

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou
Faculté Génie de La Construction
Département de Génie Mécanique



MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention du diplôme de Master Académique en

Génie Mécanique

Spécialité

Génie Des Matériaux

Thème

*Etude de l'effet de la
déformation sur la corrosion du
magnésium*

Réalisée par :
Mme Ouamara Thanina

Encadré par :
Pr ZAZI NACER

Co-encadrée par :
Mm BEN ABDESSELAM DJEDJIGA

Remerciements

Je tiens avant tout à remercier Dieu le Tout-Puissant pour m'avoir donné la capacité de comprendre et d'analyser des concepts complexes, pour m'avoir guidé dans mes études et pour m'avoir permis d'atteindre ce stade de mon parcours.

Je voudrais exprimer ma gratitude à mon encadreur de mémoire Professeur Nacer ZAZI pour ses conseils précieux, son aide dans le cheminement de cette étude et pour la peine qu'il s'est donné tout au long de ce travail afin de faire de ce document, ce qu'il représente.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance sincère à ma co-promotrice, Mme BEN ABDESSELAM Djedjiga, votre soutien, vos conseils éclairés et votre dévouement ont été essentiels par la réalisation de ce mémoire. Sans vous, je n'aurais pas pu mener à bien ce projet.

Je tiens aussi à remercier l'ingénieur du laboratoire SDM Mme YAKOUBI Milyada de m'avoir aidé à réaliser toutes mes expériences. Je remercie également tous les membres du laboratoire LMSÉ.

Je suis également reconnaissant aux personnels qui travaillent au Hall Technologique de Oued Aissi.

Je remercie les membres du jury pour avoir pris le temps d'évaluer ce travail avec attention et pour leur précieuse contribution lors de sa soutenance.

Et pour finir, je remercie tous les auteurs dont les travaux ont été cités dans mes références bibliographiques, pour la richesse des informations qu'ils ont apportées et qui ont enrichi mes connaissances.

Dédicaces

Je dédie ce travail en signe de respect, d'amour et de reconnaissance à :

Ma mère,

Pour son amour inconditionnel, son soutien indéfectible et ses sacrifices sans fin. Merci de toujours croire en moi et de m'encourager à avancer.

À mes frères et à tous les membres de ma

famille,

À mes amis,

À mes enseignants,

Pour votre soutien, vos enseignements précieux et d'être un guide tout au long de mes études. Vous avez été des sources d'inspiration et de motivation dans la réalisation de ce travail.

À Mme BEN ABDESSELAM Djedjiga, en particulier,

Pour votre accompagnement exceptionnel, vos conseils éclairés et votre soutien inestimable. Votre dévouement et votre expertise ont été essentiels à l'aboutissement de ce mémoire.





Figure 1: Pression de la vapeur de magnésium en fonction de la température.	7
Figure 2: Electrolyse de Magnésium Chlorure.	13
Figure 20: La composante dépendant de la vitesse de la force agissant sur une charge en mouvement est normale à v et à la direction de B . Elle est aussi proportionnelle à la composante de v normale à B . soit à $v \sin \theta$	55
Figure 21: Organigramme de travail.	59
Figure 22: Découpage de Blocs de magnésium	60
Figure 23: Presse de shoppress.....	61
Figure 24: Perçage d'échantillon avec une mèche de 1.2 mm de diamètre.	62
Figure 25: les échantillons reliés à un conducteur en cuivre.....	62
Figure 26: Échantillons enrobés.....	63
Figure 27: Polisseuse STRUERS.	64
Figure 28: Microscope optique de type « HUND WETZLAR ».	64
Figure 29: Duromètre HOMMEL.	65
Figure 30 : Principe de l'essai de dureté Vickers.	66
Figure 31: Tests de corrosion réalisés.	68
Figure 32: Dispositif réalisé pour la mesure d'une courbe de polarisation potentiostatique. .	70
Figure 33: Corrosion sous tensions de l'échantillon déformé et non déformé.	71
Figure 34: Corrosion sous tensions des échantillons déformés et non déformé.	72
Figure 35: Dépôt sur l'échantillon déformé et non déformé.	72
Figure 36: Figure de corrosion du magnésium après polissage des échantillons : a) non déformer, b) déformer avec un taux de déformation de 10,4%, c) déformer avec un taux de déformation de 23% d) déformer avec un taux de déformation de 38%. Les zones encadrées contiennent une corrosion localisée, les zones encadrées contiennent une corrosion localisée orientées dans la direction des saillants.....	74
Figure 37: Suivi du potentiel de corrosion libre, durant une heure de corrosion, des échantillons de magnésium,  non déformé,  déformer avec un taux de déformation de 10,4%,  déformer avec un taux de déformation de 23%,  déformer avec un taux de déformation de 38%.	76
Figure 38: Morphologie de corrosion du magnésium après une heure d'OCP, a) non déformer, b) déformer avec un taux de déformation de 10%, c) déformer avec un taux de déformation de 23% d) avec un taux de déformation de 38%.....	77

Figure 39: Suivi du potentiel de corrosion libre en fonction du temps d'immersion pendant cinq jours, des échantillons de magnésium, ○ non déformé, □ déformer avec un taux de déformation de 10,4%, △ déformer avec un taux de déformation de 23%, ✘ déformer avec un taux de déformation de 38%.....	78
Figure 40: Microstructure du magnésium après cinq jours d'OCP. a) non déformé b) déformer avec un taux de déformation de 10,4% c) déformer avec un taux de déformation de 23% d) déformer avec un taux de déformation de 38%.	79
Figure 41: Suivi du potentiel de corrosion libre, durant une heure de corrosion, des échantillons de magnésium, ○ non déformé, □ déformer avec un taux de déformation de 10,4%, △ déformer avec un taux de déformation de 23%, ✘ déformer avec un taux de déformation de 38%.	80
Figure 42 : Microstructure du magnésium après une heure d'OCP + polarisation : a) non déformer, b) déformer avec un taux de déformation de 10,4%, c) déformer avec un taux de déformation de 23%, et d) déformer avec un taux de déformation de 38%.....	82
Figure 43: Suivi du potentiel de polarisation, après cinq jours d'immersion, des échantillons de magnésium, ○ non déformé.....	83
Figure 44: Suivi du potentiel de polarisation, après cinq jours d'immersion, des échantillons de magnésium, des échantillons-de magnésium, △ déformer avec un taux de déformation de 10,4%.....	84
Figure 45: Suivi du potentiel de polarisation, après cinq jours d'immersion, des échantillons de magnésium, □ déformer avec un taux de déformation de 23%.	85
Figure 46: Suivi du potentiel de polarisation, après cinq jours d'immersion, d'échantillon ✘ déformer avec un taux de déformation de 38%.....	86
Figure 47: Suivi du potentiel de corrosion libre, durant cinq heures de corrosion, des échantillons de magnésium, ○ non déformé, △ déformer avec un taux de déformation de 23%.....	88
Figure 48: Microstructure du magnésium après une heure d'OCP : a) Corrosion sans champ d'échantillon non déformé, b) Corrosion sans champ d'échantillon déformé.	89
Figure 49: Suivi du potentiel de corrosion libre, durant cinq heures de corrosion, des échantillons de magnésium, ○ non déformé avec champs d'une valeur de 22 mT, △ déformer avec un taux de déformation de 23% sous un champ magnétique perpendiculaire de faible intensité d'une valeur de 22 mT.	90

Figure 50: Microstructure du magnésium après cinq heures d'OCP : a) Corrosion en présence du champ magnétique de faible intensité d'une valeur de 22 mT sur la surface de l'échantillon non déformé b) Corrosion en présence du champ magnétique de faible intensité d'une valeur de 22 mT sur la surface de l'échantillon déformé. 91

Figure 51: Suivi du potentiel de corrosion libre, durant cinq heures de corrosion, des échantillons de magnésium, \triangle déformer à avec un taux de déformation de 23% sans champ, \square déformer à avec un taux de déformation de 23% sous un champ magnétique de faible intensité perpendiculaire de valeur 22 mT. 92

Figure 52: Microstructure du magnésium après une heure d'OCP : a) Corrosion sans champ d'échantillon déformé avec un taux de déformation de 23% b) Corrosion d'échantillon déformé avec un taux de déformation de 23% sous un champ magnétique de faible intensité perpendiculaire de valeur 22 mT. 93

Figure 53: Suivi du potentiel de corrosion libre, durant cinq heures de corrosion, des échantillons de magnésium, \bigcirc non déformé *en absence du champ*, \square non déformé en présence du champ. 94

Figure 54: Microstructure du magnésium après une heure d'OCP : a) Corrosion en absence du champ magnétique de l'échantillon non déformé b) Corrosion en présence du champ magnétique de l'échantillon non déformé. 95

Figure 55: Suivi du potentiel de corrosion libre, durant cinq heures de corrosion, des échantillons de magnésium, \bigcirc non déformé, \triangle déformé à avec un taux de déformation de 23%. 96

Figure 56: Microstructure du magnésium après une heure d'OCP : a) dépôt sur la surface de l'échantillon non déformé b) dépôt sur la surface de l'échantillon déformé. 97

Tableau I: Matières premières de base pour l'extraction du magnésium.....	5
Tableau II: La composition et les propriétés de certains alliages de magnésium.	8
Tableau III: Composition chimique et propriétés mécaniques des alliages de fonderie et de corroyage de magnésium.....	9
Tableau IV: Exemples de composition de magnésium en sortie d'électrolyse.	14
Tableau V: Propriétés physiques et mécaniques de l'os naturel et de certains matériaux d'implants...	18
Tableau VI: Facteurs de corrosion.	25
Tableau VII: Vitesse de corrosion et la tenue à la corrosion uniforme.	28
Tableau VIII: Enthalpies libres de formation de quelques oxydes et sulfures à 20 °C.....	34
Tableau X: Système de glissement pour les métaux à structure cubique à faces centrées, cubique centrée ou hexagonale compacte.	52
Tableau XI: La composition chimique de l'alliage de magnésium.	60
Tableau XII: Taux de déformation pour chaque échantillon.....	61
Tableau XIII : Dureté Vickers du magnésium en fonction du taux de déformation.	75
Tableau XIV : Résistance à la polarisation et potentiel de corrosion du magnésium après une heure OCP suivi d'un test de polarisation dans une solution de 0.9% de NaCl en poids.....	81
Tableau XV: Résistance à la polarisation et potentiel de corrosion du magnésium après cinq jours d'immersion suivi d'un test de polarisation.	87

Liste des figures.....	I
Liste des tableaux.....	II
INTRODUCTION GENERALE	1
I.1-INTRODUCTION	4
I.2- ORIGINE DU MAGNESIUM.....	4
I.3- PROPRIETES DU MAGNESIUM PUR.....	5
I.4- ALLIAGES DE MAGNESIUM	7
I.4.1. LES ALLIAGES DE MAGNESIUM DE FONDERIE	9
I.4.2. LES ALLIAGES DE MAGNESIUM DE CORROYAGE	10
I.5.1 PROCEDES ELECTROLYTIQUES	11
I.5.1.1 <i>Obtention de MgCl₂</i>	12
I.5.1.2 <i>Électrolyse du MgCl₂</i>	13
I.5.1.3 <i>Conditionnement et caractéristiques du métal produit</i>	13
I.6 PROFIL CARACTERISTIQUE DES ALLIAGES DE MAGNESIUM.....	14
I.7 APPLICATIONS.....	15
I.7.1 APPLICATIONS AUTOMOBILES	15
I.7.2 APPLICATIONS AEROSPATIALES	16
I.7.3 APPLICATIONS MEDICALES	17
I.7.4 APPLICATIONS SPORTIVES.....	19
I.7.5 APPLICATIONS ELECTRONIQUES.....	19
I.8 -CONCLUSION.....	21
II.1-INTRODUCTION	24
II.2-FACTEURS DE CORROSION	25
II.3-LES DIFFERENTS TYPES DE CORROSION.....	25
II.3-1. LA CORROSION CHIMIQUE	25
II.3-2. CORROSION ELECTROCHIMIQUE.....	26
II.3-3. CORROSION BIOCHIMIQUE.....	27
II.4-4 LES DIFFERENTES FORMES DE LA CORROSION	27
II.4-4-1. <i>Corrosion uniforme</i>	27
II.4-4-2. <i>Corrosion galvanique</i>	29
II.4-4-3. <i>Corrosion par piqûre</i>	29
II.4-4-4. <i>Corrosion par crevasse</i>	30
II.4-4-5. <i>Corrosion intergranulaire</i>	30
II.4-4-6. <i>Corrosion sous contrainte</i>	32
II.4-4-7. <i>Corrosion – érosion</i>	33
II.4-5. CORROSION BACTERIENNE.....	33
II.5- CORROSION DES METAUX ET ALLIAGES.....	33
II.5.1- CORROSION SECHE.....	33

II.5.2- CORROSION HUMIDE	35
II.6- COURANT DE CORROSION	36
II.7- POTENTIEL D'UNE ELECTRODE.....	38
II.7.1- POTENTIEL D'EQUILIBRE	38
II.7.2- POTENTIEL DE CORROSION	38
II.7.3- MESURE DES POTENTIELS	39
II.7.4- ELECTRODES DE REFERENCE	39
II.8- VARIATION DE POTENTIEL DE CORROSION EN FONCTION DU TEMPS..	39
II.9- PROTECTION CONTRE LA CORROSION	40
II.9.1- PROTECTION ELECTROCHIMIQUE	40
<i>II.9.1.1- La protection cathodique</i>	<i>40</i>
<i>II.9.1.2- La protection anodique</i>	<i>41</i>
II.9.2- PROTECTION PAR REVETEMENT	41
<i>II.9.2.1- Revêtement métallique</i>	<i>41</i>
II.9.2.1.1- Les revêtements anodiques.....	41
II.9.2.1.2- Les revêtements cathodiques.....	42
II.9.3- PROTECTION PAR INHIBITEURS DE CORROSION.....	42
<i>II.9.3.1- Les inhibiteurs organiques</i>	<i>42</i>
<i>II.9.3.2- Les inhibiteurs minéraux.....</i>	<i>42</i>
III.1-INTRODUCTION	47
III.2- DEFINITION DE LA DEFORMATION PLASTIQUE	47
III. 3- DISLOCATIONS ET MECANISMES ASSOCIES	49
III. 4- SYSTEME DE GLISSEMENT.....	51
III. 5- L'ECROUISSAGE	53
III.2.1-INTRODUCTION.....	54
III.2.2- DEFINITION DU CHAMP MAGNETIQUE	54
III.2.3- COMPORTEMENTS DES MATERIAUX EN REPONSE A UN CHAMP MAGNETIQUE.....	55
III.2.4- MORPHOLOGIE DU DEPOT EN PRESENCE DE CHAMP MAGNETIQUE.....	56
III.2.5- L'EFFET DU CHAMP MAGNETIQUE EN ELECTROCHIMIE.	56
IV.1-INTRODUCTION.....	59
IV.2-ORGANIGRAMME	59
IV.3-ALLIAGE ETUDIE.....	60
IV.4-METHODES D'ELABORATION.....	60
IV.4-1-PREPARATION DES ECHANTILLONS.....	60
IV.4-2-ENROBAGE DES ECHANTILLONS	63
IV.4-3-POLISSAGE	63
IV.4-4-EXAMEN AU MICROSCOPE OPTIQUE	64
IV.4-5-MESURE DE LA DURETE	65
IV.5-PREPARATION DE LA SOLUTION D'IMMERSION	67

IV.6- MESURE DU POTENTIEL DE CORROSION LIBRE (OCP).....	67
IV.6-1-METHODE EXPERIMENTALE UTILISEE	67
IV.6-1-1-Corrosion libre (Chronopotentiometrie).....	68
IV.6-1-2- Les étapes de corrosion libre (OCP) (sans imposition du tentions).....	68
IV.7-TRACER LES COURBES DE POLARISATION.....	69
IV.7-1-ETAPES DE REALISATION.....	69
IV.7-2 CALCUL LA RESISTANCE DE POLARISATION ET LE POTENTIEL DE CORROSION	70
IV.8- CORROSION SOUS TENTIONS.....	71
IV.8.1- ETAPES DE REALISATION	71
V. MICROSTRUCTURE DE L'ALLIAGE DE MAGNESIUM.....	74
V.1- OBSERVATION OPTIQUE (AVANT CORROSION).....	74
V.2- TAUX DE DEFORMATION ET DURETE	75
V.3- EVOLUTION DU POTENTIEL DE CORROSION LIBRE	76
V.3.1- APRES UNE HEURE DE CORROSION A CIRCUIT OUVERT (OCP).....	76
V.3.2- MORPHOLOGIE DE CORROSION APRES UNE HEURE D'IMMERSION	77
V.3.3- APRES CINQ JOURS DE POTENTIEL LIBRE A CIRCUIT OUVERT (OCP).....	78
V.3.4- EVOLUTION DE LA MORPHOLOGIE DE CORROSION APRES IMMERSION.....	79
V.3.4.1- Morphologie de corrosion après 5 jours d'immersion.....	79
V.4 -LES COURBES DE POLARISATION	80
V.4.1- COURBES DE POLARISATION APRES UNE HEURE D'IMMERSION	80
V.4.2- EVOLUTION DE LA MORPHOLOGIE DE CORROSION APRES POLARISATION	82
V.4.2.1- Après une heure d'immersion suivi d'une polarisation.....	82
V.5 - COURBES DE POLARISATION APRES CINQ JOURS D'IMMERSION.....	83
V.6- CORROSION SOUS TENSIONS.....	87
V.6.1 – APRES CINQ HEURES OCP.....	88
V.6.1.1 Sans champ magnétique.....	88
V.6.1.2 - Morphologie de corrosion après 5 heures d'immersion.....	89
V.7 AVEC CHAMP MAGNETIQUE DE VALEUR DE 22 MT	90
V.7.1 - MORPHOLOGIE DE CORROSION APRES 5 HEURES D'IMMERSION	91
V.8 INFLUENCE DU CHAMP MAGNETIQUE	92
V.9- DEPOT	96
V.9.1 – APRES CINQ HEURES OCP.....	96
V.9.1.2 - Morphologie de dépôt d'échantillon non déformé et déformé après 5 heures d'immersion	97

Introduction générale

Introduction générale

Le magnésium et ses alliages occupent une place croissante dans les matériaux d'ingénierie grâce à leur légèreté, leur haute résistance/poids et leurs excellentes propriétés mécaniques. Ces caractéristiques les rendent attrayants pour des utilisations dans les secteurs de l'industrie l'aéronautique, de l'automobile, de l'électronique et médical. L'économie d'énergie et la réduction de l'émissions des polluants, due à la légèreté du produit de fabrication, rend le magnésium, parmi les métaux stratégiquement intéressant pour l'environnement.

La corrosion du magnésium, bien qu'elle puisse être néfaste dans certains contextes, présente des intérêts notamment dans la protection des structures métalliques et dans le développement des alliages légers. Elle est notamment utilisée comme anode sacrificielle dans des systèmes de protection cathodique, et peut être utile dans certains procédés de traitement de surface.

Cependant, l'un des principaux obstacles à leur utilisation à grande échelle reste leur faible résistance à la corrosion, notamment en milieux aqueux contenant des ions chlorure, comme les solutions de NaCl. Ce comportement limite considérablement leur durabilité et leur fiabilité en service. D'un autre côté la déformation plastique modifie la microstructure du matériau ce qui induit la modification des propriétés mécaniques et chimiques.

Parmi ces facteurs, la déformation mécanique a une influence cruciale sur le comportement électrochimique du magnésium. Les processus de mise en forme tels que le laminage, l'extrusion ou le forgeage, ainsi que les contraintes opérationnelles, peuvent entraîner des changements microstructuraux (orientation cristallographique, dimension des grains, densité de dislocations) qui sont susceptibles d'affecter la vitesse de corrosion. Il est donc crucial de comprendre l'interaction entre la déformation et la corrosion pour optimiser les conditions d'exécution et améliorer la longévité des pièces en magnésium.

L'objectif principal de cette étude vise à étudier l'effet de la déformation plastique sur la corrosion du magnésium dans une solution de NaCl à 0,9 % en masse, simulant un environnement physiologique. L'objectif principal est de mieux comprendre comment les modifications induites par la déformation telles que la formation de dislocations fraîches et la multiplication des autres défauts ou les changements de texture cristallographique influencent les mécanismes de corrosion. Une telle compréhension est essentielle pour améliorer la conception et la fiabilité des alliages du magnésium utilisés dans le domaine médical comme implants, notamment pour des applications critiques comme les dispositifs cardiaques.

Dans cette optique, ce document est structuré en 5 chapitres distincts :

Le premier chapitre nous offre l'opportunité d'acquérir une connaissance approfondie du magnésium et de ses alliages, en examinant leurs caractéristiques, leurs usages dans l'industrie, ainsi que les éléments qui influent sur leur susceptibilité à la corrosion.

Dans le deuxième chapitre, nous aborderons la corrosion du magnésium et de ses alliages, en étudiant les types de corrosion et les techniques de protection.

Le troisième chapitre est consacré aux principes fondamentaux de la déformation plastique et des propriétés du champ magnétique, en explorant l'effet des deux paramètres sur les matériaux, y compris leurs influences sur les processus de corrosion.

Le quatrième chapitre décrit les techniques expérimentales utilisées pour étudier l'effet de la déformation et du champ magnétique sur la corrosion du magnésium dans des solutions de chlorure de sodium à 0,9 % en masse, les techniques de mesure et d'analyse employées dans cette étude.

Enfin, dans le cinquième chapitre, nous présenterons l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus et la discussion de ces résultats pour comprendre l'effet de la déformation sur la corrosion du magnésium en présence et en absence d'un champ magnétique dans une solution de chlorure de sodium de 0.9% en masse de NaCl.

Chapitre I

Le magnésium et ses alliages

I.1-Introduction

Le magnésium est le métal industriel ayant la plus faible densité. Sa densité est équivalente à deux tiers de celle de l'aluminium ($1,74 \text{ g/cm}^3$ comparativement à $2,7 \text{ g/cm}^3$ pour l'aluminium). Il a une apparence argentée à l'état pur, dispose d'une structure hexagonale dense et sa température de fusion s'élève à $650 \text{ }^\circ\text{C}$. À $20 \text{ }^\circ\text{C}$, sa conductivité thermique est de $1,55 \text{ W/m/K}$, tandis que celle de l'aluminium atteint 217 W/m/K . Il s'oxyde progressivement à $20 \text{ }^\circ\text{C}$, mais commence à décomposer l'eau par réduction dès $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Il est sensible à tous les oxydants, sauf l'acide chromique et l'acide fluorhydrique. [1].

Le magnésium occupe la huitième position parmi les éléments naturels les plus répandus. Il représente 2,5% de la croûte terrestre et se retrouve généralement sous forme de minéraux tels que la giobertite (aussi appelée « magnésite »), la dolomie, l'olivine, la serpentine, le talc et l'amiant. On trouve ce minéral dans toutes les eaux naturelles, et il participe grandement à leur caractère dur. Les sources majeures de magnésium présentes dans ces eaux proviennent des minéraux ferromagnésiens présents dans les roches ignées ainsi que des carbonates de magnésium présents dans les roches sédimentaires [2].

Les pièces en magnésium et alliage de magnésium sont fabriquées par divers procédés tels que le moulage (sable, pression, gravité, cire perdue) et le corroyage (forgeage, estampage, filage et laminage). Ces composants issus du moulage ou du corroyage peuvent être soudés à l'aide de techniques à haute densité d'énergie (TIG, soudure par points, soudure par faisceau d'électrons, etc.) [1].

I.2- Origine du magnésium

Le magnésium est le huitième élément de l'écorce terrestre qui en contient plus de 2 %. Il est extrait des matières de base répertoriées dans le tableau I :

Que l'on parte de l'une quelconque de ces sources, les principaux procédés de fabrication du magnésium passent par l'obtention de la magnésie en calcinant les minerais ou en précipitant l'eau de mer au moyen de chaux.

La magnésie est ensuite traitée par deux voies différentes :

- Dans le procédé électrolytique, elle est transformée en chlorure anhydre (par chloruration de la magnésie calcinée) qui est ensuite électrolysé ;
- Dans les procédés thermiques (silicothermie) la magnésie est réduite à haute température, sous vide par de puissants réducteurs.

Tableau I: Matières premières de base pour l'extraction du magnésium [4].

Minerais	Nature	Formule	Teneur en Mg (%)
Brucite	Hydroxyde	Mg (OH) ₂	42
Magnésie	Carbonate	MgCO ₃	29
Serpentine	Silicate	H ₄ Mg ₃ Si ₂ O ₉	26
Olivine (chrysolite)	Silicate	(Mg, Fe) ₂ , SiO ₄	19
Kieserite Sulfate	Sulfate	MgSO ₃ , H ₂ O	18
Dolomite (dolomie)	Carbonate	CaCO ₃ , MgCO ₃	13
Langbeinite	Sulfate	2MgSO ₄ , K ₂ SO ₄	12
Epsomite	Sulfate	MgSO ₄ , 7H ₂ O	10
Kainite	Sulfate	MgSO ₄ , KCl, 3H ₂ O	10
Carnallite	Chlorure	MgCl ₂ , KCl, 6H ₂ O	09
Polyhalite	Sulfate	2CaSO ₄ , MgSO ₄ , K ₂ SO ₂ , 2H ₂ O	04
Saumures	Chlorure	MgCl ₂ , NaCl, CaCl ₂ , NH ₂ O	1 à 2,8
Eau de mer	Chlorure	MgCl ₂	0,13

I.3- Propriétés du magnésium pur

Le magnésium est un métal de couleur argentée et blanche, qui devient malléable lorsqu'il est pur. Sa densité volumique équivaut à deux tiers de celle de l'aluminium (1,74 g/cm³ comparé à 2,7 g/cm³ pour l'aluminium). C'est le métal industriel qui présente la plus faible densité [4].

➤ Propriétés cristallographiques

Il a une structure cristalline compacte à forme hexagonale

Les paramètres de mailles sont : a = 0,320 9 nm, c = 0,521 nm, soit un rapport de c/a = 1,62 [4].

➤ **Propriétés physiques**

Elle a une température de fusion de 650 °C. Sous vide à 200 Pa, le magnésium subit une sublimation à cette température. Cette caractéristique est mise en œuvre dans presque tous les procédés de production de métal par réduction thermique de ses minerais et dans les méthodes d'extraction de métal hautement pur par sublimation. Toutefois, elle rend impossible la fusion du métal et de ses alliages sous vide. Il a un coefficient de dilatation de $29,9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour la plage de températures de 20 à 500 °C ; par conséquent, il présente un retrait solide de 1,8 % (de 1,2 à 1,3 % pour ses alliages).

Il facilite les transferts thermiques, sa conductivité thermique à 20 °C étant de 155 W/(m.K), tandis que sa résistivité électrique est de $4,46 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ (pour référence, la conductivité de l'aluminium pur est de 217 W/(m.K) et sa résistivité électrique s'élève à $2,63 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$) [4].

➤ **Propriétés chimiques**

L'oxydation à température ambiante se produit lentement. Le magnésium commence à décomposer l'eau dès 70 °C, et cette décomposition s'accélère avec l'augmentation de la température [4].

Tous les acides s'attaquent à lui, sauf l'acide chromique qui dissout les produits de corrosion comme le $\text{Mg}(\text{OH})_2$, et l'acide fluorhydrique qui forme une couche protectrice de MgF_2 sur la surface des pièces. Il est bien résistant aux produits alcalins. À l'exception du méthanol et, dans une moindre mesure, de la glycérine et du glycol, la plupart des composés organiques n'agressent pas le magnésium. La magnésite est formée par la réaction du magnésium avec l'oxygène, telle que ci-dessous :



Dans une atmosphère sèche, l'oxyde qui se forme (MgO), très stable, crée une couche de protection jusqu'à 450 °C. Au-delà de 475 °C, l'épaisseur de l'oxyde atteint un seuil critique. Des fissures apparaissent dans la couche d'oxyde, permettant à l'oxygène de se diffuser jusqu'à la surface même du métal et y réagir [4].

La vitesse de l'oxydation est grandement affectée par l'humidité présente dans l'air et certains composants d'alliage du métal. Le magnésium ne brûle intensément au contact de l'air que lorsqu'il est chauffé à une température supérieure à son point de fusion. Dans le cas où le métal est en forme fragmentée, le point d'inflammation peut chuter à environ 480-500 °C, et dans cette situation, l'inflammation peut se diffuser à tout le morceau impliqué. À des températures avoisinantes celle de la fusion, le magnésium réagit avec l'azote pour former un nitrure, Mg_3N_2 . $3Mg + N_2$ donne Mg_3N_2 [4].

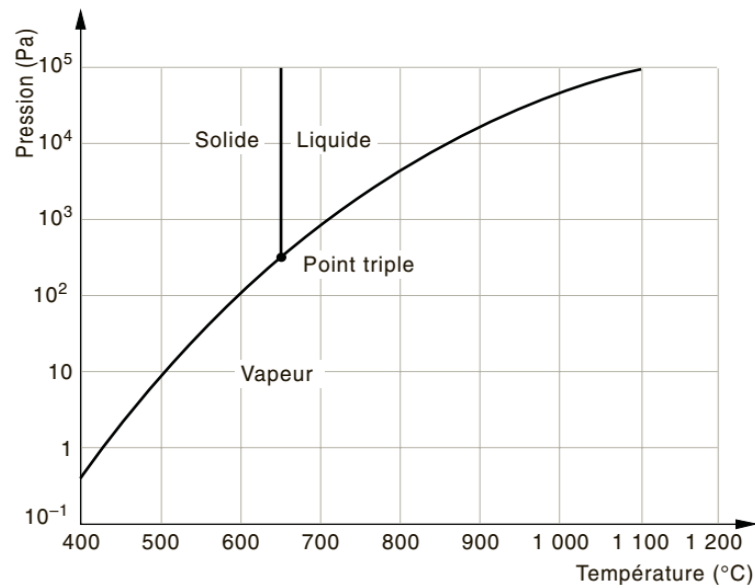


Figure 1: Pression de la vapeur de magnésium en fonction de la température [4].

I.4- Alliages de magnésium

On peut considérablement améliorer les caractéristiques du magnésium par l'ajout de zinc, d'aluminium, de manganèse et de zirconium. Les alliages de magnésium se distinguent par leur densité réduite et leur résistance élevée. On utilise généralement les alliages de magnésium avec l'aluminium (jusqu'à 10%), le zinc (de 5 à 6 %), le manganèse (jusqu'à 2,5 %) et le zirconium (jusqu'à 1,5 %) [5].

Le tableau, ci-dessous, représente la composition et les propriétés de certains alliages de magnésium.

Tableau II: La composition et les propriétés de certains alliages de magnésium [5].

Désignation	Composition en (%)			$\Sigma_{0,02}$ (Kp/mm ²)	R (Kp/mm ²)	A (%)
	Al	Zn	Mn			
G-MgAl16 Zn3	5,5 à 6,3	2,5 à 3,5	0,1 à 0,5	8 à 12	16 à 22	3 à 9
G-Mg Al19 Zn	8,0 à 9,0	0,1 à 0,8	0,1 à 0,5	14 à 19	23 à 30	7 à 15
G-Mg Mn2	-	-	1,5 à 2,0	1 à 1,4	7 à 13	3 à 9
Mg Al3 Zn1	2,5 à 3,5	0,5 à 1,1	0,1 à 0,3	16 à 23	24 à 30	10 à 21
Mg Al8 Zn	7,5 à 9,0	0,3 à 0,6	0,1 à 0,3	18 à 27	29 à 35	8 à 17
Mg Mn2	<0,3	<0,3	1,4 à 2,3	14 à 25	21 à 31	1 à 11

L'aluminium augmente la coulabilité, le zinc augmente la résistance, et le manganèse améliore la tenue à la corrosion. Le silicium, le cuivre et le fer, lorsqu'ils sont présents comme impuretés, réduisent généralement la résistance à la corrosion. Dans les alliages qui ne contiennent pas d'aluminium ou de zinc, le zirconium contribue à rendre la structure plus fine. Les alliages de magnésium sont employés en fonction des caractéristiques particulières suivantes :

- Faible masse volumique (densité).
- Conductibilité thermique élevée, qui permet des échanges thermiques élevés (carters de moteurs, moules d'injection de matières plastiques).
- Capacité d'amortissement élevée, d'où une bonne résistance aux chocs et une diminution du bruit.
- Meilleure usinabilité par rapport aux alliages métalliques.
- Grande stabilité dimensionnelle.

On peut principalement distinguer deux types d'alliages de magnésium : les alliages destinés à la fonderie et les alliages travaillés à froid (les alliages corroyés). Le tableau suivant illustre les divers types d'alliages de magnésium, accompagnés de leurs compositions chimiques et caractéristiques mécaniques [5].

Tableau III: Composition chimique et propriétés mécaniques des alliages de fonderie et de corroyage de magnésium [5].

Nuance	Composition chimique des éléments en (%)				Propriétés mécaniques		
	Al	Zn	Mn	Autres	R	R _{0,002}	A
					(Kgp/mm ²)		(%)
Alliages de fonderie							
MJI 5	7,5 à 9,0	0,2 à 0,8	0,15 à 0,5	-	16 (25)	9,5 (12)	3 (4)
MJI 6	9,0 à 10,2	0,6 à 1,2	0,1 à 0,5	-	16 (26)	11 (15)	1,5 (1)
MJI 10	-	0,1 à 0,7	-	Zr : 0,4 à 1,0 Nd : 2,2 à 2,8	(22)	(12,5)	(3,5)
MJI 12	-	4,0 à 5,0	-	Zr : 0,6 à 1,1	(27)	(18)	(6)
Alliages de corroyage							
MA1	-	-	1,3 à 2,5	-	21	12	8
MA2-1	3,8 à 5,0	0,8 à 1,5	0,3 à 0,7	-	28	20	12
MA14 (BMБ5-1)	-	0,5 à 0,6	-	Zr : 0,3 à 0,9	(33,5)	(28)	(9)
BM Д-1	-	-	1,2 à 2,0	Th : 2,5 à 3,5	30	25	5

I.4.1. Les alliages de magnésium de fonderie

Grâce à sa faible chaleur latente de fusion, le magnésium se révèle être un métal optimal pour la technique de coulage sous pression. Par conséquent, le processus de « thixomolding » est utilisé pour couler les alliages de magnésium dans des moules en sable et permanents.

Cette technique implique l'utilisation de lingots semi-solides d'alliages de magnésium plutôt que du métal en fusion. La plupart des coulées de magnésium fabriquées sont réalisées sous pression.

Les alliages du système Mg-Al-Zn ont une structure qui comprend une solution solide ainsi que des précipitations de la phase γ (Mg_4Al_3). L'alliage MJ15, qui combine des caractéristiques mécaniques élevées et des qualités de fonderie, est le plus couramment utilisé au sein de ce groupe. Il est utilisé pour le moulage de pièces de grande taille et de haute charge comme les carters de moteurs, les boîtes de vitesses, les pompes à huile, entre autres, en sable, en coquille et sous pression. L'alliage MJ16 est fréquemment utilisé pour la production de pièces soumises à des charges importantes, grâce à ses excellentes caractéristiques en fonderie.

L'alliage MJ10 est un matériau résistant à la chaleur, couramment employé pour le moulage de composants fonctionnant à des températures pouvant atteindre 300°C. La création d'une solution solide de néodyme et de zirconium dans le magnésium ainsi que le dépôt de particules Mg_9N_4 permettent d'obtenir une résistance à chaud. L'élément majeur de l'alliage MJ12 est le zinc. On ajoute du zirconium à l'alliage en tant qu'inoculant pour affiner la structure cristalline. Il est utilisé pour le moulage des pièces nécessitant une étanchéité stricte et une grande résistance aux chocs. Pendant la fabrication et le moulage des alliages de magnésium, des précautions particulières sont prises afin d'éviter toute inflammation.

- L'opération de fusion se réalise dans des creusets en fer sous flux.

Au cours du processus de coulée, le flux de métal est pulvérisé de soufre pour éviter que le métal ne s'enflamme.

- Afin de réduire l'oxydation, des ajouts spécifiques sont intégrés au sable de moulage (par exemple : les fluorures d'aluminium).

- Pour produire un métal de qualité, on le soumet à une intense surchauffe [5]

I.4.2. Les alliages de magnésium de corroyage

L'alliage MA1 présente une grande plasticité, une soudabilité appréciable et une bonne résistance à la corrosion, mais sa résistance est faible. L'ajout de 0,2 % de cérium (Ce) affine la structure du grain et optimise les caractéristiques mécaniques ainsi que le travail à froid. L'alliage MA2-1 présente des caractéristiques mécaniques supérieures, une plasticité appréciable et une excellente soudabilité, bien qu'il soit susceptible à la corrosion en état de tension. Il est adapté à toutes les méthodes d'estampage et son laminage ne pose aucune difficulté. L'alliage MA14 se démarque par des caractéristiques mécaniques améliorées, une résistance à haute température et une résistance à la corrosion sous tension. Cet alliage présente

certaines désavantages, notamment sa propension à se fissurer lors du laminage à chaud et sa mauvaise capacité de soudure. L'alliage BMAI, enrichi en thorium, est un alliage qui résiste à la chaleur. Destiné à un usage prolongé à des températures pouvant atteindre 350°C, cet alliage se prête bien au travail du métal, au soudage et n'est pas vulnérable à la corrosion sous tension [5].

I.5 Métallurgie industriel du magnésium

Il existe deux types de procédés industriels pour la production de magnésium métallique:

- Les procédés par électrolyse, qui utilisent le chlorure comme point de départ ;
- Les procédés métallotermiques, qui utilisent l'oxyde réduit par le silicium ou l'aluminium.

En 1986, près de 70 % des capacités étaient électrolytiques. Bien que cette technologie exige des investissements considérables et présente une certaine rigidité, elle est idéale pour les grandes capacités de production (supérieures à 20 000 t/an). C'est pourquoi elle attire de plus en plus les industriels ayant accès à une énergie abondante et économique. On trouve les informations relatives à la capacité de production en 1990 dans le document. Depuis 1990, le secteur de la production de magnésium est fortement bouleversé par des anticipations de développement de marché qui ne se sont pas matérialisées, ainsi que par une dégringolade spectaculaire des prix de vente des métaux légers qui a eu lieu en 1991 [6].

I.5.1 Procédés électrolytiques

L'ensemble des processus électrolytiques s'effectue en deux phases :

- Fabrication de $MgCl_2$ sans sulfates, pur et plus ou moins anhydre.
- Électrolyse de $MgCl_2$ en solution dans un bain d'halogénures.

Dans cette méthode, on peut purifier la matière première au lieu de raffiner le magnésium produit. En détail, il existe de nombreuses variations induites par les ressources naturelles exploitées et l'évolution des méthodes, dont les secrets sont soigneusement gardés. Cependant, on peut identifier quatre méthodes majeures pour préparer le $MgCl_2$ et deux types de cellules d'électrolyse [6].

I.5.1.1 Obtention de $MgCl_2$

- Procédé Dow : les chlorures présents dans l'eau de mer constituent la matière première. L'hydroxyde de $Mg(OH)_2$ se précipite grâce à l'intervention de la dolomie calcinée. Une attaque avec de l'acide chlorhydrique concentré génère du $MgCl_2$, qui est ensuite déshydraté jusqu'à ne plus contenir que 1,5 mole d'eau. C'est ce sel, qui n'est pas entièrement déshydraté, utilisé pour l'électrolyse, conformément à la méthode d'origine. Le chlore d'électrolyse est recyclé pour produire l'acide chlorhydrique utilisé.
- Procédé (IG) Farben : on transforme d'abord $MgCl_2$ en $Mg(OH)_2$ comme dans le procédé Dow. L'hydroxyde est chauffé jusqu'à devenir un oxyde, puis on réalise sa carbochloration dans un four vertical. Cela donne lieu à un $MgCl_2$ strictement anhydre qui est utilisé pour l'électrolyse. Le chlore employé pour la carbochloration est issu des cellules d'électrolyse, ce qui permet un recyclage intégral.
- Procédé Norsk Hydro (Canada) : la magnésite $MgCO_3$ est traitée avec une solution concentrée d'acide chlorhydrique à haute température, produisant une saumure riche en $MgCl_2$. On procède à l'élimination de Al, Fe, Mn, Si, P, Cu et Ni par précipitation basique. La saumure sursaturée en $MgCl_2$, riche en $MgCl_2$, est refroidie et centrifugée, ce qui donne un produit granuleux contenant du $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Ce dernier est ensuite séché à l'air chaud et déshydraté par HCl gazeux pour obtenir du $MgCl_2$ anhydre, qui peut être utilisé dans le cadre de l'électrolyse. On stocke et manipule ce produit hygroscopique avec précaution afin d'éviter toute absorption d'eau. Le HCl est produit à partir du recyclage du chlore issu de l'électrolyse.
- Méthodes variées : on commence avec une saumure chargée en $MgCl_2$ qui est purifiée par précipitation basique, avant d'être concentrée et séchée jusqu'à atteindre une teneur de 1,5 mole d'eau pour chaque mole de $MgCl_2$ (déshydratation par atomisation ou spray drying). L'étape finale de déshydratation est réalisée à l'aide de techniques traditionnelles (fours) et mène à la production de $MgCl_2$ anhydre qui peut être utilisé pour l'électrolyse. Ce processus n'autorise pas la réutilisation du chlore issu de l'électrolyse. Il est aussi possible de mentionner la chloration de la magnésite $MgCO_3$ en présence de CO, selon une méthode élaborée au Royaume-Uni par Mineral Process Licensing Corporation, produisant du $MgCl_2$ anhydre. Il est à noter que l'option privilégiée se dirige vers les procédés qui intègrent le recyclage du chlore sur place, plutôt que son emballage pour un transport et une vente de plus en plus ardue, et ce malgré la complexité des installations de traitement impliquées [6].

I.5.1.2 Électrolyse du $MgCl_2$

La technologie de base est largement reconnue et utilise des cathodes en fer pur ainsi que des anodes faites de carbone (amorphe) ou de graphite, celles-ci étant séparées ou non par des membranes en matière réfractaire. Les cellules sont imperméables et disposent d'un système pour récupérer le magnésium et le chlore générés. Selon le procédé, des boues d'électrolyse indésirables se génèrent en quantités variables. Il existe plusieurs alternatives possibles : - La cuve peut être fabriquée en fonte ou en acier, chauffée de l'extérieur ou isolée de l'intérieur à l'aide d'un revêtement réfractaire ; - La technologie est déterminée par les chlorures employés, qu'ils soient anhydres ou humides, ce dernier cas entraînant une consommation accrue de carbone et d'électricité ; - La composition de l'électrolyte peut varier, selon les matériaux utilisés et les avancées technologiques [6].

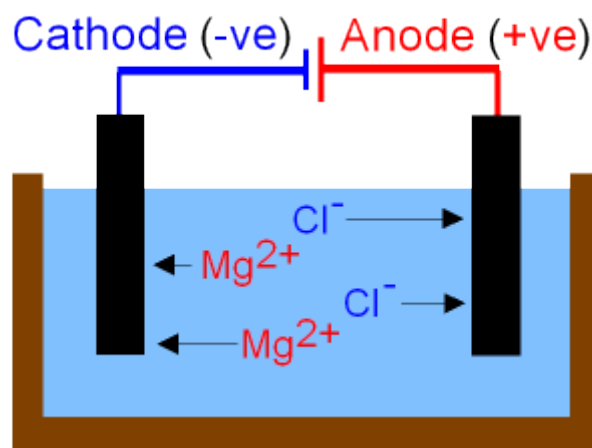


Figure 2: Electrolyse de Magnésium Chlorure.

I.5.1.3 Conditionnement et caractéristiques du métal produit

Habituellement, le magnésium généré par chaque cuve est aspiré dans une poche maintenue sous atmosphère contrôlée. Pour l'instant, il est jugé assez pur pour répondre aux utilisations standards (ASTM 9980 A ou 9980 B). Cependant, en fonction des conditions d'électrolyse ou du niveau de pureté des matières premières, il peut être nécessaire de purifier le métal produit pour répondre à certaines spécifications demandées [6].

Le tableau IV donne quelques exemples de composition massique de magnésium en sortie d'électrolyse [6].

Tableau IV: Exemples de composition de magnésium en sortie d'électrolyse [6].

Fe (%)	Si (%)	Ni (%)	Cu (%)	Mn (%)	Al (%)	Ca (%)
0,03 à 0,05	0,002 à 0,006	0,001 à 0,002	< 0,002	0,003 à 0,006	< 0,005	0,0025
0,03	0,002	0,007	0,000 6	0,06	0,007	

I.6 Profil caractéristique des alliages de magnésium

- La plus faible densité de tous les métaux d'ingénierie
- Force spécifique élevée
- Bonne coulabilité, y compris le moulage sous pression
- Bonne usinabilité à des vitesses de coupe élevées
- Bonne soudabilité avec gaz inerte
- Résistance à la corrosion hautement améliorée
- Haute disponibilité par rapport au plastique
- Meilleures propriétés mécaniques
- Résistance au vieillissement
- Meilleure conductivité électrique et thermique
- Recyclable
- Peu d'alliages optimisés
- Alliages forgés
- Faible déformabilité à température ambiante et faible ténacité
- Propriétés limitées à haute température (résistance à la chaleur et au fluage)
- Réactivité chimique élevée
- Retrait important
- Absence de concepts de recyclage étendus
- Faibles barrières en termes de manipulation, de comportement à la corrosion et de combustion
- Nombre limité de producteurs, absence de prix stables et bas [7].

I.7 Applications

I.7.1 Applications automobiles

Dans les années 1920, les pièces en magnésium ont fait leur apparition dans les voitures de course. Toutefois, ce n'est qu'au cours des années 1930 que le magnésium a été intégré dans des véhicules utilitaires. Autrefois, la Coccinelle renfermait plus de 20 kg d'alliage de magnésium dans le carter de transmission et le carter du moteur. Durant les dix dernières années, l'industrie automobile a connu une poussée significative du recours au magnésium, due à l'intensification des contraintes environnementales et réglementaires qui exigent la fabrication de véhicules plus légers, plus économes en carburant et plus performants. Les matériaux traditionnels en acier, couramment employés, sont désormais substitués par des matériaux de pointe tels que le magnésium, l'aluminium et les composites à matrice métallique. Des fabricants des importants véhicules ont intégré des matériaux magnétiques dans la fabrication de leurs composants automobiles. La figure 3 illustre certains composants de voiture fabriqués à partir de magnésium. Un groupe d'étudiants en ingénierie mécanique de l'Université nationale de Singapour (NUS) a réalisé la construction d'un véhicule sur la base d'alliages de magnésium automobile [8].

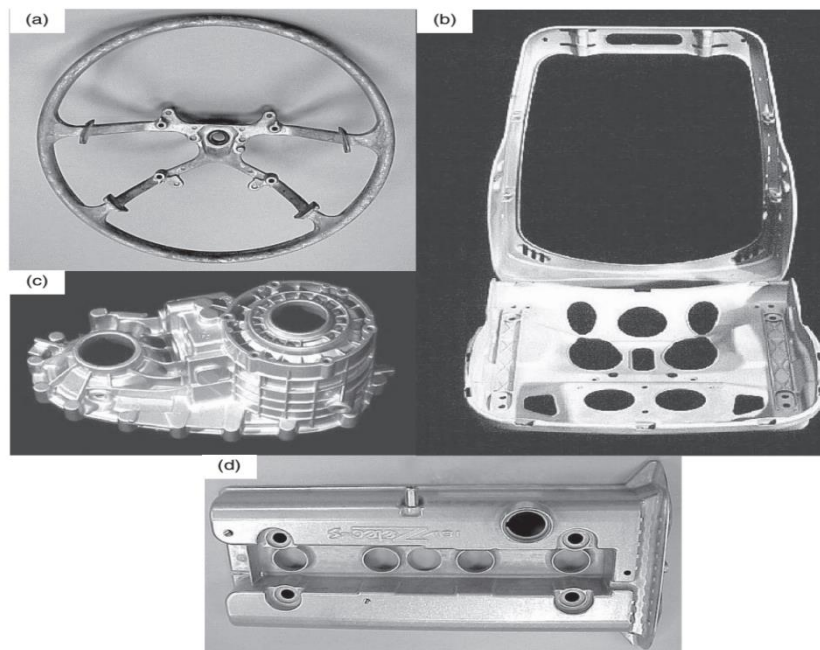


Figure 3: Composants automobiles en magnésium : (a) noyau de volant en magnésium pour Toyota Camry (0,75 kg), (b) support de siège pour Jaguar et Fiat (2,6 kg), (c) boîte de transfert arrière en AZ91D (2,7 kg) et (d) cache-culbuteurs en alliage de magnésium AZ91

Le magnésium est choisi ici pour son **faible poids** et son **bon rapport résistance/masse**, ce qui est essentiel dans la conception de voitures de compétition où chaque kilogramme économisé améliore les performances (accélération, maniabilité, consommation).



Figure 4 : Voiture NUS-FSAE utilisant un alliage de magnésium dans l'assemblage des roues. (Avec l'aimable autorisation du professeur K. H. Seah, Université nationale de Singapour) [8].

I.7.2 Applications aérospatiales

Dans le secteur aérospatial, minimiser le poids est un des buts les plus essentiels étant donné l'exigence grandissante de diminuer les émissions et d'améliorer l'efficacité énergétique. La diminution du poids total de l'appareil entraîne des économies en carburant, ce qui se reflète par une réduction des dépenses opérationnelles globales. Au fil des ans, diverses options de réduction de poids comme l'aluminium, les stratifiés de fibres métalliques et les plastiques structuraux légers ont été mises en place. Toutefois, les avancées restreintes dans l'élaboration des alliages d'aluminium ont compliqué toute diminution de poids. Les matériaux à base de fibres métalliques sont aussi onéreux et ne sont donc employés que pour les structures principales nécessitant des caractéristiques mécaniques de très haut niveau. En outre, les plastiques structuraux de faible densité ont une tolérance limitée aux impacts et aux dégradations. Ils montrent également des caractéristiques inférieures lorsqu'ils sont exposés à des températures extrêmes. Ainsi, toutes ces restrictions ont rendu le magnésium une option attrayante. Depuis de nombreuses années, l'industrie aérospatiale utilise des matériaux à base de magnésium. Au cours des années, leur utilisation s'est largement répandue dans les avions à usage civil et militaire. Dans le domaine des applications, on peut citer les inverseurs de poussée (Boeing 737, 747, 757, 767), les transmissions de vitesses (Rolls-Royce), ainsi que les moteurs et les carters de transmission pour hélicoptères. Des avions militaires comme l'Eurofighter Typhoon, le Tornado et le F16 profitent aussi de la légèreté des alliages de magnésium pour leurs carters de transmission [8].

Le magnésium est également largement utilisé dans les engins spatiaux et les missiles, en raison de la nécessité de matériaux légers pour réduire la masse au décollage. En plus de ses propriétés mécaniques spécifiques remarquables, sa facilité d'assemblage et d'autres qualités attrayantes comme sa résistance (i) aux hautes températures, (ii) à l'exposition à l'ozone et (iii) au choc des particules énergétiques et des petites météorites. Les missiles balistiques intercontinentaux Titan, Agena et Atlas ont utilisé une quantité considérable de magnésium sous forme de feuilles [8].

I.7.3 Applications médicales

L'utilisation des alliages de magnésium en tant que bio-matériaux orthopédiques a été instaurée durant la première moitié du siècle passé. Toutefois, à cause de leur résistance limitée à la corrosion, une grande accumulation d'hydrogène se produit autour de l'implant pendant la corrosion in vivo, ce qui restreint leur déploiement en tant que bio-matériaux à grande échelle. Toutefois, le magnésium continue de présenter de nombreuses propriétés attrayantes qui le positionnent comme un candidat potentiel pour les implants utilisés dans les applications de transport dans l'industrie médicale [8].

Le magnésium a une densité beaucoup plus faible que les autres matériaux d'implants (le tableau I.5).

Il montre aussi une résistance à la rupture qui dépasse celle de l'hydroxyapatite. En outre, comme l'indique le tableau V, les valeurs de son module d'élasticité et de limite d'élasticité en compression sont davantage comparables à celles de l'os naturel plutôt qu'à celles des autres implants métalliques fréquemment utilisés. Le corps humain contient également du magnésium sous sa forme ionique naturelle. Un adulte pesant 70 kg emmagasine approximativement (1 mole de magnésium), et près de la moitié du magnésium total se trouve au sein des tissus osseux. Il participe aussi à de multiples réactions métaboliques chez l'homme et ne présente pas de toxicité pour l'organisme [8].

Tableau V: Propriétés physiques et mécaniques de l'os naturel et de certains matériaux d'implants [8].

Matériaux	Densité (g/cm ³)	Résistance à la fracture (MPa m ^{1/2})	Module élastique (GPa)	Limite d'élasticité en compression (MPa)
Os naturel	1.8–2.1	3–6	3–20	130–180
Alliage de Ti	4.4–4.5	55–115	110–117	758–1117
Alliage Co–Cr	8.3–9.2	—	230	450–1000
Acier inoxydable	7.9–8.1	50–200	189–205	170–310
Magnésium	1.74–2.0	15–40	41–45	65–100
Hydroxyapatite	3.1	0.7	73–117	600

Il offre une excellente biocompatibilité et se biodégrade dans les fluides corporels humains par corrosion, supprimant par conséquent le besoin d'une intervention supplémentaire pour enlever l'implant. L'ensemble de ces propriétés attrayantes positionne le matériau à base de magnésium comme un candidat prometteur pour les implants. Pour pallier les problèmes de corrosion freinant l'emploi des matériaux magnésiens en orthopédie, à travers ces dernières années, une multitude d'études ont porté sur l'usage de divers éléments d'alliage dans le magnésium ainsi que sur des traitements de surface, comme les revêtements protecteurs appliqués aux matériaux basés sur le magnésium [8].

I.7.4 Applications sportives

Dans le domaine sportif, il est essentiel que les équipements sportifs répondent aux attentes toujours croissantes des sportifs. Les nombreux usages des alliages et composites de magnésium dans le matériel sportif sont dus à leur remarquable résistance spécifique et à leur aptitude à se façonner en formes complexes. Par exemple, on utilise des matériaux basés sur le magnésium dans la fabrication de poignées d'arcs, de raquettes de tennis et de clubs de golf (Figure 5) [8].

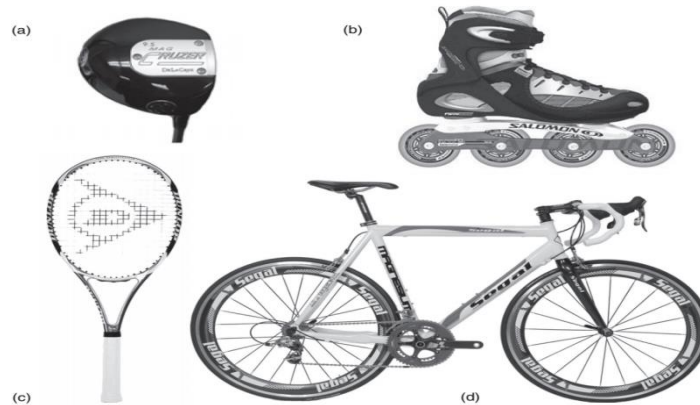


Figure 5 : Équipement sportif en magnésium : (a) tête de club de golf moulée en magnésium de haute qualité, (b) patins à roues alignées avec châssis en magnésium [8]

I.7.5 Applications électroniques

L'orientation dans le secteur de l'équipement électronique est de concevoir des produits de plus en plus personnels et transportables. Il est donc essentiel que les éléments qui les constituent soient à la fois légers et résistants. Les substances à base de magnésium satisfont ces critères : leur légèreté est comparable à celle du plastique, mais elles offrent une résistance, un transfert thermique et une protection contre les interférences électromagnétiques et radioélectriques considérablement supérieurs à ceux des matières plastiques. Comme le démontre (la figure 6), on utilise des matériaux à base de magnésium dans la fabrication des boîtiers de téléphones mobiles, d'ordinateurs, d'ordinateurs portables et de lecteurs multimédias portables (tel que le boîtier en magnésium de l'iPod Nano d'Apple) [8].

La possibilité de former des alliages de magnésium en configurations complexes, couplée à leurs remarquables propriétés de dissipation et de transfert thermiques, justifie aussi leur emploi dans les dissipateurs thermiques et les bases porteuses de disques durs. En plus de ses autres applications, le magnésium est utilisé dans la fabrication des boîtiers d'appareils photographiques (figure 7) et des systèmes de projection d'images numériques [8].



Figure 6 : Ordinateur portable avec boîtier en alliage de magnésium [8]



Figure 7 : Boîtier en magnésium de l'appareil photo numérique [8].

I.8 -Conclusion

Le magnésium, élément fondamental à travers l'histoire, continue de jouer un rôle vital dans divers domaines de la vie moderne, témoignant de son importance durable et de son attrait pour la recherche scientifique. Son évolution, depuis les civilisations anciennes jusqu'aux applications contemporaines, souligne son impact significatif sur notre société.

En ce qui concerne sa production, le magnésium repose sur l'extraction de minéraux tels que la dolomie et la magnésite, avec des procédés de fabrication qui se sont adaptés aux besoins croissants des différentes industries. Cette évolution souligne l'importance du magnésium dans le développement industriel moderne.

Le magnésium, grâce à ses propriétés physiques et chimiques exceptionnelles, se révèle être un matériau polyvalent essentiel dans de nombreux secteurs, allant de l'automobile à l'aérospatiale, ainsi qu'en médecine et en électronique.

L'utilisation du magnésium dans les biomatériaux, notamment pour la fabrication d'implants biodégradables, offre des avantages significatifs en termes de résorption naturelle et de stimulation de la croissance osseuse, tout en réduisant la nécessité d'interventions chirurgicales supplémentaires. Ces propriétés font du magnésium un matériau prometteur pour des applications médicales, notamment en médecine sportive et pédiatrique.

Bibliographique

- [1] Guy Murry, Robert Lévêque. Aide-mémoire Métallurgie – Métaux et alliages, comportements mécaniques, traitements thermiques, 4^e édition. Dunod, 11 rue Paul Bert, 92240 Malakoff. 1^{er} mars 2023.
- [2] Canada. Santé Canada. Direction générale de la protection de la santé. (1978, septembre). Le magnésium (mise à jour novembre 1987). Publication H48-10/1-52-1987-IN.
- [3] Michel Colombié. Matériau métallique. Dunod, Paris. 2001.
- [4] Said Bensaada, N. Bendrihem, Oumaima Bensaada. Science des matériaux, Deuxième partie, Universitaires européennes. 3 janvier 2011.
- [5] Paul-Henri Galvin. Métallurgie du magnésium. Techniques de l'Ingénieur, Saint-Denis, France. 10 janvier 1994.
- [6] K.U. Kainer. Magnesium – Alloys and technology. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KG, Weinheim, Allemagne. Février 2003.
- [7] Manoj Gupta, Nai Mui Ling Sharon. magnesium, magnesium alloys, and magnesium composites. John Wiley & Sons, Inc. (Wiley-VCH), Hoboken, New Jersey, États-Unis. Mars 2011.

Chapitre II

La corrosion du magnésium et ses
alliages

II.1-Introduction

Corrosion signifie ronger, attaquer. On estime que la corrosion détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an ou encore 5 tonnes par seconde. Or la corrosion ne se limite pas à l'acier, mais affecte tous les métaux ainsi que les polymères et céramique. Elle résulte d'interaction physico-chimique entre le matériau et son environnement [1].

Il existe trois types de corrosion : la corrosion chimique, la corrosion électrochimique et la corrosion bactérienne.

La corrosion des métaux et alliages est un phénomène complexe du fait que de nombreux paramètres et facteurs y sont actifs. Ces paramètres sont liés à l'ensemble du système matériau/surface/ milieu, ce qui suggère en pratique, que la prévention et la lutte contre la corrosion peut se faire par action sur l'un des paramètres de ce système [2].

Ce second chapitre se focalisera sur la corrosion de manière générale et plus spécifiquement sur la corrosion du magnésium. Il passera en revue les diverses formes de corrosion, les éléments qui affectent la corrosion, les techniques de défense contre celle-ci ainsi que des illustrations de corrosion dans le domaine industriel.

II.2-Facteurs de corrosion

Les facteurs ou paramètres de la corrosion seront ceux caractérisant les trois éléments du système. Ils sont regroupés dans le tableau VI [3].

Tableau VI: Facteurs de corrosion.

Liés au matériau	Liés à la surface	Liés au milieu
<ul style="list-style-type: none"> -Composition - Structure cristallographique - Taille de grains - Texture - Etat de déformation - Contraintes résiduelles - Gradient thermique - Appauvrissement ou enrichissement (précipités) aux joints de grains et/ou dans les zones voisines 	<ul style="list-style-type: none"> - Orientation des grains - Film superficiel - Composition de la surface - Précipités et inclusions émergeant en surface - Rugosité -Ségrégations intergranulaires 	<ul style="list-style-type: none"> - Composition - Teneur en oxygène - Différence d'aération - pH - Température - Cycle thermique - Gradient thermique - Agitation et découlement - Contraintes appliquées (Statiques et dynamiques) - Bactéries - Complexants - Irradiation

II.3-Les différents types de corrosion

La corrosion est une réaction chimique ou électrochimique entre un matériau, généralement un métal, et son environnement qui entraîne une dégradation du matériau et de ses propriétés.

Il existe trois types de corrosion : la corrosion chimique, la corrosion électrochimique et la corrosion bactérienne.

II.3-1. La corrosion chimique

C'est une réaction hétérogène qui se produit entre une phase solide (le métal) et une phase gazeuse. L'oxydoréduction de la corrosion chimique se produit au niveau atomique dans l'environnement ambiant, sans la nécessité d'un électrolyte. Donc, la corrosion purement chimique n'implique pas la conduction d'un courant électrique ; un flux électronique s'arrête parce que l'échange d'électrons entre les différents participants aux réactions se fait directement. L'air contient de l'oxygène, de la vapeur d'eau et des émanations acides (comme le dioxyde de

carbone CO₂, le dioxyde de soufre SO₂ et le sulfure d'hydrogène H₂S, entre autres), qui sont corrosives. Cependant, il s'agit généralement du CO₂. On considère que la formation de la rouille découle de l'interaction de tous ces éléments, mais la présence d'un acide est nécessaire, même en utilisant une protection minimale pour permettre la survenue de l'attaque. La corrosion du métal par une réaction chimique avec l'environnement, sans l'intervention du courant électrique, requiert généralement des températures élevées. La réaction qui s'installe prend la forme :



Il est particulièrement difficile de fournir des exemples de corrosion purement chimique, car la plupart du temps, elle se produit en duo avec la corrosion électrochimique. L'attaque d'un métal par un autre métal liquide (Hg), par un simple mélange fondu ou par une solution aqueuse peut être qualifiée de corrosion chimique. C'est le cas, par exemple, de la corrosion sèche en milieu oxydant à haute température [4].

II.3-2. Corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique se manifeste en présence d'hétérogénéités, que ce soit dans le métal ou dans la solution corrosive. Ces hétérogénéités conduisent à la création de micro-anodes et de micro-cathodes à la surface du métal, qui forment des micropiles. Un flux d'électricité passe entre les électrodes. Les zones désignées comme anodes sont corrodées, tandis que les régions identifiées comme cathodes subissent une ou plusieurs réactions de réduction. Pour une corrosion électrochimique on a [4] :

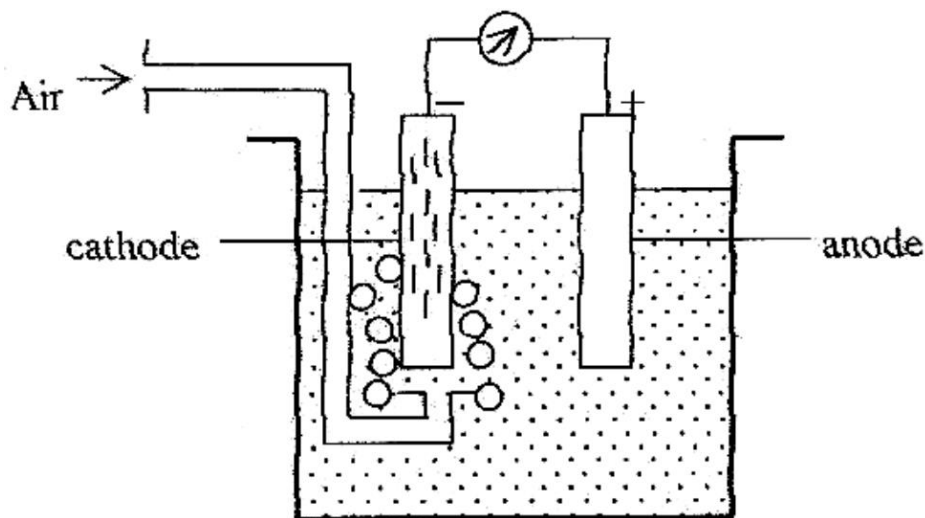
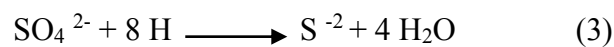


Figure 8 : Principe de l'électrode à oxygène [4].

II.3-3. Corrosion biochimique

C'est l'attaque bactérienne des métaux en particulier dans les canalisations enterrées. Le mécanisme de ce mode de corrosion peut être de plusieurs types.

- Chimique par production de substances corrosives telles que CO_2 , H_2S , H_2SO_4 , NH_3 ou d'un acide organique, le cas le plus répandu est celui rencontré dans les canalisations enterrées et déterminé par la formation d'acide sulfurique qui attaque le métal [5].
- Certaines bactéries peuvent réduire les sulfates par l'intermédiaire d'hydrogène [5].



L'hydrogène provient par exemple des régions cathodiques, il y a donc dépolarisation des cathodes et formation accélérée de Fe^{2+} aux anodes [5].



- Dans certains cas, on peut observer sur les canalisations des dépôts adhérents résultant de l'attaque, non pas du métal lui-même, mais celle de certains constituants du milieu ambiant par des bactéries. Il en résulte la formation de piqûres sur le métal, à l'endroit où s'est produit le dépôt, suivant un processus de corrosion par différence de concentration en oxygène [5].

II.4-4 Les différentes formes de la corrosion

II.4-4-1. Corrosion uniforme

C'est le type de corrosion le plus simple et le plus connu. Cela se manifeste par une réaction chimique ou électrochimique qui s'effectue de manière uniforme sur l'ensemble de la surface en question. La corrosion uniforme se produit lorsque l'environnement est homogène (absence de gradient de température, de pression ou de concentration sur l'interface) et que le métal lui-même manifeste un comportement suffisamment homogène face à cet environnement. Cette uniformité de comportement peut être attribuée soit à une homogénéité intrinsèque du matériau résultant de l'absence d'inclusions ou de défauts structurels, soit au caractère non sélectif de l'environnement face aux anomalies. Pour les processus de corrosion électrochimique, dans n'importe quelle partie de la surface, il y a une alternance irrégulière et

régulière entre les sites anodiques et cathodiques. Dans le cas de la corrosion à l'état sec, la phase gazeuse corrosive s'attaque de manière uniforme à la surface [3].

La vitesse de corrosion s'exprime par la relation suivante :

$$V (Corr.) = \frac{\Delta e}{t} = \frac{\Delta m}{\rho S t} \quad (1)$$

Δm : perte de masse (en mg)

ρ : Masse volumique de l'alliage (en g/cm³)

S : surface totale de l'alliage exposée à l'environnement corrosif (en mm²)

t : durée de la corrosion (en heure (h))

En fonction de la vitesse de corrosion uniforme mesurée, le classement donné dans le tableau de tenue à la corrosion est généralement retenu :

Tableau VII: Vitesse de corrosion et la tenue à la corrosion uniforme [3].

V_{cor} en mm/an (mpy)	Tenue à la corrosion uniforme
$V_{cor} < 0,05$	Excellente
$0,05 < V_{cor} < 0,1$	Bonne
$0,1 < V_{cor} < 0,5$	Médiocre
$V_{cor} > 0,5$	Mauvaise

II.4-4-2. Corrosion galvanique

C'est l'une des formes les plus répandues de corrosion dans un environnement aqueux. Comme son nom l'indique, elle résulte de la création d'une pile entraînant une diversité dans l'attaque. Les zones où se déroulent les réactions anodiques (corrosion du matériau) et cathodiques (réduction de l'oxydant) sont séparées. Contrairement à la corrosion uniforme, il n'y a plus de succession de réactions anodiques et cathodiques sur une même région. Comme nous l'avons déjà indiqué, cette sélectivité des réactions est due à une hétérogénéité qui peut être attribuée soit au matériau (comme le couplage de deux alliages), soit aux conditions physiques et chimiques à l'interface ou au milieu (gradient de concentration, aération différentielle) [3].

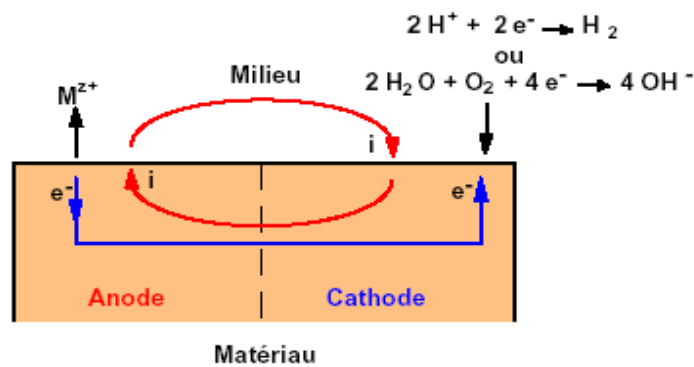


Figure 9 : Schéma d'une pile de corrosion galvanique [3].

II.4-4-3. Corrosion par piquûre

L'attaque locale d'une surface passive est appelée corrosion par piquûre. Elle nécessite la présence d'anions agressifs dans l'électrolyte, tels que les ions Cl, Br, I, et d'un agent oxydant. Elle se manifeste par la création de petites cavités (appelées piquûres) alors que la couche passive reste intacte. Bien que le volume de métal corrodé soit faible, cette forme d'agression peut occasionnellement entraîner des perforations rapides des pièces concernées. Il est généralement difficile de prévoir la cinétique de perforation [3].

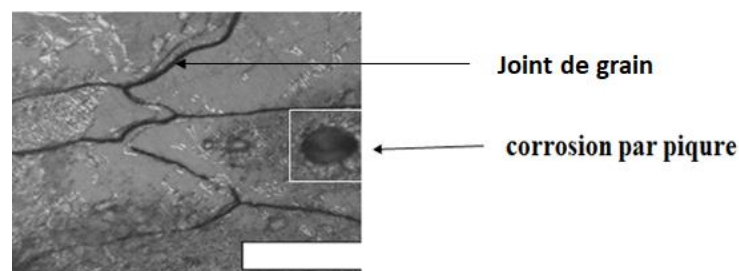


Figure 10 : Corrosion par piquûres [3].

La corrosion par piqûres et la corrosion caverneuse sont des cas particuliers de corrosion galvanique dans lesquels la perte de métal est localisée sur une zone de métal relativement petite. Dans de tels cas, la corrosion se produit à cause des différences de concentration localisées de l'oxygène ou d'un ion agressif, par exemple un ion de chlore, ou encore à cause d'une différence de pH [6].

II.4-4-4. Corrosion par crevasse

Cette forme de corrosion présente de grandes analogies avec la corrosion par piqûre. Comme cette dernière, elle se focalise principalement sur les alliages pouvant être passivés (comme les aciers inoxydables, les alliages de titane et d'aluminium...) qui sont employés dans des environnements aérés ou contenant un oxydant, et généralement en présence d'halogénures (tels que les chlorures). Elle se manifeste dans des espaces confinés (d'où son nom de corrosion par effet de crevasse) de faible volume et où l'environnement est immobile, comme les intervalles entre deux plaques assemblées, les zones sous dépôts ou encore les joints [3].

II.4-4-5. Corrosion intergranulaire

Cette forme de corrosion se manifeste par une attaque localisée aux joints de grains du matériau. Ces derniers représentent des zones désordonnées en comparaison au réseau cristallographique plus structuré des grains. Les joints de grains contiennent plusieurs structures structurales (lacunes, dislocations) favorables à la formation de phases intermétalliques ou de composés métalliques comme les carbures, tout en favorisant la ségrégation d'impuretés dans la solution solide [3].

La corrosion intergranulaire se rencontre notamment pour les aciers inoxydables austénitiques sensibilisés suite à un maintien prolongé à température moyenne (600 à 700 °C), par exemple lors d'une opération de soudage ou dans les conditions de service pour les réacteurs et fours de raffinage. Ce maintien provoque une précipitation de carbures de chrome $Cr_{23}C_6$ aux joints de grains.

Cette précipitation (qui dépend non seulement de la température mais aussi du temps de maintien) entraîne, dans le voisinage du joint de grains, une diminution importante de la teneur en chrome susceptible de former un oxyde passivant. Les aciers inoxydables présentant cette caractéristique sont dits sensibilisés [3].

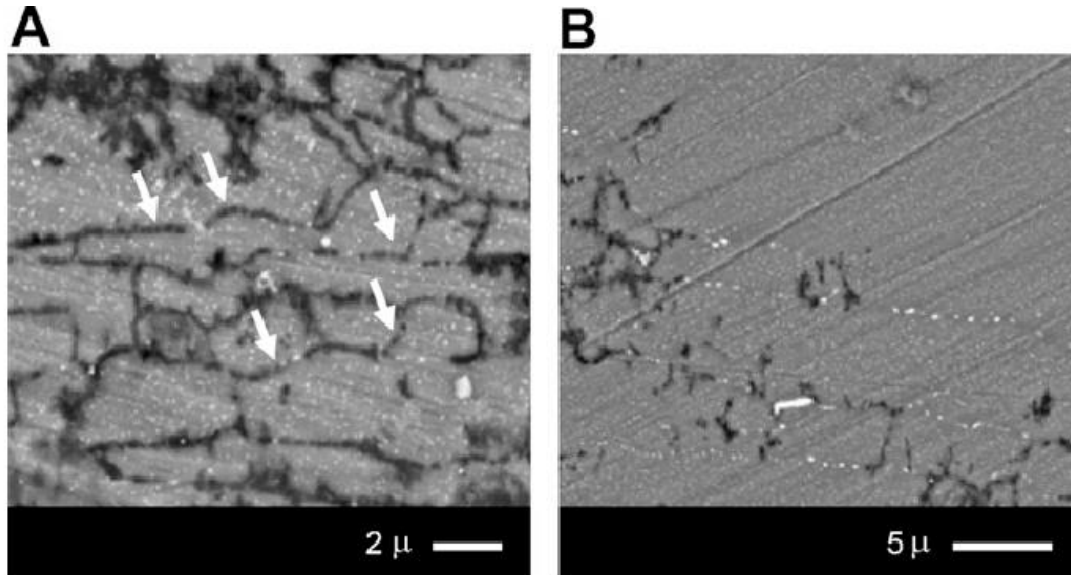


Figure 11 : La corrosion intergranulaire refer [3].

II.4-4-6. Corrosion sous contrainte

La corrosion sous contrainte (CSC) résulte de l'interaction combinée d'une contrainte mécanique (résiduelle ou imposée) et d'un environnement nuisible au matériau, aucun de ces éléments pris séparément n'étant capable d'endommager la structure. Ce genre de corrosion, particulièrement insidieux et dangereux pour les équipements, se manifeste par l'apparition de fissures inter ou transgranulaires dont la trajectoire globale de diffusion est perpendiculaire à la principale contrainte majeure. Ces déformations peuvent provenir de sources résiduelles (comme le cintrage, l'érouissage ou le laminage à froid), thermiques (telles que la dilatation ou les variations de pression), ou être intrinsèques à la fonction de l'appareil. Les surfaces de rupture ont un caractère fragile et la diminution de matière est généralement très faible [3].

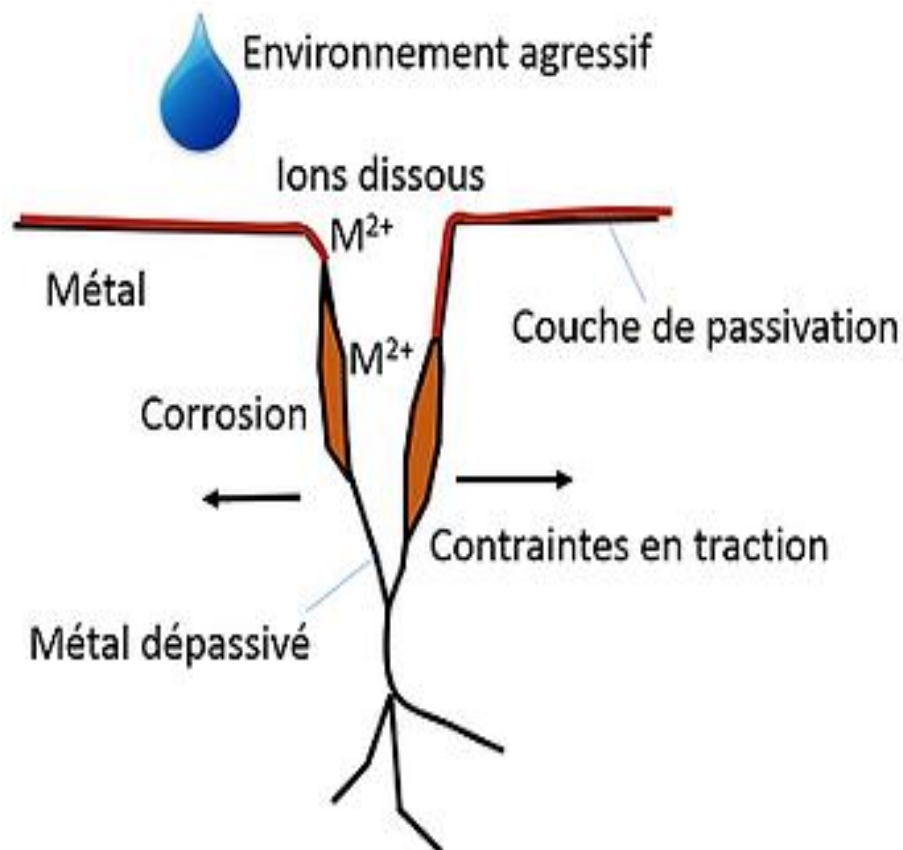


Figure 12 : La corrosion sous contrainte [3].

II.4-4-7. Corrosion – érosion

L'érosion est définie comme une dégradation de la surface causée par l'impact de particules solides, de gouttes, d'un jet ou par l'action d'un flux turbulent. Lorsqu'un électrolyte est présent, une dégradation simultanée par érosion et par corrosion peut entraîner un affinement local du matériau métallique et conduire à l'érosion du film de protection jusqu'à sa disparition [3].

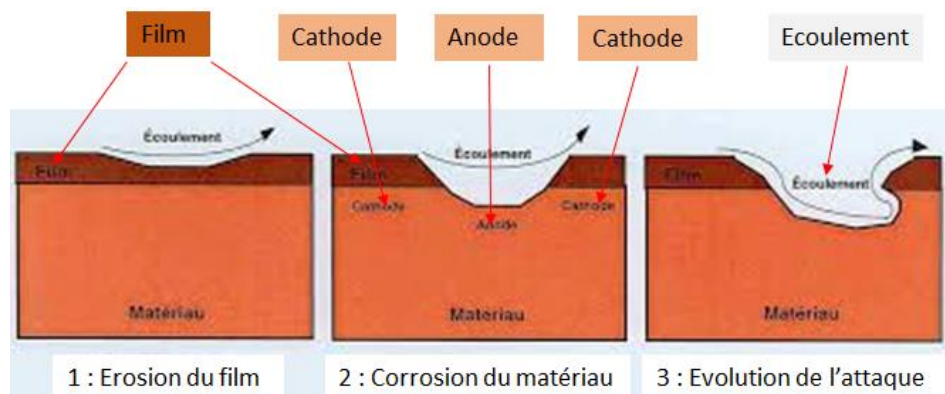


Figure 13 : Représentation schématique du phénomène d'érosion corrosion [3].

II.4-5. Corrosion bactérienne

La biocorrosion, aussi connue sous le nom de corrosion influencée par les micro-organismes (CIM), peut être caractérisée comme l'aspect de la corrosion où les processus sont engagés, facilités ou accélérés par des micro-organismes, sans modification du phénomène électrochimique. Les incidents de biocorrosion surviennent généralement sous les biofilms et peuvent se manifester de différentes manières, tant en ce qui concerne les matériaux que les micro-organismes impliqués. Dans le secteur pétrolier, les micro-organismes principaux à l'origine de la biocorrosion sont les bactéries sulfurogènes, oxydatrices de fer et productrices d'acides [3].

II.5- Corrosion des métaux et alliages

II.5.1- Corrosion sèche

Il s'agit d'une réaction chimique d'oxydo-réduction entre un métal et un agent corrosif non métallique (O, Cl, F, SO₂, CO, CO₂, H₂O...), qui donne naissance à un composé (oxyde, chlorure, sulfure, fluorure...) dans un environnement gazeux. La vitesse de réaction (donc la consommation du métal) est conditionnée par :

- De la température : la vitesse s'accroît à haute température ;

- De l'enthalpie de réaction, qui doit nécessairement être négative pour que la réaction se produise spontanément : plus elle est forte en valeur absolue, plus la réaction est rapide (Tableau VIII);
- De la concentration du milieu en agent corrosif ;
- Du temps, compte tenu de la nature plus ou moins isolante électriquement, étanche et protectrice de la couche de composé formée : les ions (métal et/ou oxydant) et électrons doivent en effet diffuser à travers cette couche pour assurer la poursuite de la réaction [7].

Tableau VIII: Enthalpies libres de formation de quelques oxydes et sulfures à 20 °C [7].

Métal	Sulfure	ΔH (kJ/mol)
Ag	Ag ₂ S	- 185
Cr	CrS	- 200
Cu	Cu ₂ S	- 270
Fe	FeS	- 310
Ni	Ni ₃ S ₂	- 330
Zn	ZnS	- 505
Mn	MnS	- 535
Mg	MgS	- 835
Métal	Oxyde	ΔH (kJ/mol O ₂)
Au	Au ₂ O ₃	- 2,5
Ag	Ag ₂ O	- 60
Cu	Cu ₂ O	- 335
Ni	NiO	- 490
Fe	FeO	- 52
Mo	MoO ₂	- 550
Zn	ZnO	- 700
Cr	Cr ₂ O ₃	- 750
Si	SiO ₂	- 875
Ti	TiO ₂	- 1 040
Al	Al ₂ O ₃	- 1 080
Mg	MgO	- 1 210

II.5.2- Corrosion humide

Il s'agit toujours d'une réaction d'oxydoréduction, mais ici, les échanges se font à travers le métal par des électrons et des ions via un liquide polaire, le plus souvent une solution aqueuse, qui fait office d'électrolyte.

- Des zones anodiques où les atomes métalliques sont ionisés positivement, libérant des électrons dans le métal ; les cations créés lors de cette réaction anodique sont entraînés par diffusion dans l'électrolyte et le métal se dissout ;
- Des zones cathodiques où les électrons du métal sont capturés par des atomes du liquide ; cette réaction cathodique donne lieu à la formation d'anions en solution dans l'électrolyte. Pour un métal homogène, chaque élément de la surface en contact avec l'électrolyte joue simultanément le rôle de région anodique ou cathodique. Entre un métal plongé dans un électrolyte de concentration normale (1 mol/L) et une électrode de référence à hydrogène, la réaction anodique fait apparaître un potentiel électrique ESH dont la valeur dépend du métal considéré (tableau II.6); les métaux nobles, « électropositifs », présentent un comportement plutôt cathodique et sont protégés de la corrosion ; les métaux « électronégatifs » se corrodent d'autant plus que leur potentiel anodique est plus élevé en valeur absolue. Lorsque la concentration de l'électrolyte en ions Mn^{+n} n'est pas égale à 1 mol/L, le potentiel E diffère de sa valeur standard E^0 selon la loi de Nernst [7] :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln[a_{Mn^{+n}}] \quad (2)$$

E : potentiel de l'électrode (V)

E^0 : potentiel standard de l'électrode (V), mesuré dans des conditions standard (activité = 1)

R : constante universelle des gaz = $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

T : température absolue en kelvins (K)

n : nombre d'électrons échangés dans la réaction rédox

F : constante de Faraday = $96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

$a_{Mn^{+n}}$: activité des ions $[a_{Mn^{+n}}]$ en solution (proche de la concentration si solution diluée)

La (figure 14) représente une échelle de potentiels électrochimiques (souvent appelée série galvanique) de différents métaux et alliages dans un milieu salin.

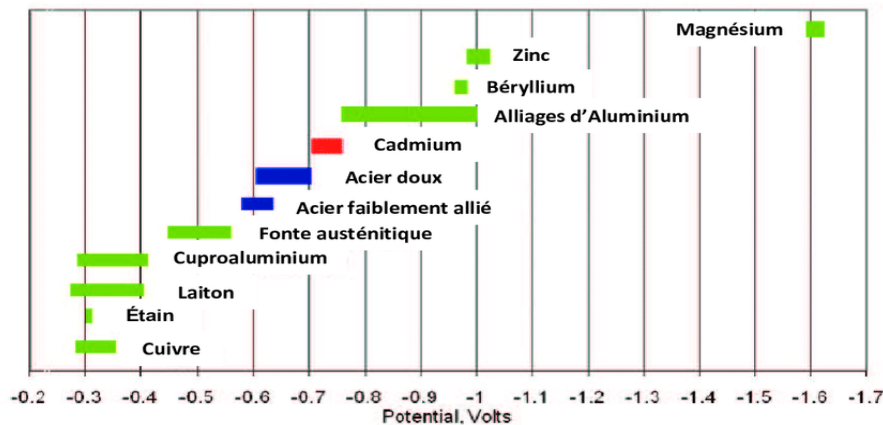


Figure 14 : Gamme de potentiel de corrosion de différents métaux et alliages en milieu salin par rapport à l'électrode de référence au calomel saturé [7].

II.6- Courant de corrosion

On peut mesurer la vitesse à laquelle un métal se dissout anodiquement, ou son oxyde se forme à la surface, en utilisant une densité de courant « anodique » j_A . On compte généralement ce flux « sortant » du métal comme positif. Inversement, le dépôt de cations issus de la solution sur la surface métallique serait équivalent à une densité j_A négative. En cas de corrosion, c'est la densité positive qui prédomine.

De même, le transfert d'électrons en provenance du métal vers une espèce oxydante en solution donne naissance à une densité de courant « cathodique » j_k négative. La réaction inverse de transfert d'électrons vers le métal depuis une espèce réductrice en solution correspondrait à une densité j_k positive. La somme $j_G = j_A + j_k$ est la densité de « courant global de corrosion ». Si le métal est laissé à l'abandon dans la solution aqueuse, sans l'action d'aucune force électromotrice extérieure, ce courant est nul. Le courant anodique et le courant cathodique sont alors égaux en valeur absolue mais de signe opposé. Leur valeur absolue commune est notée j_{corr} , et appelé simplement courant de corrosion (à ne pas confondre avec le courant globale de corrosion, nul au potentiel d'abandon). Le potentiel à l'abandon V_{cor} est souvent appelé potentiel de corrosion ou parfois « potentiel de repos » [8].

Toutes les réactions de corrosion (transfert d'ions ou d'électrons) sont contrôlées par la différence de potentiel entre le métal et la solution aqueuse. Des processus tels que le passage d'électrons vers un oxydant ou d'un réducteur, ou la redéposition de cations solutés, dépendent également de la concentration des ions concernés à proximité de l'interface métallique. Cela repose par conséquent sur la densité de ces ions au centre de la solution (autrement dit, loin de

l'interface) et sur la rapidité de leur déplacement vers l'interface. Selon la rapidité relative de ces deux mécanismes, la réaction globale est régulée soit par le transfert de charge à l'interface (et donc par le potentiel d'électrode), soit par le déplacement de matière en solution, le processus le plus lent déterminant donc la vitesse globale de réaction. Dans toute recherche expérimentale sur la corrosion, il est impératif de maîtriser le paramètre de contrôle qu'est le potentiel d'électrode [8].

Tableau IX : Tableau des potentiels électrochimique standard à 25°C

	oxydant	réducteur	E° (V)	
Oxydants de plus en plus forts	F ₂	F ⁻	2,87	Réducteurs de plus en plus forts
	S ₂ O ₈ ²⁻	SO ₄ ²⁻	2,01	
	H ₂ O ₂	H ₂ O	1,77	
	PbO ₂	PbSO ₄	1,69	
	MnO ₄ ⁻	Mn ²⁺	1,51	
	PbO ₂	Pb ²⁺	1,45	
	Cl ₂	Cl ⁻	1,36	
	Cr ₂ O ₇ ²⁻	Cr ³⁺	1,33	
	MnO ₂	Mn ²⁺	1,23	
	O ₂	H ₂ O	1,23	
	Br ₂	Br ⁻	1,08	
	NO ₃ ⁻	NO	0,96	
	Hg ²⁺	Hg	0,85	
	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	0,84	
	Ag ⁺	Ag	0,80	
	Fe ³⁺	Fe ²⁺	0,77	
	O ₂	H ₂ O ₂	0,68	
	I ₂	I ⁻	0,62	
	Cu ²⁺	Cu	0,34	
	CH ₃ CHO	CH ₃ CH ₂ OH	0,19	
	SO ₄ ²⁻	SO ₂	0,17	
	S ₂ O ₈ ²⁻	S ₂ O ₃ ²⁻	0,08	
	H ⁺	H ₂	0,00	
	CH ₃ COOH	CH ₃ CHO	-0,12	
	Pb ²⁺	Pb	-0,13	
	Sn ²⁺	Sn	-0,14	
	Ni ²⁺	Ni	-0,23	
	Co ²⁺	Co	-0,29	
	PbSO ₄	Pb	-0,36	
	Cd ²⁺	Cd	-0,40	
	Fe ²⁺	Fe	-0,44	
	Zn ²⁺	Zn	-0,76	
Al ³⁺	Al	-1,66		
AlO ₂ ⁻	Al	-2,35		
Mg ²⁺	Mg	-2,37		
Na ⁺	Na	-2,71		
K ⁺	K	-2,92		
Cs ⁺	Cs	-3,02		

Toutes les réactions de corrosion (transfert d'ions ou d'électrons) sont contrôlées par la différence de potentiel entre le métal et la solution aqueuse. Des processus tels que le passage d'électrons vers un oxydant ou d'un réducteur, ou la redéposition de cations solutés, dépendent également de la concentration des ions concernés à proximité de l'interface métallique. Cela repose par conséquent sur la densité de ces ions au centre de la solution (autrement dit, loin de l'interface) et sur la rapidité de leur déplacement vers l'interface. Selon la rapidité relative de

ces deux mécanismes, la réaction globale est régulée soit par le transfert de charge à l'interface (et donc par le potentiel d'électrode), soit par le déplacement de matière en solution, le processus le plus lent déterminant donc la vitesse globale de réaction. Dans toute recherche expérimentale sur la corrosion, il est impératif de maîtriser le paramètre de contrôle qu'est le potentiel d'électrode [8].

II.7- Potentiel d'une électrode

II.7.1- Potentiel d'équilibre

C'est le potentiel que prend un métal par rapport à la solution de l'un de ses sels. Caractéristique du métal, il est possible de le calculer en utilisant la relation de Nemst :

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \log a M^{n+} \quad (3)$$

E : potentiel d'équilibre exprimé en volt

E^0 : potentiel standard de l'électrode (V), mesuré dans des conditions standard (activité = 1)

R : constante universelle des gaz = $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

T : température absolue en kelvins (K)

n : valence du métal

F : constante de Faraday = $96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

aM^{n+} : activité des ions $[aM^{n+}]$ en solution (proche de la concentration si solution diluée)

L'électrode constituée par un métal plongeant dans une solution de l'un des sels est une électrode réversible puisque l'interface métal-solution ne se modifie pas avec le temps.[9]

II.7.2- Potentiel de corrosion

Le potentiel de corrosion est le potentiel que prend un métal par rapport à un électrolyte donné. Ce n'est pas une propriété inhérente au métal et cela varie en fonction des conditions expérimentales, notamment le type de métal, sa concentration, la température, le mouvement du réactif et aussi la condition de surface du métal. L'interface métal-solution se transforme avec le temps, rendant la réaction électrochimique irréversible. Toutefois, la tendance générale du potentiel de corrosion vise un état stationnaire qui dépend à la fois du métal et de la solution. Cela signifie la propension du métal à se dissoudre [9].

II.7.3- Mesure des potentiels

On mesure le potentiel du métal par rapport à une électrode de référence dont le potentiel est connu. La mesure doit être effectuée en circuit ouvert pour empêcher la circulation d'un courant électrique qui perturberait la valeur du potentiel en favorisant la polarisation du métal. Un multimètre électronique est employé, sa très haute impédance d'entrée ($10^{12} \Omega$) réduisant à un niveau négligeable l'intensité du courant fourni par la batterie [9].

II.7.4- Electrodes de référence

Ce sont des électrodes impolarisables. L'électrode de référence dont la tension est choisie égale à zéro à toute température est l'électrode à hydrogène dans son état standard. Elle est constituée d'une lame de platine plongeant dans une solution d'acide chlorhydrique dans laquelle l'activité des ions H^+ est égale à 1. De l'hydrogène sous pression atmosphérique barbote dans la solution. Le potentiel de cette électrode dépend du pH.

$$\text{à } 20^\circ\text{C, } E = - 0,058 \text{ pH}$$

Cette électrode est longue à préparer et difficile à manipuler. On lui préfère pratiquement l'électrode au Calomel saturé (E.C.S.) en raison de sa bonne reproductibilité et de son emploi facile. Le potentiel de l'électrode du calomel est lié à celui de l'électrode à hydrogène par la relation.[9]

$$E_{E.C.S.} = E_{H_2} + 0,24 \text{ Volt} \quad \text{à } 25^\circ \text{C} \quad (4)$$

II.8- Variation de potentiel de corrosion en fonction du temps

Lorsque l'on mesure le potentiel de corrosion d'un métal, on observe qu'il n'atteint pas immédiatement une valeur stationnaire. En effet, lors de l'immersion du métal dans la solution, celle-ci ne contient pas d'ions du métal et le potentiel stationnaire est long à atteindre. D'autre part, l'interface métal-solution peut être modifiée par formation ou destruction d'un film protecteur. Les courbes potentiel-temps peuvent présenter différents aspects visibles sur la figure 15.

Sur la courbe a, le potentiel devient de plus en plus positif. Il y a passivation du métal par formation à sa surface d'un film protecteur.

Sur la courbe b, le potentiel devient plus négatif. Il y a attaque continue du métal.

Sur la courbe c, le potentiel devient d'abord plus négatif puis tend vers des valeurs plus positives. Il y a attaque suivie de passivation.

Sur la courbe d, le potentiel devient d'abord plus positif, puis se déplace vers des valeurs plus négatives. C'est le cas lorsque le métal est recouvert d'une couche protectrice au moment de l'immersion. La couche se développe pendant une durée plus ou moins longue, puis est détruite.

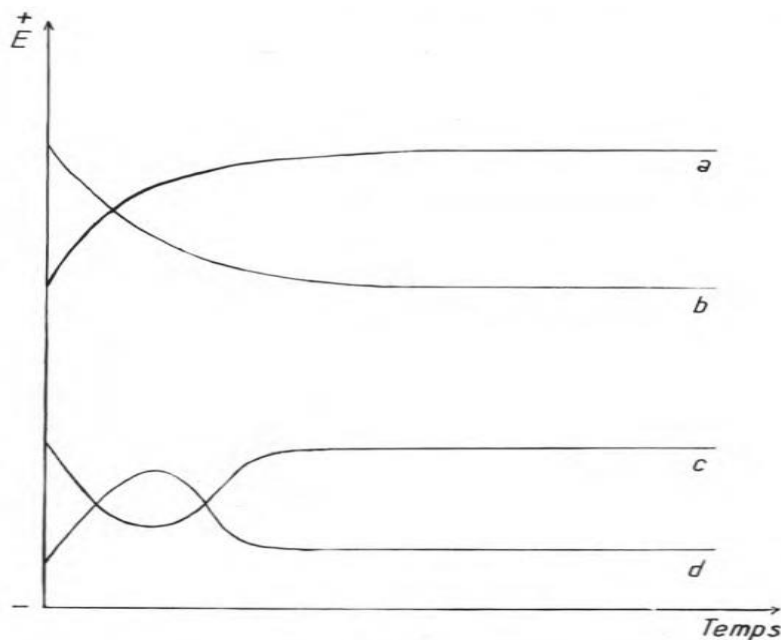


fig. 2

Figure 15 : Principales formes de courbes Potentiel-temps [9]

II.9- Protection contre la corrosion

II.9.1- Protection électrochimique

Parmi les méthodes employées pour lutter contre la corrosion, la protection électrochimique doit son originalité au fait qu'elle consiste à agir de manière contrôlée sur les réactions d'oxydation et de réduction qui se produisent lors du phénomène de corrosion. En effet cette méthode consiste à imposer un métal à protéger une valeur de potentiel pour laquelle la vitesse d'attaque devient très faible, voire nulle. On distingue la protection cathodique et la protection anodique. La protection cathodique consiste à abaisser le potentiel d'électrode de métal [10].

II.9.1.1- La protection cathodique

Comme mentionné précédemment, elle implique de réduire le potentiel du métal à protéger à une valeur inférieure à E_p , qui est le potentiel de protection, en dessous duquel la réaction d'oxydation du métal devient négligeable. Cet abaissement du potentiel est obtenu par passage d'un courant entre la surface à protéger (cathode) et une électrode auxiliaire (anode).

L'évaluation du potentiel à chaque point permettra de confirmer si la condition $E < E_p$ est respectée, c'est à dire que le courant anodique de corrosion passant de la structure à protéger vers le milieu corrosif est négligeable [10,11].

En lui impose un potentiel, tel que :

$$E \leq E (P)$$

On définit le potentiel de protection par l'équation suivante :

$$E (P) = E(0) - \frac{RT}{nF} \ln 10^{-6} \quad (\text{mol/l}) \quad (5)$$

Pour la température ambiante (25°C), cette expression devient :

$$E (P) = E(0) \frac{0,354}{n} \quad (\text{V}) \quad (6)$$

II.9.1.2- La protection anodique

L'application de la protection anodique concerne les métaux passibles, dont le potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif $E_{cor} < E_p$. Dans ce contexte, une polarisation anodique permet de déplacer le potentiel dans la zone passive. La densité de courant nécessaire pour maintenir le métal à l'état passif équivaut à la densité de courant passif i appliqué, qui est normalement très faible. Le maintien d'une protection anodique ne nécessite donc que peu de courant, même en l'absence de revêtement organique. Cependant, pour atteindre l'état passif, il est nécessaire d'appliquer d'abord une densité de courant nettement plus importante, car elle doit dépasser la densité de courant de passivation i_p [10].

II.9.2- Protection par revêtement

II.9.2.1- Revêtement métallique

On les utilise couramment pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique. On peut aussi les appliquer sur d'autres substrats comme le cuivre ou le laiton, comme c'est le cas par exemple pour les revêtements de chrome sur les robinets. D'une manière générale, on distinguera deux types de revêtements métalliques :

II.9.2.1.1- Les revêtements anodiques

Le métal utilisé pour la protection est de moindre noblesse que le métal qu'il protège. Lorsqu'il y a une défaillance du revêtement, une pile locale se constitue et ce dernier subit une corrosion qui protège le métal sous-jacent de manière cathodique. Exemple (application d'un revêtement de zinc). La protection reste donc assurée tant qu'une quantité suffisante de

revêtement est présente. Plus que l'absence de défaut, c'est donc l'épaisseur qui est un élément important de ce type de revêtement. En général, elle est comprise entre 100 et 200 μm [12].

II.9.2.1.2- Les revêtements cathodiques

Le métal protecteur est plus noble que le métal à protéger. Par exemple, cela peut se référer à une couche de nickel ou de cuivre appliquée sur de l'acier. Si le revêtement présente des défaillances, une pile de corrosion susceptible de se former pourrait entraîner une perforation accélérée du métal de base, l'aggravation étant due à un rapport « petite surface anodique » sur « grande surface cathodique ». Dans cette situation, la continuité du revêtement est donc le facteur primordial [12].

II.9.3- Protection par Inhibiteurs de corrosion

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu [13].

II.9.3.1- Les inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques sont habituellement employés dans des environnements acides, toutefois leur écotoxicité les rend de plus en plus utilisés dans des contextes neutres ou alcalins. Généralement, les inhibiteurs organiques sont des produits dérivés de l'industrie pétrolière. Ces derniers sont constitués d'une partie hydrophobe non polaire, qui comprend un ou plusieurs groupes fonctionnels : amine ($-\text{NH}_2$), hydroxyle ($-\text{OH}$), mercapto ($-\text{SH}$), phosphonate ($-\text{PO}_3\text{H}_2$), sulfonate ($-\text{SO}_3\text{H}$), carboxyle ($-\text{COOH}$) et leurs dérivés (les groupes fonctionnels courants qui favorisent l'adhésion à la surface du métal) [14].

La molécule se lie éventuellement à la surface du métal par son groupement fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active. Ces inhibiteurs de corrosion agissent par adsorption sur la surface des métaux avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse [14].

II.9.3.2- Les inhibiteurs minéraux

On utilise généralement les inhibiteurs minéraux dans les environnements neutres ou alcalins, mais leur utilisation est rare dans des milieux acides. Habituellement, ce sont leurs produits de séparation (cation ou anion) qui agissent efficacement comme agents anticorrosion. Les ions inhibiteurs comprennent les chromates, les phosphates, les molybdates, les nitrates, les

nitrites, les silicates et autres... alors que les cations inhibiteurs sont principalement les ions Ca^{2+} et Zn^{2+} . L'usage des inhibiteurs minéraux gagne en popularité grâce à leur toxicité, mais leur application est restreinte à certains systèmes en boucle fermée [14].

Bibliographique

- [1] Dieter Landolt. Corrosion et chimie de surfaces des matériaux. Presses polytechniques et universitaires, romandes. 2003. Disponible sur :
https://www.google.dz/books/edition/Corrosion_et_chimie_de_surfaces_des_m%C3%A9t/O-OYFePi2YwC?hl=fr&gbpv=1
- [2] Bernard Normand, Nadine Pébère, Caroline Richarde, Martine Wery, Eds. Prévention et lutte contre la corrosion. PRESSES POLYTECHNIQUES ET UNIVERSITAIRES ROMANDES (PPUR). Lausanne, Suisse. 8 juillet 2004.
- [3] F. ROPITAL. Corrosion et dégradation des matériaux métalliques. Lavoisier – Technique et Documentation, Paris, France. 2009.
- [4] Cours de corrosion. Disponible sur :
https://www.researchgate.net/publication/337089317_COURS_DE_CORROSION
- [5] Corrosion 63 page. Pdf. Disponible sur :
https://www.researchgate.net/publication/308995229_Corrosion_63_pagespdf
- [6] Latifa. Boussalia, Les matériaux. Disponible sur :
https://www.academia.edu/10246493/LES_MAT%C3%89RIAUX
- [7] Michel Dupeux. Aide-mémoire science des matériaux. Dunod. 2004.
- [8] Bernard Baroux. La corrosion des métaux — Passivité et corrosion localisée. Dunod, Paris, France. 8 janvier 2014
- [9] G. Daufin et J. Talbüt. Etude de quelques problèmes de corrosion dans l'industrie laitière. INRA Éditions, organisme de l'Institut National de la Recherche Agronomique, Paris, France. 1971. Disponible sur : <https://doi.org/10.1051/lait:197150719>
- [10] Dieter Landolt. Corrosion et chimie des surfaces des métaux. Presses polytechniques et universitaires romandes. Lausanne, Suisse. août 1993.
- [11] Max HELIE. Corrosion des matériaux métalliques : corrosion sèche, aqueuse, par métal liquide, méthodes de protection. Ellipses, Paris, France. 17 mars 2015.
- [12] Cours de corrosion et protection des métaux. Disponible sur :
https://scholar.google.com/citations?view_op=view_citation&hl=fr&user=IsOQjr0AAAAJ&citation_for_view=IsOQjr0AAAAJ:3fE2CSJlrI8C
- [13] Christian Fiaud. Inhibiteurs de corrosion. Techniques de l'Ingénieur, Paris, France. 10 juillet 1990. Disponible sur :

<https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/methodes-de-prevention-et-lutte-contre-la-corrosion-42374210/inhibiteurs-de-corrosion-cor1005/>

[14] Zoulikha Khiati. Corrosion et protection des métaux. Oran, Algérie (publication institutionnelle via la plateforme dSpace de l'USTO-MB). 2023. Disponible sur :

<http://dspace.univ-usto.dz/handle/123456789/559>

Chapitre III

Effet de la déformation plastique et du champ
magnétique sur la corrosion

Partie 1 : déformation plastique

III.1-Introduction

Les mécanismes de la déformation plastique sont le maclage, le glissement des joints de grains et les transformations de phase, et la formation et le mouvement des lacunes et des atomes interstitiels, et les nuages de COTERELL ainsi que le mouvement des dislocations et la formation des dislocations fraîches sur les quelles qu'on va concentrer dans ce chapitre [1].

Les dislocations sont des structures géométriques complexes se déplacent généralement le long de plans de glissement spécifiques dans des directions privilégiées, et elles possèdent la faculté de s'arranger en couches périodiques, en structures hexagonales ou autres structures ordonnées [1].

La théorie des dislocations a grandement contribué à la compréhension qualitative des caractéristiques microscopiques de la déformation plastique [1].

III.2- Définition de la déformation plastique

La déformation plastique est le changement permanent qui s'opère lorsqu'un matériau subit des tensions de traction, de compression, de flexion ou de torsion dépassant sa limite d'élasticité, entraînant ainsi un étirement, une compression, un flambage, une flexion ou une torsion.

La Figure 16 illustre les principaux modes de déformation :

- **Le flambage (a)** c'est lorsqu'un élément élancé est soumis à une charge de compression. Au-delà d'une valeur critique la pièce se déforme ce qui peut conduire à sa rupture.
- **La flexion (b)** dans ce cas, une partie du matériau est soumise à des contraintes de traction, tandis que l'autre est comprimée, provoquant une courbure.
- **La torsion (c)** est la déformation induite par un couple appliqué autour de l'axe longitudinal. Elle engendre des contraintes de cisaillement internes et provoque une rotation différentielle des sections.
- **L'allongement ou traction (d)** apparaît lorsqu'une force est appliquée axialement en tirant sur la pièce. Le matériau s'étire, sa longueur augmente et sa section transversale diminue.
- **La compression (e)** est l'inverse de la traction. La pièce est soumise à une force axiale qui tend à réduire sa longueur et à augmenter sa section.

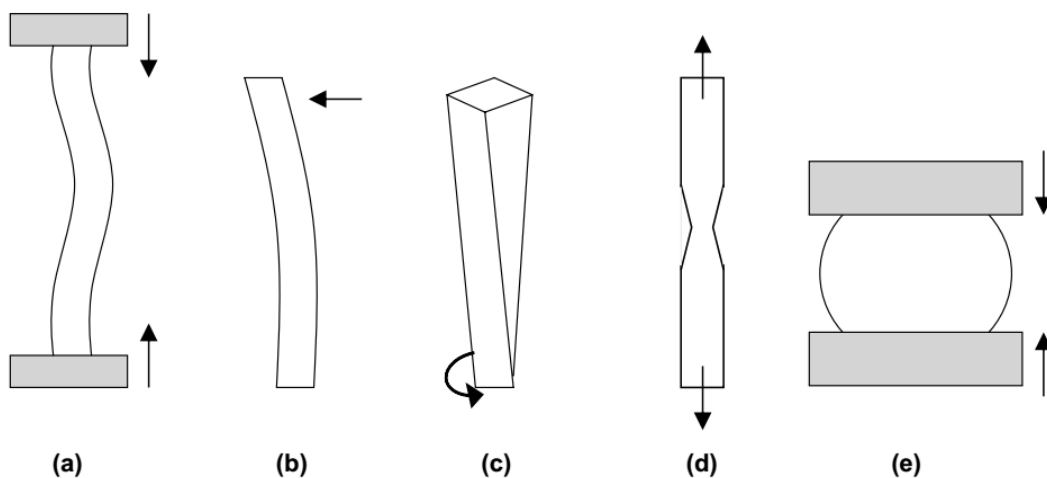


Figure 16 : Schémas de (a) Flambage. (b) Flexion. (c) Torsion. (d) Allongement.
(e) Compression [2].

III. 3- Dislocations et mécanismes associés

On distingue principalement deux types de dislocation : la dislocation-coin et la dislocation-vis. La dislocation-coin se définit par une déformation réticulaire localisée à l'extrémité d'un demi-plan d'atomes additionnels, qui trace également la ligne de dislocation, comme illustré en Figure 17 [3].

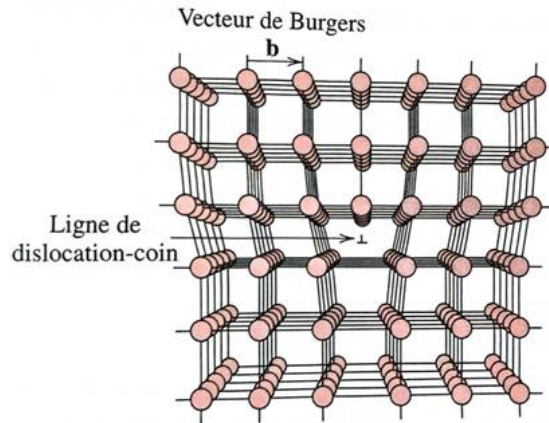


Figure 17 : Représentation en perspective de la position des atomes au voisinage d'une dislocation coin et du demi-plan supplémentaire qui y est associé [3].

La dislocation-vis est considérée comme l'effet d'une déformation en cisaillement, où la ligne de dislocation traverse la rampe d'un plan atomique en spirale, illustrée par la Figure 18.

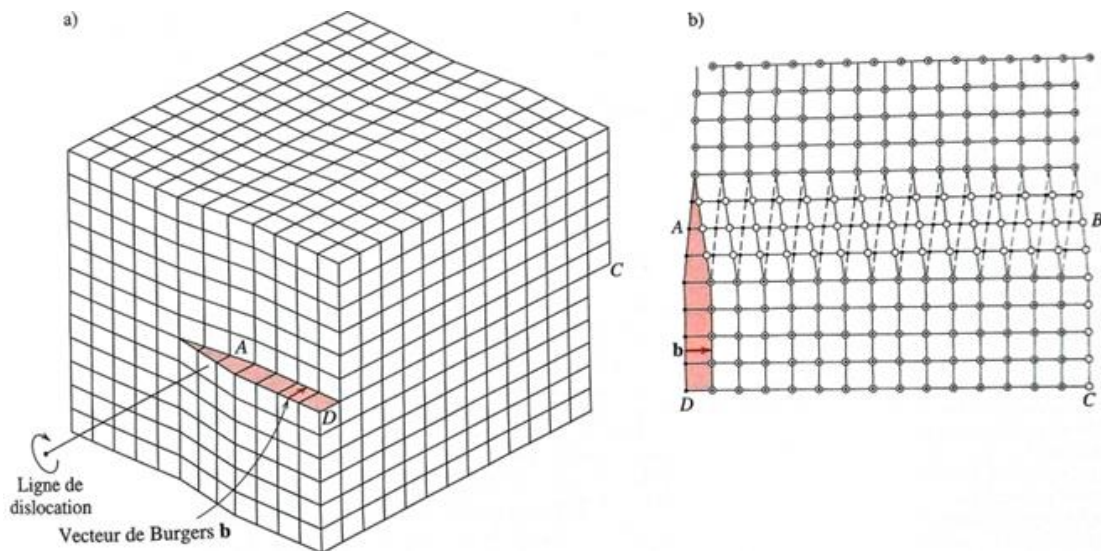


Figure 18 : a) Dislocation-vis dans un réseau cristallin. b) La même dislocation-vis vue d'en haut. La ligne de dislocation correspond à l'axe AB. Les positions des atomes situés au-dessus du plan de glissement sont indiquées par des cercles vides ; celles des atomes situés au-dessous, par des points [3].

Chapitre III Effet de la déformation plastique et du champ magnétique sur la corrosion

De nombreuses dislocations dans des substances cristallines présentent des caractéristiques spécifiques à une dislocation de type vis et à une dislocation de type coin : ce sont des dislocations mixtes, comme l'illustre la Figure 19 [3].

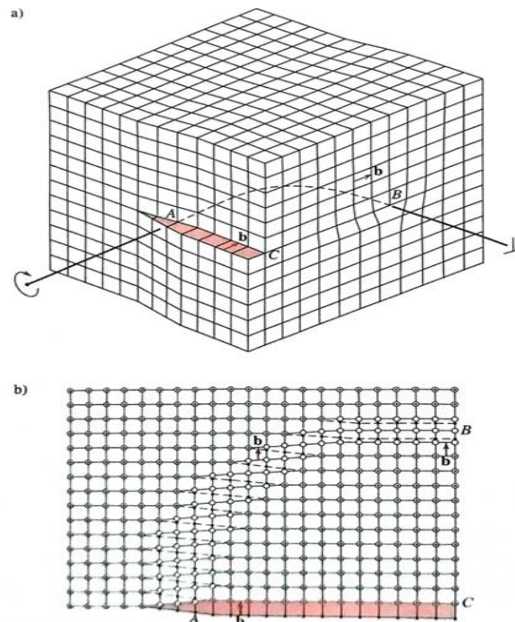


Figure 19 : a) Représentation schématique d'une dislocation non rectiligne, tenant à la fois des trois types de dislocation (coin, mixte et vis). b) La même dislocation vue d'en haut. Les positions des atomes situés au-dessus du plan de glissement sont indiquées [3].

Le déplacement massif de dislocations est ce qui caractérise la déformation plastique. Un dislocation-coin se déplace lorsqu'une contrainte de cession est imposée dans une direction qui est perpendiculaire à sa ligne. La Figure 20 illustre la dynamique du déplacement des dislocations, avec le plan A qui représente le demi-plan d'atomes additionnel initial. Une fois que la contrainte de cisaillement illustrée à la Figure 20.a est appliquée, le plan A se déplace vers la droite, entraînant ainsi une force qui pousse dans cette même direction sur les sections supérieures des plans B, C, D, etc. Quand la contrainte de cisaillement atteint un certain niveau, les liaisons interatomiques du plan B se rompent le long du plan de cisaillement. Ainsi, la partie supérieure du plan B se transforme en demi-plan supplémentaire puisque le plan A s'associe alors à la section inférieure du plan B, comme illustré en Figure 20.b. Le même procédé est par la suite appliqué aux autres plans, ce qui fait que le demi-plan supplémentaire se déplace de gauche à droite par des sauts discrets, provoquant une rupture successive et continue des liaisons et un glissement des demi-plans supérieurs sur des distances de nature interatomique. Avant et après le mouvement d'une dislocation à travers une zone spécifique du cristal, la disposition des atomes reste ordonnée et parfait ; seule l'apparition d'un plan supplémentaire

vient perturber la structure cristalline. En fin de compte, ce plan supplémentaire émerge à la surface du côté droit du cristal et crée une marche qui possède une largeur équivalente à une distance atomique, comme illustré dans la Figure 20.c [3].

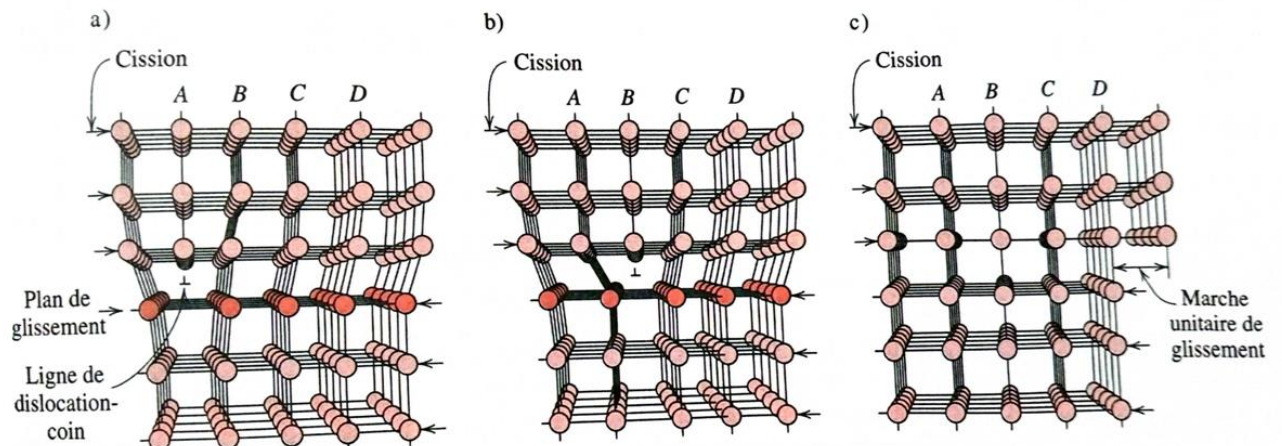


Figure 20 : Réarrangement atomique qu'entraîne le mouvement d'une dislocation-coin par suite de l'application d'une contrainte de scission. a) A représenté le demi-plan d'atomes supplémentaire. b) La dislocation se déplace d'une distance atomique vers la droite, A se lie à la partie inférieure du plan B, et la partie supérieure de B devient le demi-plan supplémentaire. c) Une marche se forme à la surface du cristal lorsque le demi-plan supplémentaire émerge [3].

III. 4- Système de glissement

Pas toutes les dislocations présentes dans un matériau sont mobiles. En effet, l'examen microscopique des échantillons déformés révèle que les déplacements de dislocations ont tendance à se réaliser dans des plans précis de la structure cristalline. En réalité, les schémas de glissement s'avèrent presque invariablement être ceux à la densité atomique la plus élevée, et les directions de glissement se trouvent être les directions cristallographiques à la densité maximale.

Chapitre III Effet de la déformation plastique et du champ magnétique sur la corrosion

Le Tableau X Système de glissement pour les métaux à structure cubique à faces centrées, cubique centrée ou hexagonale compacte [4].

Tableau X: Système de glissement pour les métaux à structure cubique à faces centrées, cubique centrée ou hexagonale compacte [3].

Métaux	Plan de glissement	Direction de glissement	Nombre de système de glissement
Structure cubique à faces centrées			
Cu, Al, Ni, Ag, Au	{111}	<110>	12
Structure cubique centrée			
Fe _α , W, Mo	{110}	<111>	12
Fe _α , W	{210}	<111>	12
Fe _α , k	{321}	<111>	24
Structure hexagonale compacte			
Cd, Zn, Mg, Ti, Be	{0001}	<1120>	3
Ti, Mg, Zr	{1010}	<1120>	3
Ti, Mg	{1011}	<1120>	6

La Figure 21 illustre un échantillon monocristallin soumis à une force F en traction simple, seule la composante projetée sur un système de glissement activable peut provoquer une déformation plastique. Selon les annotations de la figure 18, l'expression de la cission réduite τ sur un plan de glissement spécifique et dans la direction de glissement est [4] :

$$\tau = \frac{F}{S(0)} \cos\lambda \cos\mu \quad (7)$$

Le facteur de Schmid pour le système de glissement en question est désigné par l'expression $(\cos \lambda \cdot \cos \mu)$. Il offre la possibilité de déterminer la contrainte macroscopique requise pour l'activation d'un mécanisme de glissement en fonction de la direction de la force appliquée [4].

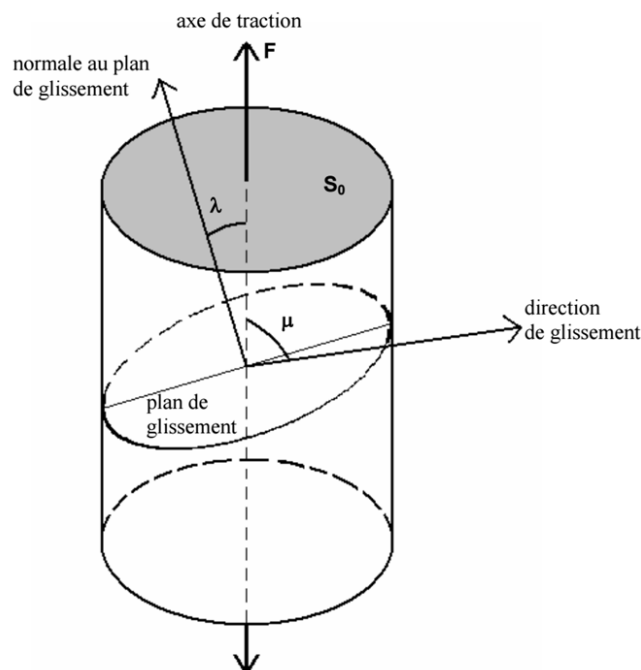


Figure 21 : Relations géométriques entre l'axe de traction, le plan de glissement et la direction de glissement qui sont utilisées pour le calcul de la cission réduite dans un monocristal [4].

III. 5- L'écroutissage

L'écroutissage, aussi appelé durcissement par déformation à froid, est un phénomène qui se produit lorsqu'un matériau subit une déformation plastique, c'est-à-dire une déformation permanente. Cette déformation plastique entraîne une augmentation de la limite d'élasticité du matériau et de sa dureté, mais réduit sa ductilité (sa capacité à se déformer avant de se rompre). La déformation plastique augmente le nombre de défauts de structure qui jouent le rôle d'obstacles au déplacement des dislocations.

Partie 2 : champ magnétique

III.2.1-Introduction

Le champ magnétique est une propriété physique générée par le mouvement de charges électriques (courant électrique) ou par la présence d'un matériau possédant une perméabilité magnétique différente de zéro (comme un aimant). Le champ créé a la capacité d'appliquer une force sur d'autres charges électriques en déplacement ou sur des matériaux dotés d'une susceptibilité magnétique non nulle. Il influence le mouvement des particules chargées en courbant leur trajectoire, sans toutefois modifier la vitesse à laquelle elles se déplacent. On l'utilise donc pour modifier leur trajectoire dans les accélérateurs de particules.

Aussi en électrochimie, le recours au champ magnétique devient de plus en plus attrayant tant pour le déplacement de substances que pour les caractéristiques des divers dépôts métalliques ou autres préparés par magnéto électrolyse (électrolyse effectuée sous l'action d'un champ magnétique appliqué sur tout ou partie de la cellule d'électrolyse), et la corrosion en présence d'un champ magnétique [5].

III.2.2- Définition du champ magnétique

La force qui s'exerce sur une charge électrique dépend de sa position et de la vitesse à laquelle elle se déplace. Tout point de l'espace est caractérisé par deux grandeurs vectorielles (la force électrique et la force magnétique) qui déterminent la force exercée sur toute charge. La force électrique donne une composante de la force indépendante du mouvement de la charge.

Nous la décrivons par le champ électrique E . La force magnétique dépend de la vitesse de la charge. La direction de la force magnétique et son intensité dépendent de la direction du mouvement de la particule (Figure 20) [6].

On peut alors exprimer la force électromagnétique totale agissant sur une charge comme suit :

$$F = q (E + v \times B). \quad (8)$$

F : la force (Newton (N))

q : la charge Coulomb (C)

E : le champ électrique (Volt par mètre (V/m))

v : la vitesse (mètre par seconde (m/s))

B : le champ magnétique au point où se trouve (Tesla (T))

Elle est appelée la force de LORENTZ.

Chapitre III Effet de la déformation plastique et du champ magnétique sur la corrosion

Enfin, la force est proportionnelle à l'élément de la vitesse normal qui est perpendiculaire à cette seule direction. On peut expliquer tout ce comportement en introduisant le vecteur champ magnétique B , qui détermine non seulement la direction exclusive dans l'espace, mais aussi la constante de proportionnalité par rapport à la vitesse. La force magnétique peut être alors exprimée comme $qv \times B$ [6].

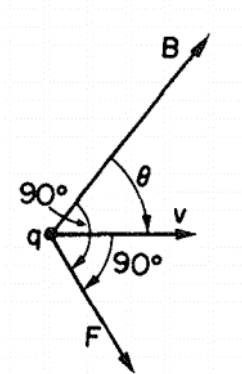


Figure 20: La composante dépendant de la vitesse de la force agissant sur une charge en mouvement est normale à v et à la direction de B . Elle est aussi proportionnelle à la composante de v normale à B , soit à $v \sin \theta$ [6].

III.2.3- Comportements des matériaux en réponse à un champ magnétique

La matière se compose de noyaux et d'électrons. Les propriétés magnétiques des corps proviennent des mouvements de ces derniers.

En toute liberté, nous affirmons qu'un atome est dit magnétique s'il possède un moment magnétique permanent symbolisé par un vecteur de taille fixe. Toute matière est constituée d'un groupe d'atomes qui peuvent être soit non magnétiques, soit magnétiques. On identifie les principales catégories de comportements magnétiques :

Diamagnétisme

Il décrit les matériaux qui ne contiennent que des atomes non magnétiques ; leur magnétisation, provoquée par un champ, est très faible et va à l'encontre de celui-ci.

Paramagnétisme

Il est issu des moments magnétiques permanents détenus par l'ensemble ou une fraction des atomes. Sans la présence d'un champ magnétique, ces moments n'interagissent presque pas entre eux et peuvent librement s'orienter dans n'importe quelle direction.

Ferromagnétisme

Les matériaux ferromagnétiques se distinguent par les valeurs significatives qu'ils peuvent atteindre en termes de polarisation magnétique, laquelle fluctue indépendamment du

Chapitre III Effet de la déformation plastique et du champ magnétique sur la corrosion

champ et persiste, dans une certaine mesure, même après la disparition de ce dernier. Cela conduit à la conclusion que les phénomènes d'aimantation induite sont plus complexes dans les matériaux que ceux générés par les substances diamagnétiques ou paramagnétiques. De plus, en utilisant des entités ferromagnétiques, on peut réaliser des inductions et des aimantations permanentes de grande intensité, qui ont de nombreuses applications importantes [7].

III.2.4- Morphologie du dépôt en présence de champ magnétique

Un des buts de l'utilisation du champ magnétique est d'améliorer la qualité des dépôts. Par conséquent, la morphologie obtenue a été l'objet de diverses études. Dans la MHD classique, l'intervention de la force électromagnétique entraîne une augmentation de l'épaisseur des dépôts et une réduction de leur rugosité. Ce constat atteste de la présence d'un aspect convectif tangent à l'électrode qui a une influence considérable sur le phénomène [8].

III.2.5- L'effet du champ magnétique en électrochimie.

L'utilisation de champs magnétiques dans les processus électrochimiques a une grande portée pratique. L'optimisation du transfert de masse au sein des cellules, l'amélioration de la qualité des dépôts et la maîtrise de la corrosion ne représentent que quelques-uns des bénéfices qui peuvent être encouragés. Par ailleurs, les champs magnétiques représentent des instruments scientifiques de grande puissance, par exemple pour l'étude de la cinétique des réactions ou l'analyse du dépôt et de la dissolution des métaux [9].

Bibliographique

- [1] Elias c, Aifantis. The physics of plastic deformation. Pergamon Press, États-Unis. 1987.
- [2] Michael Pfeifer. Materials Enabled Designs: The Materials Engineering Perspective to Product Design and Manufacturing. Elsevier / Butterworth–Heinemann, Amsterdam. 2009
- [3] Williaeme, D. Callister, Jr. Science et génie des matériaux. John Wiley & Sons, Canada. 1940.
- [4] Thiebaud Richeton. Dynamique et complexité de la déformation plastique : étude par émission acoustique. Institut National Polytechnique, Grenoble – INPG. 2006.
- [5] Leila Rabah. Convection par gradient de susceptibilité magnétique. Effets sur l'électrodéposition du cuivre et de l'alliage cobalt-fer. Université de Reims Champagne-Ardenne. Soutenue le 11 Octobre 2007.
- [6] Richard P. Feynman, Robert B. Leighton, Matthew Sands. Le cours de physique, électromagnétisme 1. Inter Editions, Paris. 1979.
- [7] RabeH slimani. Réalisation et caractérisation de film de nickel déposé par des techniques électrochimique et chimique sur l'aluminium. Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou. 2016.
- [8] Abdallah Nouri. Etude de l'influence des forces magnétiques sur l'hydrodynamique et le transfert de matière en électrochimie. Electromagnétisme. Institut national polytechnique, Grenoble. 2008.
- [9] T. Z. Fahidy, J. Magneto-electrolysis. Springer (via Chapman & Hall Ltd.), États-Unis. 1983.

Chapitre IV

Matériels et méthodes expérimentales

IV.1-Introduction

Ce chapitre donne les détails des équipements et techniques employés pour examiner la corrosion d'un alliage déformé à base de magnésium dans une solution à 0,9 % en masse de NaCl en présence et en absence d'un champ magnétique.

Nous donnerons les détails les propriétés de l'alliage, les conditions d'expérimentation et les méthodes d'analyse utilisées pour examiner l'influence de la déformation et du champ magnétique sur la corrosion.

IV.2-Organigramme

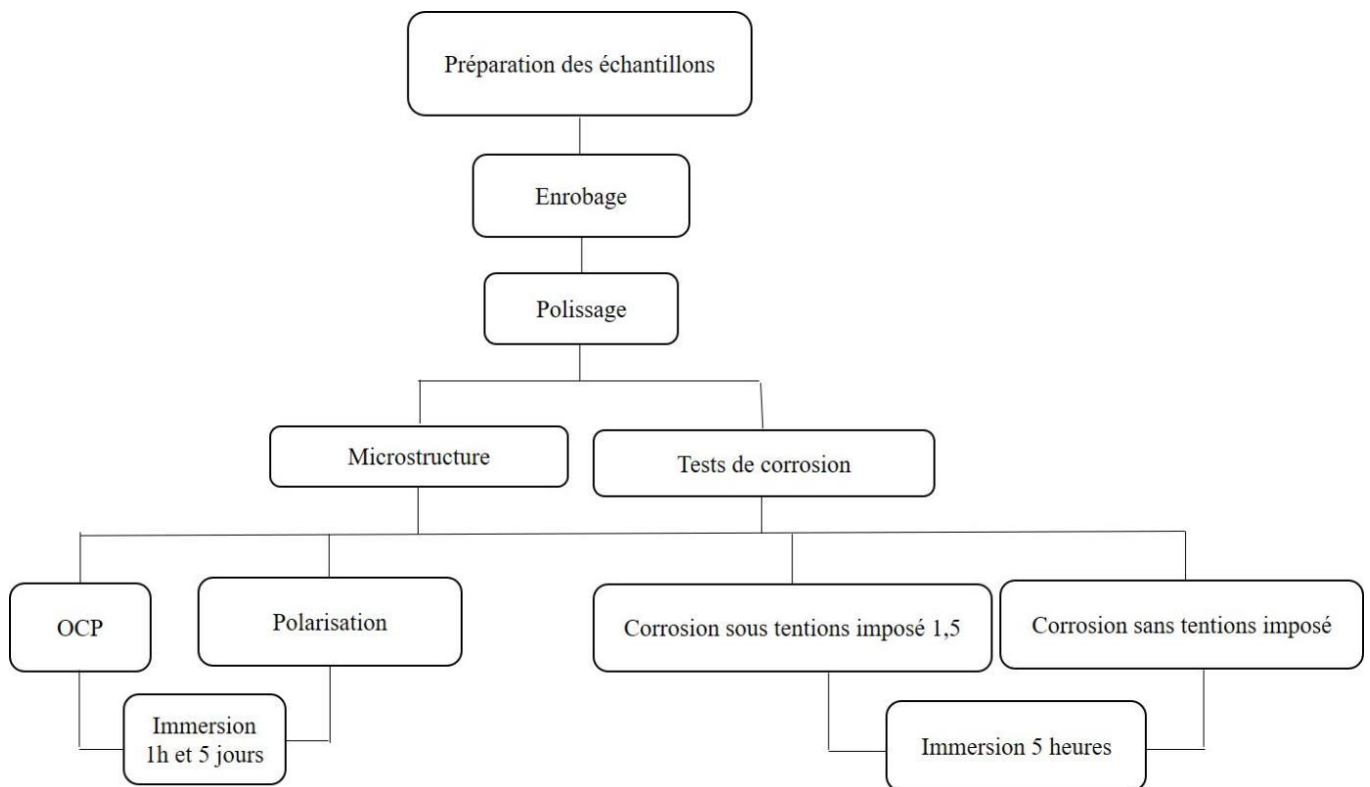


Figure 21: Organigramme de travail.

IV.3-Alliage étudié

Le matériau choisi pour cette étude est un alliage de magnésium qui contient 98% de Mg. L'analyse chimique a été faite par la méthode de la spectrométrie d'émission optique (OES).

La composition chimique détaillée de cet alliage est exposée dans le Tableau XI.

Tableau XI: La composition chimique de l'alliage de magnésium.

Eléments	(%)
Si	0,01448
Sn	0,01415
Fe	0,00822
Cu	<0,00046
Mn	1,14533
Mg	98,1508
Ti	<0,00052
Cr	0,0024
Pb	0,00763
Na	0,00041
Al	0,6556

IV.4-Méthodes d'élaboration

IV.4-1-Préparation des échantillons

1. Nous avons manuellement découpé notre bloc de magnésium en petits cubes de 1cm^3 par le biais d'une scie à métaux (voir la Figure 22).



Figure 22: Découpage de Blocs de magnésium

2. Ensuite, on a appliqué une déformation sur chaque échantillon (1,5 tonnes, 1,8 tonnes, 2 tonnes) avec une presse de shoppress et un échantillon sans déformation.



Figure 23: Presse de shoppress.

Le tableau suivant représente le taux de déformation pour chaque échantillon. On remarque que lorsque la déformation augmente le taux de déformation augmente.

Tableau XII: Taux de déformation pour chaque échantillon.

Échantillons	Taux de déformation (%)
Non déformé	0
Déformé sous une charge de 1,5 tonnes	10,4
Déformé sous une charge de 1,8 tonnes	23
Déformé sous une charge de 2 tonnes	38

3. Les échantillons en cubes ont été perforés au centre à l'aide d'une perceuse équipée d'une mèche de 1.2 mm de diamètre (Figure 24).



Figure 24: Perçage d'échantillon avec une mèche de 1.2 mm de diamètre.

4. Nous avons relié nos échantillons à un fil de cuivre (Figure 25), ce qui autorise le passage du courant. On contrôle la continuité électrique avant et après l'enrobage.



Figure 25: les échantillons reliés à un conducteur en cuivre.

IV.4-2-Enrobage des échantillons

Les échantillons sont ensuite enrobés à froid en utilisant résine (voir Figure 26).

Deux catégories distinctes d'échantillons ont été préparées :

- ✓ Déformés et non déformés.
- ✓ Déformés et non déformés avec des aimants collés au dos.

Cette diversité d'échantillons permettra de voir l'effet de la déformation et la présence d'un champ magnétique de faible intensité hétérogène et perpendiculaire d'une valeur de 22mT, au échantillons sur le comportement à la corrosion du magnésium.

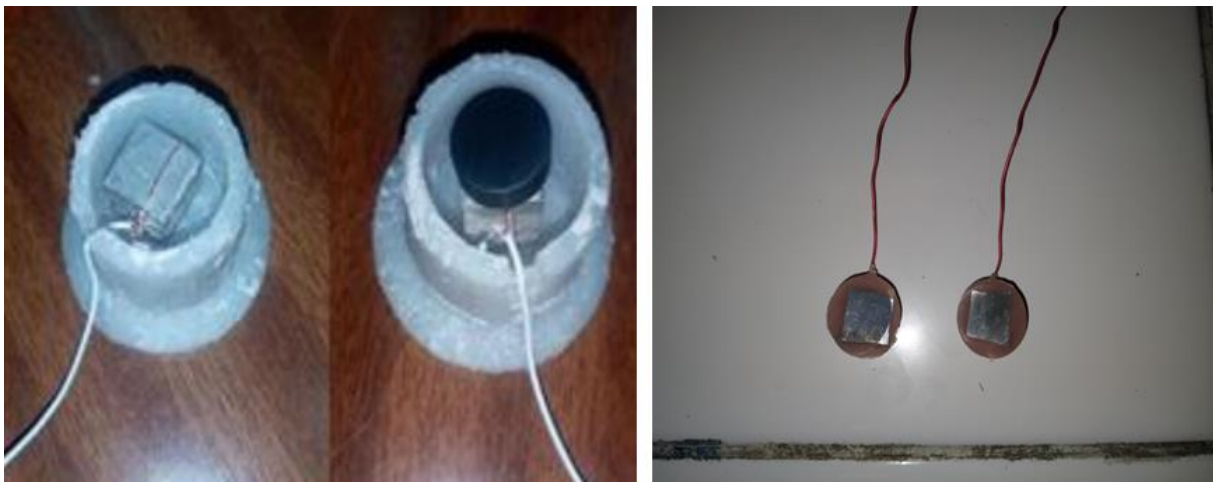


Figure 26: Échantillons enrobés.

IV.4-3-Polissage

Une préparation de la surface des échantillons est nécessaire pour pouvoir analyser leur microstructure. Ainsi, nous avons choisi d'utiliser le polissage mécanique. Cette méthode comporte une série de démarches visant à supprimer progressivement les micro-défauts de la surface grâce à des papiers abrasifs de diverses granulométries, qui varient de 200 à 4000 grains d'oxyde par cm^2 , la polisseuse utilisée est de marque STRUERS à jet d'eau (Figure 27).

Chaque étape du processus de polissage exige l'emploi consécutif de papiers de abrasifs, commençant par un papier abrasif grossier (200), puis (400, 800, 1000, 1200, 1500, 2000, 2500, 4000) de grains de plus en plus fin respectivement.

Nous réalisons une rotation de 90 degrés à chaque changement de papier abrasif pour supprimer les rayures provoquées par le papier précédent sur la surface. Ce processus de rotation régulier permet d'avoir une surface sans rayures apparentes.



Figure 27: Polisseuse STRUERS.

IV.4-4-Examen au microscope optique

L'observation de la microstructure d'un métal à travers un microscope optique se fait grâce à l'examen métallographique. Dans le cadre de notre recherche, nous avons employé un microscope optique (voir Figure 28) de la marque HUND (WETZLAR), avec un grossissement maximal de 400x. Ce microscope est équipé d'une caméra qui transmet l'image sur un écran d'ordinateur, grâce au logiciel PICED CORA pour l'acquisition et le traitement d'image.

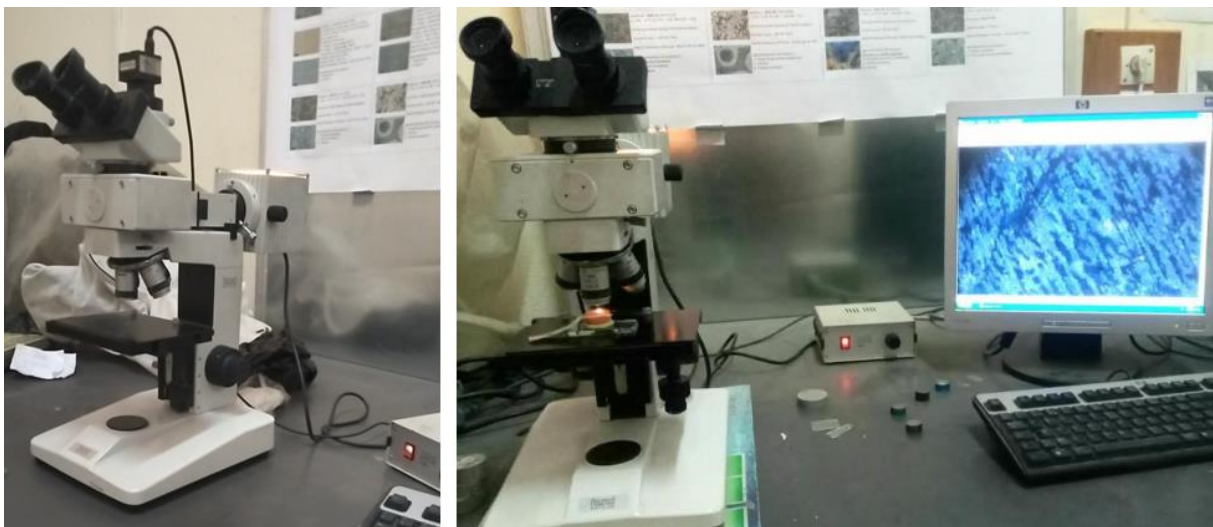


Figure 28: Microscope optique de type « HUND WETZLAR ».

IV.4-5-Mesure de la dureté

La dureté d'un métal fait référence à sa capacité à résister à la pénétration d'un matériau plus dur. Plusieurs tests de dureté sont mis en œuvre, tous basés sur un concept similaire mais divergeant au niveau de la forme et du poids du pénétrateur employé.

Dans notre recherche, nous avons évalué la dureté Vickers de l'échantillon étudié.

Les tests de dureté Vickers impliquent l'utilisation d'un pénétrateur en diamant à la forme pyramidale sur l'objet à examiner sous une force F . La pyramide possède une base carrée. Suite à l'enlèvement de la charge, on évalue les diamètres d_1 et d_2 de l'empreinte formée sur la surface de l'objet.



Figure 29: Duromètre HOMMEL.

La dureté Vickers est déterminée par le rapport entre la charge imposée sur la surface de l'empreinte, conformément à l'équation suivante :

$$HV = \frac{F}{S} \quad (F=15\text{kg}) \quad (9)$$

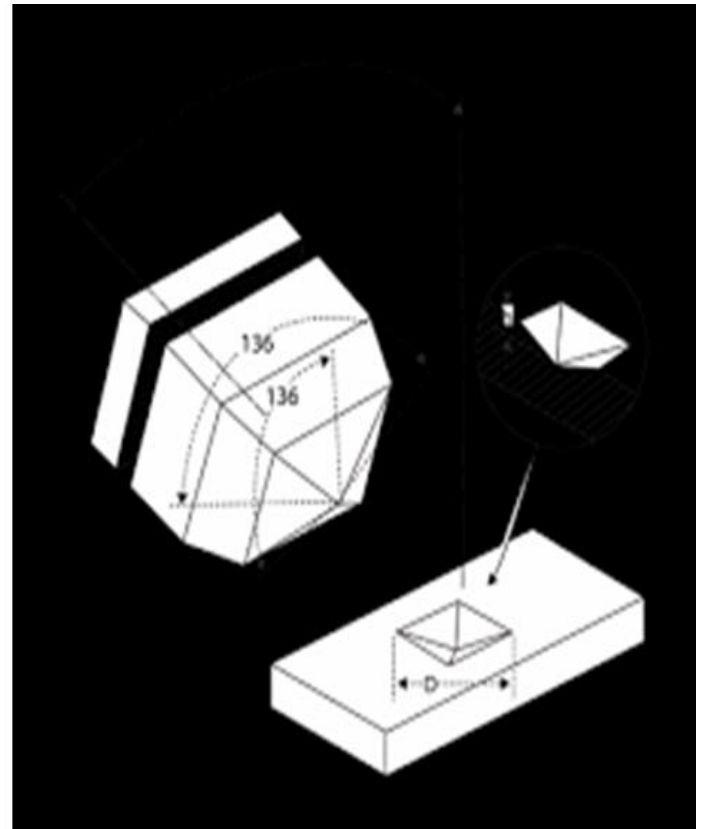
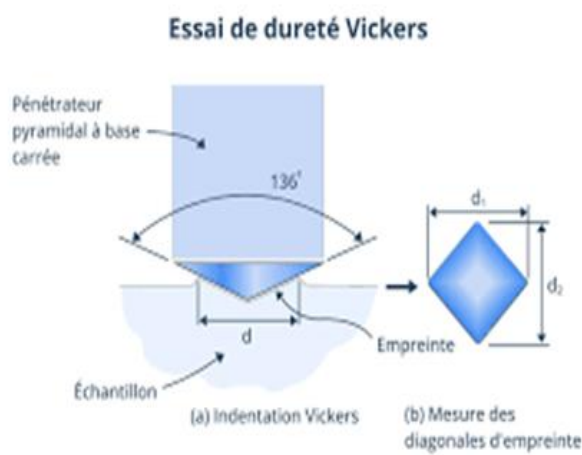


Figure 30 : Principe de l'essai de dureté Vickers.

La surface est déterminée en se basant sur les diagonales de l'empreinte qui ont été mesurées. On évalue les deux diagonales, d_1 et d_2 , puis on détermine la moyenne, notée d :

$$d = \frac{d_1+d_2}{2} \quad (\text{en mm}) \quad (10)$$

La formule pour déterminer la surface d'une pyramide est la suivante :

$$S = \frac{d^2}{\frac{2\sin\gamma}{2}} = \frac{d^2}{1,8544} \quad (11)$$

Avec γ est l'angle de la pyramide égal à 136° .

$$\text{Ce qui donne le rapport de la charge à la surface : } HV = 1,8544 \frac{F}{d^2} \quad (12)$$

IV.5-Préparation de la solution d'immersion

Pour préparer une solution de NaCl à 0,9% :

- 1) On pèse 9 grammes de NaCl à l'aide d'une balance de précision électronique (Figure IV.11).
- 2) On dissout 9 grammes de NaCl dans 1000 mL d'eau distillée.
- 3) On verse la solution dans un bécher de volume d'un litre.
- 4) On agite bien la solution pour l'homogénéiser.

IV.6- Mesure du potentiel de corrosion libre (OCP)

Dans le contexte de la corrosion, OCP fait référence à Open Circuit Potential (potentiel en circuit ouvert). C'est le potentiel électrique enregistré entre une électrode de travail (un matériau en examen) et une électrode de référence lorsque aucune circulation de courant externe imposée est absente dans le circuit.

On utilise l'OCP pour déterminer la disposition naturelle d'un matériau à se corroder dans un environnement spécifique. L'OCP est le plus simple test qui permet de suivre et d'obtenir des renseignements concernant le comportement à la corrosion du matériau.

IV.6-1-Méthode expérimentale utilisée

Nous avons effectué un test de chrono potentiométrie afin d'évaluer le potentiel de corrosion. Ce test consiste à plonger une électrode de travail (l'alliage de magnésium) dans une solution de 0.9 % en masse et l'observation de la variation de son potentiel en fonction temps, sous une tension imposée ou non. En l'absence de courant ($i \approx 0$), l'électrode métallique développe un potentiel en relation avec la solution, ce qu'on nomme potentiel à circuit ouvert, aussi appelé potentiel de corrosion libre. Dans notre situation, ce potentiel est évalué par rapport à une électrode de référence, qui est une électrode Ag/AgCl. La solution corrosive employée est une solution de NaCl à une concentration de 0,9% en masse.

Toutes les expériences ont eu lieu à une température de 37°C, qui correspond à la température moyenne du corps humain.

IV.6-1-1-Corrosion libre (Chronopotentiometrie)

Nous avons réalisé des essais de potentiel de corrosion libre (OCP) pour les différents échantillons (non déformés et déformés) pendant différentes durées : une heure, cinq jours.

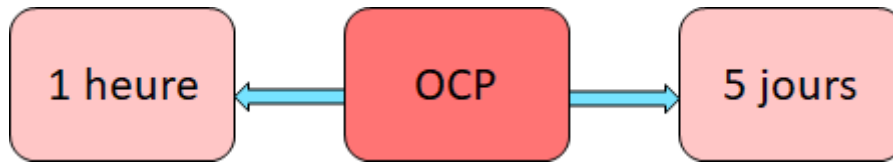


Figure 31: Tests de corrosion réalisés.

Pour réaliser les tests de corrosion libre nous avons utilisé :

- 1) Un potentiostat/galvanostat Autolab ;
- 2) Une cellule électrochimique ;
- 3) Une électrode de travail (magnésium non déformé, déformé avec 1,5 tonnes, 1,8 tonnes, 2 tonnes) ;
- 4) Une électrode de référence (Ag/AgCl) ;
- 5) Une contre-électrode (graphite) ;
- 6) Une solution de NaCl à 0,9% en masse ;
- 7) Un ordinateur avec logiciel Autolab (NOVA) ;

IV.6-1-2- Les étapes de corrosion libre (OCP) (sans imposition du tentions)

Pour effectuer un essai corrosion libre, nous avons suivi les étapes suivantes ;

- 1) Immerger l'électrode de travail (qui est notre alliage du magnésium), l'électrode de référence (Ag/AgCl), ainsi que la contre-électrode dans une solution à 0.9% NaCl ;
- 2) Connecter la borne positive de la pile à l'électrode de travail ;
- 3) Connecter la contre-électrode à la borne négative de la pile ;
- 4) Branchez l'électrode de référence au voltmètre afin d'évaluer le potentiel de l'électrode de travail en comparaison à l'électrode de référence ;

Au moment initial d'immersion de l'électrode de travail, on enregistre la valeur du potentiel. Par la suite, nous enregistrons le potentiel pendant une heure.

IV.7-Tracer les courbes de polarisation

La technique de la polarisation électrochimique vise à déstabiliser l'équilibre d'un système électrochimique en imposant à une électrode un potentiel électrique externe variable. Elle offre la possibilité d'examiner les réactions électrochimiques, d'estimer la résistance à la corrosion des matériaux. En appliquant un potentiel et en observant le courant qui en découle, elle offre aussi la possibilité de définir la résistance de polarisation ainsi que le potentiel de corrosion du métal.

Pour réaliser les tests de polarisation, nous avons utilisé :

- 1) Un potentiostat/galvanostat Autolab ;
- 2) Une cellule électrochimique ;
- 3) Une électrode de travail (magnésium) ;
- 4) Une électrode de référence (Ag/AgCl) ;
- 5) Une contre-électrode (graphite) ;
- 6) Une solution électrolytique (solution de NaCl à 0,9%) ;
- 7) Un ordinateur avec logiciel Autolab (NOVA) ;

IV.7-1-Etapes de réalisation

- 1) Remplissez la cellule électrochimique avec une solution de 0,9% NaCl ;
- 2) Insérer l'électrode de travail, l'électrode de référence (Ag/AgCl) et la contre-électrode dans le liquide. En veillant à ce que les électrodes soient correctement submergées et qu'elles ne se rencontrent pas ;
- 3) Raccordez l'électrode de travail au fil correspondant du potentiostat (habituellement indiqué WE pour Working Electrode) ;
- 4) Branchez l'électrode de référence sur le câble approprié (RE pour Electrodes de Référence) ;
- 5) Brancher la contre-électrode au fil approprié (CE pour Counter Electrode) ;
- 6) Lancez le programme NOVA sur l'ordinateur ;
- 7) Établir une nouvelle procédure de polarisation en choisissant le type d'expérience adéquat (polarisation linéaire) ;
- 8) Configurer les paramètres de l'expérience, tels que le potentiel initial (= -1 V), le Potentiel final (= 1 V) ;
- 9) Sauvegarder et nommer le processus ;
- 10) Lancez l'expérience en suivant le protocole établi dans le logiciel NOVA ;

- 11) Le logiciel enregistrera les informations de polarisation, comme les courants et les potentiels, tout au long de l'expérience ;
- 12) Une fois l'expérience terminée, les données sont transférées vers Excel, puis converties en graphiques pour une représentation visuelle ;

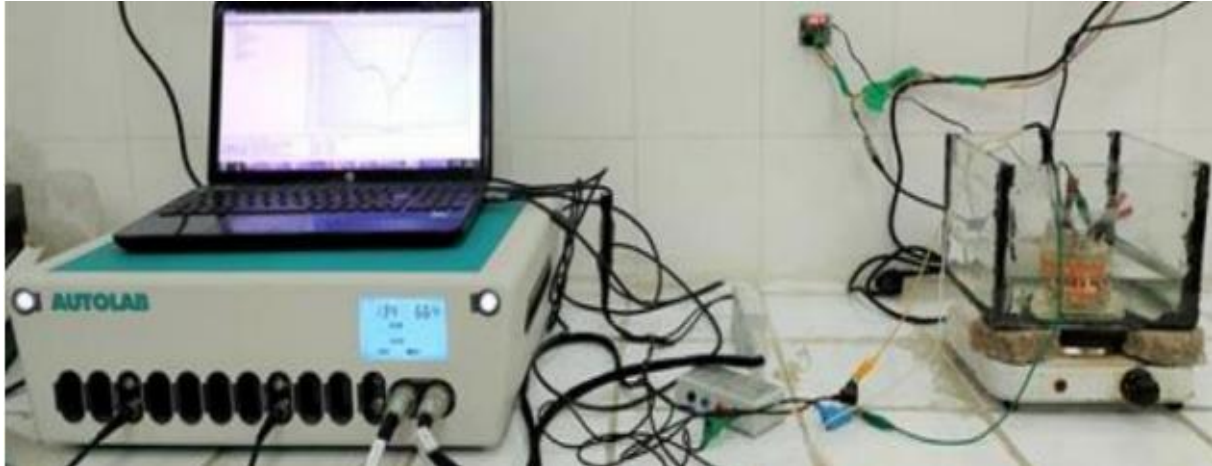


Figure 32: Dispositif réalisé pour la mesure d'une courbe de polarisation potentiostatique.

IV.7-2 Calcul la résistance de polarisation et le potentiel de corrosion

La résistance de polarisation (R_p) est un paramètre électrochimique employé pour déterminer le taux de corrosion d'un matériau, particulièrement en milieu aqueux. Autrement dit, elle mesure la capacité d'un matériau à résister à la polarisation électrique, qui est associée à la corrosion.

Pour calculer la résistance de polarisation on a utilisé la relation suivante :

$$R_p = \left(\frac{\Delta E}{\Delta i} \right) \quad (13)$$

Au voisinage de $i=0$

R_p : la résistance de polarisation (Ω / m^2)

ΔE : La différence de potentiel en volt (V) au voisigne de $i = 0$

Δi : La différence de courant en ampère (A) au voisigne de $i = 0$

Le potentiel de corrosion représente l'indice de la disposition d'un matériau à se corroder lorsqu'il est soumis à un environnement déterminé. Il est étroitement associé aux réactions électrochimiques qui ont lieu sur la surface du matériau. Plus spécifiquement, cela fait référence au potentiel électrique à partir duquel la corrosion commence à se manifester.

Le potentiel de corrosion est la valeur du potentiel au passage du courant de droite des abscisses en volt.

IV.8- Corrosion sous tensions

Nous avons réalisé des essais de potentiel de corrosion libre (OCP) pour les différents échantillons (non déformé et déformé) sans champ magnétique, avec champs magnétique d'une valeur de 22 mT, lors de la corrosion du magnésium et du dépôt sur le magnésium suite à l'inversion des polarités.

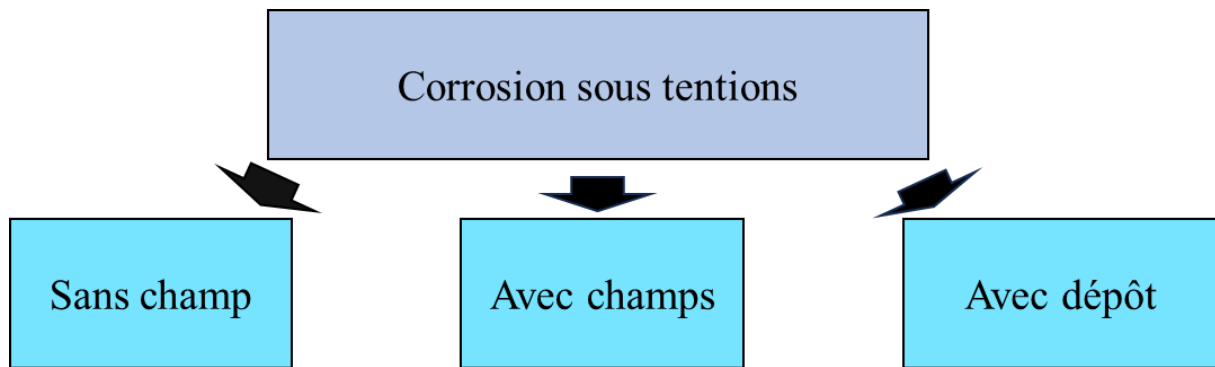


Figure 33: Corrosion sous tensions de l'échantillon déformé et non déformé.

Pour réaliser les tests de corrosion sous tensions nous avons utilisé :

- 1) L'électrode de référence (Ag/AgCl) ;
- 2) Solution de 0.9%NaCl en masse ;
- 3) Une source de tension de 3 volts ;
- 4) Voltmètre pour mesurer le potentiel de l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence ;
- 5) Thermomètre ;
- 6) Plaque chauffante ;
- 7) Becher ;

IV.8.1- Etapes de réalisation

Etapes de réalisation de la corrosion sous tension pour les échantillons en absence du champ magnétique et de la présence du champ magnétique d'une valeur de 22 mT :

- 1) Préparer la solution de 0,9% NaCl ;
- 2) Mettre la solution dans le bécher puis dans un récipient en métal galvanisé ;
- 3) Chauffer la solution avec une plaque chauffante et suivre l'évolution de la température jusqu'à 37°C ;
- 4) Immerger l'électrode de travail, l'électrode de référence (Ag/AgCl) ;
- 5) Connecter la borne positive de la source de tension à l'électrode de référence ;

- 6) Connecter l'électrode de travail à la borne négative de la source de tension ;
- 7) Connecter l'électrode de référence au voltmètre pour mesurer le potentiel de l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence ;

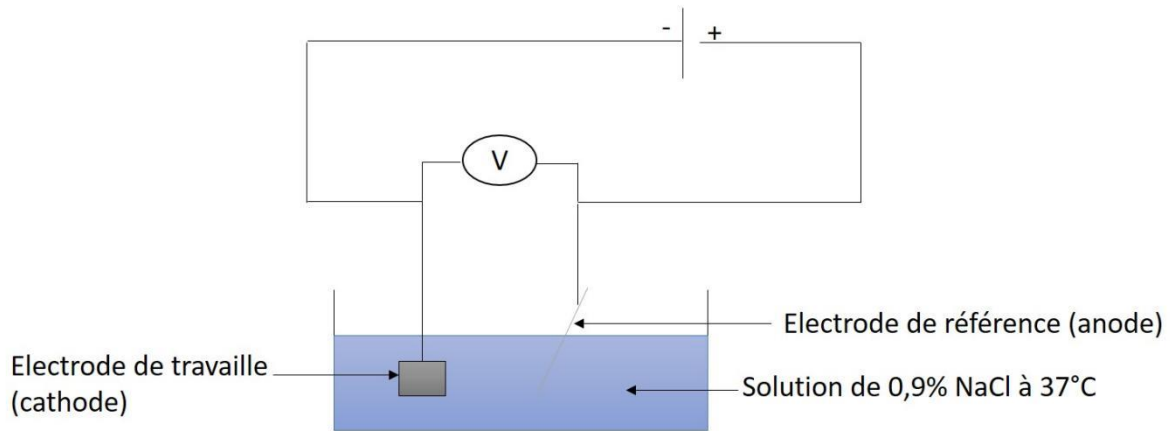


Figure 34: Corrosion sous tensions des échantillons déformés et non déformé.

Etapes de réalisation de dépôt pour les échantillons (non déformé et déformé) :

- 1) Préparer la solution de 0,9% NaCl en masse ;
- 2) Mettre la solution dans le bécher ;
- 3) Chauffer la solution avec une plaque chauffante et suivre l'évolution de la température jusqu'à 37°C ;
- 4) Immerger l'électrode de travail (notre alliage), l'électrode de référence (Ag/AgCl) ;
- 5) Connecter la borne positive de la source de tension à l'électrode de travail ;
- 6) Connecter l'électrode de référence à la borne négative de la source de tension ;
- 7) Connecter l'électrode de référence au voltmètre pour mesurer le potentiel de l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence ;

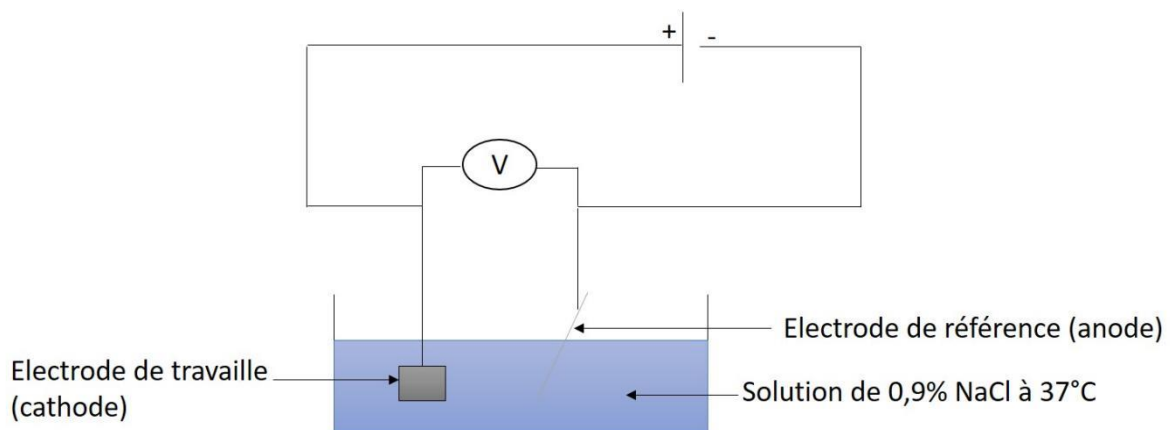


Figure 35: Dépôt sur l'échantillon déformé et non déformé.

Chapitre V

Résultats et interprétation

V. Microstructure de l'alliage de magnésium

V.1- Observation optique (avant corrosion)

La figure 36, montre la microstructure du magnésium avant corrosion après polissage et déformation. Nous avons constaté deux types de corrosion sur les surfaces des échantillons (a, b, c, d), une corrosion localisée et ponctuelle dans les zones encadrées, et une corrosion à l'intérieur des saillants due à la stagnation de l'eau du polissage. Ceci dit le magnésium est très sensible à la corrosion.

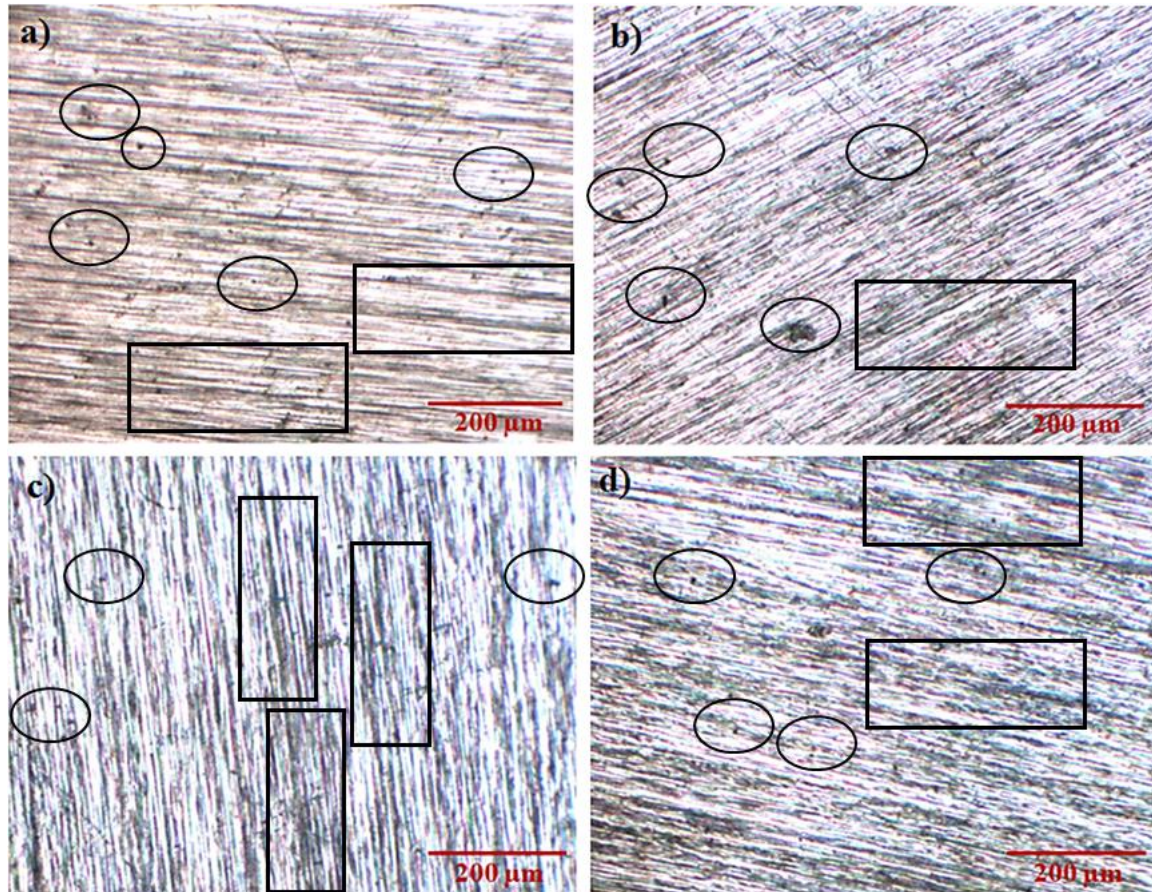


Figure 36: Figure de corrosion du magnésium après polissage des échantillons : a) non déformer, b) déformer avec un taux de déformation de 10,4%, c) déformer avec un taux de déformation de 23% d) déformer avec un taux de déformation de 38%. Les zones encadrées contiennent une corrosion localisée, les zones encadrées contiennent une corrosion localisée orientées dans la direction des saillants.

V.2- Taux de déformation et dureté

Le Tableau XIII montre que la déformation à froid induit une augmentation de la dureté, ceci dit la déformation à froid conduit à un écrouissage du magnésium. Cet écrouissage est provoqué par la formation des dislocations fraîches et de nouveau défauts ponctuels, et surfaciques (il y a une possibilité d'un affinement des grains) au cours de la déformation. Nous tenons à signaler que la corrosion ponctuelle localisée peut être due à la variation de l'État de contraintes, due à la présence des défauts sur la surface des échantillons.

Tableau XIII : Dureté Vickers du magnésium en fonction du taux de déformation.

Echantillons	Taux de déformation (%)	Dureté (Hv)
Non déformer	0	26,65
1,5 tonnes	10,4	30,57
1,8 tonnes	23	35,57
2 tonnes	38	40,40

V.3- Evolution du potentiel de corrosion libre

V.3.1- Après une heure de corrosion à circuit ouvert (OCP)

La Figure (37) représente les courbes de potentiel de corrosion libre de l'alliage du magnésium dans la solution de 0.9% de NaCl durant une heure. Nous avons remarqué que le potentiel de corrosion libre de l'échantillon non déformé est plus noble durant tout le test de corrosion. Le potentiel libre de corrosion des échantillons déformés diminue avec l'augmentation de la déformation. Etant donné que la déformation induit la formation de nouveaux défauts avec une concentration variable d'une zone à une autre l'état des contraintes devient hétérogène. Ceci implique une baisse de la résistance à la corrosion de cet alliage qui implique une diminution de la noblesse de cet alliage.

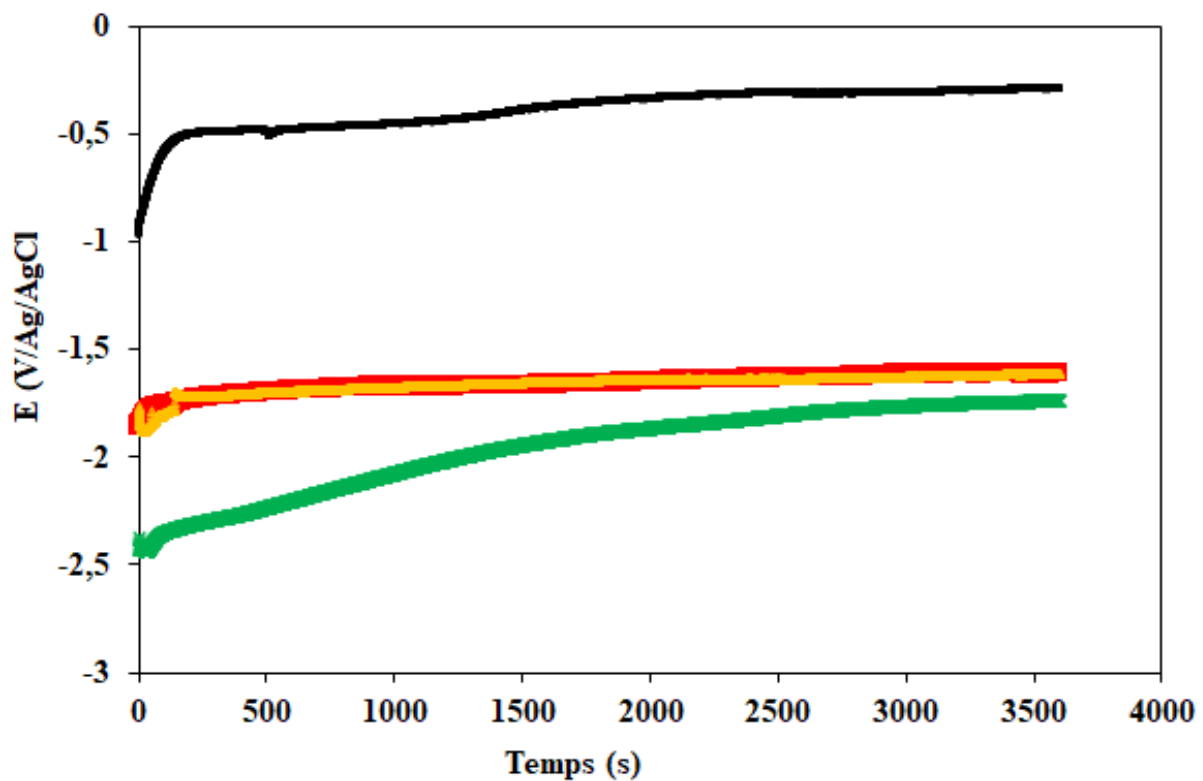


Figure 37: Suivi du potentiel de corrosion libre, durant une heure de corrosion, des échantillons de magnésium, ○ non déformé, □ déformé avec un taux de déformation de 10,4%, △ déformé avec un taux de déformation de 23%, ⊗ déformé avec un taux de déformation de 38%.

V.3.2- Morphologie de corrosion après une heure d'immersion

La Figure 38 montre la morphologie de la corrosion des échantillons de magnésium a) non déformer, b) déformer avec un taux de déformation de 10,4%, c) déformer avec un taux de déformation de 23% et d) déformer avec un taux de déformation de 38%. Nous avons remarqué qu'une majorité de la surface a subi une corrosion généralisée sur les échantillons non déformer et déformer avec un taux de déformation de 10,4% et 23%, en revanche l'échantillon déformer 38 présente plutôt une corrosion localisée (piqures), une question se pose pourquoi la forme de corrosion a changée après une déformation de 38.

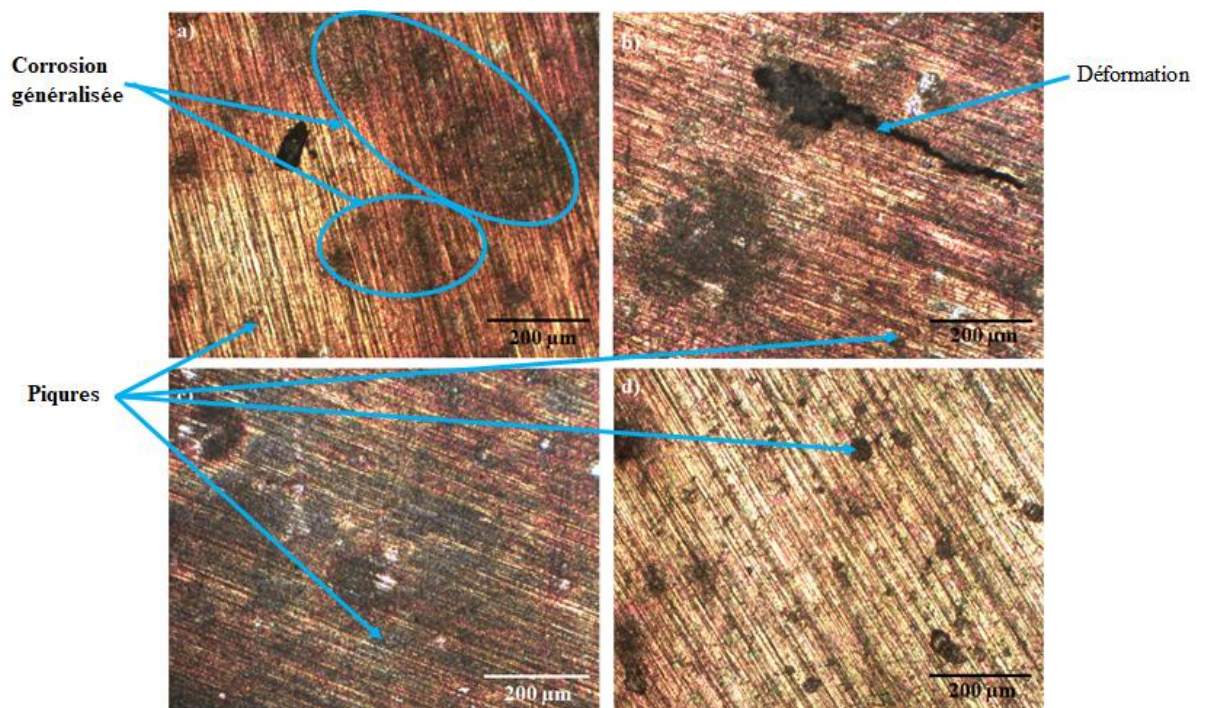


Figure 38: Morphologie de corrosion du magnésium après une heure d'OCP, a) non déformer, b) déformer avec un taux de déformation de 10%, c) déformer avec un taux de déformation de 23% d) avec un taux de déformation de 38%.

V.3.3- Après cinq jours de potentiel libre à circuit ouvert (OCP)

La Figure 39 représente les courbes de corrosion libre durant 5 jours, nous avons constaté qu'à l'instant d'immersion, l'échantillon non déformé montre le potentiel libre de corrosion le plus noble, puis il diminue pour se stabiliser après trois heures d'immersion. D'autre part l'échantillon déformé avec un taux de déformation de 38% montre un potentiel de corrosion libre le plus petit, puis il augmente pour se stabiliser après trois heures d'immersion. Après cinq jours d'immersion, nous avons remarqué que le potentiel de corrosion libre de tous les échantillons sont proches (-1,5 V) sauf l'échantillon déformé avec un taux de déformation de 23%, présente un potentiel plus noble égal à (-0,74 V).

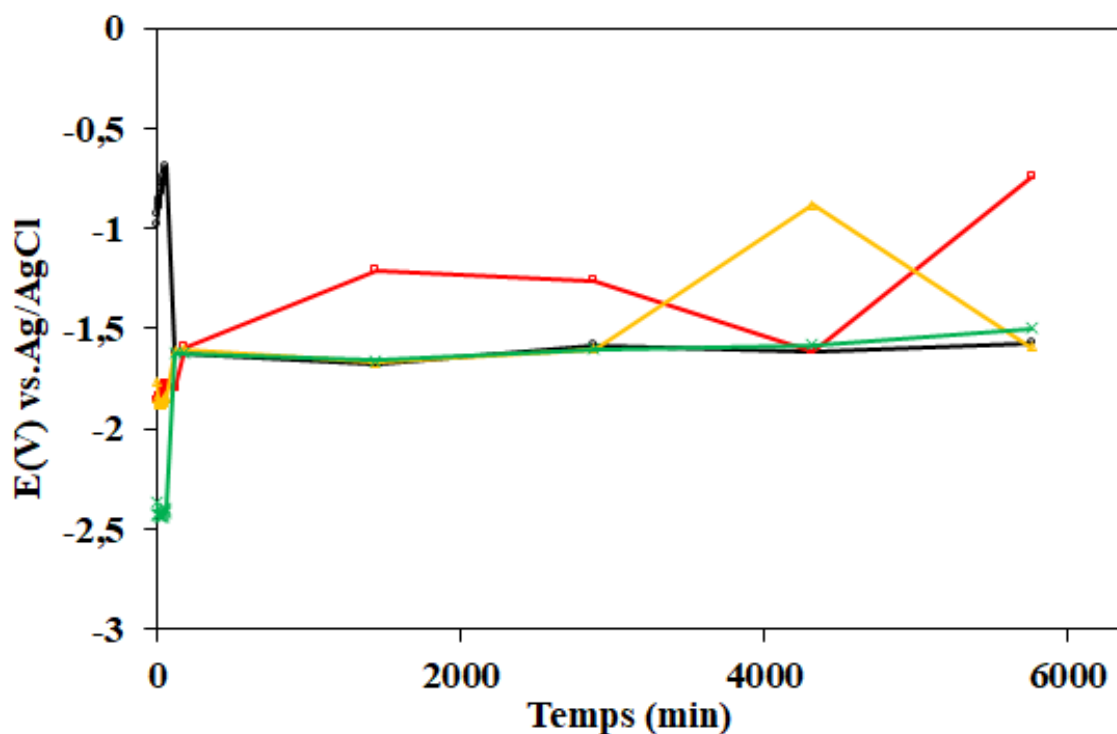


Figure 39: Suivi du potentiel de corrosion libre en fonction du temps d'immersion pendant cinq jours, des échantillons de magnésium, ○ non déformé, □ déformé avec un taux de déformation de 10,4%, △ déformé avec un taux de déformation de 23%, ✕ déformé avec un taux de déformation de 38%.

V.3.4- Evolution de la morphologie de corrosion après immersion

V.3.4.1- Morphologie de corrosion après 5 jours d'immersion

La Figure 40 montre la morphologie de la corrosion du magnésium après cinq jours de corrosion libre (OCP) dans une solution de NaCl à 0,9 %. Nous avons observé une corrosion localisée sur la surface des trois échantillons. La dimension des zones de corrosion localisées est plus importante que celles après une heure d'immersion. De plus, nous avons observé un dépôt une précipitation de NaCl sur la surface de tous les échantillons.

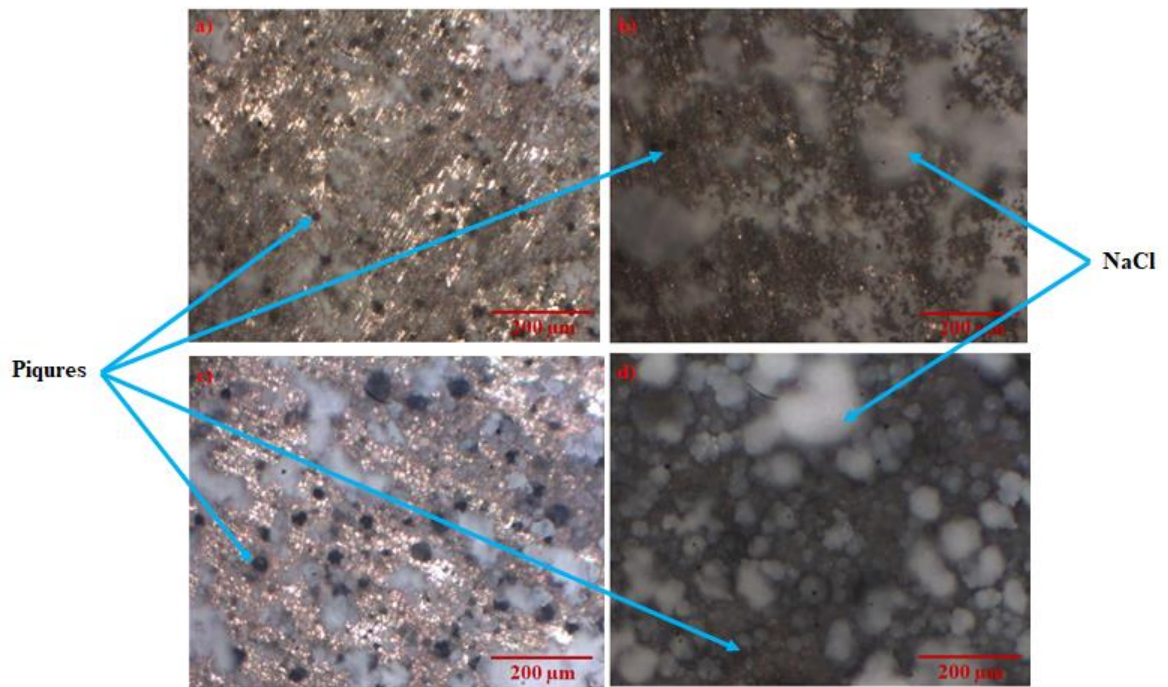


Figure 40: Microstructure du magnésium après cinq jours d'OCP. a) non déformé b) déformer avec un taux de déformation de 10,4% c) déformer avec un taux de déformation de 23% d) déformer avec un taux de déformation de 38%.

V.4 -Les courbes de polarisation

V.4.1- Courbes de polarisation après une heure d'immersion

La Figure 41 représente les courbes de polarisation après une heure d'immersion, nous avons constaté qu'à l'instant d'immersion, l'échantillon non déformé montre le potentiel de corrosion est plus positif (plus noble). Par contre courbes jaune, rouge, verte (déformées) leurs potentiel devient progressivement plus négatif avec l'augmentation de la déformation.

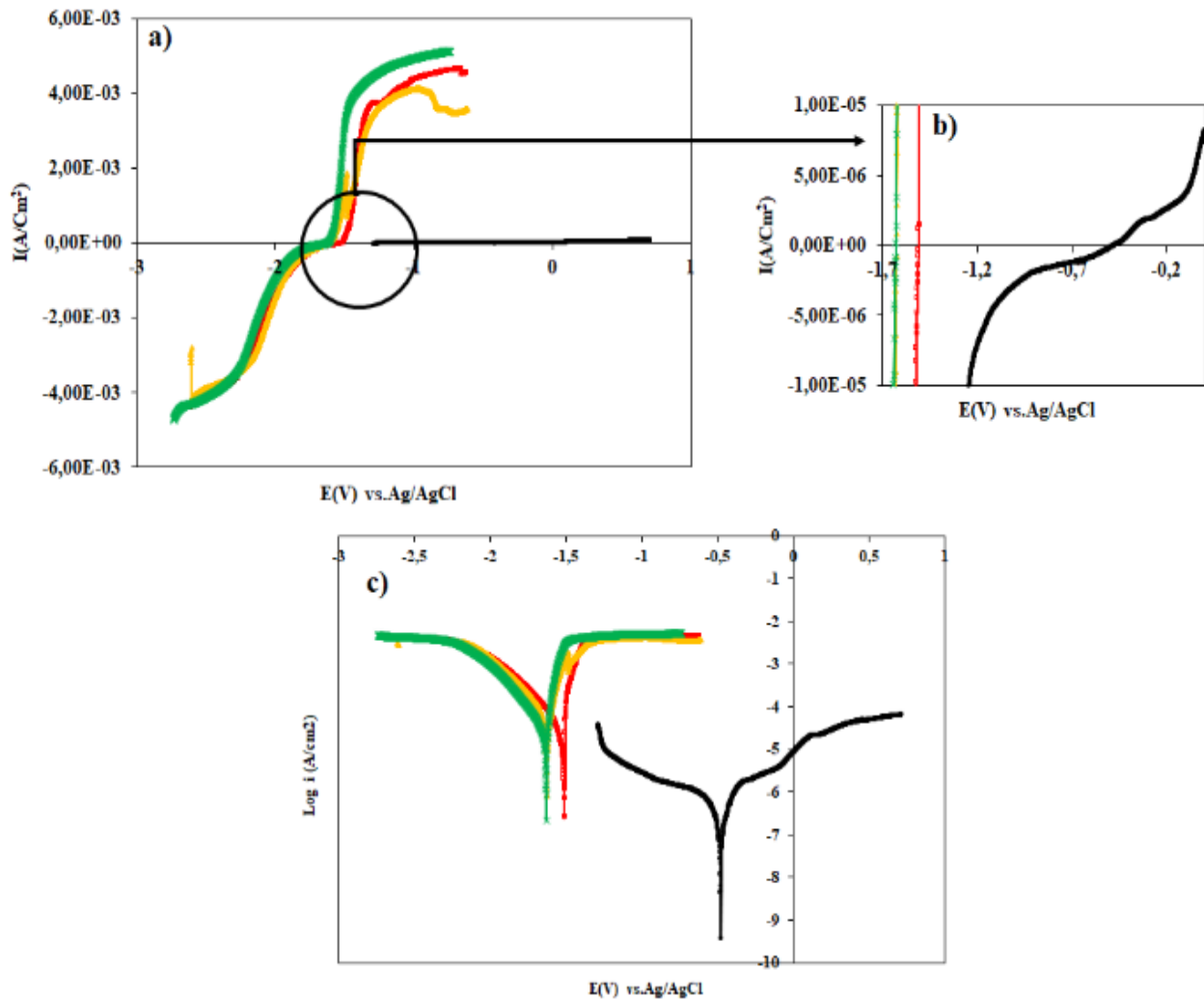


Figure 41: Suivi du potentiel de corrosion libre, durant une heure de corrosion, des échantillons de magnésium, ○ non déformé, □ déformé avec un taux de déformation de 10,4%, △ déformé avec un taux de déformation de 23%, ✘ déformé avec un taux de déformation de 38%.

On observe dans (le tableau XIV) une diminution significative de la résistance de polarisation avec l'augmentation du taux de déformation. Ceci indique que les échantillons déformés présentent une plus grande propension à la corrosion, étant donné que la résistance à la polarisation se réduit avec l'accroissement de la déformation.

À mesure que le taux de déformation s'accroît, le potentiel de corrosion se fait plus négatif. Cela peut indiquer que le matériau déformé est plus susceptible à la corrosion.

Tableau XIV : Résistance à la polarisation et potentiel de corrosion du magnésium après une heure OCP suivi d'un test de polarisation dans une solution de 0.9% de NaCl en poids.

Echantillons	Temps de corrosion	Résistance de Polarisation (Rp (Ω /cm²))	Potentiel de Corrosion (E corr (V))
Non déformer	Une heure	663354	-0,4785
Avec un taux de déformation de 8,19%,	Une heure	2285	-1,5102
Avec un taux de déformation de 22,58%	Une heure	637	-1,6280
Avec un taux de déformation de 38%	Une heure	963	-1,6303

V.4.2- Evolution de la morphologie de corrosion après polarisation

V.4.2.1- Après une heure d'immersion suivi d'une polarisation

La Figure 42 montre la morphologie de la corrosion des échantillons de magnésium a) non déformer, b) déformer avec un taux de déformation de 10,4%, c) déformer avec un taux de déformation de 23%, et d) déformer avec un taux de déformation de 38%. Nous avons remarqué une corrosion généralisée et par piqueur sur les quatre échantillons.

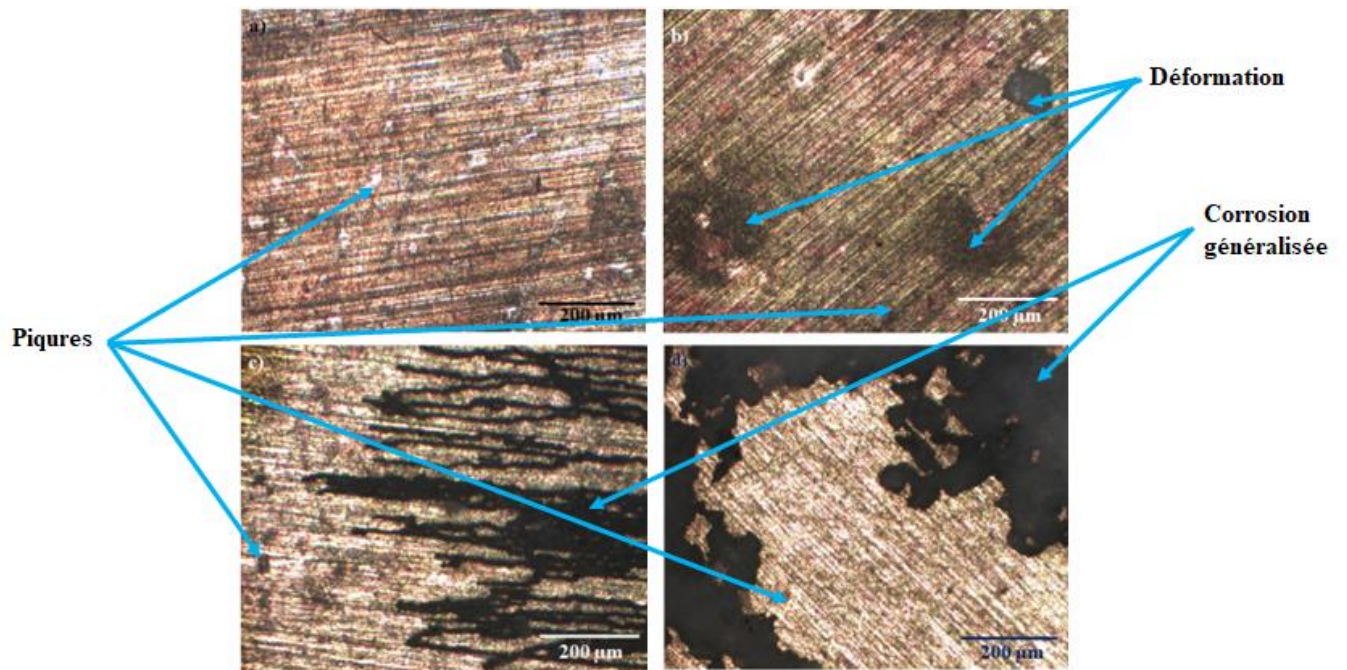


Figure 42 : Microstructure du magnésium après une heure d'OCP + polarisation : a) non déformer, b) déformer avec un taux de déformation de 10,4%, c) déformer avec un taux de déformation de 23%, et d) déformer avec un taux de déformation de 38%.

V.5 - Courbes de polarisation après cinq jours d'immersion

Mg non déformé

La Figure 43 représente les courbes de polarisation après cinq jours d'immersion. Dans la Figure V.8 (a,b et c) on remarque que le courant augmente de $(-0,00014 \text{ A}$ à $0,00002 \text{ A})$. La Figure V.8 c montre la position du potentiel de corrosion.

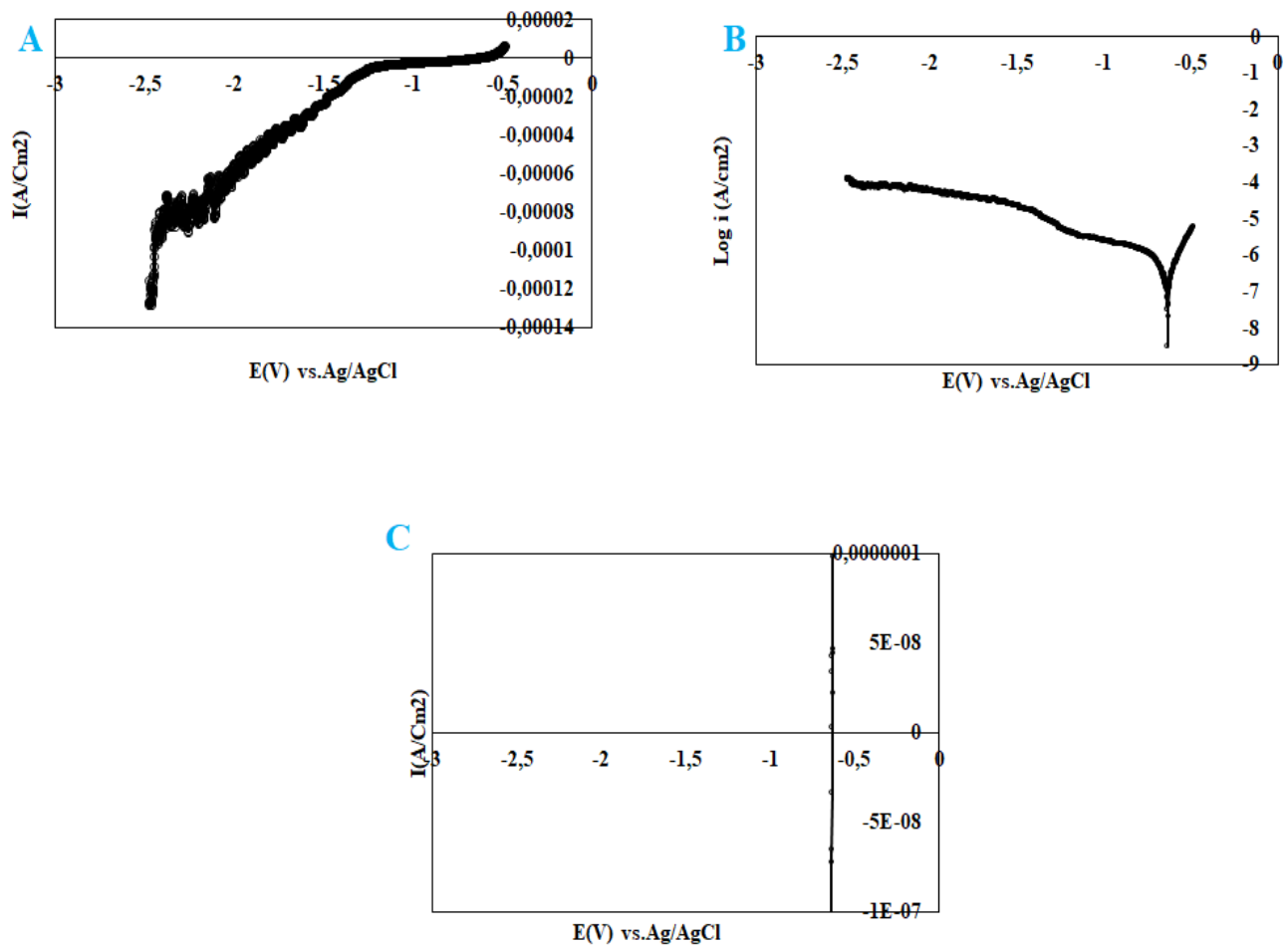


Figure 43: Suivi du potentiel de polarisation, après cinq jours d'immersion, des échantillons de magnésium, \bigcirc non déformé.

Magnésium déformé avec un taux de déformation de 10,4%

La figure 44 représente les courbes de polarisation après cinq jours d'immersion. Le graphique (A) montre la courbe complète avec une branche anodique entre 1000-1500 mV. Le courant varie entre $-4 \cdot 10^{-6}$ A et $2 \cdot 10^{-6}$ A. La Figure V.8 c montre la position du potentiel de corrosion.

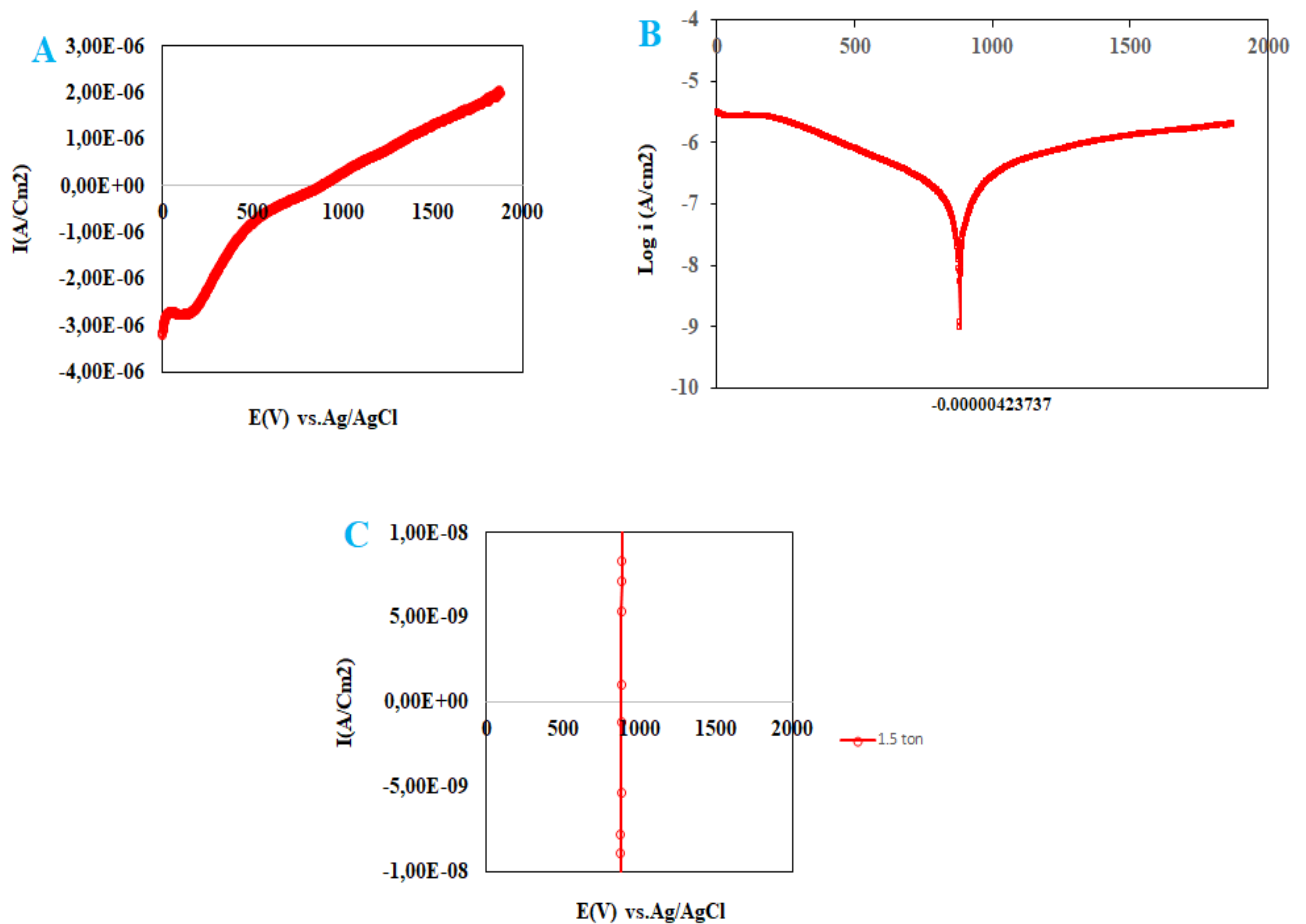


Figure 44: Suivi du potentiel de polarisation, après cinq jours d'immersion, des échantillons de magnésium, des échantillons de magnésium, Δ déformer avec un taux de déformation de 10,4%.

Magnésium déformer avec un taux de déformation de 23%

La Figure 45 représente les courbes de polarisation après cinq jours d'immersion. Le graphique (A) montre la courbe complète du processus d'oxydation. Le courant varie entre (-0,004 A et 0,004A). La Figure V.8 c montre la position du potentiel de corrosion.

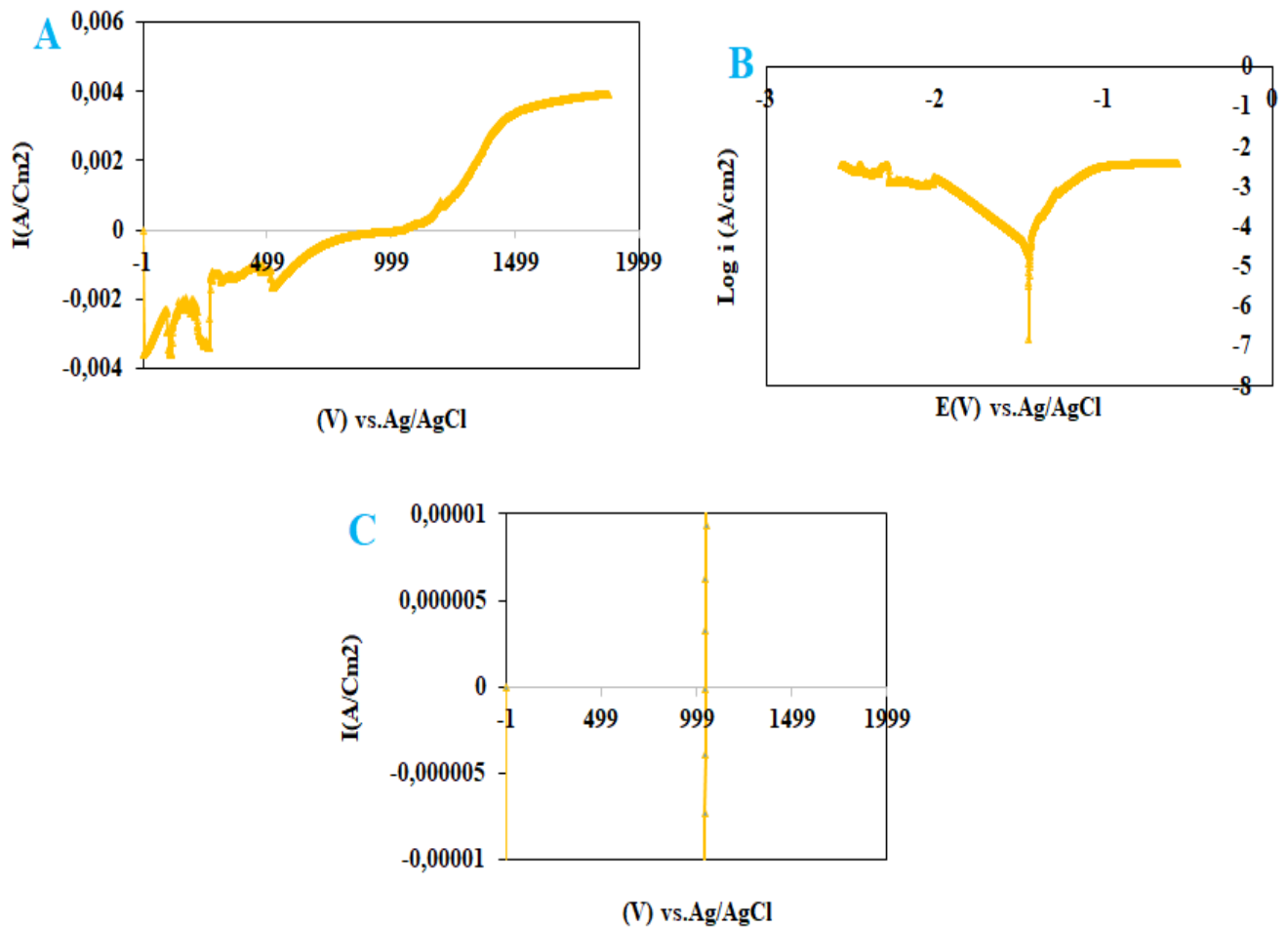


Figure 45: Suivi du potentiel de polarisation, après cinq jours d'immersion, des échantillons de magnésium, \square déformer avec un taux de déformation de 23%.

Magnesium déformer avec un taux de déformation de 38%

La Figure 46 représente les courbes de polarisation après cinq jours d'immersion. Le graphique (A) montre la courbe complète du processus d'oxydation. Le courant varie entre (-0,004. A et 0,004A). La Figure V.8 c montre la position du potentiel de corrosion.

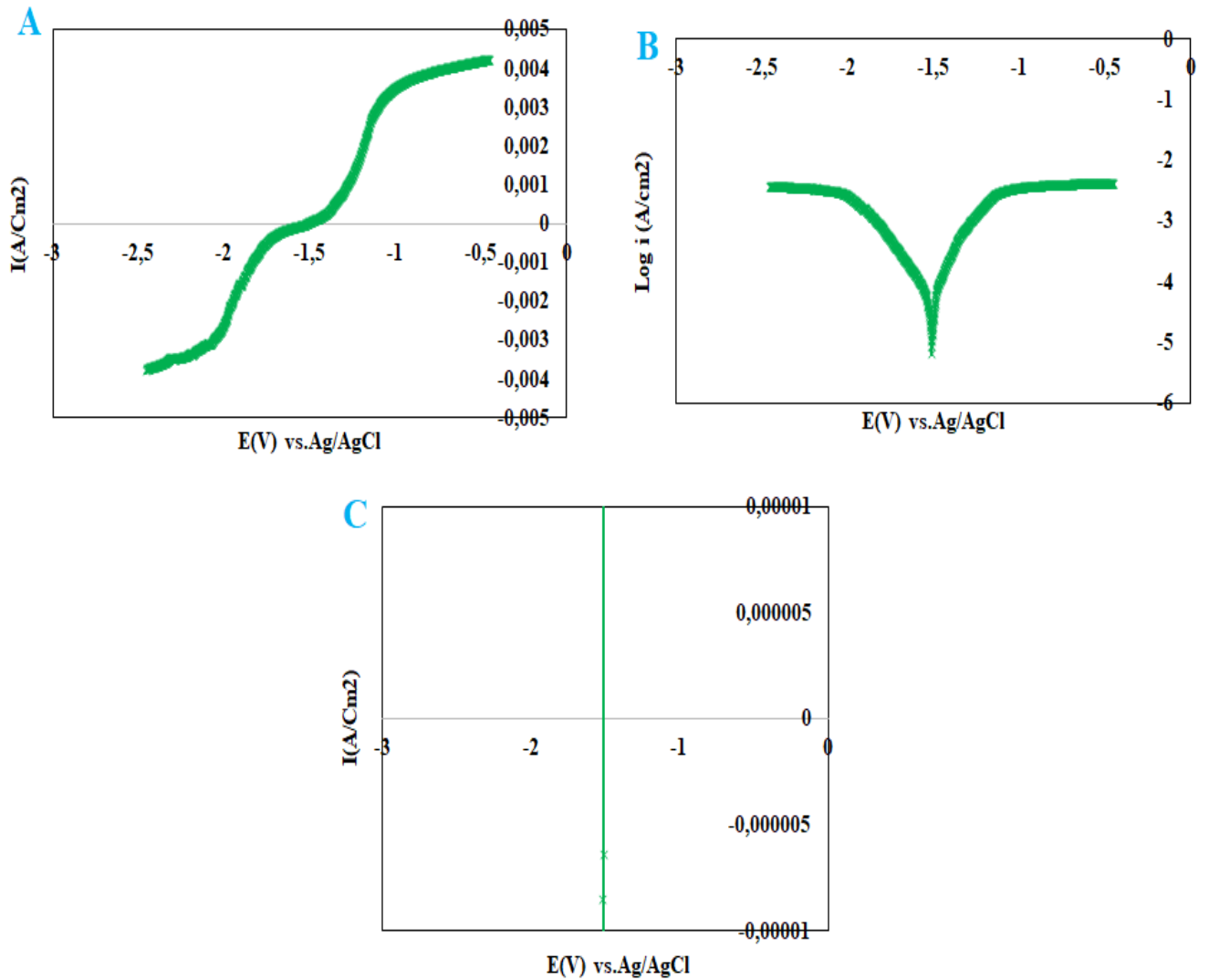


Figure 46: Suivi du potentiel de polarisation, après cinq jours d'immersion, d'échantillon \otimes déformer avec un taux de déformation de 38%.

On observe dans (le tableau XV) que à 10,4 % de déformation, la résistance de polarisation augmente fortement ($486\,782\ \Omega\cdot\text{cm}^2$), indiquant une amélioration de la résistance à la corrosion. En revanche, à 23% et 38%, la résistance de polarisation chute drastiquement (285 et $800\ \Omega/\text{cm}^2$), indiquant une forte dégradation de la résistance à la corrosion.

Tableau XV: Résistance à la polarisation et potentiel de corrosion du magnésium après cinq jours d'immersion suivi d'un test de polarisation.

Echantillons	Temps de corrosion	Résistance de polarisation (R_p (Ω/cm^2))	Potentiel de corrosion (E_{corr} (V))
Non déformé	Cinq jours	29418	-0,6351
Avec un taux de déformation de 10,4%,	Cinq jours	486782	-0,6493
Avec un taux de déformation de 23%	Cinq jours	285	-1,4424
Avec un taux de déformation de 38%	Cinq jours	800	-1,5093

V.6- Corrosion sous tensions

Les tests de corrosion sous une tension imposée de 3 volts ont été effectués pour deux échantillons, l'échantillon non déformé et l'échantillon déformé avec un taux de déformation de 22,58%, en utilisant la technique à deux électrodes, une l'électrode de travail (le magnésium) et une électrode de référence (Ag/AgCl).

L'inversion des polarités a permis l'obtention du dépôt de l'argent sur le magnésium.

V.6.1 – Après cinq heures OCP

V.6.1.1 Sans champ magnétique

La Figure 47 représente les courbes de corrosion libre après cinq heures d'immersion pour l'échantillon non déformé et l'échantillon déformé avec un taux de déformation de 23%. Cette figure montre que la courbe de l'échantillon non déformé présente un potentiel plus élevé (environ -2,75 V) par rapport à la courbe jaune (de l'échantillon déformé avec un taux de déformation de 23%) qui se situe autour de -3,1 V. Étant donné qu'un potentiel plus élevé correspond à un comportement plus noble en électrochimie, on peut conclure que l'échantillon non déformé est plus noble que celle déformé de l'échantillon déformé avec un taux de déformation de 23%.

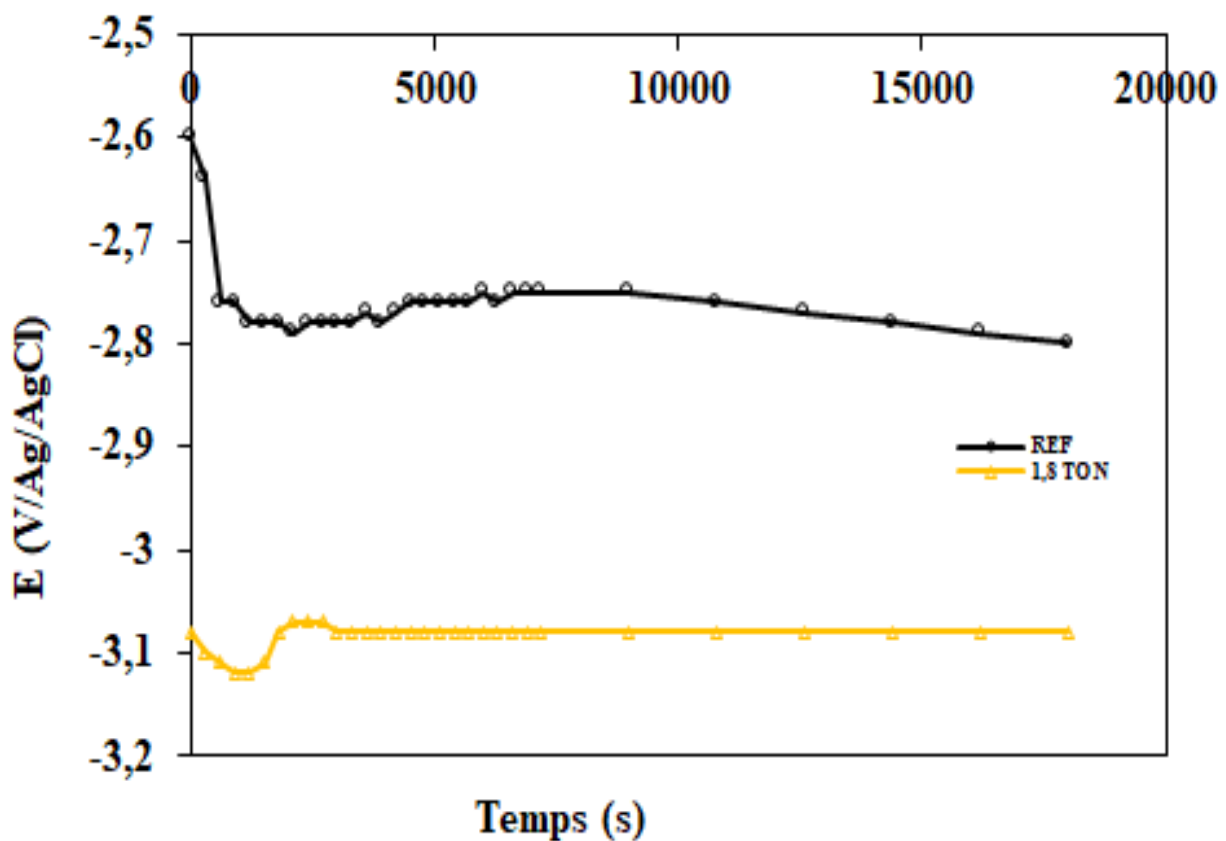


Figure 47: Suivi du potentiel de corrosion libre, durant cinq heures de corrosion, des échantillons de magnésium, \bigcirc non déformé, \triangle déformé avec un taux de déformation de 23%.

V.6.1.2 - Morphologie de corrosion après 5 heures d'immersion

La Figure 48 montre la morphologie de la corrosion les échantillons de magnésium non déformer, déformer avec un taux de déformation de 23%. Nous avons remarqué une corrosion par piqueurs et généralisée sur les deux échantillons, mais la dimension des piqueurs sur la surface l'échantillon déformé sont plus importantes par rapport à celle l'échantillon non déformé dans certaines zones, et la corrosion généralisée est plus marquée sur la surface de l'échantillon déformer avec un taux de déformation de 23%.

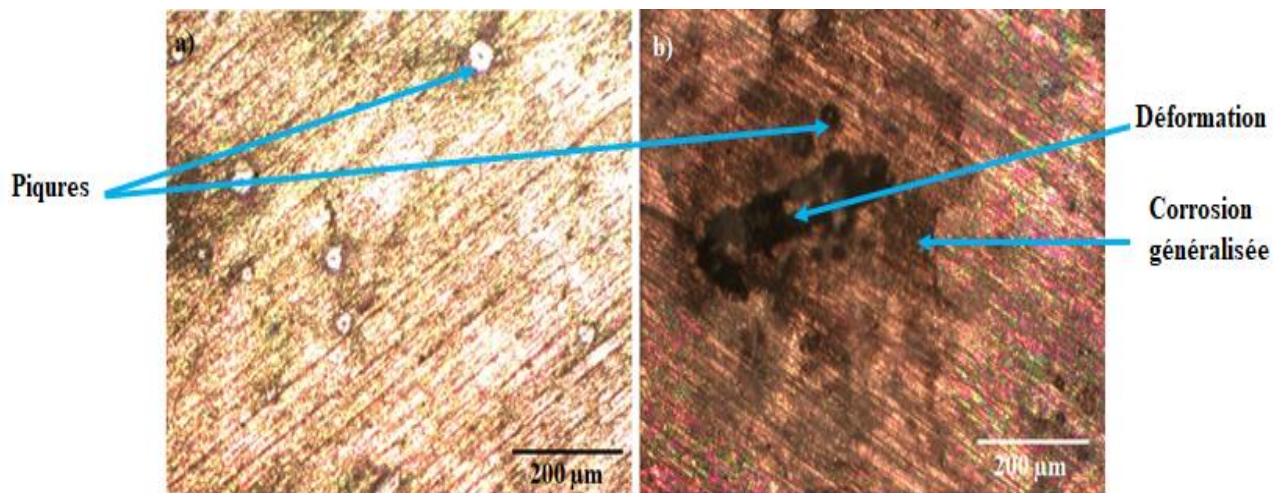


Figure 48: Microstructure du magnésium après une heure d'OCP : a) Corrosion sans champ d'échantillon non déformé, b) Corrosion sans champ d'échantillon déformé.

V.7 Avec champ magnétique de valeur de 22 mT

La Figure 49 représente les courbes de corrosion libre après cinq heures d'immersion pour l'échantillon non déformé sous un champ magnétique de faible intensité perpendiculaire de valeur 22 mT, et l'échantillon déformé avec un taux de déformation de 23% sous un champ magnétique de faible intensité perpendiculaire de valeur 22 mT la Figure montre, une courbe noire (la courbe de l'échantillon non déformé) cette courbe présente un potentiel plus élevé, avoisinant -2,9 V, tandis que la courbe jaune (échantillon déformé avec un taux de déformation de 23%) montre un potentiel plus bas, stable autour de -3,1 V, ainsi nous concluons que l'échantillon non déformé avec champs est plus noble que l'échantillon déformé avec un taux de déformation de 23%.

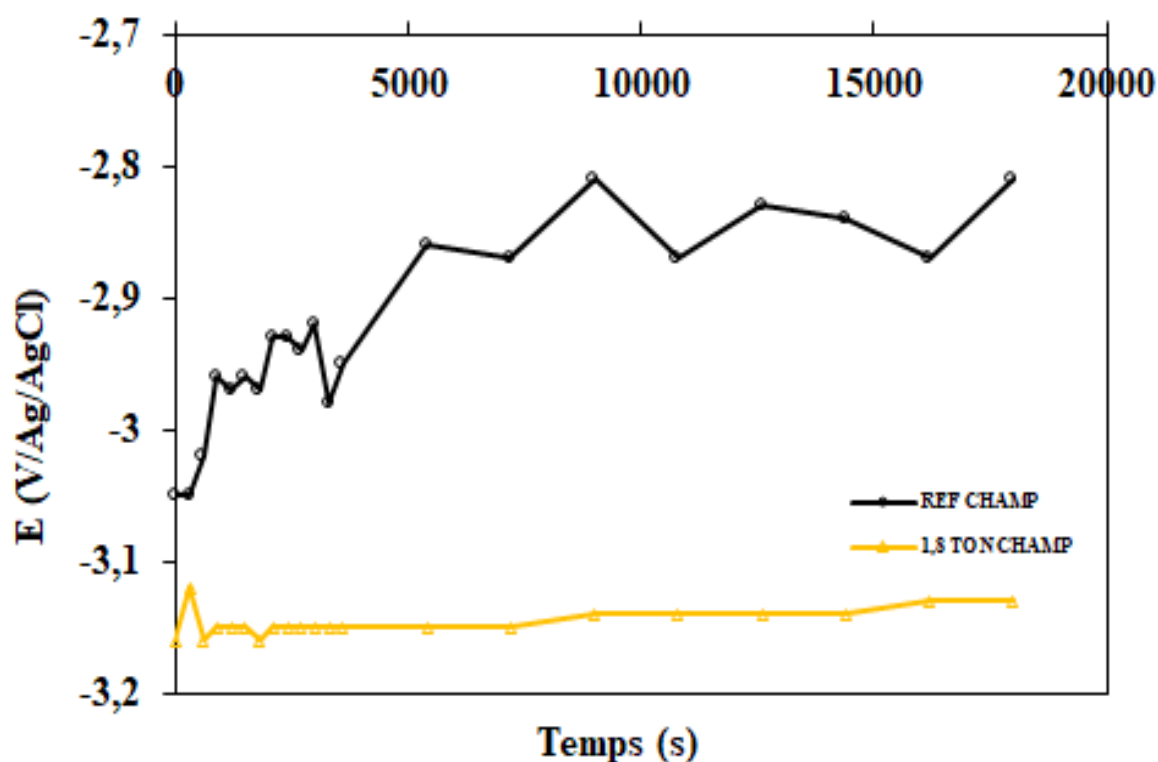


Figure 49: Suivi du potentiel de corrosion libre, durant cinq heures de corrosion, des échantillons de magnésium, \bigcirc non déformé avec champs d'une valeur de 22 mT, \triangle déformer avec un taux de déformation de 23% sous un champ magnétique perpendiculaire de faible intensité d'une valeur de 22 mT.

V.7.1 - Morphologie de corrosion après 5 heures d'immersion

La Figure 50 montre la morphologie de la corrosion des échantillons de magnésium a) non déformer avec champ, b) déformer avec un taux de déformation de 23% sous un champ magnétique de faible intensité perpendiculaire. Nous avons remarqué une corrosion localisée et généralisée sont présentent sur les deux échantillons, la dimension des piqueurs dans l'échantillon non déformé en présence du champ magnétique est plus grande par rapport à l'échantillon déformé en présence du champ magnétique, par contre la corrosion généralisée est plus marquée sur la surface de l'échantillon déformer.

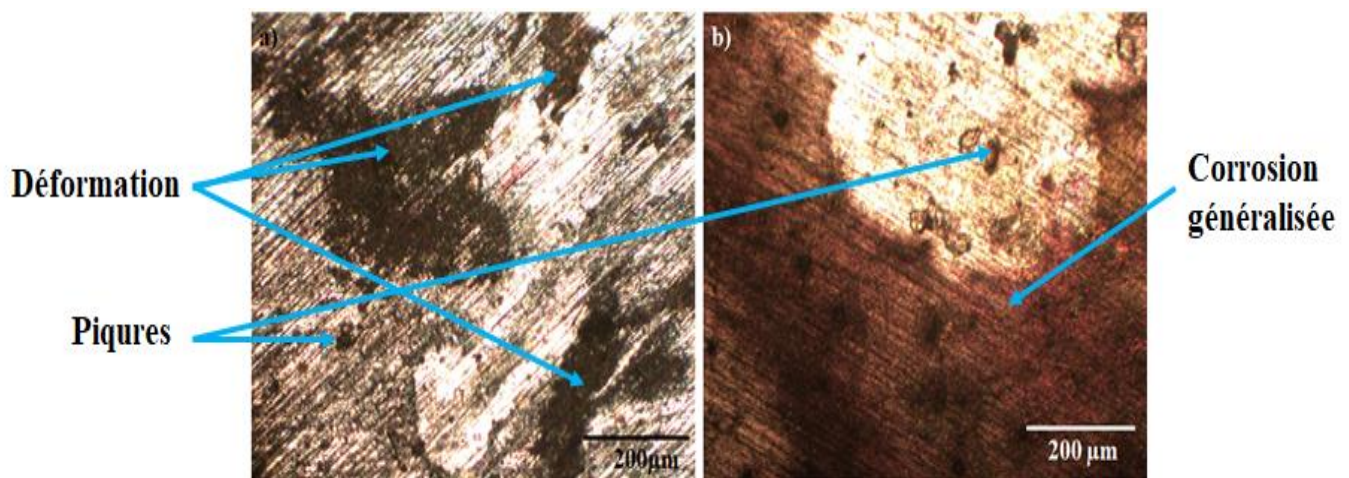


Figure 50: Microstructure du magnésium après cinq heures d'OCP : a) Corrosion en présence du champ magnétique de faible intensité d'une valeur de 22 mT sur la surface de l'échantillon non déformé b) Corrosion en présence du champ magnétique de faible intensité d'une valeur de 22 mT sur la surface de l'échantillon déformé.

V.8 Influence du champ magnétique

La Figure 51 représente le suivi du potentiel de corrosion libre en fonction du temps d'immersion pour deux échantillons déformés avec et sans champ. La courbe jaune (échantillon déformé avec un taux de déformation de 23% en absence du champ magnétique) présente un potentiel plus élevé, tandis que la courbe rouge (avec un taux de déformation de 23% sous un champ magnétique de faible intensité perpendiculaire de valeur 22 mT) montre un potentiel plus bas. Nous que l'échantillon déformé avec un taux de déformation de 23% sous un champ magnétique de faible intensité perpendiculaire de valeur 22 mT en absence du champ magnétique est plus noble que l'échantillon déformé avec un taux de déformation de 23% sous un champ magnétique de faible intensité perpendiculaire de valeur 22 mT.

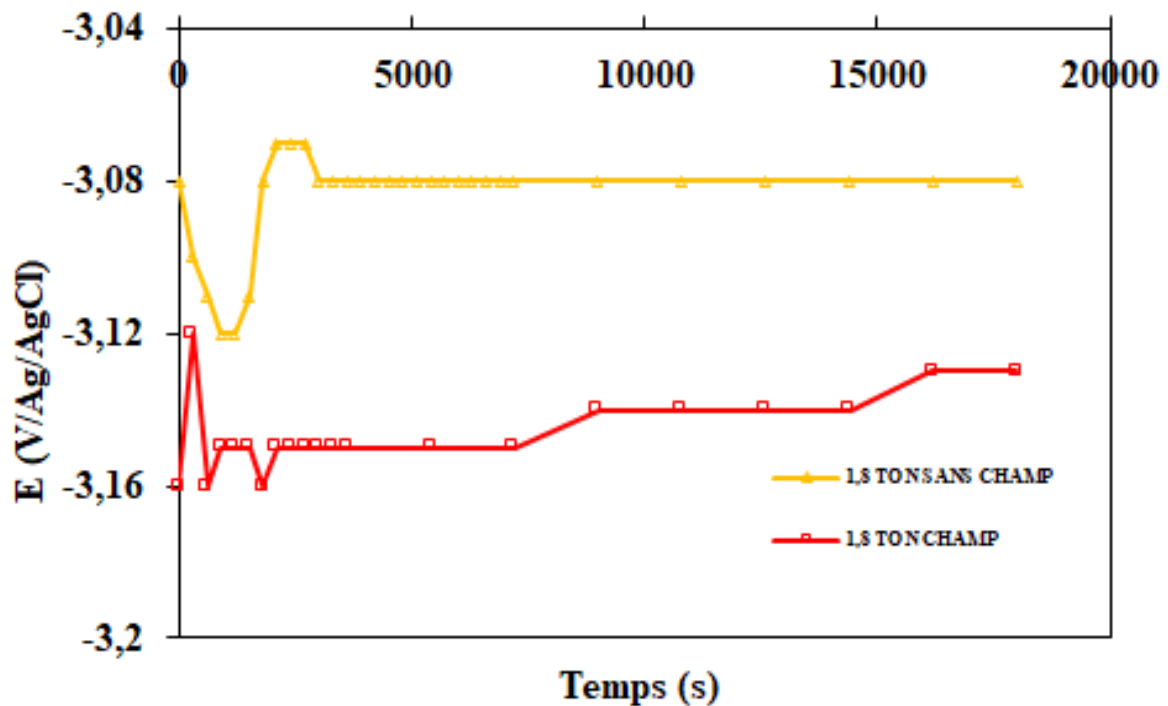


Figure 51: Suivi du potentiel de corrosion libre, durant cinq heures de corrosion, des échantillons de magnésium, \triangle déformer à avec un taux de déformation de 23% sans champ, \square déformer à avec un taux de déformation de 23% sous un champ magnétique de faible intensité perpendiculaire de valeur 22 mT.

V.8.1 - Morphologie de corrosion d'échantillon déformé en présence du champ magnétique avec une valeur de 22 mT et en absence du champ magnétique après 5 heures d'immersion

La figure 52 montre la morphologie de la corrosion des échantillons de magnésium a) échantillon déformé avec un taux de déformation de 23% en absence du champ, b) échantillon déformé avec un taux de déformation de 23% sous un champ magnétique de faible intensité perpendiculaire de valeur 22 mT. Nous avons remarqué une corrosion par piqueurs et généralisée sur les deux échantillons. La corrosion généralisée occupe une grande surface dans l'échantillon déformé avec un taux de déformation de 23% sous un champ magnétique de faible intensité perpendiculaire de valeur 22 mT par rapport à l'échantillon déformé en absence du champ magnétique.

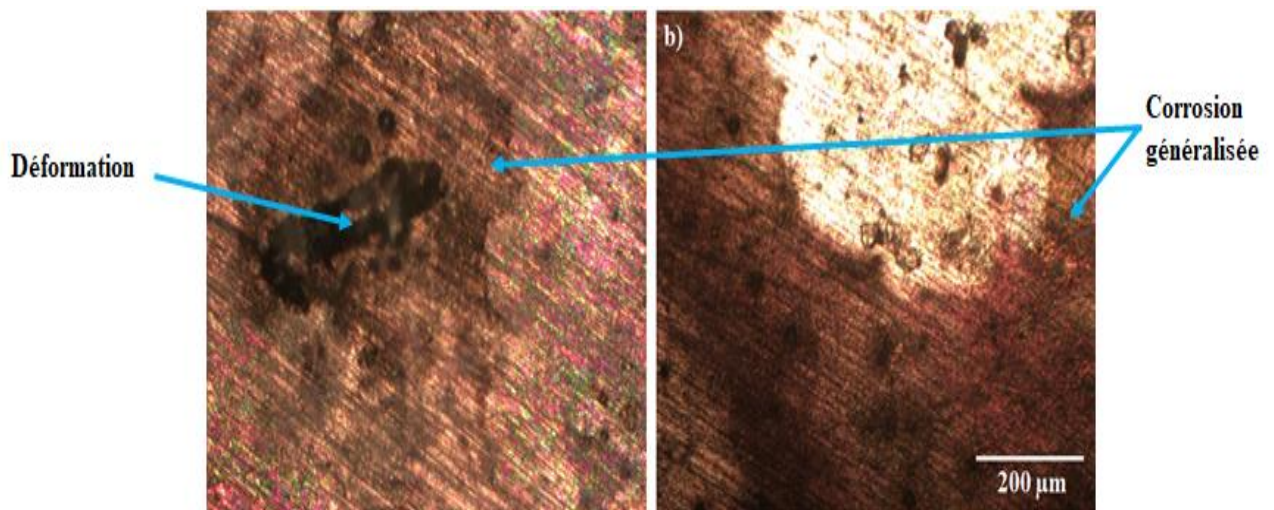


Figure 52: Microstructure du magnésium après une heure d'OCP : a) Corrosion sans champ d'échantillon déformé avec un taux de déformation de 23% b) Corrosion d'échantillon déformé avec un taux de déformation de 23% sous un champ magnétique de faible intensité perpendiculaire de valeur 22 mT.

La Figure 53 représente le suivi du potentiel de corrosion libre en fonction du temps d'immersion pour l'échantillon non déformé en présence et en absence du champ magnétique. La courbe noire (échantillon non déformé en absence du champ magnétique) présente un potentiel plus élevé, tandis que la courbe rouge (échantillon non déformé en présence du champ magnétique) montre un potentiel plus bas. Donc l'échantillon non déformé en absence est plus noble.

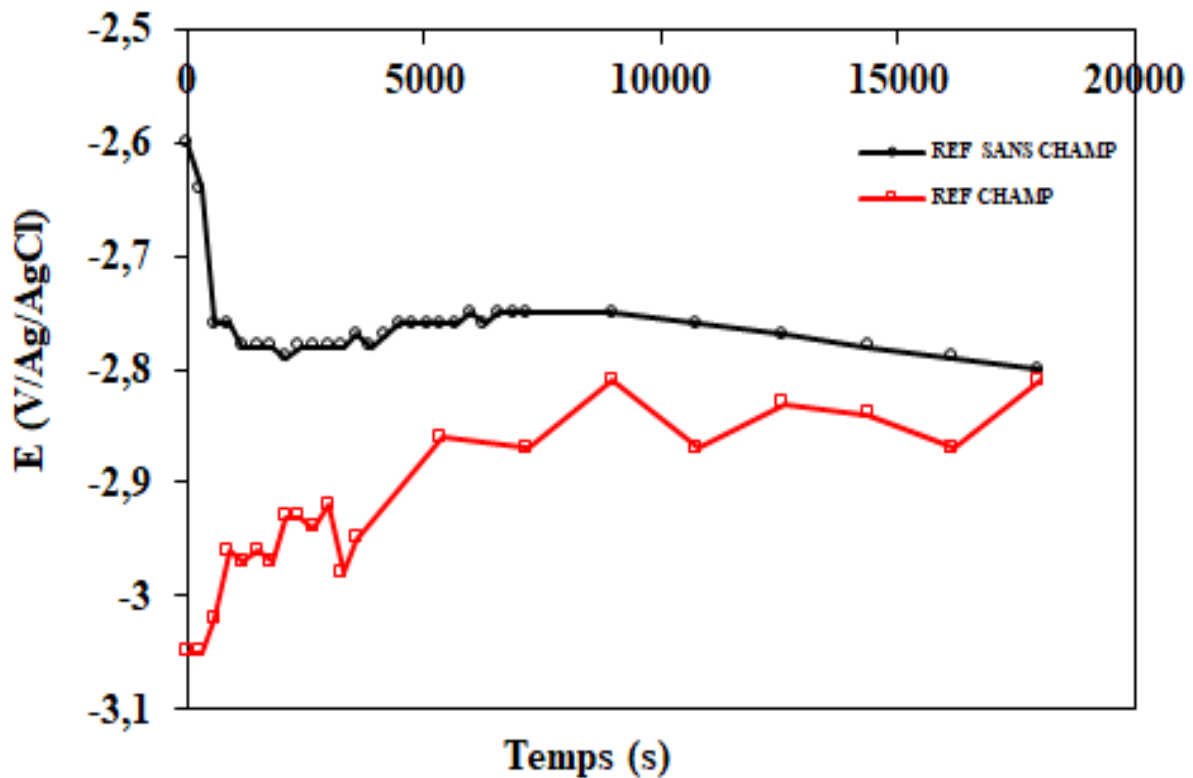


Figure 53: Suivi du potentiel de corrosion libre, durant cinq heures de corrosion, des échantillons de magnésium, \bigcirc non déformé *en absence du champ*, \square non déformé en présence du champ.

V.8.2 - Morphologie de corrosion d'échantillon non déformé sans champ et avec champ d'une valeur de 22 mT après 5 heures d'immersion

La Figure 54 montre la morphologie de la corrosion des échantillons de magnésium a) échantillon non déformé en absence du champ magnétique, b) échantillon non déformé en présence du champ magnétique. Nous avons remarqué une corrosion par piqueurs et généralisée sur la surface de l'échantillon en corrosion en absence du champ magnétique, par contre on observe uniquement une corrosion généralisée sur la surface de l'échantillon échantillon non déformé en présence du champ magnétique.

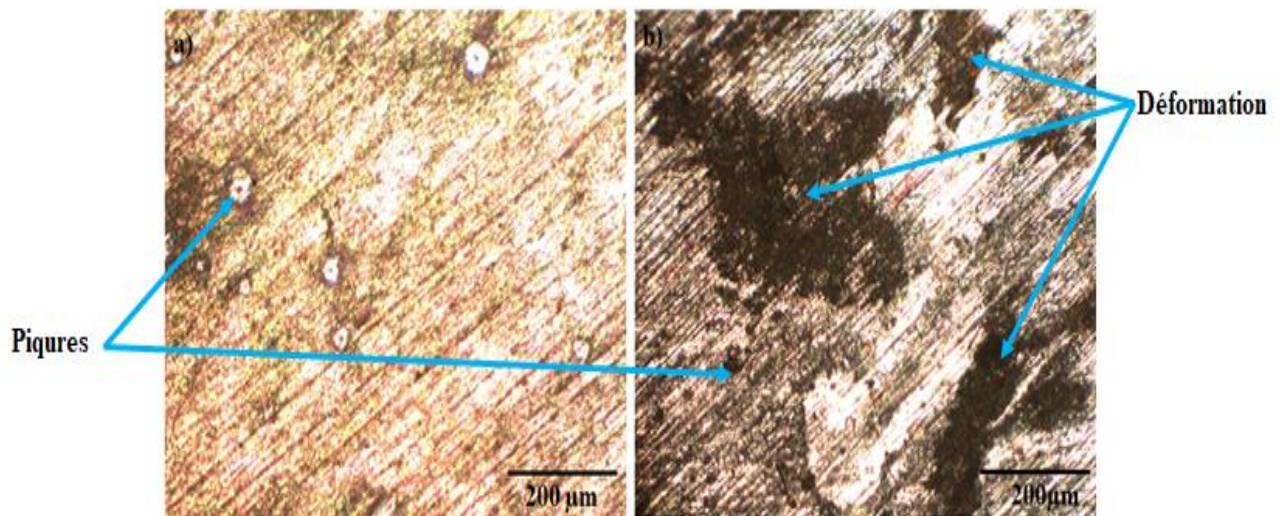


Figure 54: Microstructure du magnésium après une heure d'OCP : a) Corrosion en absence du champ magnétique de l'échantillon non déformé b) Corrosion en présence du champ magnétique de l'échantillon non déformé.

V.9- Dépôt

V.9.1 – Après cinq heures OCP

La figure 55 représente le suivi du potentiel en fonction du temps d'immersion pour deux échantillons le premier non déformés et le second déformé après inversion des polarités. La courbe noire (échantillon non déformé) présente un potentiel plus élevé tandis que la courbe rouge (échantillon déformé avec un taux de déformation de 23%) montre un potentiel plus bas. L'échantillon non déformé est plus noble.

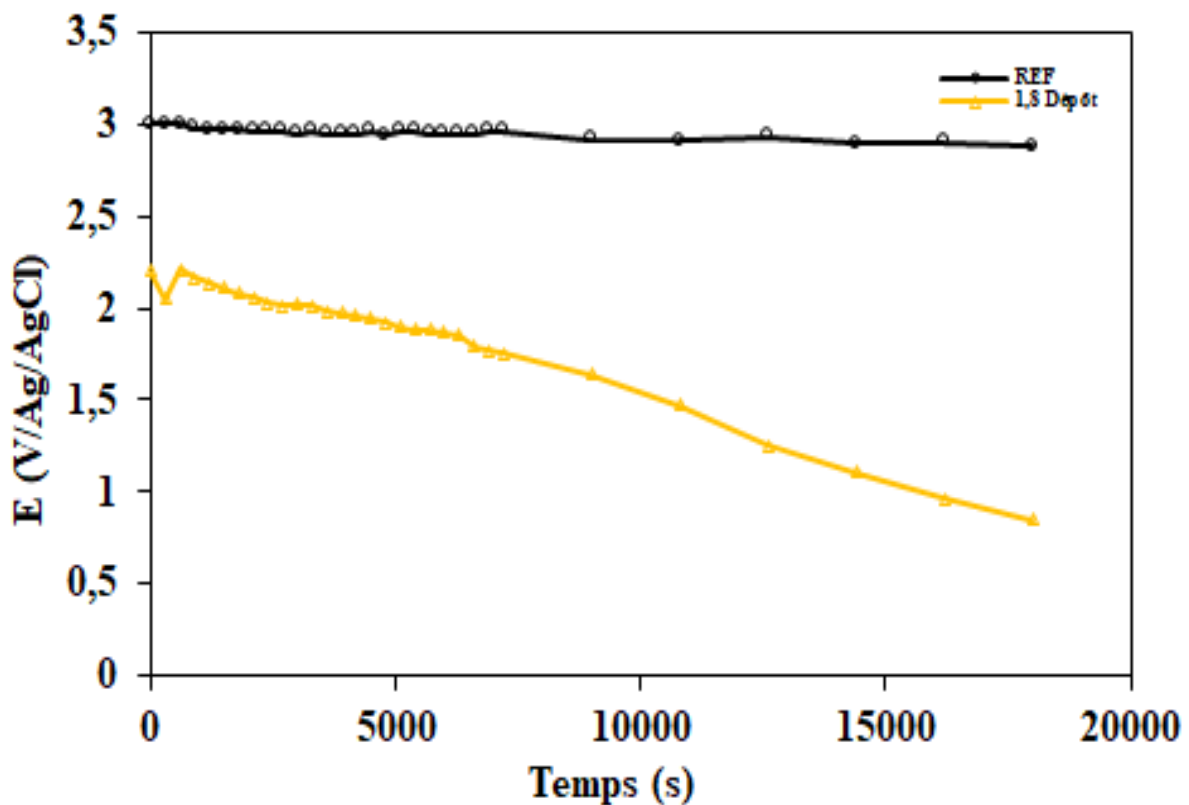


Figure 55: Suivi du potentiel de corrosion libre, durant cinq heures de corrosion, des échantillons de magnésium, \bigcirc non déformé, \triangle déformé à avec un taux de déformation de 23%.

V.9.1.2 - Morphologie de dépôt d'échantillon non déformé et déformé après 5 heures d'immersion

La Figure 56 montre la morphologie de la corrosion des échantillons de magnésium a) dépôt sur la surface de l'échantillon non déformé, b) dépôt sur la surface de l'échantillon déformé.

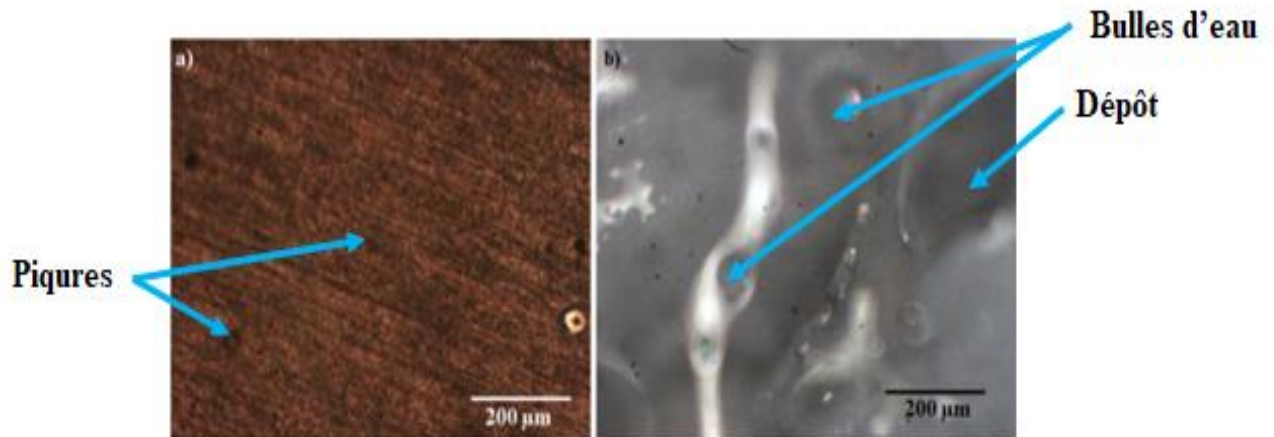


Figure 56: Microstructure du magnésium après une heure d'OCP : a) dépôt sur la surface de l'échantillon non déformé b) dépôt sur la surface de l'échantillon déformé.

Conclusion générale

➤ Une corrosion localisée et ponctuelle et une corrosion à l'intérieur des saillants due à la stagnation de l'eau du polissage a été observée sur la surface du magnésium après polissage. Ceci dit le magnésium est très sensible à la corrosion.

➤ La déformation à froid induit une augmentation de la dureté, ceci dit la déformation à froid conduit à un écrouissage du magnésium.

➤ Le test du potentiel de corrosion libre montre que l'échantillon non déformé est plus noble durant la première heure de corrosion dans la solution NaCl.

➤ Après une heure de corrosion deux formes de corrosion, une corrosion par piqûre et une corrosion généralisée, ont été observées sur tous les échantillons.

➤ Cinq jours d'OCP dans une solution de NaCl montre que l'échantillon déformé avec 22.58% est plus noble.

➤ Après une heure de corrosion c'est l'échantillon non déformé qui a une résistance de polarisation plus grande.

➤ Après cinq jours de corrosion c'est l'échantillon déformé avec un taux de déformation de 8,19% qui a une résistance de polarisation plus grande.

➤ Après une heure d'immersion suivi d'une polarisation nous avons remarqué une corrosion généralisée et par piqûre sur les quatre échantillons.

➤ La présence du champ magnétique améliore le potentiel de corrosion libre.

➤ La tension imposée modifie les valeurs du potentiel de corrosion libre en présence et en absence du champ magnétique.

➤ La présence du champ magnétique sous une tension imposée diminue le potentiel de corrosion libre.

➤ L'inversion des polarités induit un dépôt d'argent sur la surface du zinc.

Perspective

- Effectuer des tests d'immersion prolongée afin de comprendre le comportement sur une période de plusieurs semaines ou mois.
- Examiner si la déformation pourrait renforcer la résistance à la corrosion maîtrisée du Mg dans les implants résorbables.