	Nonius B.V./CCD area detector
Radiation/wavelength	$\text{Ag}(\text{K}\alpha)$ /0.56087 \AA
$F(000)$	736
Crystal size	$0.200 \times 0.150 \times 0.010 \text{ mm}$
Theta range for data collection ($^\circ$)	$1.33^\circ - 16.43^\circ$
Index ranges	$-9 \leq h \leq 9; 0 \leq k \leq 8; 0 \leq l \leq 24$
Reflections collected/unique	10468/1892 ($R(\text{int}) = 0.083$)
Refinement method	Least squares on F^2
Data/restraints/parameters	1892/20/218
Goodness of fit on F^2	0.441
Final R indices ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.0387, wR2 = 0.0746$
R indices (all data)	$R1 = 0.1286, wR2 = 0.1029$
Largest diffraction peak and hole	0.182 and $-0.159 \text{ e \AA}^{-3}$

were placed and refined. Hydrogen atoms linked with C atoms have been placed geometrically but not refined.

Fractional atomic coordinates and thermal parameters of the non-hydrogen atoms are given in Table 2.

$\text{Mg}(\text{C}_{10})_2$. X-ray powder diffraction data were collected using the synchrotron radiation at the European Synchrotron Radiation Facilities (ESRF), on the very high resolution powder diffractometer installed on the beam line ID31 [10]. A primary

Table 2

Final fractional coordinates for non-hydrogen atoms and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for $\text{Mg}(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
Mg	0.9528(2)	0.6436(2)	0.9081(1)	16(1)
O(1)	0.8847(4)	0.8821(5)	0.9240(2)	25(1)
O(2)	0.7764(3)	0.5656(5)	0.9575(1)	12(1)
O(3)	0.0779(3)	0.6824(5)	0.9829(1)	17(1)
O(11)	0.8155(3)	0.6336(4)	0.8396(1)	15(1)
O(12)	0.6363(3)	0.7941(5)	0.8685(1)	17(1)
C(11)	0.6884(6)	0.6913(7)	0.8346(2)	11(1)
C(12)	0.5934(5)	0.6397(7)	0.7858(2)	16(2)
C(13)	0.6777(5)	0.5846(6)	0.7355(2)	21(2)
C(14)	0.5773(5)	0.5339(7)	0.6869(2)	22(2)
C(15)	0.6615(5)	0.4862(7)	0.6359(2)	28(2)
C(16)	0.5676(6)	0.4251(7)	0.5880(2)	31(2)
C(17)	0.6537(6)	0.3792(8)	0.5372(2)	50(2)
O(21)	0.0106(4)	0.4066(5)	0.9090(1)	20(1)
O(22)	0.5728(3)	0.3528(5)	0.9181(2)	25(1)
C(21)	0.5781(5)	0.2190(8)	0.8924(2)	15(2)
C(22)	0.6676(5)	0.2034(7)	0.8410(2)	22(2)
C(23)	0.5780(5)	0.1473(7)	0.7906(2)	20(2)
C(24)	0.6706(5)	0.0974(7)	0.7418(2)	25(2)
C(25)	0.5782(5)	0.0419(7)	0.6913(2)	24(2)
C(26)	0.6670(5)	0.9911(7)	0.6425(2)	28(2)
C(27)	0.5740(5)	0.9345(7)	0.5926(2)	40(2)

^a U_{eq} is defined as the third of the trace of the orthogonalized u_{ij} tensor.

double crystal monochromator Si(111) is used for selecting the wavelength. The detection is ensured by nine consecutive crystals Ge(111) analyser. The sample constituted of a fine powder is introduced in a Lindeman tube ($\Phi = 1$ mm). The sample was contained in spinning on the axis of the diffractometer. The capillary was translated along the axis to give a fresh region of sample every 15 mn to avoid radiation damage. Data were recorded using a wavelength of 0.851243(4) Å, at 100 K in the range 0.021° – 32.96° with an interval of 0.003° and a total counting time of 2 h. Crystal data and structure refinement parameters are reported in Table 3.

Standard peak search methods with reflex from MS Modeling program [11] were used to locate the diffraction maxima. X-Cell [12] was used for indexing the powder pattern. The solution was found in the monoclinic system $P2_1/a$, i.e. in the same space group as for $Mg(C7)_2$. Localization of the atoms in this monoclinic lattice was determined by ab initio methods in direct space using FOX program [13]. Refinement of the structure has been performed by Rietveld method using FULLPROF_Suite [14] program. The structure is refined down to $R_p = 0.037$. Observed, calculated and difference patterns are represented in Fig. 1. Fractional atomic coordinates and global thermal parameter of the non-hydrogen atoms are given in Table 4. Hydrogen atoms were not placed.

2.3. Thermal analysis

Thermo Gravimetric Analysis (TGA) was carried out on about 20 mg of the sample, with a heating rate of 1 K/min in the argon flux, from 293 to 893 K, until the complete decomposition of the product. The TGA curves are presented in Fig. 2. The observed weight loss is of 14.31 and 13.36% for $Mg(C7)_2$ and $Mg(C10)_2$, respectively. For both compounds it corresponds to three water molecules per magnesium atom.

Table 3
Crystal and structure refinement data for $Mg(C_{10}H_{19}O_2)_2 \cdot 3(H_2O)_3$

Compound	$Mg(C_{10}H_{19}O_2)_2 \cdot 3(H_2O)_3$
Formula weight ($g\ mol^{-1}$)	420.87
System	Monoclinic
Space group	$P2_1/a$
a (Å)	9.070(3)
b (Å)	8.165(1)
c (Å)	32.124(1)
β ($^\circ$)	98.39(1)
V (Å ³)	2353.85(8)
Z	4
D_x ($g\ cm^{-3}$)	1.188
Wavelength (Å)	0.851243
Absorption coefficient ($\mu \times r$)	0.0657
2θ Range ($^\circ$)	0.021 – 32.96
Nobs of points	10982
N_{ref}	808
R_p	0.037
R_{wp}	0.056
χ^2	2.05
R_{Bragg}	0.069
N Profile parameters	13
N Intensity dependent parameters	84

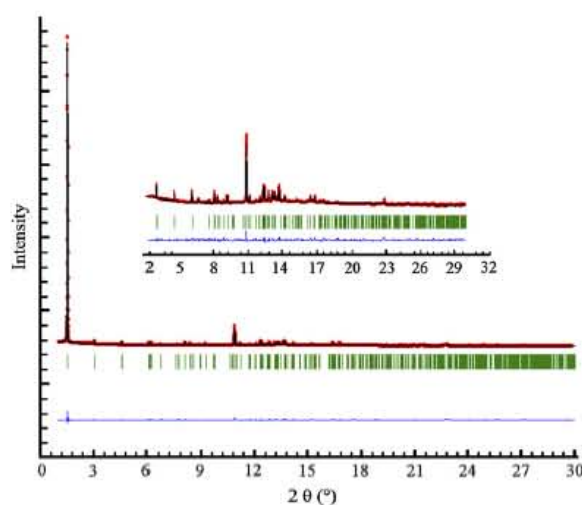


Fig. 1. Observed, calculated and difference XRPD patterns in $Mg(C_{10}H_{19}O_2)_2 \cdot 3H_2O$ (synchrotron radiation, $\lambda = 0.851243$ Å). The vertical bars indicate the Bragg positions.

2.4. Materials and methods for electrochemical measurements

Pure Mg (99.98%) was used to evaluate the efficiency of sodium carboxylate solutions (NaC7 and NaC10). All the electrochemical tests were conducted without deaeration and

Table 4
Final fractional coordinates for non-hydrogen atoms and general displacement parameters of 0.061 Å² for $Mg(C_{10}H_{19}O_2)_2(H_2O)_3$

Atom	x	y	z
Mg	1.1316(4)	0.6529(4)	0.93603(11)
O(1)	1.0740(30)	0.9046(9)	0.9388(10)
O(2)	0.9850(2)	0.6570(30)	0.9814(6)
O(2)	1.2145(4)	0.6350(30)	1.00126(17)
O(11)	0.9455(16)	0.5901(10)	0.8934(7)
O(12)	0.8005(17)	0.8021(19)	0.9024(7)
C(11)	0.8500(30)	0.6970(30)	0.87885(14)
C(12)	0.8100(50)	0.7203(11)	0.83229(18)
C(13)	0.810(40)	0.5662(19)	0.8063(5)
C(14)	0.7180(30)	0.5810(4)	0.7634(3)
C(15)	0.7710(40)	0.4760(4)	0.7297(3)
C(16)	0.6860(40)	0.5080(5)	0.6872(3)
C(17)	0.7390(20)	0.4120(4)	0.6529(4)
C(18)	0.6300(30)	0.4100(4)	0.6129(6)
C(19)	0.6600(30)	0.2770(4)	0.5824(6)
C(110)	0.5550(30)	0.2780(5)	0.5408(6)
O(21)	0.6930(3)	0.1092(1)	0.9242(10)
O(22)	0.7870(2)	0.3587(1)	0.9324(7)
C(21)	0.7628(16)	0.2318(1)	0.9109(4)
C(22)	0.8761(12)	0.2160(4)	0.8811(2)
C(23)	0.8220(4)	0.2598(2)	0.83501(18)
C(24)	0.8450(4)	0.1220(3)	0.8043(4)
C(25)	0.7600(4)	0.1330(3)	0.7589(4)
C(26)	0.7990(3)	0.0020(4)	0.7280(6)
C(27)	0.6965(11)	−0.0120(6)	0.6855(3)
C(28)	0.7712(7)	−0.0610(5)	0.6476(4)
C(29)	0.6641(15)	−0.1100(5)	0.6082(7)
C(210)	0.7300(3)	−0.2170(4)	0.5769(9)

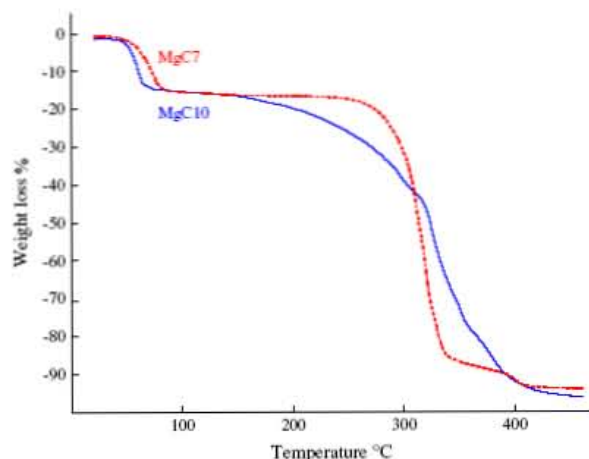


Fig. 2. TGA curves for $\text{Mg}(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Mg}(\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

stirring in a flat sample cell with a typical three-electrode fitting where the working electrode is facing the counter electrode. Before each measurement, samples were ground with SiC paper up to 4000 grid, cleaned with alcohol and dried in air. The counter electrode was made with platinum and a saturated calomel electrode (SCE) was used as reference.

Electrochemical measurements were performed using a potentiostat EG&G model 273. Data were analyzed with the EG&G M352 software.

Corrosion potentials (E_{cor}) were followed during 24 h to raised steady state conditions. Then the polarisation resistance (R_p) was determined using the Stern–Geary method by scanning the potential at 0.166 mV/s over the range $E_{\text{cor}} \pm 10$ mV.

Potentiodynamic scan was finally done at the same scan rate from the corrosion potential E_{cor} until the anodic current density reaches a pre-set value of 1 mA/cm². The scan starts at the E_{cor} value to avoid a surface pH modification while the cathodic part of the curve is drawn.

The inhibition solutions were prepared through neutralisation of the corresponding carboxylic acid with sodium hydroxide, then diluted in the corrosive media ASTM D1384-87 standard water [15] (148 mg l⁻¹ Na₂SO₄, 138 mg l⁻¹ NaHCO₃ and 165 mg l⁻¹ NaCl) such that the inhibitor concentrations reach 5×10^{-2} M. The pH value of the electrolyte is adjusted to 8.3 with NaOH.

3. Results and discussion

3.1. Description of the structure of $\text{Mg}(\text{C}_7)_2$ and $\text{Mg}(\text{C}_{10})_2$

The structures of $\text{Mg}(\text{C}_7)_2$ and $\text{Mg}(\text{C}_{10})_2$ are shown in Fig. 3. The refinements lead to the formula units $\text{Mg}(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Mg}(\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ showing then in both case three-hydrated compounds in agreement with TGA results. The two structures are characterised by a lamellar stacking of sheets perpendicular to the *c* axis. They mainly differ by the length of the chains reflected by the value of the *c* parameter and angle β ($c = 25.16$ Å, $\beta = 92.21^\circ$ for $\text{Mg}(\text{C}_7)_2$ and $c = 32.13$ Å, $\beta = 98.39^\circ$ for $\text{Mg}(\text{C}_{10})_2$). The layers are centred by two planes of magnesium atoms parallel to (001). The structures contain two crystallographically independent chains named Ch1 and Ch2 defined by C1*n* and C2*n* (see Fig. 4) ($n = 1-7$ for $\text{Mg}(\text{C}_7)_2$ and $1-10$ for $\text{Mg}(\text{C}_{10})_2$).

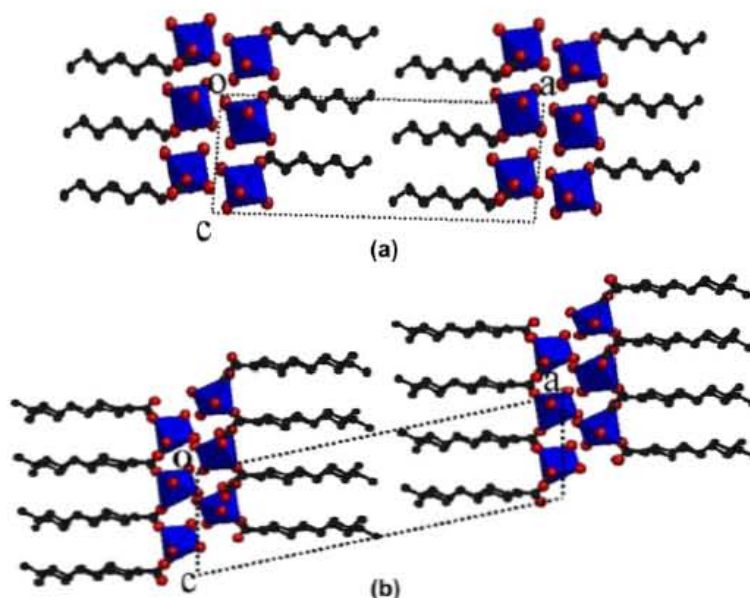


Fig. 3. Projection along [010] of the structure of (a) $\text{Mg}(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and (b) $\text{Mg}(\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

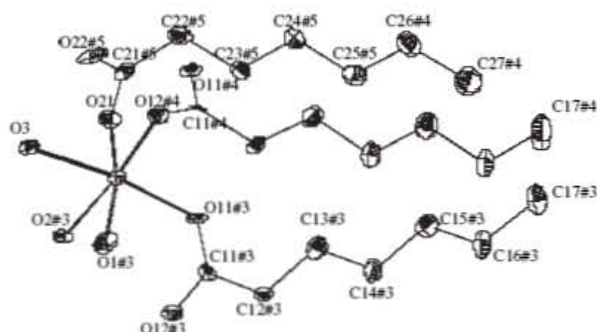


Fig. 4. Repeat unit of $\text{Mg}(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, showing the atom numbering and symmetry operators. Anisotropic displacement ellipsoids are shown at the 50% probability level.

The carboxylate group of the Ch1 chain is bidentate and bridging, i.e. the C–O bonds connect the adjacent octahedral units along the a axis. The carboxylate group of the Ch2 chain is monodentate. And the connection along b is carried out by hydrogen bonds.

The hydrogen bonds are reported from $\text{Mg}(\text{C}_7)_2$ data (see Table 5). They contribute to form the blocks constituting the basis of the layered structures, the layers being themselves linked by Van der Waals interactions between the CH_3 terminal groups of the aliphatic chains. The connection by hydrogen bonds of the octahedral units seen along the chains and along [100] is represented in Fig. 5. Hydrogen bonds are established between atoms O22 of the monodentate carboxylate group and H atoms of two water molecules O1 and O2 with distances $\text{H}\cdots\text{O}22$ of 1.87(4) and 1.82(4) Å, respectively. Hydrogen bonds are also established between H atoms of water molecules O1 and O12 of the bidentate groups with a distance $\text{H}\cdots\text{O}12$ of 1.87(4) Å. The view along [100] shows the connection of the octahedrons by hydrogen bonding between the water molecules O2 and O3 with distances $\text{H}\cdots\text{O}2$ and $\text{H}\cdots\text{O}3$ of 1.94(4) and 1.93(4) Å.

Oxygen atoms O1, O2, O3 and O11, O12, O21, O22 belong to water molecules and carboxylate groups, respectively. The chains Ch1 and Ch2 are perpendicularly connected to each side of the metallic planes by the carboxylate groups. It should be emphasized that the aliphatic chains present some torsion angles differing by 180° in $\text{Mg}(\text{C}10)_2$. The magnesium atoms have six O-coordinates in a distorted octahedral geometry with distances Mg–O ranging between 2.035(4) and 2.183(4) Å for $\text{Mg}(\text{C}7)_2$, and between 2.09(2) and 2.15(3) Å for $\text{Mg}(\text{C}10)_2$.

Table 5
Hydrogen bonding geometry (Å, °) in $\text{Mg}(\text{C}7)_2$

D–H...A	$d(\text{D}–\text{H})$	$d(\text{H}\cdots\text{A})$	$d(\text{D}\cdots\text{A})$	$d(\text{D}–\text{H}\cdots\text{A})$
O1–H11...O22	0.95(4)	1.87(4)	2.789(6)	162(4)
O1–H12...O12	0.89(4)	1.87(4)	2.701(5)	155(4)
O2–H21...O3	0.94(4)	1.94(4)	2.845(5)	160(4)
O2–H22...O22	0.94(5)	1.82(4)	2.713(5)	159(4)
O3–H32...O2	0.95(4)	1.93(4)	2.840(5)	160(4)

3.2. Comparison of the anti-corrosion properties of $\text{Mg}(\text{C}7)_2$ and $\text{Mg}(\text{C}10)_2$

The corrosion rate of magnesium in the media described above is available using the polarisation resistance technique and the potentiodynamic curves. Fig. 6 displays a comparison of the polarisation resistance values recorded in ASTM solutions containing NaC7 and NaC10. The value in the corrosive media is also added for reference. The R_p value in presence of NaC7 remains almost equal to the reference one whereas the R_p value of Mg in presence of NaC10 increases regularly during the first 12 h of immersion to reach the final one of $32 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, i.e. three times higher than that of reference. The inhibitor efficiency of sodium carboxylate solutions can be quantified using the following relation: $I(\%) = 100 \times (1 - (R_p \text{ without } i / R_p \text{ with } i))$ and considering that the B coefficient in the relation $I_{\text{cor}} = B/R_p$ is constant either is the considered experiment. Magnesium corrosion is decreased by approximately 70% by NaC10 in ASTM D1384-87 solution.

Potentiodynamic curves recorded for magnesium in ASTM water (pH 8.3) with NaC7, NaC10 or without inhibitor are displayed in Fig. 7. Once again, the electrochemical behaviour of magnesium in NaC7 solution is similar to the behaviour in the media without inhibitor. The corrosion potential is almost equal (-1.5 V/SCE). In these two cases, the curves exhibit a limited passivity close to the corrosion potential. If magnesium is carried out at a potential of +300 mV versus the corrosion potential, the corrosion current increases strongly. The electrochemical behaviour in presence of NaC10 is really different. After 24 h of immersion, the corrosion potential reaches -1.3 V/SCE , i.e. 200 mV higher than E_{cor} in NaC7 solution. The current density remains low after E_{cor} on a wide range of potential (1.1 V), indicating that magnesium is passivated by corrosion products. The corresponding passivation current (i_p) never exceeds $10 \mu\text{A cm}^{-2}$. This result indicates that the passivity is conserved even if a strong polarisation or a galvanic coupling is applied to magnesium in such media. The breakdown of the passive film is observed near -0.2 V/SCE resulting in the rapid increase of current densities.

3.3. Surface observations

At the end of immersion, the pH of solutions without inhibitor and with NaC7 reaches 10.6 whereas that of the solution with NaC10 remains close to the initial value of 8.3. These values are in good agreement with the surface observations performed using scanning electron microscopy (SEM) (Philips XL 30) on the magnesium samples after immersion in the pre-defined solutions. Fig. 8 presents the magnesium sample surfaces after immersion. The ASTM D1384 with and without NaC7 solutions leads to the micrograph given in Fig. 8, typical of brucite network ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). In the case of the NaC10 solution, the sample kept its metallic aspect after immersion and a thin deposit is evidenced at the magnesium surface by electron microscopy (Fig. 8). Significant carbon content was measured on this layer by EDS analyses demonstrating that magnesium carboxylate is preventing corrosion.

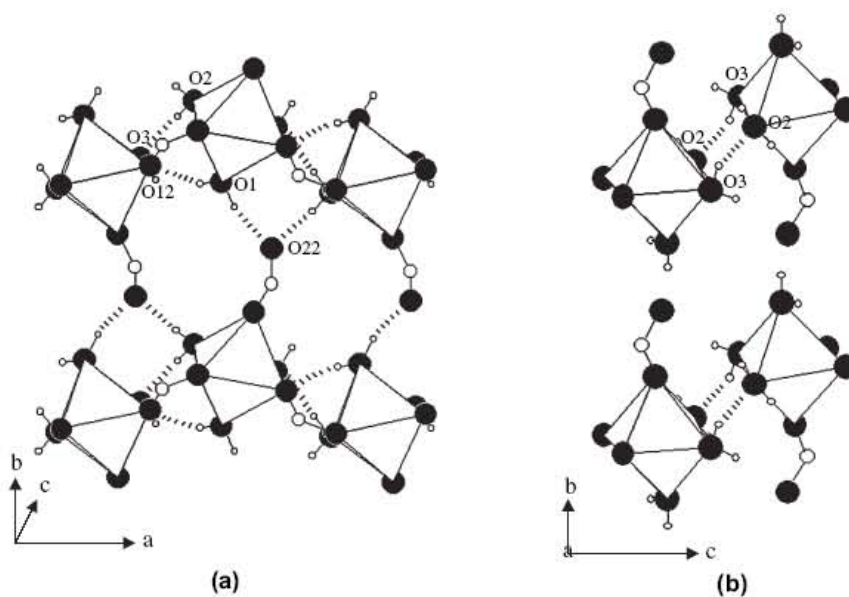


Fig. 5. Various views emphasising the hydrogen bonding (dashed lines) in $\text{Mg}(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: (a) along the chains, and (b) along [100]; O (full black circle), C (middle white circle), H (small white circle).

4. Conclusion

The possibility to use sodium carboxylates to inhibit the corrosion of magnesium is evidenced. Their presence in solution of NaC7 or NaC10 gives way to an improved corrosion resistance by precipitation of the corresponding hydrophobic magnesium salts $\text{Mg}(\text{C}7)_2$ and $\text{Mg}(\text{C}10)_2$ which are completely characterised in this work. We saw also that the use of NaC7 is nevertheless limited because of its low efficiency for neutral and low pH values.

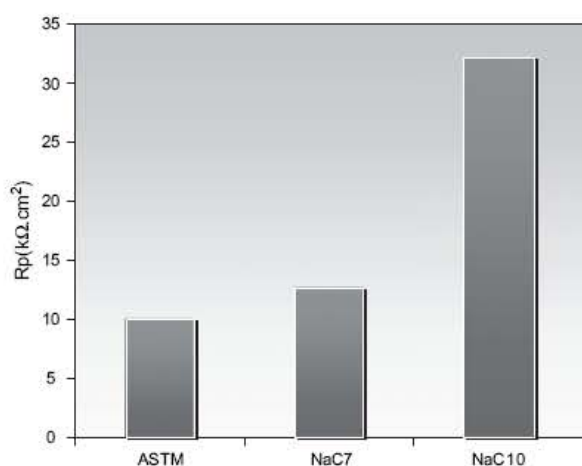


Fig. 6. Polarisation resistance of pure Mg after 24 h of immersion in ASTM D1384-87 water, without and with NaC7 and NaC10 inhibitors (5×10^{-2} M).

Thus, the different behaviour of the crystallised magnesium trihydrated heptanoate and decanoate can be explained at two various scale.

From a macroscopic point of view, the better efficiency of decanoate compared to that of the heptanoate is due to the lower solubility product of the former. From a microscopic point of view, the crystallographic structures are very similar, with same water content per unit formula. Thus, the interaction between the carboxylate and the metallic surface of magnesium via magnesium oxide is probably the same. The two

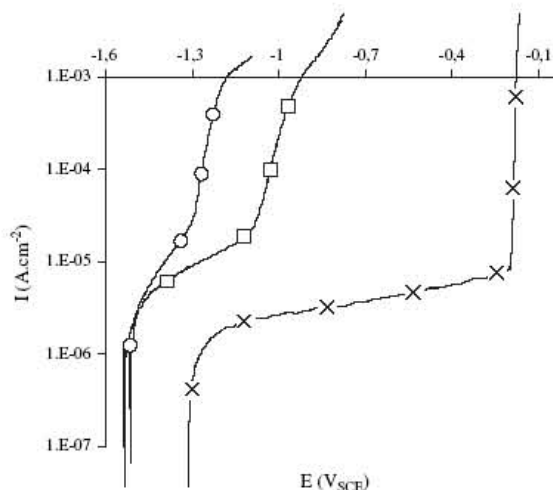


Fig. 7. Potentiodynamic curves of pure Mg drawn after 24 h of immersion in ASTM D1384-87 water, without (\square) and with NaC7 (\circ) and NaC10 (\times) inhibitors (5×10^{-2} M).

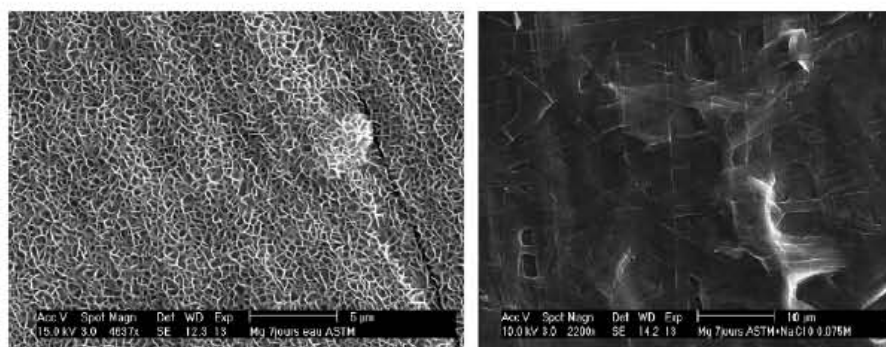


Fig. 8. Pure magnesium after immersion in ASTM D1384-87 water, without (on the left) and with NaClO (on the right) inhibitor (5×10^{-2} M).

metal soaps differ mainly by the chain length of the carboxylates. The hydrophobic barrier constituted by the organic chains is more efficient for the decanoate. It could be expected that inhibitors present asymptotic anti-corrosive properties as a function of chain lengths for $C_n > 10$. It is true that if the crystallinity of the metal soap remained the same, crystallinity could be an influencing factor for the anti-corrosive properties.

Finally, the potential application of such product can be envisaged in temporary protection (storage of alloy) or closed water system (water loops, etc.).

Supplementary material. CCDC 600008 and 600009 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These can be obtained free of charge via http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif, or by emailing data_request@ccdc.cam.ac.uk, or by contacting The Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax +44 1223 336033.

Acknowledgements

The authors are grateful to the 'Service Commun de Diffraction' of the University Henri Poincaré, Nancy and to Lionel ARANDA (LCSM) for the thermogravimetry measurements.

References

- [1] J. Peultier, M. François, J. Steinmetz, *Acta Crystallogr. C* 55 (1999) 2064–2065.
- [2] F. Lacouture, J. Peultier, M. François, J. Steinmetz, *Acta Crystallogr. C* 56 (2000) 555–556.
- [3] F.H. Froes, D. Eliezer, E. Aghion, *J. Occup. Med.* (1998) 30–34.
- [4] C. Rapin, P. Steinmetz, J. Steinmetz, *Rev. Métall. – CIT* (1996) 281–290.
- [5] C. Rapin, P. Steinmetz, J. Steinmetz, *Corrosion* (1998) paper no 211.
- [6] D. Daloz, C. Rapin, P. Steinmetz, G. Michot, *Corrosion* 54 (6) (1998) 444–451.
- [7] Z. Otwinowski, W. Minor, Processing and X-ray diffraction data collected in oscillation mode, in: C.W. Carter Jr., R.M. Sweet (Eds.), *Macromolecular Crystallography, Part A, Methods in Enzymology*, vol. 276, Academic Press, 1997, pp. 307–326.
- [8] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M.C. Burla, G. Polidori, *Program SIR92*, *J. Appl. Crystallogr.* 27 (1994) 435–436.
- [9] G.M. Sheldrick, *SHELX97 Program for the Refinement of Crystal Structures Refinement*, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [10] A.N. Fitch, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 109 (2004) 33–142.
- [11] <<http://www.accelrys.com/products/mstudio/modeling/>>.
- [12] M. Neumann, *J. Appl. Crystallogr.* 36 (2003) 356–365.
- [13] FOX, Free Objects for Crystallography, <<http://objcryst.sourceforge.net/>>.
- [14] J. Rodriguez-Carvajal, *FULLPROF Version June 2005*, ILL, unpublished.
- [15] ASTM D1384-87 Annual Book of ASTM Standards, ASTM, Philadelphia, PA 19103, 1986.

Structures of magnesium and zinc long aliphatic chains carboxylates

A. Mesbah*, C. Juers, M. François, E. Rocca and J. Steinmetz

Laboratoire de Chimie du Solide Minéral Unité Mixte de Recherche N°7555
Université Henri Poincaré-Nancy I Faculté des sciences B.P. 239
F-54506 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex

Contact author; e-mail: adel.Mesbah@lcsm.uhp-nancy.fr.

Keywords: powder diffraction, synchrotron radiation, metallic soaps, polytypes.

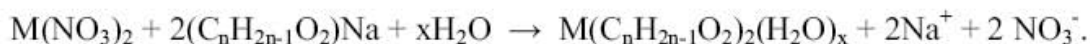
Abstract. The crystallographic structures of metallic soaps acting as a barrier against aqueous corrosion, $\text{Mg}(\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_3$ (**MgC10**), $\text{Zn}(\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_2)_2$ (**ZnC11**), $\text{Zn}(\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2)_2$ (**ZnC12**) and $\text{Zn}(\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{O}_2)_2$ (**ZnC14**) have been determined ab-initio from synchrotron powder diffraction data and refined by the Rietveld method. The structures are layered, the magnesium and zinc atoms being octahedrally and tetrahedrally O-coordinated in the sheets respectively. The zinc carboxylates present two various structures depending on the n value, the number of carbon in the aliphatic chains. Moreover, the powder patterns, for n constant, are complicated because of the presence of polytypes. Crystallochemistry of these metallic soaps is discussed.

Introduction

Electrochemical studies have shown that sodium linear monocarboxylate inhibits the corrosion of metal M (M = Mg, Fe, Cu, Zn, Pb) in aqueous solution. Particularly, the efficiency of these compounds with a general formula $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-2}\text{COONa}$ (n=7 to 18) is depending on the chain length of the aliphatic group. The metal passivation was attributed to the growth of a metallic soap $\text{M}(\text{II})(\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_x$, called here MCn. A modelling of metal/M(Cn)₂ or metal oxidised/M(Cn)₂ interface should enable to understand, on an atomic scale, the mechanism of protection against corrosion of studied metals. It requires the knowledge of the crystallographic structures of the hydrophobic and protective metal soaps. As they are relatively well crystallised, some structures of short or middle length chains carboxylates (n ≤ 10) could be solved from single crystal data [1-3]. For the metal soaps with long aliphatic chains (n > 10), single crystals suitable for diffraction analysis are more difficult to obtain. Thus, this paper deals with the structures of MgC10, ZnC11, ZnC12 and ZnC14 determined ab-initio from synchrotron powder diffraction data (the experiments were performed at LURE, ESRF and SLS).

Experimental

MgC10, ZnC10, ZnC12 and ZnC14 are prepared in aqueous solution following the reaction:



Details of the procedure can be found elsewhere [1, 2].

XRPD and ab initio structure determination of MgC10, ZnC11, ZnC12 and ZnC14.

Data collection: X-ray powder diffraction data were collected by using different synchrotron radiation sources. The conditions of measurement for each sample are reported in Table 1: synchrotron source and beam line, geometry (transmission with capillary ($\Phi = 1$ mm) or reflection on a flat plate sample), wave length, two-theta range, detection details. The capillary or flat sample rotates around the sample axis (phi-axis) or the normal to the sample surface. For avoiding radiation damage of the powdered metallic soap, the capillary was translated along the phi-axis to give a fresh region of sample every 15 mm (at ESRF) or a microstrip detector allowing one scan recording with less than one minute (at SLS) was used. In the last case at SLS, twenty scans were added for increasing the statistic.

Table 1: Experimental details of the synchrotron powder diffraction experiments

Compound	MgC10	ZnC11	ZnC12	ZnC14
Synchrotron source	ESRF (Grenoble, France)	LURE (Orsay, Paris)	SLS (villigen, Switzerland)	SLS (villigen, Switzerland)
Line	ID31[4]	WDIF4C [5]	X04SA [6]	X04SA [6]
Geometry	Transmission	Reflection	Transmission	Transmission
Detection details	Nine crystals analyser Si(111)	One crystal analyser	Microstrip detector [7]	Microstrip detector [7]
Wave length (Å)	0.851243	0.69360	0.708838	0.708838
2θ range (deg)	0.021-32.96	2-40	1-30	1-30

ESRF: European Synchrotron Radiation facilities, SLS: Swiss Line Source, LURE: Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique.

Structure resolution: Standard peak search method with reflex from MSModeling program [8] was used to locate the diffraction maxima. X-Cell [9] was used for indexing the powder pattern. Localisation of the atoms was determined by ab initio methods in direct space using FOX program [10], the hydrogen atoms are not localised. Refinement of the four diagrams has been performed successively by the Pawley and Rietveld methods using FULLPROF_Suite software [11]. The crystal data and the structure refinement parameters are reported in Table 2. The Pawley refinements are satisfactory for the four compounds. The Rietveld refinement factors of MgC10 are satisfactory but not those of ZnC11, ZnC12 and ZnC14 which are relatively high (see Table 2). This is interpreted as being due to the existence of polytypes in the polycrystalline samples of zinc based compounds (see hereafter). The Rietveld refinement diagrams (observed, calculated and difference patterns) are represented in Figure 1a-d. The atomic coordinates have been deposited at the Cambridge Crystallographic Data Center, the CCDC reference numbers are indicated in Table 2.

Table 2: refinement data of MgC10, ZnC11, ZnC12 and ZnC14

Compound	MgC10	ZnC11	ZnC12	ZnC14
Formula	Mg (C ₁₀ H ₁₉ O ₂) ₂ ·3 (H ₂ O)	Zn (C ₁₁ H ₂₁ O ₂) ₂	Zn (C ₁₂ H ₂₃ O ₂) ₂	Zn (C ₁₄ H ₂₇ O ₂) ₂
Fw(g.mol ⁻¹)	420.87	435.98	464.03	520.13
System	Monoclinic	Orthorhombic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P 2 ₁ /a	Pna2 ₁	C2	C2
A (Å)	9.070(3)	9.337(1)	7.802(2)	7.785(1)
B (Å)	8.165(1)	4.738(4)	5.560(1)	5.538(1)
C (Å)	32.124(1)	54.630(1)	28.931(1)	33.211(7)
B (deg)	98.39(1)	/	90.67(2)	93.25(1)
V (Å ³)	2353.85(8)	2417.63(13)	1255.21(5)	1429.65(1)
Z	4	4	2	2
Dx (g.cm ⁻³)	1.188	1.081	1.105	1.080
N obs of points	10982	6495	24827	24858
N _{ref}	808	1312	1741	1597
Pawley				
Rp	0.028	0.088	0.042	0.021
Rwp	0.042	0.124	0.070	0.039
χ ²	1.09	1.34	7.91	3.17
Rietveld				
Rp	0.037	0.197	0.074	0.050
Rwp	0.056	0.247	0.11	0.081
χ ²	2.05	5.08	33.2	23.2
R _{bragg}	0.069	0.247	0.210	0.210
CCDC code	600009	622015	622016	622017

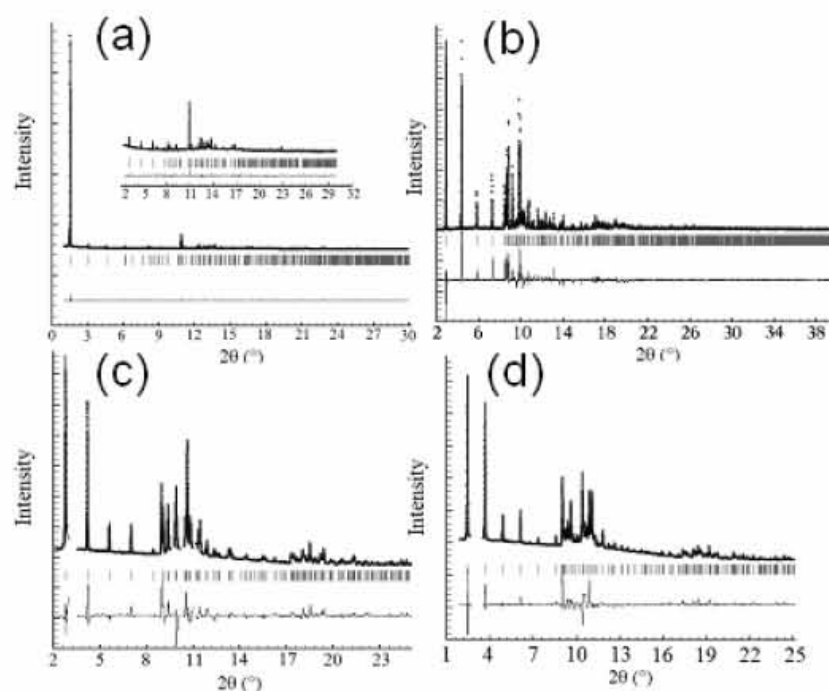


Figure 1. Rietveld refinement of a) MgC10, b) ZnC11, c) ZnC12 and d) ZnC14

Results and discussion

Structure description of MgC10

The structure of MgC10 is shown on *Figure 2*. The refinement led to the formula unit $\text{Mg}(\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ showing that the compound is three-hydrated, in agreement with TGA results (not shown here). The structure is characterised by a lamellar stacking of sheets perpendicular to the longer axis *c*. The layers are centred by two plans of magnesium atoms parallel to (001). The structure contains two crystallographically independent chains named Ch1 and Ch2. The chains Ch1 and Ch2 are perpendicularly connected to each side of the metallic planes by the carboxylate groups. It should be emphasized that the aliphatic chains present some torsion angles differing of 180° in MgC10. The magnesium atoms have six O-coordinates in a deformed octahedral geometry, with distances Mg-O ranging between 2.09(2) and 2.15(3) Å.

The carboxylate group of the Ch1 chain is bidentate and bridging, i.e. the C-O bonds connect the adjacent octahedral units along the *a* axis. The carboxylate group of the Ch2 chain is monodentate. Thus the connection along *b* is performed by hydrogen bonds. The hydrogen bonds contribute to form the blocks constituting the basis of the layered structures, the layers being themselves linked by Van der Waals interaction between the $-\text{CH}_3$ terminal groups of the aliphatic chains.

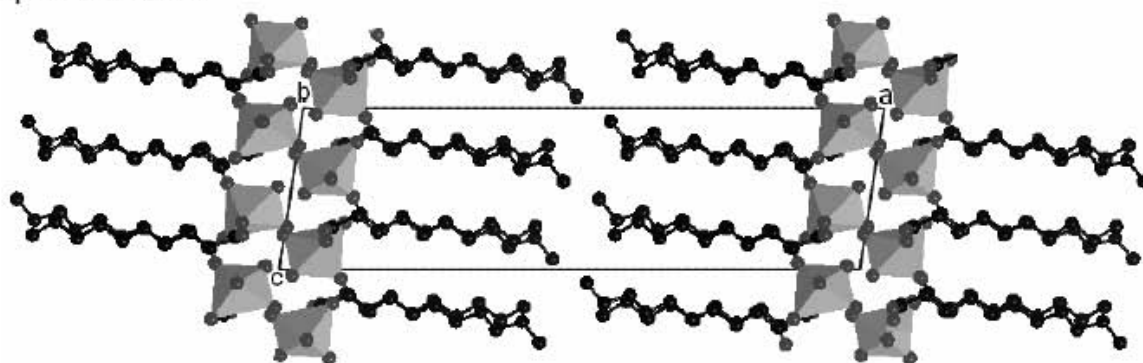


Figure 2. Structure of MgC10 projected along the b axis

Structures description of ZnC11, ZnC12 and ZnC14

General features: The structures of ZnC11, ZnC12 and ZnC14 are shown on the Figures 3 and 4. Contrarily to MgC10, they do not contain water molecules in agreement with TGA results (not shown here). The models presented here are noncentrosymmetric ($\text{Pna}2_1$ for ZnC11 and $\text{C}2$ for ZnC12, ZnC14). The structures are characterised by a lamellar stacking of polymeric sheets $[\text{Zn}(\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{O}_2)_2]_n$ perpendicular to the longer axis (*c* axis). The sheets are linked by Van der Waals interactions. The layers are centred by a plan of zinc atoms parallel to (001). The “ZnO4” tetrahedrons are linked by bidentate and bridging carboxylates. Various orientations for “ZnO4” leading to **Type I** and **Type II** structures are found depending on the *n* value, the number of carbon atoms in the chains (see hereafter). The Zn-O distances range between 1.92(1) and 2.04(1) Å for Zinc carboxylates, and C-O distances between 1.27(1) and 1.29(1) Å. The C-C distances are around 1.50 Å.

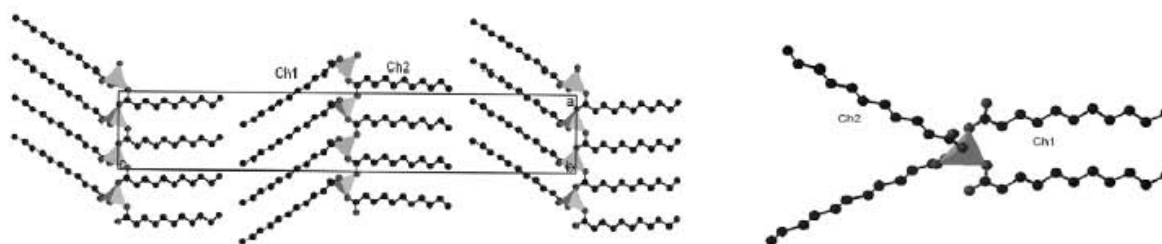


Figure 3. Structure of ZnC11 ($Pna2_1$) along b axis and the Zn tetrahedral environment showing the orientation of the linear undecanoate chains. **Type I** structure.

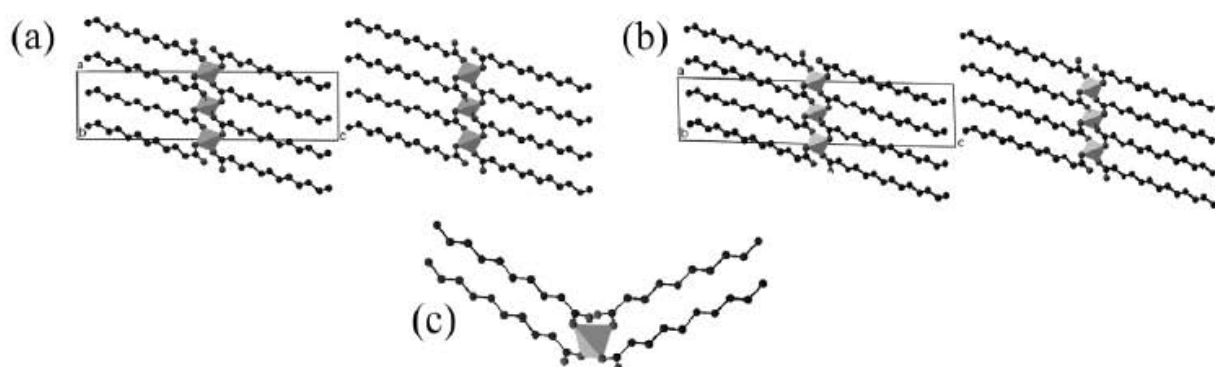


Figure 4. The Structure of a) ZnC12, b) ZnC14 projected along $[010]$ and c) the Zn tetrahedral environment showing the orientation of the linear chains. **Type II** structures.

Detailed features: The structure of ZnC11 contains two crystallographically independent chains. The linear carboxylate chains named Ch1 are parallel while an angle of about 39.6° is made between the Ch2 chains as it is shown on the right of the Figure 3. The structures of ZnC12 (Fig. 4a) and ZnC14 (Fig. 4b) contain only one crystallographic independent chain. The tetrahedral O-environment for the zinc atoms and the orientation of the carboxylate chains, which differ from those of ZnC11, are represented on Figure 4c. The ZnC11 structure (**type I**) presents two alternating orientations for the 'ZnO4' tetrahedra (up and down) along the middle parameter ($\approx 9.3 \text{ \AA}$) which is twice the small parameter along which the tetrahedrons keep the same orientation. In the structures of ZnC12 and ZnC14 (**type II**), the tetrahedrons 'ZnO4' have the same orientation independently of the direction.

Based on the results presented here and previous results [1, 2] concerning zinc carboxylates with shorter aliphatic chains, a general law can be emphasized: For all $n < 10$ and for $n > 10$ with n odd, the structures adopt the **type I**. Basal lattice parameters are $b \approx 4.76 \text{ \AA}$ and $a \approx 2 \times b$. For $n \geq 10$ with n even, the structures adopt the **type II**. Basal lattice parameters are $a \approx 7.85 \text{ \AA}$, $b \approx 5.57 \text{ \AA}$.

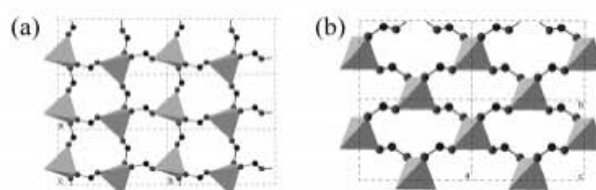


Figure 5: Representation of the Zn-tetrahedra linked by COO in a) 'Type I' and b) 'Type II' structures.

The presence of various polytypes in the zinc carboxylate samples makes the powder diagrams complicated and explains the high R value obtained from the Rietveld refinement of the structural models. The presence of polytypes has been proven for ZnC11 samples by the analysis of single crystals for which the space groups $P2_1/c$ ($a = 54.460(4) \text{ \AA}$, $b = 4.670(4) \text{ \AA}$, $c = 9.240(8) \text{ \AA}$ and $\beta = 92.47(1)^\circ$) and Cc ($a = 53.451(2) \text{ \AA}$, $b = 4.670(4) \text{ \AA}$, $c = 9.178(8) \text{ \AA}$ and $\beta = 91.78(8)^\circ$) have been found. The related models are reported on Figure 6. The existence of polytypes is explained by the various ways of stacking the sheets linked by Van der Waals interactions. Conformational disorder or torsion of the aliphatic chains can also occur as it is shown on the Figure 6b.

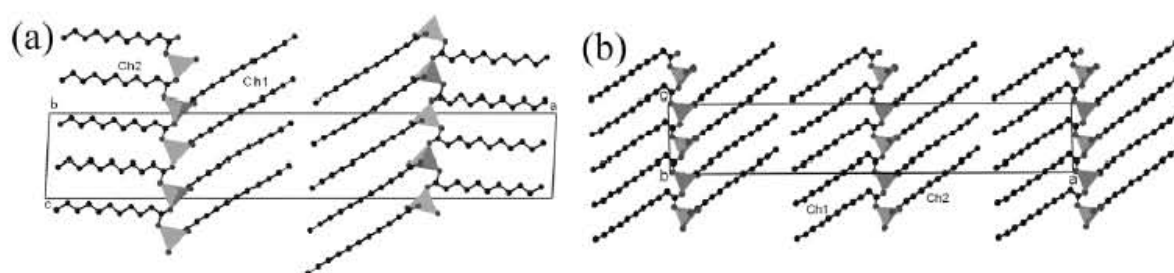


Figure 6. Structures of polytypes found in ZnC11 with a) $P2_1/c$ and b) Cc space groups.

Conclusion

New structures have been determined ab initio methods in direct space for magnesium and zinc carboxylates from synchrotron powder data. While Rietveld refinement converges satisfactorily for magnesium carboxylate (MgC10), those of zinc carboxylates do not. It is explained by the presence of polytypes due to various possibilities of stacking the sheets. Efforts to improve the refinements by including several polytypes as it was observed on ZnC11 are in hand.

References

1. Peultier, J., François, M. & Steinmetz, J., 1999, *Acta Cryst.*, **C55**, 2064.
2. Lacouture, F., Peultier, J., François, M. & Steinmetz, J., 2000, *Acta Cryst.*, **C56**, 555.
3. Lacouture, F., François, M., Didierjean, C., Rivera, J-P., Rocca, E. & Steinmetz, J., 2001, *Acta Cryst.*, **C57**, 530.
4. Fitch, A.N., 2004, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, **109**, 133.
5. LURE W22 beam line. available from <http://www.lure.u-psud.fr>.
6. Swiss light source <http://sls.web.psi.ch>
7. Schmitt, B 2003, *physics research*, section A **501**, 267
8. <http://www.accelrys.com/products/mstudio/modeling/>
9. Neumann, M. , 2003, *J. Appl. Cryst.*, **36**, 356-365.
10. Favre-Nicolin, V. & Cerny, R., 2004, *Z. Kristallogr.*, **219** 847.
11. Rodriguez-Carvajal, J, FULLPROF version June 2005, ILL (unpublished).

Références Bibliographiques

-
-
- ¹ G. Baril. *Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique des mécanismes de corrosion des alliages de magnésium AM50, AZ91 et du magnésium pur en milieu Na₂SO₄*. Thèse. Sciences. 2001. Institut National Polytechnique de Toulouse.
- ² M. Bernard. *Cours de chimie minérale*. Deuxième édition. Paris : Dunod, 1994. Page 326. ISBN : 2.10.002067.6.
- ³ F.H. Froes, D. Eliezer, E. Aghion. The science, technology, and applications of magnesium. *JOM*. 1998, vol. 50, n°9, pages 30-34.
- ⁴ D. Daloz. *Propriétés mécaniques et tenue à la corrosion d'alliages Mg-Zn-Al élaborés par solidification rapide et consolidés par extrusion*. Thèse. Sciences. 1995. Institut National Polytechnique de Lorraine.
- ⁵ X. Hallopeau. *Etude de l'efficacité inhibitrice d'oxoanions de type XO_yⁿ⁻ sur la corrosion du magnésium pur et d'alliages magnésium-aluminium en milieux aqueux de pH neutre ou basique*. Thèse. Sciences. 1996. Université Paris XI, Orsay.
- ⁶ L. Kouisni. *Etude de la phosphatation et des phosphates formés sur la surface de l'alliage de magnésium AM60*. Thèse. Sciences. 2004. Université Hassan II Aïn-Chock, faculté des sciences de Casablanca (Maroc).
- ⁷ M. Poubaix. *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution*. Houston (TX, E.-U.) : National association of corrosion engineers, 1974. Page 141.
- ⁸ D.L. Hawke. Galvanic corrosion of magnesium. Dans : *SDCE, 14th International Die Casting Congress and Exposition*, Toroto, Canada, 1987. Paper n°G6T87-004.
- ⁹ R.F. Decker. The renaissance in magnesium. *Advanced Materials and Processes*. 1998, vol. 154, n°3, pages 31-33.
- ¹⁰ M.R. Bothwell. *The corrosion of light metals*. New York : éditions H.P. Godard, John Wiley and Sons, 1967. Page 257.
- ¹¹ G.G. Perrault. The potential-pH diagram of the magnesium-water system. *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 1974, vol. 51, n°1, pages 107-119.
- ¹² G.G. Perrault. Variations du potentiel de repos de l'électrode de magnésium en fonction du pH : solutions concentrées d'acétate de potassium. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences. Série C, sciences chimiques*. 1975, vol. 280, n°17, pages 1069-1071.
- ¹³ G.G. Perrault. Potentiostatic study of the magnesium electrode in aqueous solution. *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 1970, vol. 27, n°1, pages 47-58.
- ¹⁴ G. Song, A. Atrens. Corrosion mechanisms of magnesium alloy. *Advanced Engineering Materials*. 1999, vol. 1, n°1, pages 11-33.
- ¹⁵ G. Song, A. Atrens, D. StJohn, J. Nairn, Y. Li. The electrochemical corrosion of pure magnesium in 1N NaCl. *Corrosion Science*. 1997, vol. 39, n°5, pages 855-875.

-
- ¹⁶ W.J. James, M.E. Straumanis, J.W. Johnson. Anodic desintegration of metals undergoing electrolysis in aqueous salt solutions. *Corrosion*. 1967, vol. 23, n°1, pages 15-23.
- ¹⁷ R.L. Petty, A.W. Davidson, J. Kleinberg. Anodic oxidation of magnesium metal - Evidence for the existence of unipositive magnesium. *Journal of the American Chemical Society*. 1954, vol. 76, pages 363-366.
- ¹⁸ M.G. Lopez-Buisan Natta. Evidence of two anodic processes in the polarisation curves of magnesium in aqueous media. *Corrosion*. 2001, vol 57, n°8, pages 712-720.
- ¹⁹ G.G. Perrault. Diagramme d'équilibre potentiel-pH du magnésium : équilibres faisant intervenir les ions hydrures. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences. Série C, sciences chimiques*. 1972, vol. 274, n°12, pages 1142-1144.
- ²⁰ G.G. Perrault. Complément au diagramme d'équilibre potentiel-pH du magnésium : calcul thermodynamique des équilibres faisant intervenir les hydrures de magnésium. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences. Série C, sciences chimiques*. 1971, vol. 273, n°25, pages 1711-1714.
- ²¹ A.P. Nazarov, A.P. Lisovskii, Y.N. Mikhailovski. Magnesium dihydride formation in electrochemical dissolution of magnesium in aqueous electrolytes. *Zashchita Metallov*. 1989, vol. 25, n°5, pages 760-765.
- ²² E. Gulbrandsen. Anodic behaviour of Mg in $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ buffer solutions. Quasi-steady measurements. *Electrochimica Acta*. 1992, vol. 37, n°8, pages 1403-1412.
- ²³ G.L. Makar, J. Kruger. Corrosion studies of rapidly solidified magnesium alloys. *Journal of the Electrochemical Society*. 1990, vol. 137, n°2, pages 414-421.
- ²⁴ M.E. Straumanis, B.K. Bhatia. Disintegration of magnesium while dissolving anodically in neutral and acidic solutions. *Journal of the Electrochemical Society*. 1963, vol. 110, page 357-360.
- ²⁵ W.J. James, M.E. Staumanis, B.K. Bhatia, J.W. Johnson. The difference effect on magnesium dissolving in acids. *Journal of the Electrochemical Society*. 1963, vol. 110, n°11, pages 1117-1120.
- ²⁶ R. Tunold, H. Holtran. M.-B. Hagg Berge, A. Lasson, R. Steen-Hansen. The corrosion of magnesium in aqueous solution containing chloride ions. *Corrosion Science*. 1977, vol. 17, n°4, pages 353-365.
- ²⁷ J.L. Robinson, P.F. King. Electrochemical behavior of the magnesium anode. *Journal of the Electrochemical Society*. 1961, vol. 108, pages 36-41.
- ²⁸ P.F. King. The role of the anions in the anodic dissolution of magnesium. *Journal of the Electrochemical Society*. 1966, vol. 113, n°6, pages 536-539.
- ²⁹ G. Baril, N. Pébère. The corrosion behaviour of pure magnesium in aerated and deaerated sodium sulfate solutions. *Corrosion Science*. 2001, vol 43, n°3, pages 471-484.
- ³⁰ G.L. Makar, J. Kruger. Corrosion of Magnesium. *International Materials Reviews*. 1993, vol. 38, n°3, pages 138-153.
- ³¹ M. Inoue, M. Iwai, K. Matuzawa, S. Kamado, Y. Kojima. Effect of impurities on corrosion behavior of pure magnesium in salt water environment. *Keikinzo*. 1998, vol. 48, n°6, pages 257-262.
- ³² W.A. Ferrando. Review of corrosion and corrosion control of magnesium alloys and composites. *Journal of Materials Engineering*. 1989, vol. 11, n°4, pages 299-313.

-
- ³³ S. Mathieu. *Corrosion et protection de l'alliage de magnésium AZ91 élaboré selon différentes voies, et caractérisation électrochimique des différentes phases constitutives*. Thèse. Sciences. 2001. Université Henri Poincaré, Nancy I.
- ³⁴ N. Hara, Y. Kobayashi, D. Kagaya, N. Akao. Formation and breakdown of surface films of magnesium and its alloys in aqueous solutions. *Corrosion Science*. 2007, vol. 49, n°1, pages 166-175.
- ³⁵ G. Song, A. Atrens, D. StJohn, X. Wu, J. Nairn. The anodic dissolution of magnesium in chloride and sulphate solutions. *Corrosion Science*. 1997, vol. 39, n°10-11, pages 1981-2004.
- ³⁶ N. Pébère, C. Riera, F. Dabosi. Investigation of magnesium corrosion in aerated sodium sulfate solution by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*. 1990, vol. 35, n°2, pages 555-561.
- ³⁷ C.O. Augustin. Corrosion of magnesium in aqueous halides. *Indian Journal of Chemical Technology*. 1994, vol. 1, pages 363-365.
- ³⁸ R. Ambat, N.N. Aung, W. Zhou. Studies on the influence of chloride ion and pH on the corrosion and electrochemical behaviour of AZ91D magnesium alloy. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2000, vol. 30, n°5, pages 865-874.
- ³⁹ G. Song, A. Atrens, X. Wu, B. Zhang. Corrosion behaviour of AZ21, AZ501 and AZ91 in sodium chloride. *Corrosion Science*. 1998, vol. 40, n°10, pages 1769-1791.
- ⁴⁰ E. Gulbrandsen, J. Taftø, A. Olsen. The passive behaviour of Mg in alkaline fluoride solutions. Electrochemical and electron microscopical investigations. *Corrosion Science*. 1993, vol. 34, n°9, pages 1423-1440.
- ⁴¹ D. Daloz, P. Steinmetz, G. Michot. Corrosion behavior of rapidly solidified magnesium-aluminium-zinc alloys. *Corrosion*. 1997, vol. 53, n°12, pages 944-954.
- ⁴² T. Beldjoudi. *Etude électrochimique du rôle de l'aluminium dans le comportement à la corrosion des alliages magnésium-aluminium en milieu neutre Na₂SO₄ 0,5 M. Caractérisation des films superficiels formés au cours du temps*. Thèse. Sciences. 1995. Université Paris XI, Orsay.
- ⁴³ D.A. Vermilyea, C.F. Kirk. Inhibition of magnesium corrosion. *Journal of the Electrochemical Society*. 1969, vol. 116, n°11, pages 1487-1492.
- ⁴⁴ J.H. Nordlien, S. Ono, N. Masuko, K. Nisancioglu. Morphology and structure of oxide films formed on magnesium by exposure to air and water. *Journal of the Electrochemical Society*. 1995, vol. 142, n°10, pages 3320-3322.
- ⁴⁵ J.H. Nordlien, S. Ono, N. Masuko, K. Nisancioglu. A TEM investigation of naturally formed oxide films on pure magnesium. *Corrosion Science*. 1997, vol. 39, n°8, pages 1397-1414.
- ⁴⁶ P.M. Bradford, B. Case, G. Dearnaley, J.F. Turner, I.S. Woolsey. Ion beam analysis of corrosion films on a high magnesium alloy (Magneox AL 80). *Corrosion Science*. 1976, vol. 16, n°10, pages 747-766.
- ⁴⁷ E. Ghali, W. Dietzel, K.-U. Kainer. Testing of general and localized corrosion of magnesium alloys: a critical review. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2004, vol. 15, n°5, pages 517-529.
- ⁴⁸ O. Lunder, J.E. Lein, T.Kr. Aune, K. Nisancioglu. The role of Mg₁₇Al₁₂ in the corrosion of Mg alloy AZ91. *Corrosion*. 1989, vol. 45, n°9, pages 741-748.

-
- ⁴⁹ B.L. Mordike, T. Ebert. Magnesium. Properties - applications - potential. *Materials Science and Engineering A: Structural Materials - Properties, Microstructure and Processing*. 2001, vol. A302, n°1, pages 37-45.
- ⁵⁰ H.A. Robinson, P.F. George. Effect of alloying and impurity elements in magnesium alloy cast anodes. *Corrosion*. 1954, vol. 10, pages 182-188.
- ⁵¹ O. Lunder, T.Kr. Aune, K. Nisancioglu. Effect of Mn additions on the corrosion behavior of mould-cast magnesium ASTM AZ91. *Corrosion*. 1987, vol. 43, n°5, pages 291-295.
- ⁵² O. Lunder, K. Nisancioglu, T.K. Aune. Influence of alloying elements in the corrosion of cast magnesium. Dans : *12th Scandinavian corrosion congress and Eurocorr 92*, 1992, Espoo, Finlande. 1992, pages 295-302. ISBN : 951964850X.
- ⁵³ T. Beldjoudi, C. Fiaud, L. Robbiola. Influence of homogenization and artificial aging heat treatments on corrosion behavior of Mg-Al alloys. *Corrosion*. 1993, vol. 49, n°9, pages 738-745.
- ⁵⁴ V. Guillaumin, G. Mankowski. Localized corrosion of 6056 T6 aluminium alloy in chloride media. *Corrosion Science*. 2000, vol. 42, n°1, pages 105-125.
- ⁵⁵ G. Baril, C. Blanc, N. Pébère. AC impedance spectroscopy in characterizing time-dependent corrosion of AZ91 and AM50 alloys. Characterization with respect to their microstructures. *Journal of the Electrochemical Society*. 2001, Vol. 148, n°12, pages 489-496.
- ⁵⁶ G. Wu, Y. Fan, H. Gao, C. Zhai, Y.P. Zhu. The effect of Ca and rare earth elements on the microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of AZ91D. *Materials Science and Engineering A: Structural Materials - Properties, Microstructure and Processing*. 2005, vol. A408, n°1-2, pages 255-263.
- ⁵⁷ F. Zucchi, V. Grassi, A. Frignani, Monticelli, G. Trabanelli. Electrochemical behaviour of magnesium alloy containing rare earth elements. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2006, vol. 36, n°2, pages 195-204.
- ⁵⁸ J. Collot. Rhéoformage et thixoformage des alliages de magnésium et d'aluminium : les avantages de l'induction. *Matériaux et Techniques*. 1997, vol. 85, n°7-8, pages 13-18.
- ⁵⁹ C. Pluchon, W. Loue, P.Y. Menet, M. Garat. Development of semi-solid metal forming feedstock and finished parts. Dans : *Light Metals*, Warrendale, Pennsylvania, Etats-Unis (1995). Warrendale : Minerals, Metals & Materials Society. 1995, pages 1233-1242.
- ⁶⁰ S. Verdier. *Corrosion et protection anti-corrosion de l'alliage de magnésium AM60*. Thèse. Sciences. 2003. Institut National Polytechnique de Grenoble.
- ⁶¹ E. Schaberger, D. Kahn, M. Lang. Development of a metallographic microstructure characterisation for the high-purity magnesium alloy AZ91. *Practical metallography*. 1998, vol. 35, n°6, pages 306-315.
- ⁶² M. Hansen. *Constitution of binary alloys*. Second edition. New York : McGraw-Hill book company inc., 1958.
- ⁶³ G. Song, A.L. Bowles, D.H. StJohn. Corrosion resistance of aged die cast magnesium alloy AZ91D. *Materials Sciences and Engineering A: Structural Materials - Properties, Microstructure and Processing*. 2004, vol. A366, n°1, pages 74-86.
- ⁶⁴ J. Hazan, E. Rocca, C. Juers, J. Steinmetz. EIS study of corrosion behavior of AZ91 and AM50 alloys. Dans : *Magnesium Technology 2005, proceedings of the symposium held during the TMS Annual Meeting*,

San Francisco, Californie, Etats-Unis. Warrendale : Minerals, Metals & Materials Society, 2005, pages 457-461.

- ⁶⁵ G. Baril, C. Blanc, N. Pébère. Influence of microstructure on the corrosion behavior of two magnesium alloys by EIS. Dans : *Proceedings of the Electrochemical Society - Corrosion and Corrosion Prevention of Low Density Metals and Alloys*. 2003, vol. 23, pages 166-175.
- ⁶⁶ G. Baril, C. Blanc, M. Keddou, N. Pébère. Local electrochemical impedance spectroscopy applied to the corrosion behavior of an AZ91 alloy. *Journal of the Electrochemical Society*. 2003, vol. 150, n°12, pages 488-493.
- ⁶⁷ J.D. Hanawalt, C.E. Nelson, J.A. Peloubet. Corrosion studies of magnesium and its alloys. *Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs.* 1941, vol. 147, n°1353. Pages 273-299.
- ⁶⁸ D.L. Hawke, J.E. Hillis, M. Pekguleryuz, I. Nakatsugawa. *Magnesium and magnesium alloys. ASM Speciality Handbook*. Ohio (EU) : ASM Int, Materials Park, 1999. Page 196. ISBN: 0-87170-657-1.
- ⁶⁹ *Metals handbook, 8^{ème} edition. Vol. 1: Properties and Selection of Metals*. Ohio (EU) : ASM Int, Materials Park, 1961. Page 1086.
- ⁷⁰ K. Nisancioglu, O. Lunder, T.K. Aune. Dans : *Proceedings of the 47th annual world magnesium conference*, 1990. The International Magnesium Association, 1990. Page 47.
- ⁷¹ M. Jönsson, D. Thierry, N. LeBozec. The influence of microstructure on the corrosion behaviour of AZ91D studied by scanning Kelvin probe force microscopy and scanning Kelvin probe. *Corrosion Science*. 2007, vol. 48, n°3, pages 1193-1208.
- ⁷² S. Mathieu, C. Rapin, J. Steinmetz, P. Steinmetz. A corrosion study of the main constituent phases of AZ91D magnesium alloys. *Corrosion Science*. 2003, vol. 45, n°12, pages 2741-2755.
- ⁷³ G. Song. Recent progress in corrosion and protection of magnesium alloys. *Advanced Engineering Materials*. 2005, vol. 7, n°7, pages 563-586.
- ⁷⁴ O. Lunder, J.H. Nordlien, K. Nisancioglu. Corrosion resistance of cast Mg-Al alloys. *Corrosion Review*. 1997, vol. 15, n°3-4, pages 439-469.
- ⁷⁵ G. Song, A. Atrens. Understanding magnesium corrosion. A framework for improved alloy performance. *Advanced Engineering Materials*. 2003, vol. 5, n°12, pages 837-858.
- ⁷⁶ R. Ambat, N.N. Aung, W. Zhou. Evaluation of microstructural effects on corrosion behaviour of AZ91D magnesium alloy. *Corrosion Science*. 2000, vol. 42, n°8, pages 1433-1455.
- ⁷⁷ G. Ballerini, U. Bardi, R. Bignucolo, G. Ceraolo. About some corrosion mechanisms of AZ91D magnesium alloy. *Corrosion Science*. 2005, vol. 47, n°9, pages 2173-2184.
- ⁷⁸ S. Mathieu, C. Rapin, J. Hazan, P. Steinmetz. Corrosion behaviour of high pressure die-cast and semi-solid cast AZ91D alloys. *Corrosion Science*. 2002, vol. 44, n°12, pages 2737-2756.
- ⁷⁹ P. Uzan, D. Elizer, E. Aghion. The effect of the β phase and heat treatment on the corrosion behavior of magnesium AZ91 alloy. Dans : *Synthesis of Lightweight Metals III, proceedings of the symposium held at the TMS Annual Meeting*, San Diego, Californie, Etats-Unis, 1999. Warrendale: Minerals, Metals & Materials Society, 1999, pages 171-176.
- ⁸⁰ Y.J. Ko, C.D. Yim, J.D. Lim, K.S. Shin. Effect of Mg₁₇Al₁₂ precipitate on corrosion behaviour of AZ91D magnesium alloy. *Materials Science Forum*. 2003, vol. 419-422, pages 851-856.

-
- ⁸¹ N.N. Aung, W. Zhou. Effect of heat treatment on corrosion and electrochemical behaviour of AZ91D magnesium alloy. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2002, vol. 32, n°12, pages 1397-1401.
- ⁸² G. Song, A. Atrens, M. Dargusch. Influence of microstructure on the corrosion of diecast AZ91D. *Corrosion Science*. 1999, vol. 41, n°2, pages 249-273.
- ⁸³ C. Blawert, E. Morales, V. Heitmann, W. Dietzel, S. Jin, E. Ghali, S. Mändl. Corrosion properties of the skin of high pressure die cast AZ91 alloy. Dans : *Light metals 2005 - Calgary COM 2005 - 44th annual Conference of Metallurgists*. Montreal : Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, 2005, pages 109-126. ISBN : 1-89447-559-3.
- ⁸⁴ W. Zhang, S. Jin, E. Ghali, R. Tremblay. Skin and bulk corrosion properties of die cast and thixocast AZ91D magnesium alloy in 0.005M NaCl solution. *Canadian Metallurgical Quarterly*. 2006, vol. 45, n°2, pages 181-188.
- ⁸⁵ S. Jin, S. Amira, E. Ghali. Electrochemical impedance spectroscopy evaluation of the corrosion behavior of die cast and thixocast AXJ530 magnesium alloy in chloride solution. *Advanced Engineering Materials*. 2007, vol. 9, n°1-2, pages 75-83.
- ⁸⁶ M. Anik, P. Avci, A. Tanverdi, I. Celikyurek, B. Baksan, R. Gurler. Effect of the eutectic phase mixture on the anodic behavior of alloy AZ91. *Materials and Design*. 2005, vol. 27, n°5, pages 347-355.
- ⁸⁷ G. Baril, C. Deslouis, G. Galicia, N. Pébère, B. Tribollet. Corrosion study of Mg and AZ91D Mg alloy by electrochemical impedance spectroscopy. Dans : *Eurocorr 2004*, Nice, France. CD-Rom.
- ⁸⁸ R. Lindström, L.-G. Johansson, J.-E. Svensson. The influence of NaCl and CO₂ on the atmospheric corrosion of magnesium alloy AZ91. *Materials and Corrosion*. 2003, vol. 54, n°8, pages 587-594.
- ⁸⁹ C.B. Baliga, P. Tsakirooulos. Development of corrosion resistant magnesium alloys. Part 2. Structure of corrosion products on rapidly solidified Mg-16Al alloys. *Materials Science and Technology*. 1993, vol. 9, n°6, pages 513-519.
- ⁹⁰ C.B. Baliga, P. Tsakirooulos. Design of magnesium alloys with improved corrosion properties. Dans : *Magnesium Alloys and their Applications - DGM Conference*, Garmish-PartenKirchen, Allemagne. 1992, pages 119-126.
- ⁹¹ Y. Li, J. Lin, F.C. Loh, K.L. Tan. Characterization of corrosion products formed on a rapidly solidified Mg based EA55RS alloy. *Journal of Materials Science*. 1996, vol. 31, n°15, pages 4017-4023.
- ⁹² J.H. Nordlien, K. Nisancioglu, S. Ono, N. Masuko. Morphology and structure of oxide films formed on MgAl alloys by exposure to air and water. *Journal of the Electrochemical Society*. 1996, vol. 143, n°8, pages 2564-2572.
- ⁹³ J.H. Nordlien, K. Nisancioglu, S. Ono, N. Masuko. Morphology and structure of water-formed oxides on ternary MgAl alloys. *Journal of the Electrochemical Society*. 1997, vol. 144, n°2, pages 461-466.
- ⁹⁴ M. Jönsson, D. Persson, D. Thierry. Corrosion Product formation during NaCl induced atmospheric corrosion of magnesium alloy AZ91D. *Corrosion Science*. 2007, vol. 49, n°3, pages 1540-1558.
- ⁹⁵ H. Ardelean, C.-M. Pradier, P. Marcus. *Rapport d'étude bibliographique sur la corrosion et la protection anticorrosion du magnésium et de ses alliages*. Rapport. 1998. Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris.

-
- ⁹⁶ P. Schmutz, V. Guillaumin, R.S. Lillard, J.A. Lillard, G.S. Frankel. Influence of dichromate ions on corrosion processes on pure magnesium. *Journal of the Electrochemical Society*. 2003, vol. 150, n°4, pages B99-B110.
- ⁹⁷ G.L. Makar, J. Kruger, K. Sieradzki. Stress corrosion cracking of rapidly solidified magnesium-aluminium alloys. *Corrosion Sciences*. 1993, vol. 34, n°8, pages 1311-1342.
- ⁹⁸ X. Hallopeau, T. Beldjoudi, C. Fiaud, L. Robbiola. Corrosion resistance and electrochemical behaviour of Mg and AZ91E alloy in aqueous electrolyte solutions. Inhibiting effect of XO_y^{n-} ions. *Corrosion Reviews*. 1998, vol. 16, n°1-2, pages 27-42.
- ⁹⁹ G.T. Parthiban, S. Muralidhran, N. Palaniswamy, K. Chittukala, D. Chanthraleka, A. Shamitha Begum. Studies on surface treatment of magnesium alloy for corrosion protection. *Journal of the Electrochemical Society of India*. 2005, vol. 54, n°4, pages 129-134.
- ¹⁰⁰ D. Daloz, C. Rapin, P. Steinmetz, G. Michot. Corrosion inhibition of rapidly solidified Mg-3%Zn-15%Al magnesium alloy with sodium carboxylates. *Corrosion*. 1998, vol. 54, n°6, pages 444-451.
- ¹⁰¹ J.E. Gray, B. Luan. Protective coatings on magnesium and its alloys – a critical review. *Journal of Alloys and Compounds*. 2002, vol. 336, n°1-2, pages 88-113.
- ¹⁰² C.K. Mittal. Chemical conversion and anodized coatings. *Transactions of the Metal Finishers' Association of India*. 1995, vol. 4, n°4, pages 227-237.
- ¹⁰³ J.I. Skar, M. Walter, D. Albright. Non-chromate conversion coatings for magnesium die castings. *Society of Automotive engineers. Special publication: characteristics and applications of magnesium in automotive design*. 1997, vol. SP-1250, pages 7-11.
- ¹⁰⁴ L. Lacourcelle. La préparation des surfaces (suite). Alliages de magnésium. Galvano-Organo. 1996, vol. 65, n°665, pages 275-278.
- ¹⁰⁵ K. Brunelli, M. Dabalà, I. Calliari, M. Magrini. Effect of HCl pre-treatment on corrosion resistance of cerium-based conversion coatings on magnesium and magnesium alloys. *Corrosion Science*. 2005, vol. 47, n°4, pages 989-1000.
- ¹⁰⁶ S. Jacques. *Nouveau traitement de surface du zinc par des acides organiques d'origine végétale : la carboxylation*. Thèse. Sciences. 2005. Université Henri Poincaré, Nancy I.
- ¹⁰⁷ F.W. Eppensteiner, M.R. Jenkins. Chromate conversion coatings. *Metal finishing*. 1975, vol. 73, n°9, pages 29-34.
- ¹⁰⁸ J. Horner. Chromate post treatments. *Metal finishing*. 1990, vol. 88, n°2, pages 76-80.
- ¹⁰⁹ L.F.G. Williams. The mechanism of formation of chromate conversion films on zinc. *Surface Technology*. 1976, vol. 4, n°4, p. 355-366.
- ¹¹⁰ H. Umehara, M. Takaya, T. Itoh. Corrosion resistance of the die casting AZ91D magnesium alloy with paint finishing. *Aluminium*. 1999, vol. 75, n°7-8, page 634-641.
- ¹¹¹ S. Ono, K. Asami, T. Osaka. Characterization of chemical conversion coating films grown on magnesium. Dans : *Proceedings of the 13th international corrosion congress*, Melbourne, Australie. Clayton, Australia : Australasian Corrosion Association, 1996. CR-Rom, papier 80/1- 80/6, pages 80-87.

-
- ¹¹² A.Y. Simaranov, A.L. Marshakov, Y.N. Mikhailovskii. Correlation between the composition and protection ability of chromate coating on magnesium. *Zashchita Metallov*. 1992, vol. 28, n°5, pages 744-749.
- ¹¹³ S. Natarajan, V. Ravikiran. Evaluation of electrochemical and surface characteristics of conversion coatings on ZM21 magnesium alloy. *Surface Engineering*. 2006, vol. 22, n°4, pages 287-293.
- ¹¹⁴ X.P. Zhang, G. Chen. Immersion and electrochemical tests study on corrosion resistance of chrome-free chemical conversion film on AZ91D Mg alloy in 5 wt% NaCl solution. *Surface Review and Letters*. 2005, vol. 12, n°3, pages 417-424.
- ¹¹⁵ R.J. Hill, J.B. Jones. The crystal structure of hopeite. *American Mineralogist*. 1976, vol. 61, n°9-10, pages 987-995.
- ¹¹⁶ L. Kouisni, M. Azzi, M. Zertoubi, F. Dalard, S. Maximovitch. Phosphate coatings on magnesium alloy AM60 part 1: study of the formation and the growth of zinc phosphate films. *Surface and Coatings Technology*. 2004, vol. 185, n°1, pages 58-67.
- ¹¹⁷ L. Kouisni, M. Azzi, F. Dalard, S. Maximovitch. Phosphate coatings on magnesium alloy AM60 part 2: electrochemical behaviour in borate buffer solution. *Surface and Coatings Technology*. 2005, vol. 192, n°2-3, pages 239-246.
- ¹¹⁸ D.H. Hawke, D.L. Albright. A phosphate-permanganate conversion coating for magnesium. *Metal Finishng*. 1995, vol. 93, n°10, pages 34-38.
- ¹¹⁹ W. Zhou, D. Shan, E.-N. Han, W. Ke. Phosphate conversion coating on diecast AZ91D and its corrosion resistance. *Materials Science Forum*. 2005, vol. 488-489, pages 819-822.
- ¹²⁰ S. Wu, M. Zhao, J. Luo, Y. Mao. Properties of conversion coatings of magnesium alloys by a phosphate-permanganate solution. *Materials Science Forum*. 2005, vol. 488-489, pages 665-668.
- ¹²¹ M. Zhao, S. Wu, J. Luo, Y. Fukuda, H. Nakae. A chromium-free conversion coating of magnesium alloy by a phosphate-permanganate solution. *Surface and Coatings Technology*. 2006, vol. 200, n°18-19, pages 5407-5412.
- ¹²² K.Z. Chong, T.S. Shih. Conversion-coating treatment for magnesium alloy by a permanganate-phosphate solution. *Materials Chemistry and Physics*. 2003, vol. 80, n°1, pages 191-200.
- ¹²³ G. Bech-Nielsen, P. Leisner. Development and corrosion testing of new conversion coatings for magnesium alloys (in particular AZ91B + 0.5 % Si): stannate and zincate coatings. Dans : *78th Annual technical conference of the American electroplaters and surface finishers society AESF*, Toronto, Canada. 1991, pages 743-751.
- ¹²⁴ H. Huo, Y. Li, F. Wang. Corrosion of AZ91D magnesium alloy with a chemical conversion coating and electroless nickel layer. *Corrosion Science*. 2004, vol. 46, n°6, pages 1467-1477.
- ¹²⁵ M.A. González-Nuñez, C.A. Nuñez-Lopez, P. Skeldon, G.E. Thompson, H. Karimzadeh, P. Lyon, T.E. Wilks. A non-chromate conversion coating for magnesium alloys and magnesium-based metal matrix composites. *Corrosion Science*. 1995, vol. 37, n°11, pages 1763-1772.
- ¹²⁶ M.A. González-Nuñez, P. Skeldon, G.E. Thompson, H. Karimzadeh. Kinetics of the development of a nonchromate conversion coating for magnesium alloys and magnesium-based metal matrix composites. *Corrosion*. 1999, vol. 55, n°12, pages 1136-1143.

-
- ¹²⁷ L. Anicai, R. Masi, M. Santamaria, F. Di Quarto. A photoelectrochemical investigation of conversion coatings on Mg substrates. *Corrosion Science*. 2005, vol. 47, n°12, pages 2883-2900.
- ¹²⁸ C.S. Lin, H.C. Lin, K.M. Lin, W.C. Lai. Formation and properties of stannate conversion coatings on AZ61 magnesium alloys. *Corrosion Science*. 2006, vol. 48, n°1, pages 93-109.
- ¹²⁹ A.L. Rudd, C.B. Breslin, F. Mansfeld. The corrosion protection afforded by rare earth conversion coatings applied to magnesium. *Corrosion Science*. 2000, vol. 42, n°2, pages 275-288.
- ¹³⁰ M. Dabalà, K. Brunelli, E. Napolitani, M. Magrini. Cerium-based chemical conversion coating on AZ63 magnesium alloy. *Surface and Coatings Technology*. 2003, vol. 172, n°2-3, pages 227-232.
- ¹³¹ H. Ardelean, C. Fiaud, P. Marcus. Enhanced corrosion resistance of magnesium and its alloys through the formation of cerium (and aluminium) oxide surface film. *Materials and Corrosion*. 2001, vol. 52, n°12, pages 889-895.
- ¹³² C. Rapin. *Etude de l'inhibition de la corrosion aqueuse du cuivre*. Thèse. Sciences. 1994. Université Henri Poincaré - Nancy I.
- ¹³³ E. Rocca, G. Bertrand, C. Rapin, J.C. Labrune. Inhibition of copper aqueous corrosion by non-toxic linear sodium heptanoate: mechanism and ECAFMS study. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2001, vol. 503, n°1-2, p. 133-140.
- ¹³⁴ C. Rapin, P. Steinmetz, J. Steinmetz. Etude de l'inhibition de la corrosion aqueuse du cuivre par les carboxylates linéaires saturés. I : Pouvoir inhibiteur des carboxylates linéaires de formule $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COONa}$. *La Revue de Métallurgie - Cahiers d'Informations Techniques*. 1996, vol. 93, n°2, pages 281-290.
- ¹³⁵ V. Beucler-Bour. *Etude d'une famille d'inhibiteurs organiques de la corrosion de l'acier*. Thèse. Sciences. 1993. Université Henri Poincaré - Nancy I.
- ¹³⁶ M. François, M.I. Saleh, P. Rabu, M. Souhassou, B. Malaman, J. Steinmetz. Structural transition at 225 K of the trinuclear Fe(III) heptanoate $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_{13})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$. *Solide State Science*. 2005, vol. 7, n°10, pages 1236-1246.
- ¹³⁷ J. Peultier. *Traitement de conversion du zinc à base d'acides carboxyliques*. Thèse. Sciences. 2000. Université Henri Poincaré - Nancy I.
- ¹³⁸ J. Peultier, E. Rocca, J. Steinmetz. Zinc carboxylating: a new conversion treatment of zinc. *Corrosion Science*. 2003, vol. 45, n°8, pages 1703-1716.
- ¹³⁹ E. Rocca. *Passivation du plomb pur et de ses alliages en milieux sulfurique et atmosphérique*. Thèse. Sciences. 1999. Université Henri Poincaré - Nancy I.
- ¹⁴⁰ E. Rocca, C. Rapin, F. Mirambet. Inhibition treatment of the corrosion of lead artefacts in atmospheric conditions and by acetic acid vapour: use of sodium decanoate. *Corrosion Science*. 2004, vol. 46, n°3, pages 653-665.
- ¹⁴¹ E. Rocca, J. Steinmetz. Inhibition of lead corrosion with saturated linear aliphatic chain monocarboxylates of sodium. *Corrosion Science*. 2001, vol. 43, n°5, pages 891-902.
- ¹⁴² J. Steinmetz, P. Steinmetz, M. François, E. Rocca. Protection anticorrosion des métaux par des savons métalliques. Dans : *Proceedings Matériaux 2006*, Dijon, France. 2006, CD-Rom.

-
- ¹⁴³ E. Rocca, C. Caillet, A. Mesbah, M. François, J. Steinmetz. Intercalation in zinc-layered hydroxide: zinc hydroxyheptanoate used as protective material on zinc. *Chemistry of Materials*. 2006, vol. 18, n° 26, pages 6186-6193.
- ¹⁴⁴ F. Lacouture – Di Martino. *Synthèse et caractérisation de carboxylates métalliques, produits de traitement de conversion de surface*. Thèse. Sciences. 2002. Université Henri Poincaré - Nancy I.
- ¹⁴⁵ A. Mesbah, C. Juers, F. Lacouture, S. Mathieu, E. Rocca, M. François, J. Steinmetz. Inhibitors for magnesium corrosion: Metal organic framework. *Solid State Science*. 2007, vol. 9, n°3-4, pages 322-328.
- ¹⁴⁶ H. Umehara, S. Terauchi, M. Takaya. Structure and corrosion behaviour of conversion coatings on magnesium alloys. *Materials Science Forum*. 2000, vol. 350-351, pages 273-282.
- ¹⁴⁷ H. Umehara, M. Takaya, S. Terauchi. Permanganate conversion coatings for magnesium alloys. *Materials Science Forum*. 2003, vol. 419-422, pages 666-669.
- ¹⁴⁸ S.-J. Kim, Y. Zhou, R. Ichino, M. Okido, S. Tanikawa. Characterization of the chemical conversions films that form on Mg-Al alloy in colloidal silica solution. *Metals and Materials International*. 2003, vol. 9, n°2, pages 207-213.
- ¹⁴⁹ M. Boinet. *Anodisation plasma de métaux (AM60, Al1050) : suivi par émission acoustique. Structure, composition et propriétés électrochimiques des revêtements obtenus*. Thèse. Sciences. 2004. Institut National Polytechnique de Grenoble.
- ¹⁵⁰ C. Blawert, W. Dietzel, E. Ghali, G. Song. Anodizing treatments for magnesium alloy and their effect on corrosion resistance in various environments. *Advanced Engineering Materials*. 2006, vol. 8, n°6, pages 511-533.
- ¹⁵¹ S. Ono, K. Asami, T. Osaka, N. Masuko. Structure of anodic films formed on magnesium. *Journal of the Electrochemical Society*. 1996, vol. 143, n°3, pages L62-L63.
- ¹⁵² F. Jaspard-Mécusson, G. Henrion, T. Czerwicz, T. Belmonte, A. Viola. Oxydation de l'aluminium en plasma électrolytique : contrôle du procédé et mécanismes de croissance. Dans : *Matériaux 2006*, Dijon, France. 2006, CD-Rom.
- ¹⁵³ S. Verdier, M. Boinet, S. Maximovitch, F. Dalard. Formation, structure and composition of anodic films on AM60 magnesium alloy obtained by DC plasma anodising. *Corrosion Science*. 2005, vol. 47, n°6, pages 1429-1444.
- ¹⁵⁴ A. Yamamoto, A. Watanabe, K. Sugahara, H. Tsubakino, S. Fukumoto. Improvement of corrosion resistance of magnesium alloys by vapor deposition. *Scripta Materialia*. 2001, vol. 44, n°7, pages 1039-1042.
- ¹⁵⁵ H. Hoche, H. Scheerer, D. Probst, E. Broszeit, C. Berger. Development of a plasma surface treatment for magnesium alloys to ensure sufficient wear and corrosion resistance. *Surface and Coatings Technology*. 2003, vol. 174-175, pages 1018-1023.
- ¹⁵⁶ G. Petzow. *Metallographic Etching*. Metals Park, Ohio (EU) : American Society for Metals, 1978. Page 72. ISBN : 0-87170-002-6.
- ¹⁵⁷ Pouchoux. *La recherche aérospatiale*. 1984, vol. 3, page 167.
- ¹⁵⁸ LOGICIEL DIFFRAC-AT. Pour Windows, version 3.3, SOCABIM 1986-93, SIEMENS 1993.

-
- ¹⁵⁹ A.S.T.M. D1384-87, Annal Book of ASTM standards – ASTM. Philadelphia, Pa 19103. 1986.
- ¹⁶⁰ I. Epelboin, C. Gabrielli, M. Keddam, H. Takenouti. Alternating-current measurements applied to corrosion studies and corrosion-rate determination. *Electrochemical corrosion testing, ASTM STP*. 1981, vol. 727, pages 150-166.
- ¹⁶¹ C. Rochaix. *Electrochimie. Thermodynamique - Cinétique*. Paris : Éditions Nathan, 1996. ISBN : 2-09-177866-4.
- ¹⁶² W.B. Pearson. Handbook of Crystallographic data for Intermetallic Phases. 1-3, 1985.
- ¹⁶³ C. Blawert, V. Heitmann, E. Morales, W. Dietzel, S. Jin, E. Ghali. Corrosion properties of the skin and bulk of semi-solid processed and high pressure die cast AZ91 alloy. *Canadian Metallurgical Quarterly*. 2005, vol. 44, n°2, pages 137-146.
- ¹⁶⁴ Corrosion des métaux et alliages. Ouvrage placé sous la direction de Gérard BERANGER et Henri MAZILLE. Chapitre V « Caractérisation électrochimique de la corrosion », rédigé par Jean-Pierre MILLET et Michel KEDDAM. Éditions Hermès Sciences (2002). ISBN : 2-7462-0466-5.
- ¹⁶⁵ Z. Wang, H.S.C. O'Neill, P. Lazor, S.K. Saxena. High pressure Raman spectroscopy study of spinel $MgCr_2O_4$. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2002, vol. 65, n°11, pages 2057-2061.
- ¹⁶⁶ Y.-S. Li, K. Wang, P. He, B.X. Huang, P. Kovacs. Surface-enhanced Raman spectroelectrochemical studies of corrosion films on implant Co-Cr-Mo alloy in biosimulating solutions. *Journal of Raman Spectroscopy*. 1999, vol.30, pages 97-103.
- ¹⁶⁷ S. Kikuchi, K. Kawauchi, M. Kurosawa, H. Honjho, T. Yagishita. Non-destructive rapid analysis discriminating between chromium(VI) and chromium(III) oxides in electrical and electronic equipment using Raman spectroscopy. *Analytical Sciences*. 2005, vol. 21, pages 197-198.
- ¹⁶⁸ www.lasurface.com.
- ¹⁶⁹ S. Kannan, A.F. Lemos, J.H.G. Rocha, J.M.F. Ferreira. Characterization and mechanical performance of the Mg-Stabilized β - $Ca_3(PO_4)_2$ prepared from Mg-substituted Ca-deficient apatite. *Journal of American Ceramics Society*. 2006, vol. 89, n°9, pages 2757-2761.
- ¹⁷⁰ D. Uy, A.E. O'Neill, L. Xu, W.H. Weber, R.W. McCabe. Observation of cerium phosphate in aged automotive catalysts using Raman spectroscopy. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2003, vol. 41, n°3, pages 269-278.
- ¹⁷¹ F. Huang, Z. Yuan, H. Zhan, Y. Zhou, J. Sun. Synthesis and electrochemical performance of nanosized magnesium tin composite oxides. *Materials Chemistry and Physics*. 2004, vol. 83, n°1, pages 16-22.