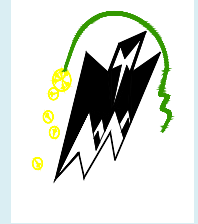


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou
Faculté du génie de la construction
Département de génie mécanique



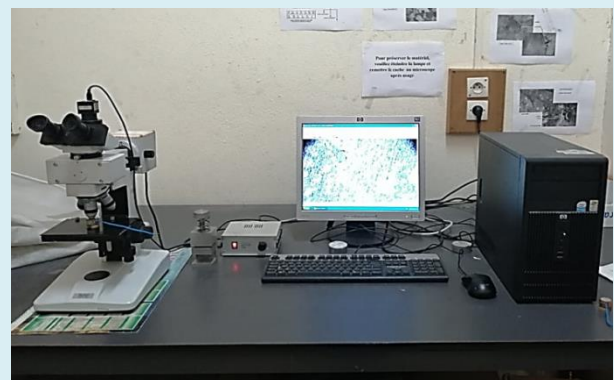
Mémoire de fin d'études



En Vue
d'obtention du Diplôme Master en Génie Mécanique
Option : Génie des Matériaux

Thème :

**Effet du Recuit Sur Le Comportement à La
Corrosion Du Magnésium Pur de Fonderie**



Réalisé par

Mr KACI Mohand Larbi

Dirigé par

M^r Zazi Nacer

Co-dirigé par

Benabdesselam Djidjiga

Devant le jury:

Président : Mr Hakem Ahmed MCA à l'UMMTO

Examineur: Mme Baguenane Ghalia MCB à l'UMMTO

Encadreur : Mr Zazi Nacer Pr à l'UMMTO

Co-Encadreur : Mme Benabdesselam Doctorante UMMTO

Promotion 2020/2021

Remerciements

Remerciements

La louange est à Allah de par la grâce de qui se réalisent les bonnes choses et sans qui aujourd'hui on n'en serait là où chacun de nous devrait être sur terre car sans sa puissance on ne serait que néant.

On commence par dire « cela est impossible » pour se dispenser de le tenter ; et cela devient en effet impossible car on ne l'aura pas tenté, Fourier a dit ceci autrefois, Mon directeur de mémoire Monsieur Nacer ZAZI n'a cessé de me prouver la justesse de ces mots, j'aurais appris à ses côtés que rien n'est impossible et qu'il ne fallait jamais diffamer si j'ose dire un simple résultat car on peut partir d'un petit point pour arriver à dépasser les limites qu'on se fixe. Pour ainsi dire, je remercie Mr ZAZI pour ses conseils, son soutien et disponibilité. Je le remercie également pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail.

Enfin, je remercie ma famille, parents, frères et cousins d'avoir toujours été derrière moi à me pousser pour aller de l'avant et apprendre à me surpasser.

Je ne les citerais pas, mais ils se reconnaîtront, tous mes amis qui m'ont soutenu même de loin, je leurs en suis reconnaissante

Dédicaces

Le plaisir le plus délicat est de faire celui d'autrui, j'ose espérer qu'en ces quelques mots je ferais celui des personnes que je citerais même si les remerciements et les sentiments ne se transmettent guère par les écrits.

Le succès n'est jamais une fin en soi. L'échec n'est jamais fatal. C'est le courage qui compte. Tu as toujours su être à mes côtés, su me donner du courage pour avancer et j'en ai puisé dans ta réserve quand la mienne s'était écoulee. L'autorité d'un père n'est autre qu'un sentiment d'affection paternelle qui se manifeste en voulant faire de ses enfants un modèle qui pourra résister au monde extérieur et sa tendresse ne sera pour lui qu'un élixir qui lui proférera confiance et assurance en soi. A toi Papa, tu es un héros et un roi pour tes enfants et je crois que le titre de père est le plus respectable que nous puissions te donner toi qui es l'auteur de nos jours car tu es le genre de père condamné à être aimé à père-pétuité.

Pour finir, je remercie toute personne ayant fait irruption dans ma vie ou ayant joué son rôle, bien soit-il ou mal car sans eux je ne serais ce que je suis aujourd'hui.

Chapitre I :Le magnésium et ses alliages

- Figure I.1.** Schéma représentant la désignation ASTM d'alliages de magnésium5
- Figure I.2 :** Potentiel standard d'électrode de quelques métaux à usage industriel 8
- Figure I.3.:** diagramme d'équilibre tension-pH du système magnésium-eau, à 25°C 10
- Figure I.4 :** diagrammes d'équilibre selon Perrault, (a) équilibre du système Mg/H₂O en présence des ions H⁺, (b) domaine de stabilité des composés du magnésium en solution aqueuse en présence d'une surtension de 1 V pour le dihydrogène..... 11
- Figure I.5:** le NDE « Negative Difference Effect »¹⁵, phénomène caractérisant le magnésium et ses alliages..... 12
- Figure I.6 :** expérience de corrosion galvanostatique montrant l'évolution de dégagement d'H₂ et la vitesse de dissolution du magnésium, dans du NaCl 1N à pH=11, pour diverses densités de courant appliquées..... 12
- Figure I.7 :** les quatre mécanismes hypothétiques¹⁴ utilisés pour expliquer le NDE, (a) intervention de l'intermédiaire réactionnel Mg⁺, (b) formation de MgH₂, (c) arrachement de particules métalliques sous le film de surface, (d) développement et rupture d'une couche de produits de corrosion..... 13
- Figure I.8 :** corrosion électrochimique et NDE sur la surface du magnésium..... 15
- Figure I.9 :** pile galvanique entre la matrice de magnésium et une impureté.....16
- Figure I.10 :** influence sur la vitesse de corrosion de la teneur en fer contenue dans le magnésium pur..... 17

Chapitre II :La corrosion

- Figure II.1 :** Corrosion galvanique : a-Système fer-zinc b-Système fer-cuivre26
- Figure II.2 :** Observation MEB de la corrosion des joints de grains de la structure soudée en acier inoxydable 316L (× 900) 27
- Figure II.3 :** (a) fissure intergranulaire et (b) fissure transgranulaire..... 28
- Figure II.4 :** Schéma d'une piquration sur un métal dans une solution de chlorure 29
- Figure II.5 :** Attaque par piqûres aux joints de grains en acier inoxydable austénitique ..30
- Figure II.6 :** Corrosion par effet de crevasse.....32
- Figure II.7 :** Courbes de polarisation obtenues pour l'acier XC38 immergé dans la solution A à différentes températures 34
- Figure II.8 :** La vitesse de corrosion (V_{corr}) et le profil des piqûres en fonction du pH..... 35

Liste des figures

Figure II.9 : Évolution du potentiel libre de corrosion de l'aluminium (AA1370) dans la solution de 0,3% de NaCl : 1 en absence du champ magnétique, 2 en présence du champ magnétique	37
Figure II.10 : Corrosion et mesures électrochimiques du Mg pur dans des solutions de NaCl à 0,9% avec différents teneurs en glucose (Potentiel en circuit ouvert)	38
Figure II.11 : Illustration schématique du processus de corrosion du magnésium pendant l'immersion dans une solution de NaCl à 0,9% avec du glucose	39
Figure II.12 : Corrosion et mesures électrochimiques du Mg pur dans les solutions de Hank avec différents teneurs en glucose. (Potentiel en circuit ouvert)	39
Figure II.13 : Illustration schématique du processus de corrosion du magnésium pur pendant l'immersion dans la solution Hank avec du glucose	40
Figure II.14 : Prévention par la forme du récipient (a) : mauvais. (b) : correct.....	41
Figure II.15 : Principe de la protection cathodique	42
Figure II.16 Diagramme de POURBAIX du magnésium	46
Figure II.17 . Représentation schématique d'une cellule de corrosion filiforme du magnésium.	50
<u>Chapitre III : Technique et méthodes expérimentales</u>	
Figure III.1 : Four électrique discontinu à chambre horizontale	54
Figure III.2 . Duromètre.....	57
Figure III.3 .Principe de l'essai de dureté brinell	57
Figure III.4 .Figure III.4. Echantillons avant enrobage à froid.....	59
Figure III.5 .Polisseuse type (STRUERS)	60
Figure III.6 .microscope optique HUND (WETZLAR)	61
Figure III.7 .Dispositif utilisé pour la mesure du potentiel de corrosion de Magnésium dans une solution de NaCl.....	62
Figure III.8 .Potentiostat/galvanostat de marque AUTOLAB	63
Figure III.9 .Dispositif utilisée pour la polarisation dans une solution de NaCl	63
<u>Chapitre IV : Résultats et interprétation</u>	
Figure IV.1 Microstructures du magnésium avant le recuit Traitement.....	64
Figure IV.2 Microstructure du magnésium après 1h de corrosion libre (OCP), suivi d'un test de polarisation	65

Figure IV.3 Figure IV.3 Microstructure du magnésium après 24 h de corrosion libre (OCP), suivi d'un test de polarisation	66
Figure IV.4 : Microstructure du magnésium après 24 heures d'OCP.....	66
Figure IV.5 Courbe de dureté du magnésium en fonction de température du recuit	68
Figure IV.6 Courbes de corrosion libre (OCP) des différents échantillons durant la première heure d'immersion dans la solution de 0,3% en masse de NaCl.....	71
Figure IV.7 Courbes de corrosion libre (OCP) des différents échantillons durant la 24 heures d'immersion dans la solution de 0,3% en masse de NaCl	73
Figure IV. 8 Courbes de polarisation des différents échantillons après 1h de corrosion libre (OCP) dans une solution de 0,3% en masse de NaCl.....	75
Figure IV.9 Evolution de la résistance à la polarisation en fonction de la température du recuit, après une heure corrosion libre dans une solution de 0,3% en masse de NaCl	77
Figure IV.10 Courbe de polarisation Log de $(i)=f(E)$ après 1h de corrosion libre (OCP) dans une solution de 0,3% en masse de NaCl.	79
Figure IV.11 Courbes de polarisation après 24 heures de corrosion libre (OCP) dans une solution de 0,3% en masse de NaCl	82
Figure IV.12 Courbe de polarisation log $(i)= f(E)$ après 24h de corrosion libre (OCP) dans une solution de 0,3% en masse de NaCl	84

Chapitre I : Le magnésium et ses alliages

Tableaux I.1 : Propriété du Magnésium pur	3
Tableau I.2. Alliages de magnésium à bonne mouillabilité ; propriétés apportées par les éléments d'addition	5
Tableau I.3 Codification ASTM des éléments d'addition pour alliages de magnésium ...	6
Tableau I.4. Caractéristiques physiques du magnésium Elektron21 commercialisé par MEL, et celles d'autres métaux structuraux	7
Tableau II.1 : Corrosion d'un acier pour chaudière dans l'eau à 300°C et 150 bar	36

Chapitre II : La corrosion

Tableau II.2 Potentiel standard d'électrode de quelques métaux à usage industriel	44
Tableau II.3 Résultats de corrosion après exposition de 2-5 ans de différents alliages	4

Chapitre IV : Résultats et interprétation

Tableau IV.1 Dureté Brinell du magnésium en fonction de la température du recuit	67
Tableau IV.2 Effet du recuit sur la résistance à la polarisation (R_p) et le potentiel de corrosion E_{cor} , après 1 heure de corrosion libre (OCP), dans une solution de 3% en masse de NaCl	76
Tableau IV.3 Résistance à la polarisation R_p , Potentiel de corrosion E_{corr} après 24 heures de corrosion libre (OCP) dans une solution de 0.3 % en masse de NaCl	80

Chapitre I : Le magnésium et ses alliages

Tableaux I.1 : Propriété du Magnésium pur3

Tableau I.2. Alliages de magnésium à bonne mouillabilité ; propriétés apportées par les éléments d'addition5

Tableau I.3 Codification ASTM des éléments d'addition pour alliages de magnésium ...6

Tableau I.4. Caractéristiques physiques du magnésium Elektron21 commercialisé par MEL, et celles d'autres métaux structuraux7

Tableau II.1 : Corrosion d'un acier pour chaudière dans l'eau à 300°C et 150 bar36

Chapitre II : La corrosion

Tableau II.2 Potentiel standard d'électrode de quelques métaux à usage industriel44

Tableau II.3 Résultats de corrosion après exposition de 2-5 ans de différents alliages4

Chapitre IV : Résultats et interprétation

Tableau IV.1 Dureté Brinell du magnésium en fonction de la température du recuit67

Tableau IV.2 Effet du recuit sur la résistance à la polarisation (R_p) et le potentiel de corrosion E_{cor} , après 1 heure de corrosion libre (OCP), dans une solution de 3% en masse de NaCl76

Tableau IV.3 Résistance à la polarisation R_p , Potentiel de corrosion E_{corr} après 24 heures de corrosion libre (OCP) dans une solution de 0.3 % en masse de NaCl80

INTRODUCTION	1
---------------------------	----------

Chapitre I

I.1 Métallurgie du magnésium	2
I.1.1. Courte histoire du magnésium	2
I.1.2. Caractéristiques physico-chimiques du magnésium pur	2
I.1.3. Alliages de magnésium	3
I.1.3.1. Alliages de corroyage.....	3
I.1.3.2. Alliages de moulage.....	4
I.1.3.2.1 Alliages Mg-Al-Zn-Mn	4
I.1.3.2.2 Alliages à bonne mouillabilité	4
I.1.3.3. Désignation ASTM	5
I.1.3.4. Applications en aéronautique	6
I.2 Propriétés physiques du métal	7
I.3 Domaines d'utilisation du magnésium métallique.....	8
I.4 Mécanismes de corrosion affectant le magnésium	9
I.4.1. Données thermodynamiques	9
I.4.2. Aspect cinétique	11
I.4.3. Influence des impuretés	16
I.4.4. Influence du milieu	17
I.4.5. Produits de corrosion formés	19

Chapitre II

II.1. Introduction	23
II.2. Les types de corrosion	23
II.2.1. Corrosion sèche	23
II.2.2. Corrosion biochimique (bactérienne)	24
II.2.3. Corrosion électrochimique (humide)	24

II.3. Aspect morphologique de la corrosion	24
II.3.1. La corrosion généralisée	25
II.3.2. La corrosion localisée	25
II.3.2.1. Hétérogénéité du matériau.....	25
II.3.2.1.1. Corrosion galvanique.....	26
II.3.2.1.2. Corrosion intergranulaire.....	27
II.3.2.1.3. Corrosion sous contrainte	28
II.3.2.1.4. La corrosion par piqûres	29
II.3.2.1.5. La corrosion sélective	30
II.3.2.2 Hétérogénéité du milieu.....	30
II.3.2.2.1. Pile de concentration.....	30
II.3.2.2.2. Aération différentielle.....	31
II.3.2.3. Hétérogénéité à l'interface.....	31
II.3.2.3.1. Corrosion par effet de crevasse	31
II.4.2.3.2. Corrosion-érosion	32
II.4. Formes de corrosion de l'acier inoxydable en milieu biologique	32
II.5. Facteur influençant la corrosion	33
II.5.1. Le substrat	33
II.5.2. La température	34
II.5.3. Le PH.....	34
II.5.4. Le milieu corrosif	35
II.5.5. L'agitation du milieu corrosif.....	36
II.5.6. Le champ magnétique.....	37
II.5.7. Présence de gaz dissous	38

II.5.8. Effet du glucose	38
II.6. Types de protections	40
II.6.1. Protection par la géométrie des pièces	41
II.6.2. Protection électrochimique	41
II.6.2.1. La protection cathodique	41
II.6.2.2. La protection anodique	42
II.6.3. Protection par revêtement	42
II.6.4. Protection par inhibiteurs.....	42
II.6.5. Protection en milieu biologique.....	43
II.7.1. Corrosion du magnésium et de ses alliages	44
II.7.2. Corrosion du magnésium pur	44
II.7.3. Influence des éléments d'alliage	47
II.7.3.1. Aluminium	47
II.7.3.2. Zinc	48
II.7.3.3. Manganèse	48
II.7.3.4. Yttrium	48
II.7.3.5. Zirconium	48
II.7.3.6. Terres rares	48
II.7.4. Formes de corrosion principales des alliages de magnésium	49
II.7.4.1. Corrosion par piqûration.....	49
II.7.4.2. Corrosion filiforme	49

Chapitre III

III.1. Introduction	53
III.2. Le Matériau	53
III.2.1 les courbes du cycle thermique des traitements de recuit	54
III.3. Mesure par la dureté	56
III.4. Principe de l'essai de BRINELL	57

III.4.1. Calcule de la dureté brinell	58
III.5. Enrobage des échantillons	58
III.6. Méthodes d'enrobage	58
III.7. Préparation pour micrographie	59
III.7.1 Préparations des échantillons	59
III.8. Examen au microscope optique	60
III.9. Mesure du potentiel de corrosion libre.....	61
III.10Tracé des courbes de polarisation	62

Chapitre IV

IV.1- Evolution de la microstructure du magnésium pur avant et après un traitement thermique de recuit.....	64
IV.2 –Evolution de la morphologie de corrosion après 1 Heures OCP+ polarisation	64
IV.3- Evolution de la dureté Brinell de Mg en fonction de température	67
IV.4- Evolution du potentiel de la corrosion libre (OCP) après 1h :.....	68
IV.5- Evolution de la courbe de polarisation après 1h :.....	73
Conclusion générale:.....	85

Introduction

L'utilisation des matériaux pour les productions ; artisanales soient-elles ou industrielles ; a connu une évolution infinie à travers le temps et les civilisations ayant pour un même but de satisfaire les besoins de demain. Compte tenu des exigences de l'industrie moderne, de nombreux domaines de recherche se sont créés en vue de diversifier et développer d'autres matériaux plus performants et moins coûteux tels que les composites, les céramiques, les polymères, et les métaux etc.... . Les alliages métalliques occupent toujours une place importante, car les caractéristiques de ces derniers ne cessent de s'améliorer de jour en jour grâce à ces recherches et tel est le cas du magnésium et ses alliages. L'étude réalisée traite de l'effet du recuit sur le comportement à la corrosion du magnésium dans une solution de 0,3% en de NaCl.

Le métal qui fait l'objet de l'étude est le magnésium pur, est utilisée comme anode sacrificiel pour protégé les conduites de gaz et du pétrole procuré par la SONATRACH.

Ce mémoire est structuré en quatre chapitres :

Dans le premier chapitre nous trouverons une synthèse bibliographique sur le magnésium et ses alliages, les techniques d'extraction du magnésium, la désignation des alliages de magnésium, et le domaine d'application du magnésium.

Le second chapitre aborde le phénomène de la corrosion en général, les différents types de corrosion des alliages d'aluminium, et les méthodes de protection contre la corrosion, ainsi que le comportement à la corrosion du magnésium et ses alliages.

Le troisième chapitre donne les conditions de préparation des matériaux, et les techniques expérimentales de caractérisation, test du potentiel de la corrosion libre, test de polarisation, de dureté Brinell, et microscopie optique, ainsi que le matériel utilisé pour la préparation et la caractérisation.

Le quatrième chapitre présente les résultats et leurs discussions (microstructures avant et après corrosion, dureté Brinell, le potentiel de la corrosion libre, les courbes du courant en fonction du potentiel, et les courbes Logarithme décimale du courant en fonction de potentiel).

Le mémoire se termine par une conclusion qui met en lumière les résultats principaux obtenus.

I.1.Métallurgie du magnésium**I.1.1. Courte histoire du magnésium**

Cet élément a été isolé pour la première fois sous sa forme métallique pure par Sir Humphry Davy en 1808, son nom est originaire du composé dont il a été obtenu, un mélange de magnésie et d'oxyde de mercure. En 1828, Antoine-Alexandre Bussy l'obtient par action du potassium sur le chlorure de magnésium, et en 1833, Michel Faraday l'isole par réduction électrolytique du chlorure de magnésium fondu. Il entre dans l'ère industrielle en 1896, dans la première unité d'électrolyse du chlorure de magnésium construite à Bitterfeld en Allemagne, ses utilisations étant limitées alors aux domaines de la pyrotechnie et de la chimie métallurgique.

C'est pendant la première guerre mondiale que le magnésium connaît un fort développement impulsé par l'Allemagne, qui à l'époque était privée de ses approvisionnements en aluminium et qui utilise des alliages de magnésium comme matériaux de structure pour l'aéronautique. Or, le magnésium a connu une stagnation pendant plusieurs décennies du fait de sa faible résistance à la corrosion, de son inflammabilité et de l'arrivée de matériaux concurrents comme l'aluminium et les polymères.

A ce jour, la nécessité de réduire le poids et donc la consommation de carburant des engins, en développant des alliages de haute pureté, de nouvelles techniques de fonderie (coulée sous pression) et des traitements de surfaces tels que l'oxydation anodique, a relancé l'utilisation du magnésium [1].

I.1.2. Caractéristiques physico-chimiques du magnésium pur

Le magnésium est le 8^{ème} élément le plus abondant de l'écorce terrestre qui en contient plus de 2%. Il est léger, sa masse volumique étant équivalente au 25% de celle du fer et 67% de celle de l'aluminium. Les caractéristiques du magnésium pur sont présentées dans le Tableau I.1.

On l'obtient principalement à partir de la magnésie blanche ($MgCO_3$), minerai d'une teneur en Mg de 29% en poids, extrait par deux voies différentes :

1) l'électrolyse en milieu sel fondu d'un chlorure anhydre (obtenu par chloruration de la magnésie calcinée (oxyde de magnésium)).

2) par silicothermie, où la magnésie est réduite à haute température sous vide par de puissants réducteurs.

Tableaux I.1 : Propriété du Magnésium pur [1]

Propriété	Valeur
Aspect visuel	Blanc Argenté
Etat d'oxydation	2
Masse atomique	24,32
Masse volumique (20°C)	1,738
Structure cristalline	Hexagonale compacte ABA
Diamètre atomique (nm)	0,32
Point de fusion (C°)	649,5
Point d'ébullition (C°)	1107
Conductivité thermique (W/(m·K))	155
Résistivité électrique (mΩ·cm)	44,6
Potential standard d'électrode (V)	-2,37

I.1.3. Alliages de magnésium

Les alliages de magnésium sont considérés aujourd'hui comme alternatives aux matériaux structuraux dans différents secteurs industriels, tels que l'automobile et l'aérospatial. En plus, ces alliages présentent des propriétés de haute conductivité thermique, stabilité dimensionnelle, protection électromagnétique, hautes caractéristiques d'amortissement, usinabilité et facilité de recyclage.

En revanche, le magnésium possède de faibles caractéristiques de résistance à l'usure, à la fracture et à la corrosion. En conséquence le magnésium est souvent allié à d'autres éléments pour améliorer ses propriétés.

On peut distinguer deux groupes principaux d'alliages de magnésium [1]:

- Alliages de corroyage
- Alliages de moulage

I.1.3.1. Alliages de corroyage

On distingue six catégories d'alliages corroyés :

- Alliages contenant d'aluminium et zinc
- Alliages contenant du manganèse
- Alliages contenant zirconium
- Alliages contenant thorium
- Alliages contenant des terres rares
- Alliages contenant lithium

Les alliages contenant de l'aluminium et du zinc présentent des caractéristiques mécaniques moyennes et une bonne soudabilité. Le manganèse n'agit pas de manière importante sur la dureté, mais ces alliages conservent leur intérêt pour des applications électrochimiques dans la protection cathodique des aciers. Le zirconium affine le grain, ces alliages étant utilisés pour le laminage à cause de leur bonne aptitude à la déformation.

L'addition de thorium est intéressante dans le but d'améliorer la résistance à la déformation à chaud, comme le font les terres rares. La grande capacité de déformation à froid et l'excellente capacité de soudabilité des alliages au lithium sont contrastées par leurs faibles caractéristiques mécaniques et une mauvaise résistance à la corrosion.

I.1.3.2. Alliages de moulage

Ce groupement d'alliages peut être classé en deux sous-groupes :

- Alliages Mg-Al-Zn-Mn
- Alliages à bonne mouillabilité

I.1.3.2.1 Alliages Mg-Al-Zn-Mn

Le premier sous-groupe correspond aux alliages du système Mg-Al-Zn-Mn qui sont les plus utilisés et qui se caractérisent par leur faible coût. L'ajout d'aluminium améliore le durcissement structural et la ductilité. Il permet d'augmenter la coulabilité et les caractéristiques mécaniques. De plus, l'addition de manganèse en faible proportion dans ce système joue un rôle anticorrosion, puisqu'il élimine l'effet néfaste des impuretés comme le Fe et le Ni, formateurs de composés intermétalliques qui constituent des microcathodes [2].

I.1.3.2.2 Alliages à bonne mouillabilité

Les alliages à bonne mouillabilité mettent en évidence des propriétés de moulage et soudure améliorées par l'ajout des éléments tels que du thorium, zirconium et des terres rares. Le Tableau I.2 présente l'influence de différents éléments d'addition.

Tableau I.2 : Alliages de magnésium à bonne mouillabilité ; propriétés apportées par les éléments d’addition [3].

Elément	Caractéristiques	Alliages de magnésium
Yttrium	<ul style="list-style-type: none"> • Améliore la tenue à la corrosion • Meilleure tenue en température jusqu’à 250-300°C • Augmente la résistance mécanique 	WE54, WE43
Terres Rares	<ul style="list-style-type: none"> • Meilleure coulabilité • Meilleure résistance à la corrosion (galvanique) • Augmentent la limite d’élasticité et la tenue au fluage et diminuent l’allongement • Meilleure résistance à chaud et tenue au fluage jusqu’à 250°C (néodyme) • Diminuent les microporosités 	ZE41, EZ33, EQ21, WE54, WE43
Zirconium	<ul style="list-style-type: none"> • Affine la structure (obtention de grains fins) • Meilleure résistance aux vibrations et aux sollicitations élevées • Améliore les résistances en traction (AL/L) • Améliore la coulabilité • Enlève des impuretés telles que Al, Si, Fe, Mn, H, Co, Ni, Sb, et Sn, dans le métal fondu 	ZE41, EZ33, HZ32, EQ21, WE54, WE43, ZH62, Elektron21
Argent	<ul style="list-style-type: none"> • Employé avec des terres rares ou du thorium • Meilleures caractéristiques de traction 	EQ21
Thorium	<ul style="list-style-type: none"> • Bonne propriété de fluage • Diminue la fragilité et la microporosité (alliages au Zn) 	ZH62, HZ32
Zinc	<ul style="list-style-type: none"> • Meilleure propriété de traction et faible allongement • Affine le grain • Améliore la coulabilité • Améliore légèrement la résistance à la corrosion • Diminue la microporosité (>5,5%) 	ZE41, EZ33, HZ32, ZH62, Elektron21

I.1.3.3. Désignation ASTM

Le diagramme de la Figure I.1 schématise la désignation ASTM pour les alliages de magnésium. La codification ASTM des éléments d’alliage est listée dans le Tableau I.3.

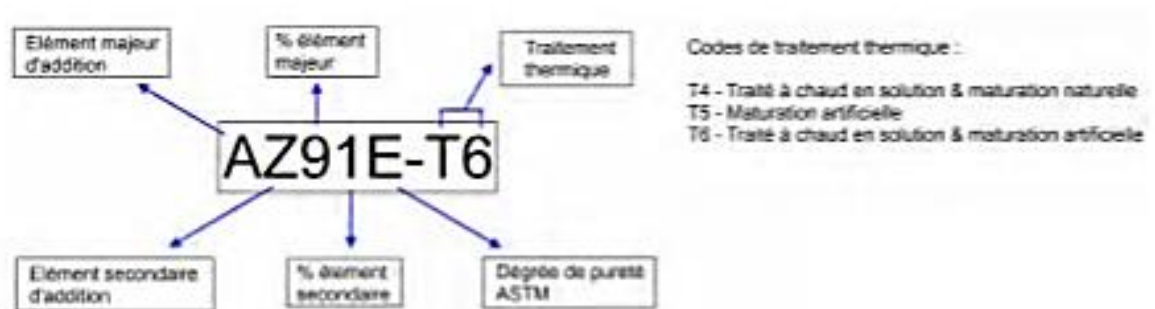


Figure I.1 : Schéma représentant la désignation ASTM d’alliages de magnésium

[4].

Tableau I.3 : Codification ASTM des éléments d'addition pour alliages de magnésium [4].

Élément d'addition	Code élément
Aluminium	A
Terres Rares	E
Thorium	H
Strontium	J
Zirconium	K
Lithium	L
Manganèse	M
Argent	Q
Gadolinium	V
Yttrium	W
Zinc	Z

I.1.3.4. Applications en aéronautique

Jusqu'à ces dernières années, seule la fonderie par gravité en moule à sable était appliquée pour les pièces aéronautiques, avec des épaisseurs de 4 à 6 mm et des dimensions jusqu'à 2 m de longueur. Des techniques récemment appliquées sur le magnésium (coulée sous pression ou différence de pression) sont envisagées pour répondre aux besoins de réaliser des pièces plus complexes, à parois plus minces et pour mieux maîtriser le coulage sous gaz protecteur d'alliages de haute pureté [1].

Actuellement, les principales utilisations du magnésium moulé résident dans les carters et les boîtiers d'hélicoptères, mais il représente seulement environ 2% en masse du moteur contre 6% pour l'aluminium. Dans les avions civils on les retrouve dans certaines soutes d'avions cargos ou au niveau de sièges passagers. Aujourd'hui il y a une seule pièce en alliage magnésium dans le moteur Trent destiné à l'Airbus A330, au Boeing 777 et au McDonnell MD11 [1].

Dans les avions militaires, seules quelques pièces telles que les roues des Mirage 2000 ou des encadrements de verrière de Jaguar et Alpha Jet, de Dassault, ont été réalisées en alliages de magnésium [1].

Tableau I.4. Caractéristiques physiques du magnésium Elektron 21 commercialisé par MEL, et celles d'autres métaux structuraux [5].

Propriété	Magnésium (pur)	Aluminium (pur)	Elektron21	Aluminium 2024-T4
Point de fusion (C°)	650	660	640	638
Masse volumique (g/cm ³)	1,73	2,7	1,82	2,77
Dilatation linéique (20/100°C) (µm·m ⁻² ·K ⁻¹)	29,9	23	25,3	21,1
Capacité thermique (0 à 100°C) J·K ⁻¹ ·g ⁻¹	1025	900	1086	875
Module élasticité (MPa)	47000	66600	44000	73000
Conductivité thermique (20°C, W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	156	237	116	193
Résistivité électrique (20°C, mΩ·m)	44,6	26,5	94,6	34
Contrainte à la rupture (MPa)	200	70	248	465

I.2 Propriétés physiques du métal

Douzième élément suivant la classification périodique de Mendeleïev, le magnésium est un métal blanc argenté, très léger, malléable et relativement mou. De masse atomique 24,305 g.mol⁻¹, il a pour symbole Mg. Appartenant à la deuxième colonne du tableau périodique, c'est un métal divalent qui adopte une structure hexagonale de rapport c/a égal à 1,623 (paramètres de maille a = 0,32093 nm et c = 0,52099 nm). Sous la pression atmosphérique, sa température de fusion est de 650°C et son point d'ébullition se situe à 1105°C [6].

Avec une masse volumique de 1,738 kg.m⁻³ à 20°C, le magnésium est le plus léger des métaux de structure utilisés industriellement. Sa densité le classe nettement avant l'aluminium (2,7), le titane (4,5) ou encore l'acier (7,8). Concernant la question du poids, le magnésium n'a donc pour équivalent que les matériaux plastiques et composites. De plus, le magnésium est très malléable et ductile lorsqu'il est chauffé, permettant ainsi de couler aisément des pièces complexes sous pression et il est également facilement recyclable. Enfin, le diamètre atomique du magnésium (0,320 nm) lui permet d'être allié sous forme de solution solide avec un grand nombre d'éléments, dont ceux d'importance commerciale, à savoir Al, Zn, Li, Ce, Ag, et Th [6].

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

L'utilisation du magnésium s'est également retrouvée limitée du fait de sa très forte réactivité chimique : en effet, la Figure I.2 montre que, avec un potentiel normal standard de -2,34 V/NHE [6], c'est le plus réducteur des métaux usuels. Cette propriété, judicieusement exploitée dans le cadre de la protection cathodique par anode sacrificielle, laisse supposer une vitesse de corrosion élevée en milieu aqueux, ainsi qu'une attaque galvanique importante en cas de couplage mécanique avec un autre élément métallique. Néanmoins, ces phénomènes peuvent être atténués par la formation d'un film protecteur d'oxyde et / ou d'hydroxyde.

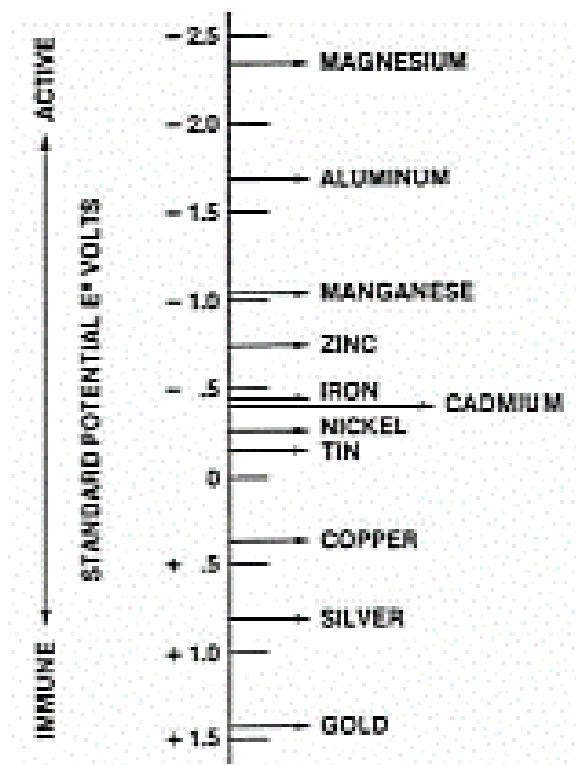


Figure I.2 : Potentiel standard d'électrode de quelques métaux à usage industriel [7].

I.3 Domaines d'utilisation du magnésium métallique

Le magnésium a des applications très diverses. Il est principalement utilisé en tant qu'élément d'addition dans les alliages à base d'aluminium, notamment ceux qui sont utilisés

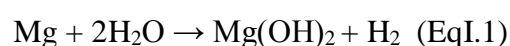
pour leurs propriétés de déformation plastique (canettes de boisson métalliques, emballages alimentaires...etc). En métallurgie, il intervient dans les processus de désulfuration du fer et des aciers, dans la fabrication des fontes nodulaires, et en tant qu'agent réducteur dans la préparation de certains métaux (Be, V, Ti). Le magnésium est également employé comme réactif dans les industries chimiques et pharmaceutiques, ainsi que dans la protection sacrificielle des métaux. Le métal seul est aussi utilisé dans les poudres des flashes photographiques, les bombes incendiaires et les feux de signalisation.

Cependant, depuis les années 1990, l'utilisation du magnésium en tant que base de nouveaux alliages est en pleine expansion. Ces derniers offrent surtout de grandes potentialités dans les domaines de l'aéronautique et de l'automobile[8], car une diminution de poids permet d'engendrer une réduction des pollutions sonore et environnementale, due principalement à une plus faible consommation en carburant. La légèreté et les caractéristiques mécaniques de ses alliages rendent également le magnésium précieux pour des usages particuliers comme la réalisation de petites mallettes résistantes, de boîtiers d'ordinateurs portables ou d'appareils photo haut de gamme. Il est également utilisé en tant qu'alliage dans les membres artificiels, aspirateurs, instruments optiques, skis, brouettes, tondeuses à gazon et meubles d'extérieur.

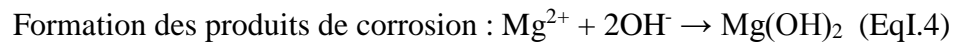
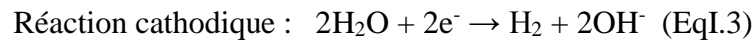
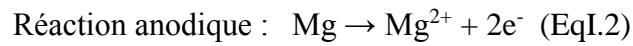
I.4 Mécanismes de corrosion affectant le magnésium

I.4.1. Données thermodynamiques

Le diagramme d'équilibre tension-pH du système eau-magnésium établi par M. Pourbaix [9] en 1963, et prenant uniquement en compte les espèces du magnésium aux caractéristiques thermodynamiques connues (à savoir Mg, Mg²⁺, et Mg(OH)₂), permet de constater que le domaine de stabilité du magnésium est situé très en dessous de celui de l'eau (Figure I.3). Ceci souligne le fait que le magnésium est un métal peu noble, très réducteur et qui présente une affinité de réaction élevée avec l'eau, quel que soit le pH. En milieu acide ou neutre, le magnésium est oxydé en ions libres Mg²⁺. Et dès les milieux faiblement basiques, la formation d'un film de Mg(OH)₂ protecteur est thermodynamiquement favorisée selon la réaction suivante :



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



D'après M. Pourbaix [9], la résistance à la corrosion du magnésium serait donc induite par la formation d'un film protecteur superficiel d'hydroxyde de magnésium, plus communément appelé brucite, et dont la formation dépend de la nature de la solution, du taux d'impuretés contenues dans le métal mais aussi des éléments d'addition éventuels. Il convient de noter que la formation de Mg^+ a également été envisagée, sans pouvoir cependant être mise en évidence.

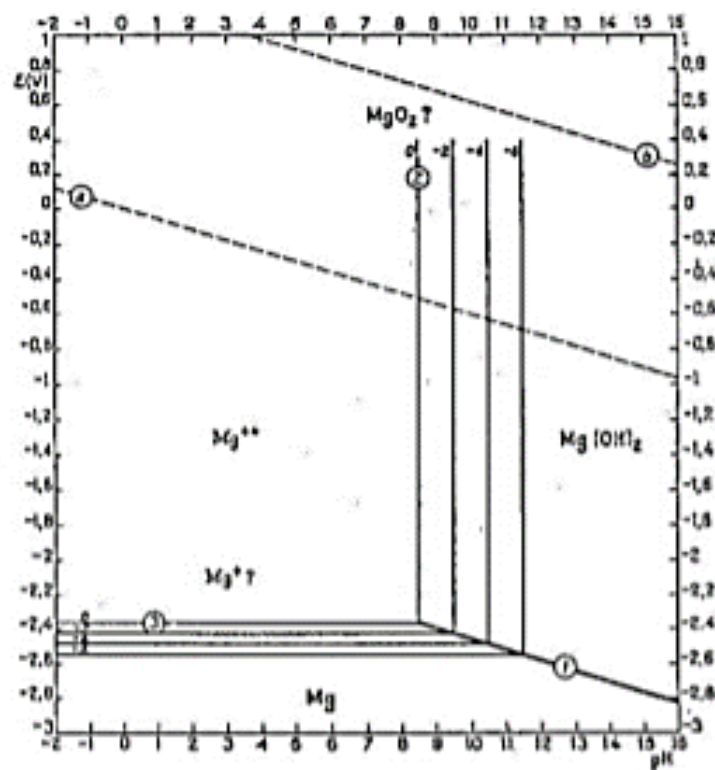


Figure I.3: Diagramme E-pH du système magnésium-eau, à 25°C [9].

G.G. Perrault[10] a proposé de nouveaux diagrammes, prenant en compte des espèces thermodynamiques non considérées par M. Pourbaix [9], à savoir l'ion magnésium monovalent Mg^+ (Figure I.4.a) et l'hydrure de magnésium MgH_2 (Figure I.4.b). Cette dernière espèce se formerait suivant la réaction :



Cependant, les équilibres entre l'hydrure de magnésium et les formes oxydées du magnésium ne peuvent se produire à des potentiels plus négatifs que celui concernant le dégagement du dihydrogène, sauf s'il existe une surtension. G.G. Perrault [10] pu déterminer expérimentalement cette surtension, représentée sur la Figure I.4.b : $\eta_{H_2} = 1$ V. Les équilibres mettant en jeu le dihydrure de magnésium MgH_2 peuvent donc être observés en milieu neutre ou basique. En revanche, en milieu acide, il s'établit un potentiel mixte entre la dissolution du métal et le dégagement de l'hydrogène.

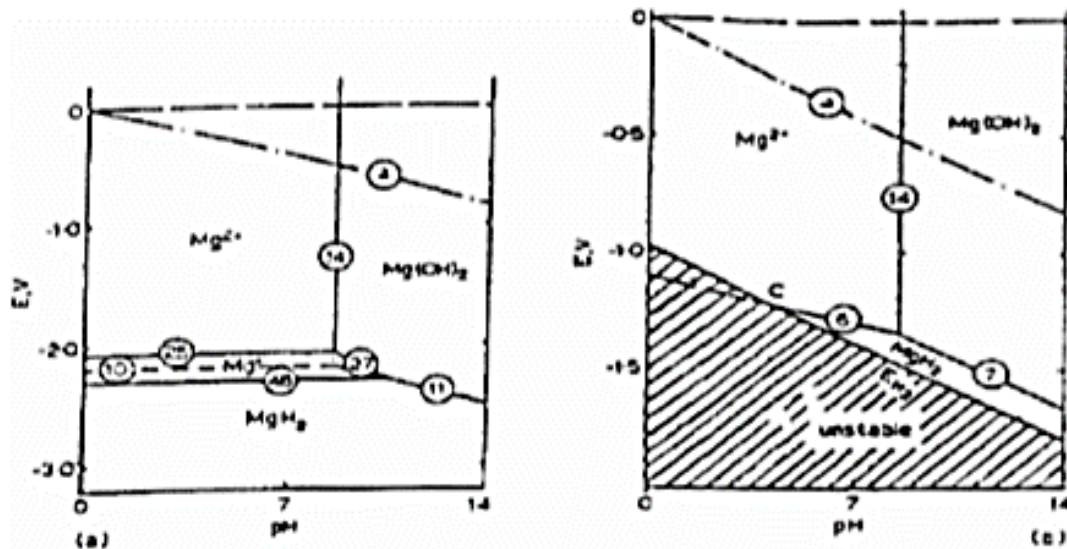


Figure I.4 :Diagrammes d'équilibre selon Perrault, (a) équilibre du système Mg/H₂O en présence des ions H⁺, (b) domaine de stabilité des composés du magnésium en solution aqueuse en présence d'une surtension de 1 V pour le dihydrogène[10]

I.4.2. Aspect cinétique

Le magnésium se caractérise par un phénomène électrochimique particulier, connu sous le nom de (NegativeDifferenceEffect)ou NDE. La Figure I.5 présente une illustration schématique de la manifestation expérimentale du NDE. Les droites I_a (courant anodique) et I_c(courant cathodique) représentent respectivement les réactions anodiques et cathodiques qui obéissent aux cinétiques taféliennes. Au potentiel de corrosion E_{corr} et donnée par la Figure I.5 la perte de masse est donnée par la Figure I.6 [11].

G Song et al. [11] ont pu mettre en évidence (Figure I.6) que ce phénomène du NDE se produisait également sur une petite portion cathodique telle que $-0,5 < I_{appliquée} < 0$ mA.cm⁻². En revanche, pour des densités de courant plus cathodiques que $-0,5$ mA.cm⁻², la vitesse de

dissolution du magnésium est quasi nulle. La protection cathodique pourrait donc être une méthode possible pour minimiser les phénomènes de corrosion affectant le magnésium.

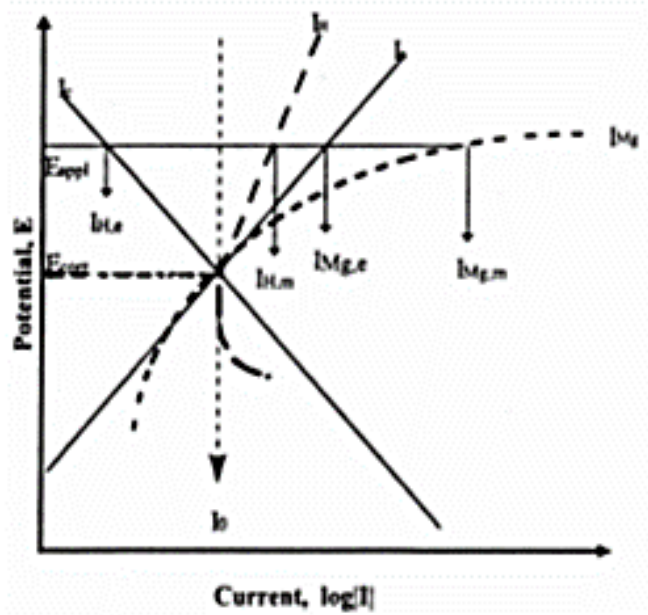


Figure I.5 : Le NDE (Negative Difference Effect), phénomène caractérisant le magnésium et ses alliages [6].

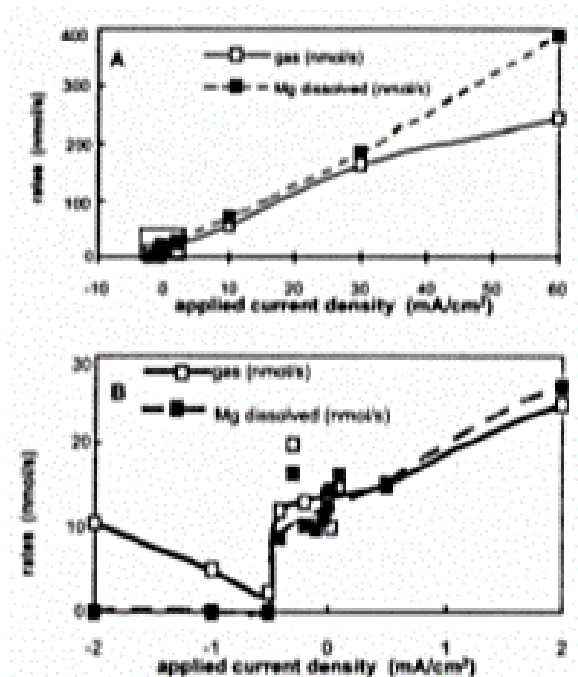


Figure I.6 : Expérience de corrosion galvanostatique montrant l'évolution de dégagement d' H_2 et la vitesse de dissolution du magnésium, dans du NaCl 1N à pH=11, pour diverses densités de courant appliquées [6].

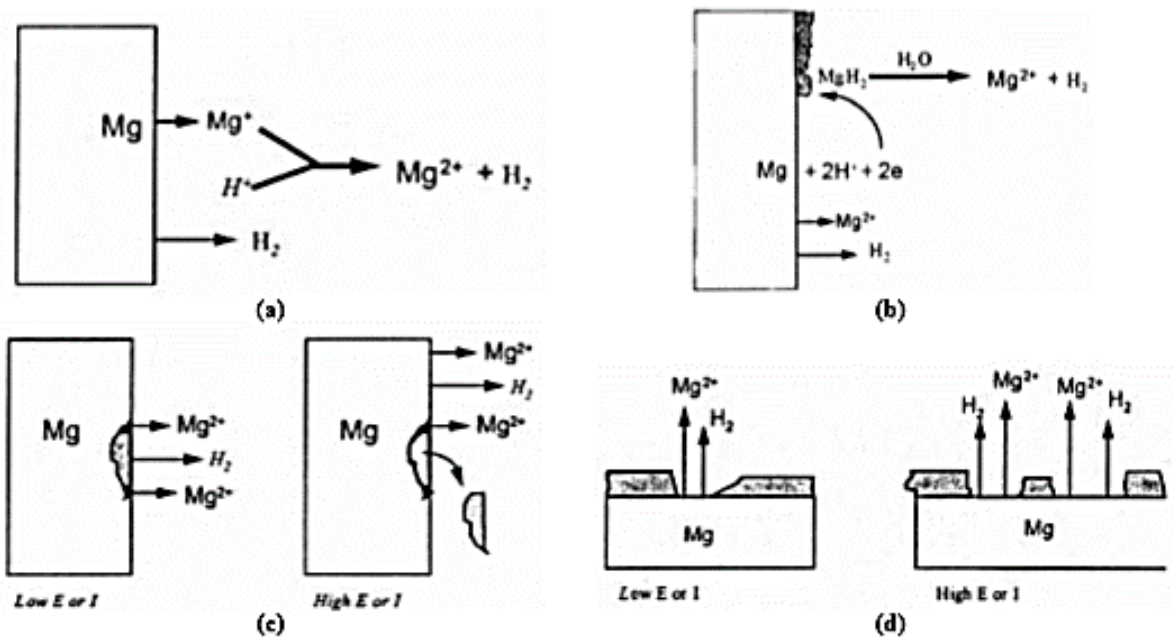
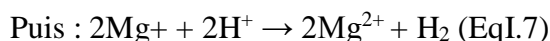
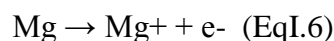


Figure I.7 : les quatre mécanismes hypothétiques¹⁴ utilisés pour expliquer le NDE, (a) intervention de l'intermédiaire réactionnel Mg^+ , (b) formation de MgH_2 , (c) arrachement de particules métalliques sous le film de surface, (d) développement et rupture d'une couche de produits de corrosion.

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

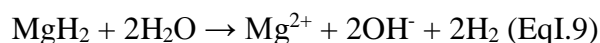
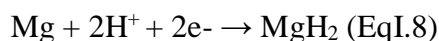
- Mécanisme I : intervention de l'intermédiaire réactionnel Mg^+ ,
- Mécanisme II : formation de MgH_2 ,
- Mécanisme III : arrachement de particules métalliques sous le film de surface (dénommé usuellement « undermining »),
- mécanisme IV : développement et rupture d'une couche de produits de corrosion.

Le premier mécanisme, schématisé sur la Figure I.7.a, implique les ions magnésium monovalents Mg^+ , en tant qu'intermédiaire à durée de vie très courte. Les ions Mg^+ réduiraient l'eau et seraient responsable du dégagement d'hydrogène sous polarisation anodique, selon la réaction :



La dernière réaction chimique permet d'expliquer le dégagement de dihydrogène plus important sous polarisation anodique et un degré de valence total calculé entre 1,33 et 1,6617 pour le magnésium dissous. Cependant, il n'explique pas pourquoi la vitesse de dissolution du magnésium est quasi nulle pour des densités de courant cathodiques plus négatives que $-0,5 \text{ mA.cm}^{-2}$. De plus, l'existence de Mg^+ n'a jamais pu être clairement mise en évidence. Cependant, une étude des courbes de polarisation tracées sur un amalgame Hg-Mg semble attester de l'existence des ions intermédiaires Mg^+ . En effet, une discontinuité dans les courbes intensité-potentiel a été attribuée à un mécanisme en deux étapes : à bas potentiel, l'oxydation du magnésium métal en Mg^+ , et, à plus haut potentiel, l'oxydation du magnésium métal en Mg^{2+} [6].

Le deuxième mécanisme, représenté sur la Figure I.7.b, implique la formation d'hydrure de magnésium MgH_2 , espèce mise en évidence par G.G. Perrault [11] (d'un point de vue thermodynamique). Puis MgH_2 , qui est très réactif dans l'eau, se décompose en Mg^{2+} et H_2 :



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

Le troisième mécanisme, schématisé sur la Figure I.7.c, se caractérise par l'arrachement de particules métalliques sous le film de surface. Ces particules métalliques, généralement des impuretés présentes dans le métal, constituent des sites cathodiques par rapport à la matrice de magnésium. On assiste alors à une corrosion locale d'origine galvanique accélérée aux joints de grains. Finalement, lors de polarisations anodiques fortes, les particules métalliques peuvent être arrachées et la perte de masse totale est par conséquent plus importante que celle qui est due au simple phénomène de dissolution électrochimique. Cependant, ce modèle ne permet pas d'expliquer le NDE. En effet, le dégagement de dihydrogène se produit dans ce cas près des particules secondaires. Or, ces dernières étant plus cathodiques que la matrice, le

dégagement de dihydrogène devrait diminuer avec l'augmentation du courant anodique appliqué, ce qui n'est pas le cas. De plus, le taux d'impuretés en solution devrait augmenter avec des densités de courant plus importantes : or, le taux le plus élevé en impuretés dans l'électrolyte a été relevé pour des densités de courant faiblement anodiques ou cathodiques.

Le quatrième mécanisme pouvant expliquer le NDE (Figure I.7.d) est attribué à la rupture du film partiellement protecteur (formé spontanément en solution) durant la polarisation anodique : le taux de couverture du film diminue avec l'augmentation de la densité de courant anodique et ce qui entraîne une rupture de la passivité. Ce modèle a cependant été critiqué car il n'y a aucune preuve que le film formé soit partiellement protecteur. De plus, cela ne peut pas expliquer le potentiel de corrosion du magnésium dans les solutions neutres et acides.

Afin de donner une explication plus satisfaisante au NDE, G. Song et al. [11] ont proposé un nouveau modèle, basé sur une combinaison entre les mécanismes I et IV. Ce modèle repose sur l'hypothèse que le taux de recouvrement de la surface diminue lorsque le courant anodique augmente. Là où le magnésium n'est plus recouvert par le film de surface, les ions magnésium monovalents se formeraient et conduiraient à la production d'hydrogène (Figure I.8) suivant les réactions suivantes :

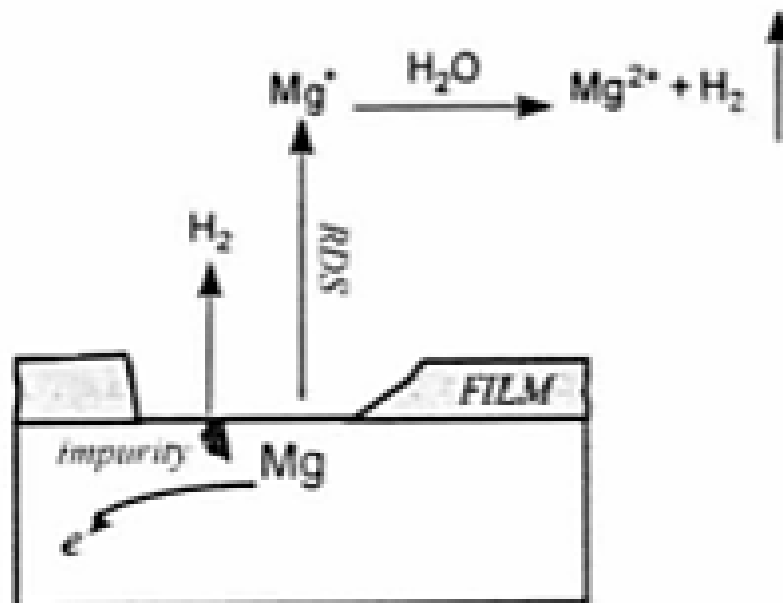
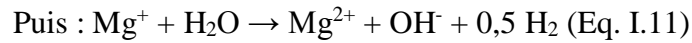
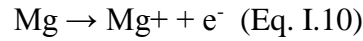


Figure I.8 : corrosion électrochimique et NDE sur la surface du magnésium [6].



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

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

I.4.3. Influence des impuretés

Le magnésium de haute pureté peut être extrêmement résistant et se comporter mieux que le fer doux en corrosion atmosphérique [12]. Cependant, le mode d'élaboration du magnésium conduit généralement à la présence d'impuretés qui, même à de très faibles concentrations, peuvent modifier largement le potentiel et la vitesse de corrosion du magnésium. Les impuretés comme le fer, le nickel ou le cuivre [12, 13, 14], du fait de leur potentiel standard bien supérieur à celui du magnésium métallique et de leur faible solubilité dans des solutions solides, vont jouer le rôle de cathode, créant ainsi des micro-piles galvaniques au sein même du métal (Figure I.9).

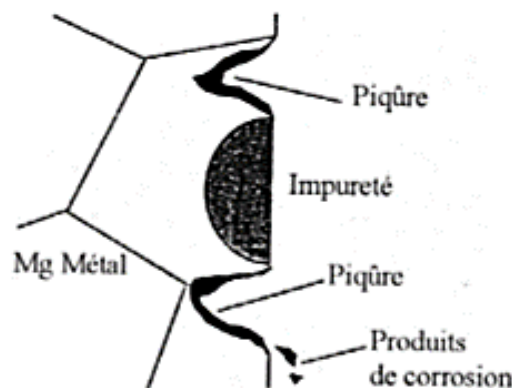


Figure I.9 : pile galvanique entre la matrice de magnésium et une impureté [15].

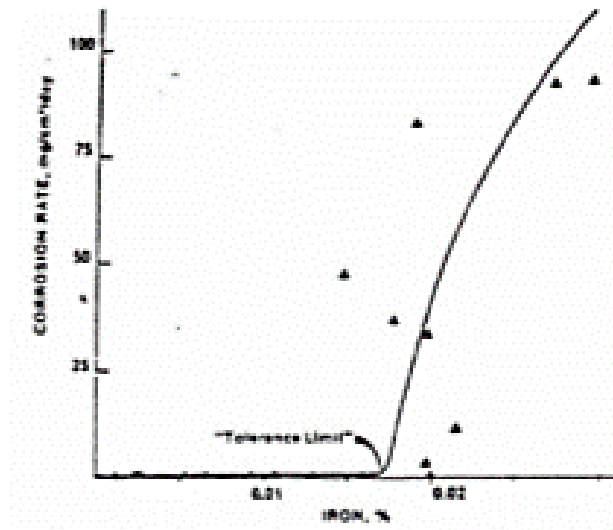


Figure I.10 : influence de la teneur en fer contenue dans le magnésium pur sur la vitesse de corrosion [6].

Le seuil de concentration limite en impureté est généralement très faible, moins de 0,01 % at. Il a été montré que, dans du NaCl à 3%, la résistance à la corrosion du magnésium n'est pas affectée jusqu'à une teneur en fer de 104 ppm, une teneur en nickel très faible de seulement 16 ppm et une teneur en cuivre de 1660 ppm. La présence d'impureté au-delà de cette tolérance limite cause une forte augmentation de la vitesse de corrosion affectant le magnésium. A titre d'exemple, la Figure I.10 montre l'influence de la teneur en fer sur la vitesse de corrosion du magnésium, le fer provenant essentiellement des moules dans lesquels le métal magnésium est coulé [6].

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

I.4.4. Influence du milieu

Macroscopiquement, la corrosion du magnésium apparaît sous différentes formes : elle peut être uniforme, localisée (piqûres) ou encore filiforme, étape initiale d'une corrosion dite cellulaire. Certains ions (SO_4^{2-} , Cl^- , Br^- , NO_3^-) ont un comportement agressif vis-à-vis du magnésium, alors que d'autres (F^- , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , CrO_4^{2-}) ralentissent la dissolution électrochimique par suite de la formation d'un film protecteur, qui peut être par exemple MgCO_3 sur les alliages exposés à l'atmosphère [6]. Les mécanismes de corrosion ne dépendent pas seulement du milieu corrosif mais aussi du pH : de façon générale, le

magnésium est plutôt stable en milieu basique, alors que sa vitesse de corrosion est élevée en milieu neutre ou acide. En solution, la corrosion n'est pas seulement influencée par la nature de l'électrolyte, mais également par le volume, l'hydrodynamique et la température du liquide. E. Gulbransen [16] a établi, à partir d'une synthèse bibliographique, un classement des électrolytes après évaluation du comportement anodique du magnésium pur :

- Agents piqûrants forts : les chlorures, bromures et perchlorates,
- Stimulateurs de corrosion modérés : les sulfates les ions acétates et nitrates qui conduisent à une rupture localisée de la couche passive,
- Agents passivant modérés : les ions hydroxydes, carbonates, borates et phosphates,
- Agents passivant forts : les fluorures et les chromates ou bichromates.

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

En condition atmosphérique, la présence d' O_2 ne semble pas affecter la corrosion du magnésium [17, 18]. Cependant, T. Beldjoudi [19] a noté un facteur 5 entre les courants cathodiques mesurés en milieu Na_2SO_4 aéré et désaéré. De plus, la vitesse de corrosion du magnésium métallique est dépendante de la concentration en HCO_3^- , résultant de la présence de CO_2 dissous en solution. L'influence des carbonates et des hydrogénocarbonates a été étudiée par E. Gulbransen [16] : ces ions sont considérés comme accélérateurs de la dissolution du film barrière formé naturellement car ils favorisent la formation de sels solubles avec les ions Mg^{2+} provenant de la dissolution du métal.

I.4.5. Produits de corrosion formés

Une couche d'oxyde ou d'hydroxyde se forme naturellement sur la surface du magnésium en milieu aqueux à pH neutre et alcalin. Certains auteurs [12] l'apparentent à $Mg(OH)_2$, hydroxyde non couvrant et par conséquent peu protecteur [16]. Le pH d'une solution non tamponnée au contact d'un échantillon de magnésium augmente avec le temps d'immersion pour atteindre rapidement une valeur de pH avoisinant 10,6 : la solution est alors saturée en $Mg(OH)_2$ et le film formé en surface présente des propriétés protectrices.

Pour D.A. Vermilyea et al. [20] le mécanisme de corrosion consisterait en la formation et la dissolution d'un film d'oxyde primaire, la vitesse de corrosion étant contrôlée par la composition de l'électrolyte support. Puis, la précipitation progressive d'un film de $Mg(OH)_2$ empêcherait le processus de dissolution. Pour des temps d'immersion plus longs, la vitesse de corrosion est réduite et il s'établit un équilibre entre la formation et la dissolution de cette couche de brucite, caractérisée par une épaisseur constante et supposée poreuse. Une étude très récente [21], s'appuyant sur des mesures ellipsométriques, semble confirmer que le film de surface, formé sur le magnésium au potentiel de corrosion, dans des solutions 0,1 M de Na_2SO_4 ou $NaCl$, est principalement constitué de $Mg(OH)_2$ ayant la capacité de passiver le métal.

L'hypothèse d'un film barrière au-dessous de ce film poreux a également été émise. E. Gulbrandsen [16] suppose que le film de passivation formé en milieu aqueux sur le magnésium peut comporter trois couches passives différentes :

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

Ces résultats ont été corroborés par G. Baril et al. [22] : ces auteurs ont mis en évidence, par des analyses MET, la présence d'un système bicouche constitué par une couche interne de 150 à 400 nm, qui se globularise sous le faisceau et se cristallise en MgO , et surmontée d'une

couche poreuse de $Mg(OH)_2$. L'augmentation du temps d'immersion entraîne un épaissement de la couche de produits de corrosion [23], et plus précisément de la couche interne¹. Enfin, la nature du film formé dépend fortement de la polarisation appliquée, ainsi que des conditions hydrodynamiques.

Références bibliographiques

- [1] M. Colombié, Matériaux Métalliques, 2e édition, DUNOD, 2008.
- [2] G. Ballerini, U. Bardi, R. Bignucolo, G. Ceraolo, About some corrosion mechanisms of AZ91D magnesium alloy, Corrosion Science. 47 (2005) 2173–2184.
- [3] R. Winston Revie, Uhlig's Corrosion Handbook, Second Edition, John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- [4] Noé Verner MURILLO GUTIERREZ, Thèse, Université de TOULOUSE ,2014
- [5] Magnesium Elektron Limited, Machining of Magnesium, Datasheet 254 Web. (2006).
- [6] Caroline JUERS, Thèse, Nancy, 2008
- [7] D.L. Hawke. Galvanic corrosion of magnesium, dans: SDCE, 14th International Die Casting Congress and Exposition, Toronto, Canada, 1987. Paper n°G6T87-004.
- [8] R.F. Decker. The renaissance in magnesium. Advanced Materials and Processes. 1998, vol. 154, n°3, pages 31-33.
- [9] M. Poubaix. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution. Houston (TX, E.-U.): National association of corrosion engineers, 1974. Page 141.
- [10] G.G. Perrault. The potential-pH diagram of the magnesium-water system. Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. 1974, vol. 51, n°1, pages 107-119.
- [11] G. Song, A. Atrens. Corrosion mechanisms of magnesium alloy. Advanced Engineering Materials. 1999, vol. 1, n°1, pages 11-33.
- [12] G.L. Makar, J. Kruger. Corrosion of Magnesium. International Materials Reviews. 1993, vol. 38, n°3, pages 138-153.
- [13] M. Inoue, M. Iwai, K. Matuzawa, S. Kamado, Y. Kojima. Effect of impurities on corrosion behavior of pure magnesium in salt water environment. Keikin-zoku. 1998, vol. 48, n°6, pages 257-262.
- [14] W.A. Ferrando. Review of corrosion and corrosion control of magnesium alloys and composites. Journal of Materials Engineering. 1989, vol. 11, n°4, pages 299-313.

- [15] S. Mathieu. Corrosion et protection de l'alliage de magnésium AZ91 élaboré selon différentes voies, et caractérisation électrochimique des différentes phases constitutives. Thèse. Sciences. 2001. Université Henri Poincaré, Nancy I.
- [16] E. Gulbrandsen, J. Taftø, A. Olsen. The passive behaviour of Mg in alkaline fluoride solutions. Electrochemical and electron microscopical investigations. Corrosion Science. 1993, vol. 34, n°9, pages 1423-1440.
- [17] G. Baril, N. Pébère. The corrosion behaviour of pure magnesium in aerated and deaerated sodium sulfate solutions. Corrosion Science. 2001, vol 43, n°3, pages 471-484.
- [18] D. Daloz, P. Steinmetz, G. Michot. Corrosion behavior of rapidly solidified magnesium-aluminium-zinc alloys. Corrosion. 1997, vol. 53, n°12, pages 944-954.
- [19] T. Beldjoudi. Etude électrochimique du rôle de l'aluminium dans le comportement à la corrosion des alliages magnésium-aluminium en milieu neutre Na₂SO₄ 0,5 M. Caractérisation des films superficiels formés au cours du temps. Thèse. Sciences. 1995. Université Paris XI, Orsay.
- [20] D.A. Vermilyea, C.F. Kirk. Inhibition of magnesium corrosion. Journal of the Electrochemical Society. 1969, vol. 116, n°11, pages 1487-1492.
- [21] N. Hara, Y. Kobayashi, D. Kagaya, N. Akao. Formation and breakdown of surface films of magnesium and its alloys in aqueous solutions. Corrosion Science. 2007, vol. 49, n°1, pages 166-175.
- [22] G. Baril. Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique des mécanismes de corrosion des alliages de magnésium AM50, AZ91 et du magnésium pur en milieu Na₂SO₄. Thèse. Sciences. 2001. Institut National polytechnique de Toulouse.
- [23] G. Baril, N. Pébère. The corrosion behaviour of pure magnesium in aerated and deaerated sodium sulfate solutions. Corrosion Science. 2001, vol 43, n°3, pages 471-484

II.1. Introduction

La corrosion est la dégradation du matériau par réaction chimique ou électrochimique avec l'environnement. C'est en fait, le phénomène suivant lequel les métaux ont tendance à revenir à leur état naturel d'oxyde, sulfate, carbonate ... plus stable par rapport au milieu corrosif, et ainsi à subir une dégradation de leurs propriétés. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible : elle détruit le matériau et réduit ses propriétés, ce qui le rend inutilisable pour une application prévue. La corrosion peut être soit généralisée sur toute la surface du matériau, soit localisée dans le cas où la réaction de corrosion se déroule à un lieu spécifiquement anodique d'un matériau [1].

La corrosion localisée intervenant sur des sites discrets de la surface d'un métal exposé à un environnement corrosif, peut apparaître sous forme de piqûres, fissures, sillons, etc.

En pratique la corrosion localisée provient d'une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement et souvent elle pose beaucoup de problèmes donc, c'est l'aspect de corrosion le plus dangereux car l'attaque se fait en certains endroits de la surface du métal. Le plus souvent, la première manifestation tangible de la corrosion est d'ordre visuel : On constate le phénomène par sa localisation ou par la modification de l'aspect extérieur de l'objet qu'il affecte.

Encore, les diverses formes de corrosion que l'on rencontre ont souvent un nom évocateur de la manière dont elles se manifestent. C'est le cas de la corrosion générale, de la corrosion par piqûres, ou encore de la corrosion intergranulaire. D'autres formes de corrosion portent un nom associé au mécanisme mis en œuvre, c'est le cas de la corrosion sous contrainte, de la corrosion par effet de crevasse ou de la corrosion-érosion.

II.2. Les types de corrosion

Selon la nature de l'environnement et son comportement qui entoure le métal, on peut déterminer le type de corrosion. En général on peut résumer les différents processus de la corrosion comme ci-dessous :

II.2.1. Corrosion sèche

La corrosion chimique est l'attaque directe du métal par son environnement. Ce type de corrosion se développe dans une solution non électrolyte ou sur action des gazes (gaz d'O₂, gaz H₂S et gaz CO₂). Lorsque le réactif est gazeux ou cette corrosion se produit à haute température, elle est alors appelée : Corrosion sèche ou corrosion à haute température.

L'attaque d'un métal par un autre métal liquide (Hg), par un sel fondu ou par une solution non aqueuse (Al dans CCl_4) peut être considérée comme une corrosion chimique. Elle est généralement rencontrée dans les industries produisant ou utilisant les acides.

Au cours de la corrosion chimique, l'oxydation du métal et la réduction de l'oxydant se fait en une seule action, c'est-à-dire les atomes du métal forment directement des liaisons chimiques avec l'oxydant qui arrache les électrons de valence des atomes métalliques [2].

II.2.2. Corrosion biochimique (bactérienne)

La corrosion bactérienne est due à la présence de colonies importantes de bactéries dites anaérobiques qui se développent dans les eaux contenant des sulfates. La lutte contre cette forme de corrosion est à l'heure actuelle essentiellement d'ordre biologique, elle est réalisée par injection de produits bactéricides dans les milieux corrosifs.

Ce type de corrosion, appelé aussi bio-corrosion, rassemble tous les phénomènes de corrosion dans lesquels les bactéries agissent directement ou par l'intermédiaire de leur métabolisme en jouant un rôle primordial, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant les conditions favorables à son établissement (ex : production de H_2SO_4 par certains types de bactéries) [2].

II.2.3. Corrosion électrochimique (humide)

Si le réactif est liquide, il est en général, accompagné d'une corrosion électrochimique, appelée corrosion humide, est le mode de corrosion le plus important et le plus fréquent. Elle réside essentiellement dans l'oxydation du métal sous forme d'ions ou d'oxydes. Par ailleurs, elle se produit par des transferts électroniques entre un métal et une solution électrolytique à son contact (circulation d'un courant électrique).

L'existence de ces hétérogénéités, soit dans le métal ou dans le réactif, détermine la formation d'une pile, alors un courant électrique circule entre anodes et cathodes dans le réactif et les zones qui constituent les anodes sont attaquées (corrodées). Elle nécessite la présence d'un réducteur ; H_2O , H_2 ... Sans celui-ci, la corrosion du métal (réaction anodique) ne peut se produire [2].

II.3. Aspect morphologique de la corrosion

La corrosion peut être divisée, d'un point de vue aspect morphologique, en deux grandes classes : corrosion généralisée et corrosion localisée appelée aussi corrosion zonale.

II.3.1. La corrosion généralisée

La corrosion généralisée ou uniforme est une corrosion progressant approximativement à la même vitesse sur la totalité de la surface d'un métal donné en contact avec un milieu environnant corrosif. C'est la forme de corrosion la plus simple et souvent la plus rencontrées [2], par exemple, sur les métaux exposés aux milieux acides tels que : l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'acide phosphorique, etc.

La corrosion uniforme constitue la dissolution quasi uniforme de tous les points constitutifs de la surface d'un matériau qui sont attaqués sensiblement à la même vitesse par le milieu corrosif. Les surfaces anodiques et cathodiques se déplacent en contact avec l'agent agressif. Elle se traduit par une diminution d'épaisseur par unité de temps ou par perte en poids par unité de surface.

La lutte contre la corrosion sera de choisir un couple alliage métallique-solution de manière à ce que la nuance se trouve à l'état passif dans le milieu considéré. Compte tenu de la grande variété des nuances, les aciers inoxydables sont, en général, capables de résoudre le problème de la corrosion uniforme.

II.3.2. La corrosion localisée

Ce phénomène survient au contraire lorsque le matériau est mis en présence d'un environnement présentant vis à vis de lui un comportement sélectif. Cette sélectivité peut avoir des origines multiples tant au niveau du matériau, présence d'inclusions, protection de surface localement défectueuse, matériau bimétallique...) qu'au niveau de l'environnement (variation locale de composition, de pH ou de température).

La corrosion intervient de façon localisée lorsqu'il existe une hétérogénéité dans le système considéré. Certains classements font référence à la dimension de ces hétérogénéités. Il paraît plus simple de considérer successivement les trois causes possibles d'hétérogénéité : - Le matériau. - Le milieu. - Les conditions physico-chimiques à l'interface Cette forme de corrosion s'effectue dans quelque point de surface d'un matériau, tandis que le reste de la surface reste passif [3]. Les chercheurs ont subdivisé ce type de corrosion en plusieurs catégories [4].

II.3.2.1. Hétérogénéité du matériau

En milieu aqueux il existe toujours un manque d'homogénéité spatiale à l'interface métal-électrolyte du fait des fluctuations moléculaires au sein de la double couche. Selon les

conditions, cette hétérogénéité peut s'amplifier et conduire à des vitesses d'attaque différentes selon les zones considérées.

Le manque d'homogénéité spatiale à l'interface métal-électrolyte provoque plusieurs formes de corrosion localisée [4].

II.3.2.1.1. Corrosion galvanique

La corrosion galvanique peut se définir simplement par l'effet résultant du contact de deux métaux ou alliages différents dans un environnement corrosif conducteur : on utilise aussi le terme de bimétallisme. Dans chaque solution, il est possible d'établir une "série galvanique", c'est-à-dire un classement des différents métaux et alliages en fonction de ce potentiel mesuré.

Lors d'un couplage entre deux métaux ou alliages différents, il va s'établir un courant électronique entre eux résultant du court-circuit formé. On observe généralement un accroissement de la corrosion de l'alliage le moins noble et diminution ou suppression de la corrosion de l'alliage le plus noble. Deux exemples de corrosion galvanique sont présentés dans la Figure II.1 ci-dessous

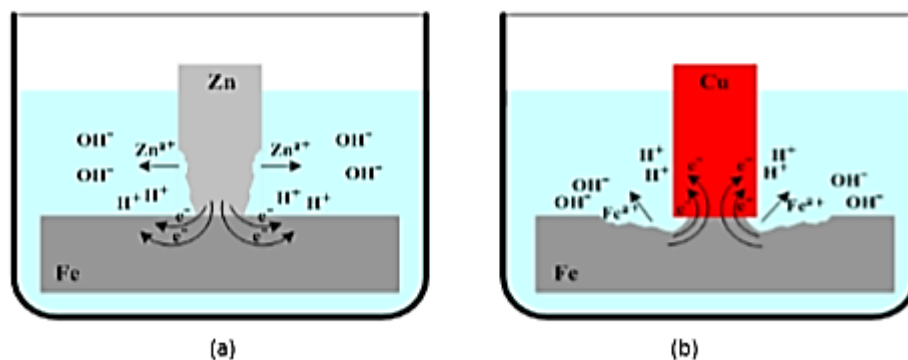


Figure II.1: Corrosion galvanique : a-Système fer-zinc b-Système fer-cuivre [5]

a) -Système fer-zinc [6] :

Les potentiels d'électrode standard des métaux: $E_0(\text{Zn}) = -0,763 \text{ V}$, $E_0(\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$. La différence : $E_0(\text{Fe}) - E_0(\text{Zn}) = 0,323 \text{ V}$. Le potentiel de Zn est plus faible donc il se dissout dans l'électrolyte selon la réaction anodique : $\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2e^-$ (corrosion du zinc). Les électrons cédés par le courant d'anode à la cathode (fer) où elles sont évacuées dans la réaction cathodique : $\text{H}^+ + e^- = \text{H}$.

b) -Système fer-cuivre [6] :

Les potentiels d'électrode standard : $E_0(\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$, $E_0(\text{Cu}) = +0,337 \text{ V}$. La différence : $E_0(\text{Cu}) - E_0(\text{Fe}) = 0,777 \text{ V}$. Le potentiel du fer est plus faible donc il réagit anodiquement (se dissout) dans ce système : $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2e^-$ (corrosion du fer). La réaction cathodique des électrons avec les ions hydrogène se produit à la surface du cuivre.

II.3.2.1.2. Corrosion intergranulaire

Cette forme de corrosion se manifeste par une attaque localisée aux joints de grains du matériau (Figure II.2). Ces derniers en effet constituent des zones désordonnées par rapport au réseau cristallographique plus régulier des grains. Ils contiennent de ce fait de nombreux défauts de structure (lacunes, dislocations) favorables à la précipitation de phases intermétalliques ou de composés métalliques tels que les carbures, ainsi qu'à la ségrégation d'impuretés en solution solide. Cette forme de corrosion qui peut conduire à la ruine d'une installation avec une perte de matière relativement faible est souvent difficile à détecter par un examen non destructif. Elle peut survenir dans les alliages d'aluminium, associée à la formation d'intermétalliques comme Al_3Mg_2 ou CuAl_2 et s'explique alors par un effet de couplage galvanique ou d'appauvrissement en cuivre. Les cas les plus fréquents de corrosion intergranulaire concernent toutefois les aciers inoxydables [7].

Ce phénomène est surtout associé aux opérations de soudage qui peuvent sensibiliser le métal à quelques millimètres de part et d'autre du cordon de soudure, ainsi que l'écroutissage peut contribuer à modifier la cinétique de précipitation ou de ségrégation dans les joints de grains [4].

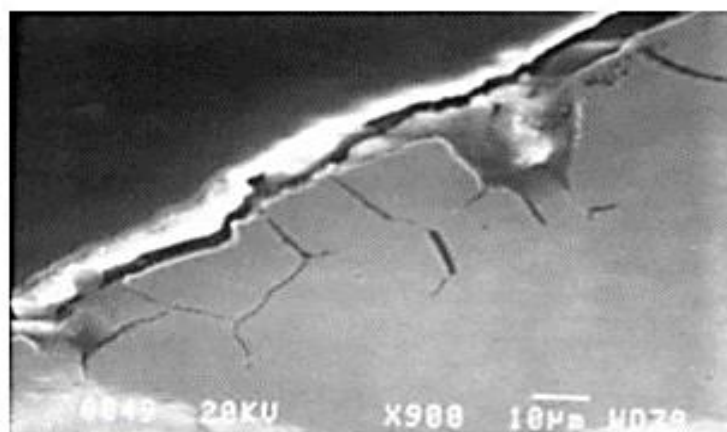


Figure II.2 : Observation MEB de la corrosion des joints de grains de la structure soudée en acier inoxydable 316L ($\times 900$) [7]

II.3.2.1.3. Corrosion sous contrainte

La corrosion sous contrainte (CSC) résulte de l'action d'une contrainte mécanique (résiduelle ou appliquée), et d'un milieu agressif, chacun de ces facteurs pris séparément n'étant pas susceptible à lui seul d'endommager la structure. Ce type de corrosion, particulièrement dangereux pour les installations, se caractérise par l'apparition de fissures intergranulaire ou transgranulaires (FigureII.3).

-Fissuration intergranulaire : si la fissuration se produit le long des joints de grains [7].

-Fissuration transgranulaire : si la fissure traverse le grain. C'est le type le plus courant en milieu concentré de chlorure [7].

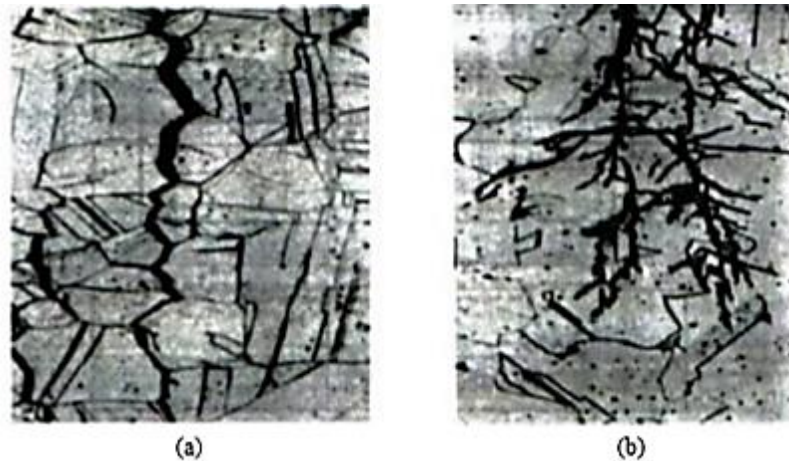


Figure II.3 : (a)fissure intergranulaire et (b) fissure tansgranulaire [8]

Cette dernière peut être d'origine résiduelle (cintrage, écrouissage, laminage à froid...), d'origine thermique (dilatation, variation de pression), ou en rapport à la fonction de l'installation (câbles de ponts suspendus, structures de soutènement...). Les surfaces de rupture présentent un aspect fragile et la perte de matière est généralement très faible.

Différents types de CSC sont distingués ci-dessous [7] :

(a) La fissuration par corrosion sous contrainte de chlorure. Dans le cas des aciers austénitiques sous contrainte de traction dans la présence d'oxygène, ion chlorure et haute Température.

(b) Fissuration par corrosion sous contrainte caustique. Fissuration des aciers dans des environnements caustiques où la concentration en hydrogène est élevée, par exemple, fissuration des tubes Inconel dans les solutions alcalines.

(c) fissuration par corrosion sous contrainte sulfurée. Fissuration des aciers en milieu hydrogène sulfuré comme rencontrés dans l'industrie du forage pétrolier.

II.3.2.1.4. La corrosion par piqûres

Cette forme de corrosion se caractérise par une attaque très localisée d'où son nom de "piqûre" et généralement associée à une rupture locale du film passif qui se produit souvent en présence de chlorures, ou à une passivation incomplète (quantité insuffisante d'inhibiteur de corrosion). La corrosion par piqûres est un phénomène très répandu qui concerne une grande variété de matériaux comme les aciers, les aciers inoxydables, les alliages de nickel, de titane, d'aluminium ou de cuivre [9]. La quantité de métal corrodé est très faible mais cette forme d'attaque peut parfois conduire à des perforations rapides des pièces affectées provoquant ainsi une défaillance par pénétration avec seulement un petit pourcentage de perte de poids de la structure entière. C'est un type majeur de défaillance dans l'industrie du traitement chimique. Le caractère destructeur de la piqûre est illustré par le fait que généralement la totalité du système doit être remplacé [7]. La cause de cette forme de corrosion sur les métaux passivés est dû à une présence d'anions agressifs tels que les ions chlorures (Figures (II.4 et II.5)), qui provoquent des dommages sérieux car ils sont présents dans de très nombreux environnements comme l'eau de mer, le sel sur les routes, dans la nourriture et dans l'industrie chimique. Parmi les quelques rares métaux épargnés par cette sensibilité aux chlorures on note le chrome, d'où son utilisation dans les aciers dits inoxydables.

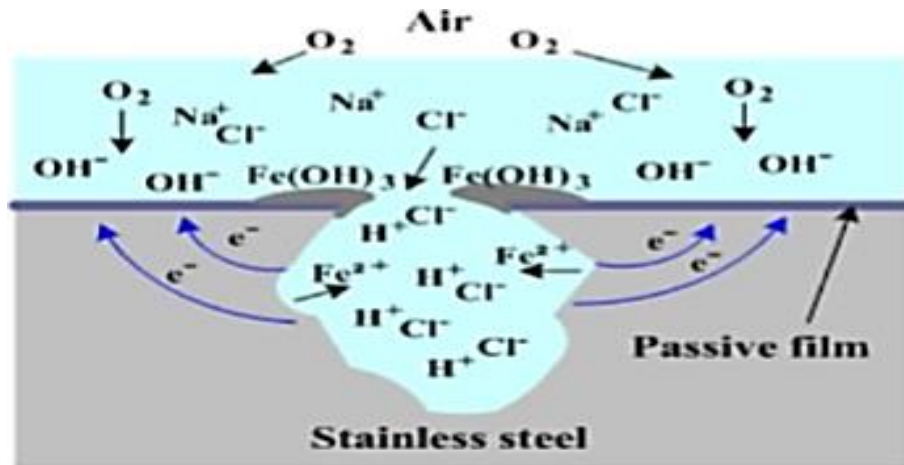


Figure II.4 : Schéma d'une piquration sur un métal dans une solution de chlorure [3]

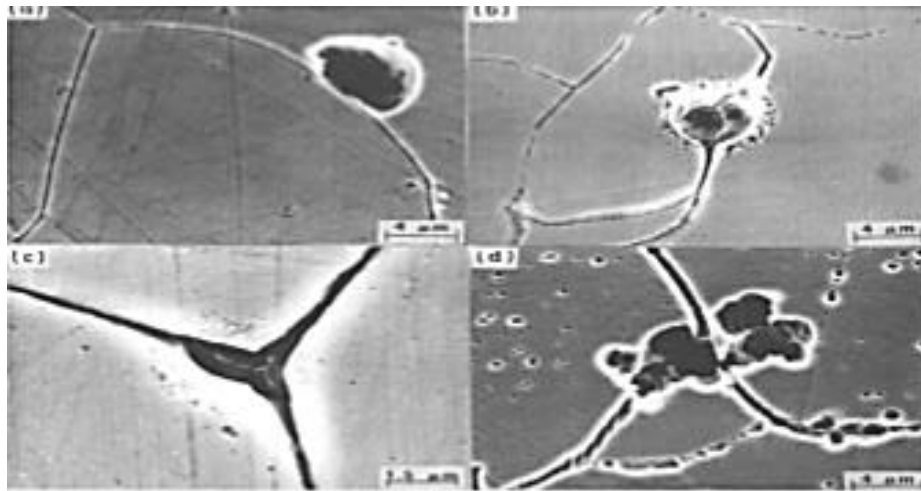


Figure II.5 : Attaque par piqûres aux joints de grains en acier inoxydable austénitique [3]

II.3.2.1.5. La corrosion sélective

Pour certains alliages, l'attaque intervient sélectivement sur l'un des constituants (qu'il s'agisse d'une solution solide ou d'un mélange de phase). Les exemples les plus connus sont l'attaque des laitons par la dézincification (attaque sélective du zinc) qui se traduit par l'existence des zones poreuses de cuivre. Cette attaque peut être très localisée (taches) et se propager alors dans l'épaisseur de l'alliage plutôt que latéralement. L'addition d'arsenic, d'antimoine ou de phosphore dans le laiton permet d'éviter le phénomène.

Les fontes grises peuvent être le siège d'une dissolution sélective du fer qui conduit à laisser en place une structure poreuse de graphite, d'où le nom corrosion graphitique ou graphitisation donné à cette forme d'attaque qui est favorisée par les sulfates. Dans tous les cas ces attaques sélectives conduisent à modifier profondément les caractéristiques mécaniques du matériau [9].

II.3.2.2 Hétérogénéité du milieu

Toute variation locale dans la composition du milieu conduira à un effet de couplage galvanique. Assez souvent, la variation du milieu entrainera une variation de l'intensité de la réaction cathodique.

II.3.2.2.1. Pile de concentration

Dans ce cas, la corrosion est très proche de la corrosion galvanique. La différence est que la corrosion se manifeste sur la même pièce métallique. Il n'y a pas couplage de deux métaux de natures différentes, seule la concentration du fluide qui baigne le métal varie.

Ce type de corrosion se manifeste lorsque la composition du milieu varie sur une même pièce. En effet, le potentiel électrochimique est déterminé par le couple matériau/milieu, il suffit que l'un des deux varie pour que le potentiel varie. Par exemple, si une pièce dans un courant d'eau présente une cavité, l'eau dans cette cavité stagne et sa composition évolue avec les réactions chimiques d'oxydoréduction, par ailleurs, l'eau à l'extérieur de la cavité est continuellement renouvelée et garde la même composition, on peut donc avoir une pile qui se crée entre la cavité et l'extérieur de la pièce, donc une corrosion accélérée.

II.3.2.2.2. Aération différentielle

L'aération différentielle la réaction anodique peut être influencée par la variation locale de pH lorsqu'une pièce de fer est plongée dans un milieu neutre non tamponné (par exemple NaCl) ; on observe un accroissement de la vitesse de corrosion dans les zones non aérées (ou mal aérées) et, au contraire, une diminution de l'attaque dans les zones aérées. Le pH de la zone aérée (cathodique) devient plus élevé (réduction de l'oxygène) et contribue à passiver le métal. La corrosion dans les recoins commence souvent par cette étape (corrosion par effet de crevasse, corrosion filiforme...). Cette corrosion on peut la trouver sur les structures enterrées dans des sols dont les perméabilités à l'oxygène sont différentes (par ex. argile et sable). On peut noter qu'en milieu acide, l'aération contribue au contraire à accroître la vitesse de corrosion des zones aérées (en l'absence de passivation) [9].

II.3.2.3. Hétérogénéité à l'interface

II.3.2.3.1. Corrosion par effet de crevasse

Cette forme d'attaque est généralement associée à la présence de petits volumes de solution stagnante dans des interstices, sous des dépôts et des joints, ou dans des cavernes ou

crevasses, par exemple sous les écrous et têtes de rivets. Le sable, la poussière, le tartre, les produits de corrosion sont autant de corps solides susceptibles de créer des zones dans lesquelles le liquide n'est que difficilement renouvelé. C'est aussi le cas des joints en matériau souple, poreux ou fibreux (bois, plastique, caoutchouc, ciment, amiante, tissus, ...). La corrosion caverneuse se rencontre surtout sur les métaux et alliages dont la tenue dépend de la stabilité du film passif, car ces films sont instables en présence de concentrations élevées en Cl^- et H^+ . Le mécanisme de base à l'origine de la corrosion caverneuse des alliages passivables en milieux chlorurés aérés est une acidification progressive du milieu dans la cavité avec l'apparition de conditions locales du milieu très agressives qui détruisent la passivité, le mécanisme de cette forme de corrosion est similaire au mécanisme de corrosion par piqûres [6].

La corrosion par effet de crevasse représente à elle seule presque une synthèse de toutes les formes de corrosion localisée. On peut en effet y trouver associées la corrosion galvanique, la corrosion intergranulaire et la corrosion par piqûres [9].

La corrosion caverneuse de l'acier en présence d'ions chlorure dans la solution est illustrée dans la Figure II.6.

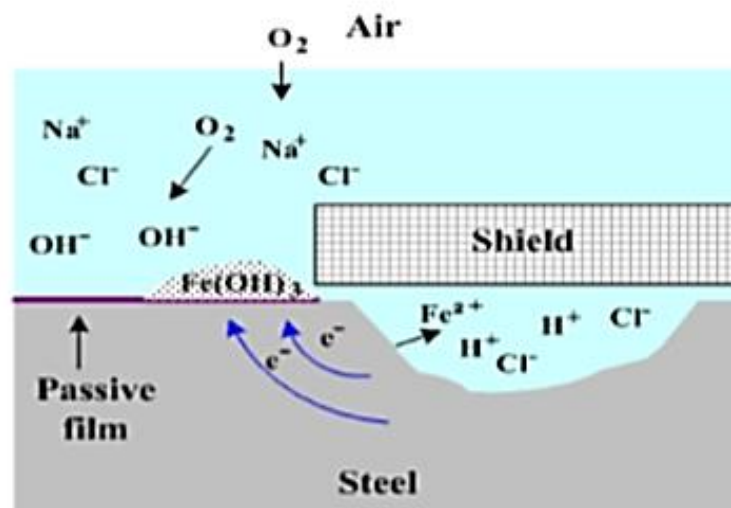


Figure II.6 : Corrosion par effet de crevasse [6]

II.4.2.3.2. Corrosion-érosion

La corrosion-érosion affecte de nombreux matériaux (aluminium, acier...) et est particulièrement connue pour le cuivre en milieu marin. Ce phénomène correspond à une dégradation de la surface sous l'effet de l'impact de particules, de gouttelettes, d'un jet, ou

sous l'action d'un écoulement turbulent au voisinage d'un défaut de surface, et conduit à un amincissement local qui revêt souvent l'aspect d'une piqûre allongée. Les remèdes consistent soit à modifier la chimie du milieu, le pH et la teneur en oxygène, soit à changer de nuance, certains éléments d'alliage ayant un effet particulièrement bénéfique (par ex. addition de chrome au fer, de nickel au cuivre).

II.4. Formes de corrosion de l'acier inoxydable en milieu biologique

Le corps humain est un milieu agressif et corrosif du fait des concentrations en ions chlorure et en oxygène dissous ; les biomatériaux doivent être soigneusement adaptés à ce milieu. La caractérisation de la biocompatibilité chimique d'un matériau consiste à évaluer sa tenue en corrosion ainsi que la toxicité des produits générés pendant utilisation [10]. Les aciers inoxydables, comme la plupart des métaux passivables sont plutôt sensibles aux phénomènes de corrosion localisée en milieu biologique. Celle-ci est rendue possible par une rupture locale de l'intégrité de la couche passive sous l'action de contraintes mécaniques et/ou chimiques [10]. Trois types de corrosions localisées dans ce cas : -La corrosion par piqûres se produit lorsque la couche d'oxyde est endommagée localement en certains points isolés. La vitesse de corrosion après l'apparition des premiers points de piqûres augmente, car la différence de potentiel entre l'environnement passif autour du point et son centre augmente de plus en plus. -La corrosion par crevasses survient lorsqu'il existe des craquelures et des crevasses en surface où stagnent certaines substances. La propagation des fissures peut alors être rapide, particulièrement dans un environnement riche en ions chlorure.

La corrosion sous contrainte, elle survient lorsque la présence d'un environnement corrosif est combinée à de fortes contraintes mécaniques (par exemple des prothèses de hanche ou d'épaule sujette à d'importantes contraintes mécaniques à cause de leur fonction dans le corps du patient). Des études ont montré que la résistance à la corrosion locale de l'acier inoxydable en milieu physiologique est sévèrement affectée sous l'application de contraintes mécaniques.

II.5. Facteur influençant la corrosion

II.5.1. Le substrat

Le substrat n'a pas vraiment d'influence dans le milieu neutre et aérés, le facteur contrôlant ce phénomène dans ce cas-là c'est l'oxygène, la température et l'agitation du milieu. Par contre, en milieu acide, le substrat est particulièrement important car le système

H^+ / H_2 est un système lent, c'est à dire un système tel que la valeur du courant d'échange et la surtension varié en fonction du matériau sur lequel la réduction se produit. Ainsi, la surtension d'hydrogène sera différente selon les éléments d'alliages, impuretés et phase cristallines de l'acier, les plages de cémentite (Fe_3C) ou carbures agissent généralement comme cathodes efficaces, à plus faible surtension d'hydrogène. Dans le cas de la corrosion en milieu acide, les traitements thermiques et mécaniques deviennent donc importants car ils conditionnent la répartition et la taille des phases. Il peut y avoir en plus création de piles locales stables entraînant des phénomènes de corrosion localisée [11]. On ce qui concerne les aciers inoxydables dont la teneur en chrome (>12%) permet la formation à la surface du métal d'un film passif protecteur améliorant très fortement sa tenue à la corrosion uniforme.

II.5.2. La température

En général, la température a un effet important sur les phénomènes de corrosion : la vitesse de corrosion augmente lorsque la température augmente. On peut expliquer ce phénomène par le fait que les processus anodiques et cathodiques sont activés thermiquement. Le courant d'échange qui en résulte et qui représente la vitesse de corrosion, augmente avec la température. Dans la pratique industrielle, on considère généralement qu'une élévation de 10 à 20°C conduit à multiplier par deux la vitesse de corrosion lorsque l'on est en situation de « corrosion active ». En milieu aéré, une élévation de température facilite la diffusion de l'oxygène dans la solution et engendre une augmentation de la valeur du courant limite. Cependant, la solubilité de l'oxygène diminue, ce qui a l'effet inverse sur la cinétique de corrosion. Cela permet d'expliquer la différence de comportement en système ouvert et fermé [11].

En effet, Les courbes de polarisation obtenues dans cet exemple (Figure II.7) sur l'intervalle de potentiels - 500 à +1500 mV/ E_{corr} avec une vitesse de balayage de 0,5 mV/s. Celles-ci confirment l'augmentation des densités de courant anodique et cathodique avec la température et l'augmentation cinétiques de corrosion de l'acier avec ce paramètre.

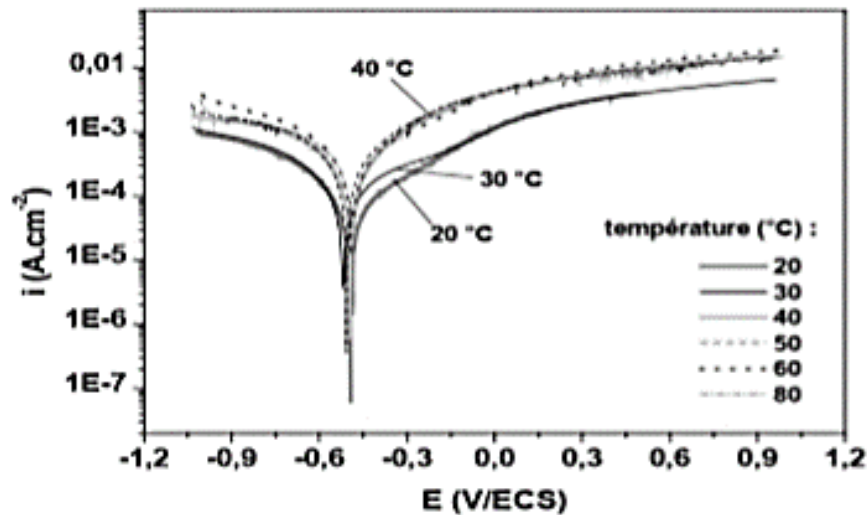


Figure II.7 : Courbes de polarisation obtenues pour l'acier XC38 immergé dans la solution A à différentes températures [12]

II.5.3. Le PH

On ce qui concerne le PH, la réaction anodique peut se trouver affectée, par une variation locale de ce paramètre. C'est le cas du phénomène connu d'aération différentielle découvert par U.R. Evans en 1923, lorsqu'une pièce de fer est plongée dans un milieu neutre non tamponné (par exemple NaCl), on observe un accroissement de la vitesse de corrosion dans les zones non aérées et au contraire une diminution de l'attaque dans les zones aérées [9]. Le pH de la zone aérée (cathodique) devient plus élevé et contribue à passiver le métal. La corrosion dans les recoins commence souvent par cette étape (corrosion par effet de crevasse). Pour un milieu acide, l'aération contribue au contraire à accroître la vitesse de corrosion des zones aérées (en l'absence de passivation).

Parmi les études réalisées dans des électrolytes simulant les sols. Il apparaît que la vitesse de corrosion (V_{corr}) augmente quand le pH diminue (milieux plus acides) et diminue avec le temps (formation de la couche de produits de corrosion) [13].

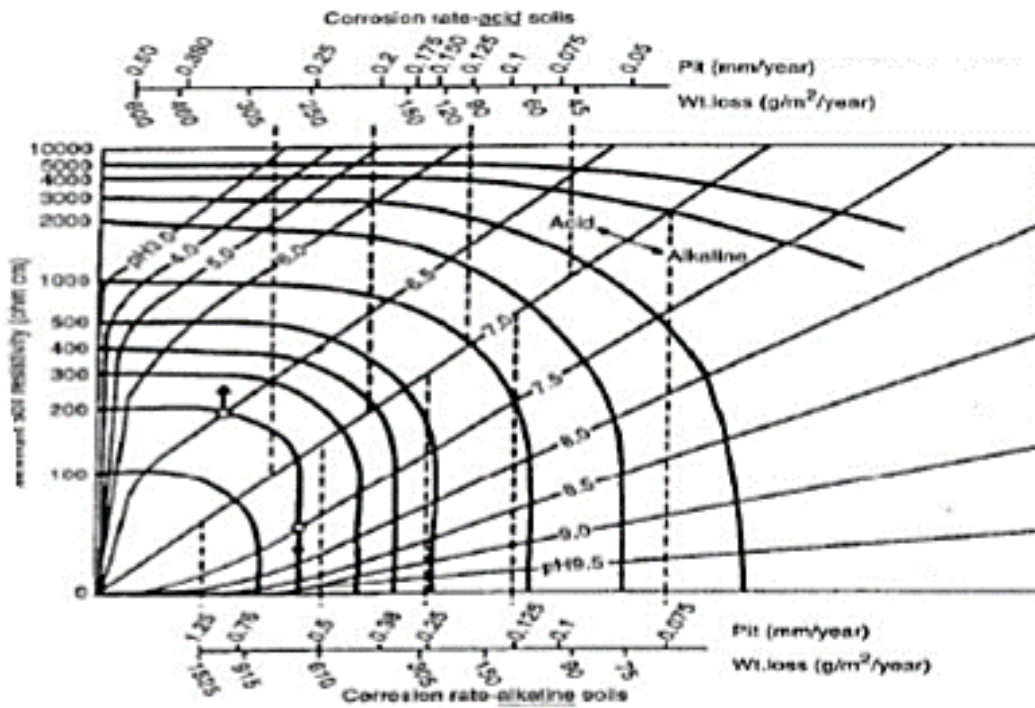


Figure II.8 :La vitesse de corrosion (V_{corr}) et le profil des piqûres en fonction du pH [13]

II.5.4. Le milieu corrosif

Dans le milieu corrosif le caractère oxydant de certains ions augmente le potentiel qui peut placer le matériau dans son domaine de passivité, réduisant ainsi la vitesse de corrosion. Les cations présents en solution ont une grande influence sur les phénomènes observés car ils peuvent jouer un rôle bénéfique ou aggravant. La présence d'anions dans le milieu corrosif conditionne la solubilité des produits de corrosion et l'existence de dépôts, et plus la valence des anions en solution est élevée, plus leur concentration sera élevée dans le liquide au voisinage du dépôt. Les ions halogénures particulièrement chlorures et fluorures ont une influence particulière sur la corrosion, leur présence induit un risque de corrosion localisé (piqûre, crevasse et même fissuration sous contrainte dans certains cas) [13].

II.5.5. L'agitation du milieu corrosif

L'agitation du milieu corrosif n'a pas d'influence. Lorsque la vitesse de corrosion est contrôlée par un processus de transfert de charge. Sauf que, lorsque la réaction est contrôlée par un processus de transfert de matière l'agitation a une certaine influence. En effet en solution aérée, la grandeur δ (longueur caractéristique du transport de matière par diffusion) étant inversement proportionnelle à la vitesse de circulation de l'électrolyte, le courant de

corrosion sera important avec l'augmentation de la vitesse. En d'autres termes, l'agitation facilite l'accès de l'oxygène dissous vers la surface du métal, la circulation de l'électrolyte augmente la vitesse de corrosion. En revanche, en milieu acide, ce paramètre est moins influant et un débit élevé empêche simplement la formation d'un film superficiel d'hydroxyde ferreux, susceptible de limiter la vitesse de corrosion. Lorsque les débits sont très élevés, le mode de corrosion peut être modifié, à cause de la formation d'un dépôt ou à cause de l'intervention d'un autre mécanisme appelé érosion - corrosion. Ce phénomène est dû à l'existence d'une contrainte de cisaillement exercée par le mouvement du fluide sur la surface, qui provoque une détérioration mécanique de l'éventuelle couche protectrice qui la recouvre. Le renouvellement du milieu accroît la corrosion. Pratiquement, les vitesses de corrosion des aciers dans l'eau sont toujours plus élevées en régime dynamique, avec renouvellement continu du milieu, qu'en régime statique (Tableau II.1). En résumé, plus la vitesse de circulation de l'eau augmente, plus la corrosion est élevée, moins la couche d'oxyde est épaisse et plus la perte de métal dans l'eau est importante [14].

Tableau II.1 : Corrosion d'un acier pour chaudière dans l'eau à 300°C et 150 bar [14]

PH	Vitesse de circulation de l'eau (m/s)	Perte de métal après 500 h (μm)	Vitesse de corrosion au-delà de 500 h ($\mu\text{m}/\text{an}$)
7	0	0.5	-
	2	3.2	22
	5	4.5	50
	10	6.0	63
	18	7.0	70
10	2	0.4	-
	10	0.6	-

II.5.6. Le champ magnétique

La présence d'un champ magnétique influe considérablement sur la cinétique et la morphologie de la corrosion, et à potentiel imposé, élève la densité de courant enregistré.

Une étude potentiostatiques et la mesure potentielle de corrosion libre ont montrés que la présence d'un champ magnétique de faible intensité et d'un potentiel imposé influent sur la cinétique et la morphologie de la corrosion. En effet, les tests électrochimiques et observation microscopique réalisé sur l'aluminium (1370) montre que ce matériau se comporte mieux à la corrosion par piqûre sous un faible potentiel imposé et en absence champ magnétique [15].

On constate sur la courbe (Figure II.9) que le potentiel de corrosion de l'aluminium(AA1370) en absence du champ magnétique passe par une étape d'augmentation

et diminution par la suite. La forte évolution du potentiel au début de l'immersion est due soit à l'activation de la réaction cathodique du phénomène de corrosion, soit à une diminution de l'activité anodique. Puis une diminution du potentiel de corrosion montre que soit le processus d'activation des réactions cathodique ou le processus d'abaissement des réactions anodiques ont évolués. Sur la courbe du potentiel de corrosion de l'aluminium (AA1370) en présence du champ magnétique augmente légèrement puis diminue. De ce fait nous pouvons dire que la présence du champ magnétique bloque soit le processus d'activation des réactions cathodiques soit le processus d'abaissement des réactions anodiques. Au début de l'immersion le potentiel en présence ou en absence du champ sont très proche, divergent par suite et puis convergent après 24h d'immersion.

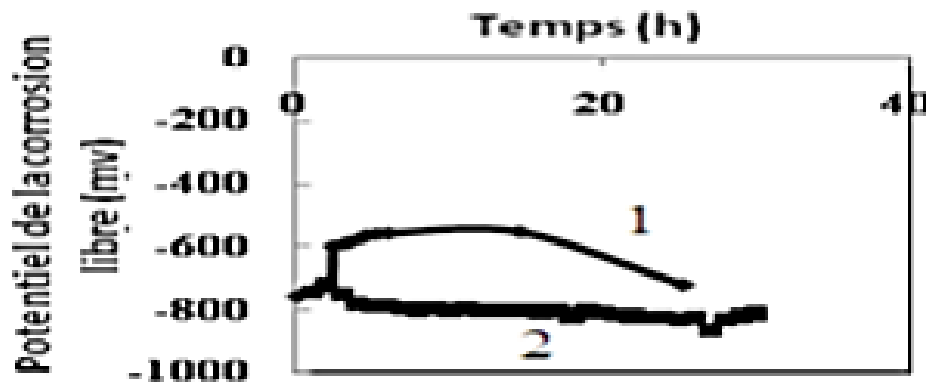


Figure II.9 : Évolution du potentiel libre de corrosion de l'aluminium (AA1370) dans la solution de 0,3% de NaCl : 1 en absence du champ magnétique, 2 en présence du champ magnétique [16]

II.5.7. Présence de gaz dissous

Par exemple, la quantité de CO_2 présent en solution, est un facteur important car elle influence la valeur du pH : plus la quantité de CO_2 est importante, plus le pH est acide, ce qui va, par conséquent, engendrer une aggravation de l'endommagement par corrosion en milieu neutre ou légèrement acide.

II.5.8. Effet du glucose

À ce jour, l'influence du glucose sur la dégradation des biomatériaux comme le magnésium et aciers inoxydables tel que le 304 ou le 316 n'a pas encore été éclaircie.

Par conséquent, en prend l'exemple du magnésium qui présente différentes réponses de corrosion aux solutions salines et de la solution de Hank avec différents teneurs en glucose. On remarque dans les solutions salines (**Figure 2.10**) et (**Figure 2.11**) que le taux de corrosion du Mg augmente avec la concentration de glucose. En effet, Le glucose se transforme rapidement en acide gluconique qui attaque les oxydes du métal et diminue le pH de la solution, et qui favorise également l'absorption des ions chlorure sur la surface du Mg ce qui accélère la corrosion [17].

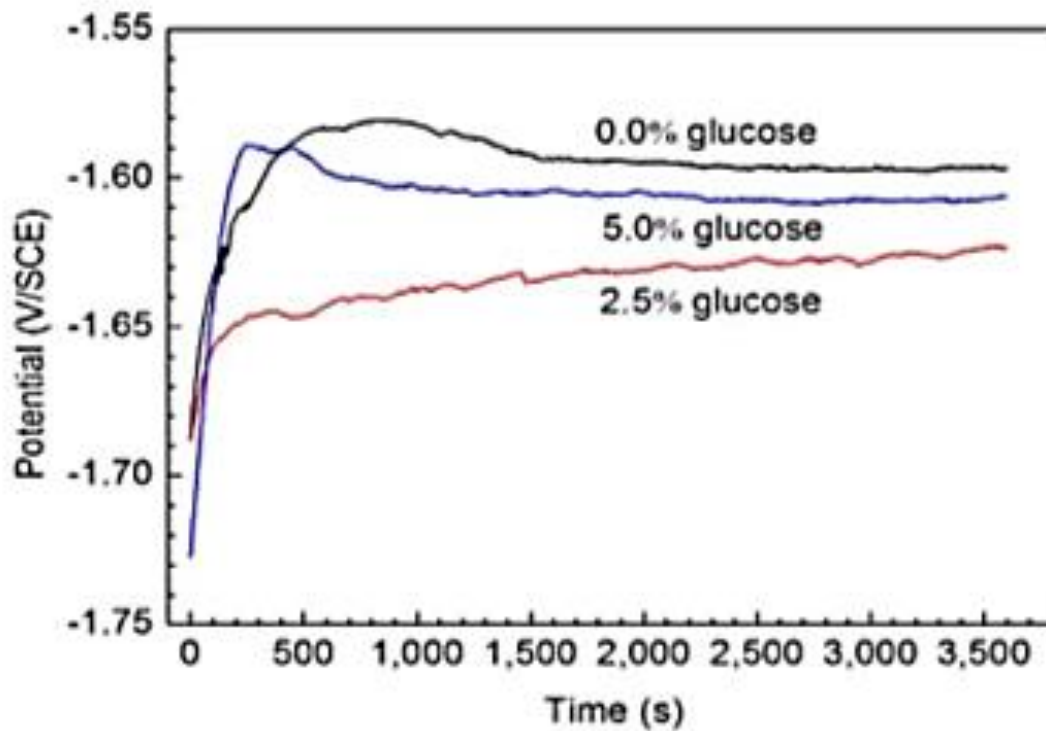


Figure II.10 : Corrosion et mesures électrochimiques du Mg pur dans des solutions de NaCl à 0,9% avec différentes teneurs en glucose (Potentiel en circuit ouvert) [17]

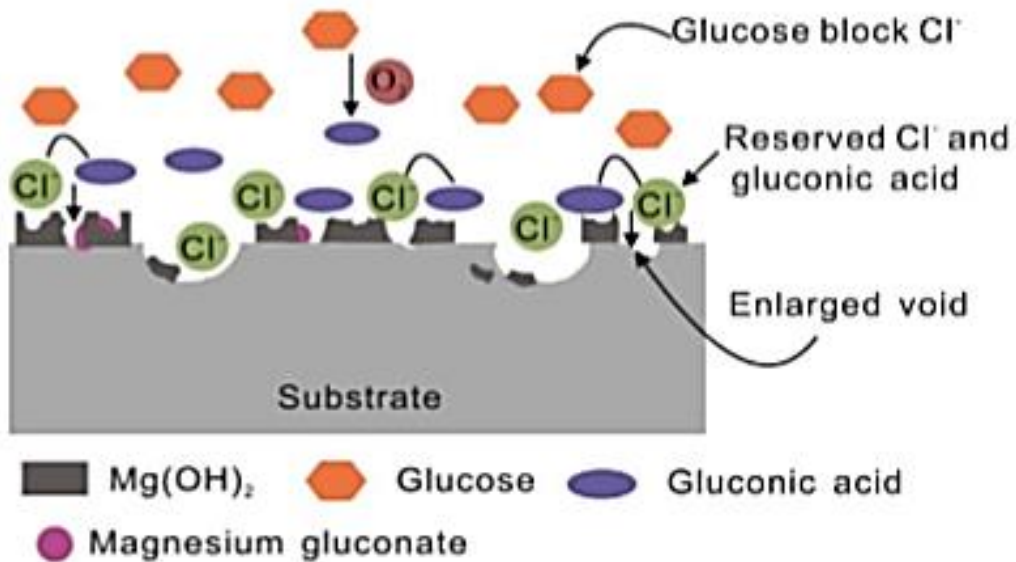


Figure II.11 : Illustration schématique du processus de corrosion du magnésium pendant l’immersion dans une solution de NaCl à 0,9% avec du glucose [17]

Et on ce qui concerne le cas dans la solution de Hank (**Figure II.12**) et (**Figure II.13**), on obtient une meilleure résistance à la corrosion avec l'augmentation de la teneur en glucose dans la solution, en effet le glucose coordonne les ions Ca²⁺ dans la solution de Hank et améliore ainsi la formation de Composés de Ca-P sur la surface de Mg.

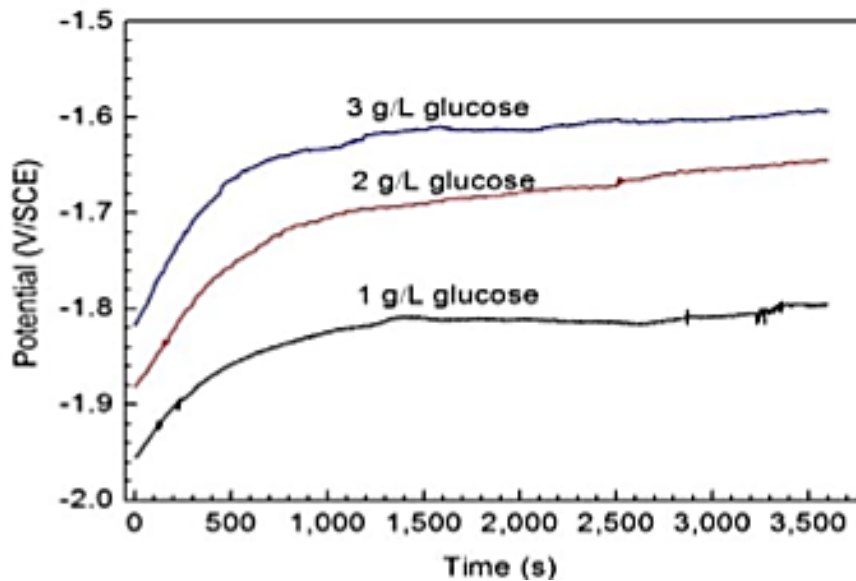


Figure II.12 : Corrosion et mesures électrochimiques du Mg pur dans les solutions de Hank avec différentes teneurs en glucose. (Potentiel en circuit ouvert) [17]

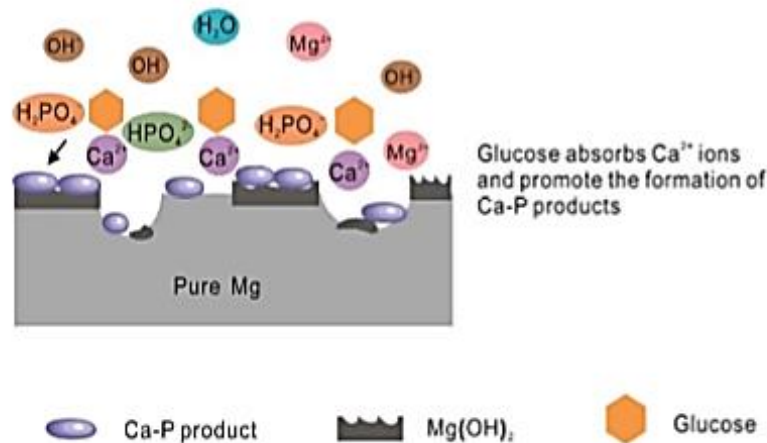


Figure II.13 : Illustration schématique du processus de corrosion du magnésium pur pendant l'immersion dans la solution Hank avec du glucose [17]

Avec une connaissance plus approfondie de ces processus de corrosion, nous pouvons mieux comprendre le mécanisme de corrosion des matériaux biodégradables en tant qu'implants chez les personnes à fortes concentrations de glucose ou de diabète dans les recherches cliniques ultérieures.

II.6. Types de protections

La protection contre la corrosion représente toutes les mesures qu'on peut prendre pour protéger les matériaux métalliques contre l'action corrosif du milieu. La protection la plus immédiate est de choisir des métaux ou alliages résistant aux milieux agressifs. Aussi, dès la conception des équipements jusqu'à leur entretien quotidien, la protection contre la corrosion doit être envisagée pour éviter de nombreux problèmes et augmenter leur durée de vie. Les différents moyens de lutte contre la corrosion sont :

- Protection par la géométrie des pièces
- Protection électrochimique
- La protection par revêtement
- Protection par inhibiteurs
- Protection en milieu biologique

II.6.1. Protection par la géométrie des pièces

Il est possible de diminuer les risques de corrosion en donnant aux objets une forme adaptée aux conditions d'utilisation, et ainsi augmenter leur durée de vie.

Par exemple dans le cas de la corrosion atmosphérique qui se produit qu'en présence d'humidité. La géométrie des composants employés devra éviter dans ce cas les zones de rétention d'eau, par exemple en utilisant un bon drainage et la vidange complète des récipients à travers de leur géométrie (Figure. II.14) [18].



Figure II.14 : Prévention par la forme du récipient (a) : mauvais. (b) : correct [18]

II.6.2. Protection électrochimique

La protection électrochimique d'un métal consiste à modifier son potentiel de dissolution de façon à l'utiliser soit dans la zone d'immunité, soit dans la zone de passivité. On parle alors de protection cathodique ou anodique.

II.6.2.1. La protection cathodique

La protection cathodique est une protection active contre la corrosion d'un matériau métallique au contact d'un milieu aqueux conducteur ionique comme les eaux, les sols, le béton. Cette protection est basée sur la diminution du potentiel de corrosion jusqu'à un niveau où la vitesse de corrosion du métal est réduite de manière significative. La protection cathodique est obtenue par l'application d'une tension capable de fournir un courant cathodique suffisant à la surface métallique pour diminuer son potentiel à un niveau correspondant à une vitesse de corrosion résiduelle suffisamment faible pour l'application concernée (**Figure II.15**).

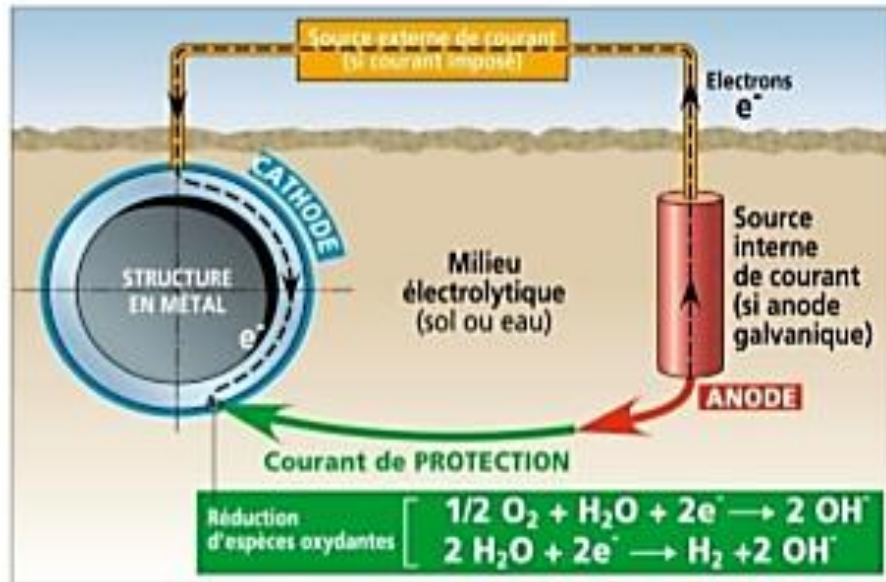


Figure II.15 : Principe de la protection cathodique [19]

II.6.2.2. La protection anodique

Le principe de la protection anodique c'est qu'on fait augmenter le potentiel de corrosion de façon qu'il se situe dans la zone passive Cette méthode est applicable aux métaux qui peuvent se passiver dans des milieux corrosifs lorsque leur potentiel est maintenu à une valeur correcte. Ce type de protection peut être utilisé dans des milieux tels que les acides oxygénés (nitrique, sulfurique, ou phosphorique), les nitrates alcalins, pour des métaux tels que l'acier ordinaire ou inoxydable, le titane, ou le niobium [18].

II.6.3. Protection par revêtement

Un revêtement consiste à isoler le métal du milieu corrosif, il doit être continu, adhérent et inerte par rapport à l'environnement. Pour cela, il faut préparer soigneusement les surfaces à traiter ; en excluant toute trace d'oxydation, de graisse ou de tout autre corps étranger, afin que le revêtement joue totalement son rôle de barrière au passage des électrons [22]. Par exemple, on trouve des revêtements métalliques comme l'application du chrome sur les robinets, et revêtements organiques comme les peintures et vernis.

II.6.4. Protection par inhibiteurs

Un inhibiteur est une substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité et qui entraîne une diminution de la vitesse de corrosion sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif

contenu dans le milieu agressif [18]. Leur domaine d'utilisation recouvre les milieux acides, la vapeur, et les eaux de refroidissement. Fonctions et Propriétés essentielles :

- Abaisser la vitesse de corrosion du métal
- Etre stable en présence des autres constituants du milieu
- Ne pas modifier la stabilité des espèces du milieu
- Etre stable à la température d'utilisation
- Etre efficace à faible concentration
- Etre compatible avec les normes de sécurité

Par exemple Dans le cas d'un circuit véhiculant de l'eau déminéralisée (peu corrosive compte tenu de sa résistivité élevée), des concentrations minimales d'inhibiteurs minéraux comme les chromates, nitrites, polyphosphates, benzoates ou borax permettent d'obtenir une bonne protection [18].

II.6.5. Protection en milieu biologique

Pour limiter les problèmes de corrosion de l'acier inoxydable en milieu biologique et aux problèmes engendrés par les ions métalliques potentiellement toxiques, on peut envisager deux approches

- La première approche consiste à changer la composition du matériau avec un taux de nickel réduit [15]. En effet le nickel est jugé comme élément le moins biocompatible dans la composition des aciers inoxydables [10], on constate que les sensibilisations allergiques les plus fréquentes sont celles dues au nickel [20].
- La seconde approche consiste à modifier la surface même du matériau. Ainsi ses propriétés mécaniques restent inchangées et seules ses interactions avec le milieu vivant sont influencées. Parmi les modifications de surface possibles, il y a les traitements de surface qui sont des modifications de la composition chimique de surface. Et il y'a aussi les recouvrements de surface qui consistent en un dépôt de couches minces sur un substrat. Ces couches minces peuvent avoir un rôle proactif par rapport au milieu biologique par l'intermédiaire d'un relargage de médicaments. Elles peuvent aussi jouer un rôle passif de barrières imperméables, qui empêchent aussi les ions métalliques d'être libérés dans l'organisme [15].

II.7.1. Corrosion du magnésium et de ses alliages

Nous nous focaliserons dans ce paragraphe sur la description générale du comportement en corrosion du magnésium et de ses alliages, en préambule d'un résumé bibliographique de deux méthodes de prévention de la corrosion des métaux : l'incorporation d'éléments d'alliage et le traitement de surface.

II.7.2. Corrosion du magnésium pur

Le magnésium est un des métaux les plus réducteurs, il se trouve derrière le Na, Ca, K et le Li dans l'ordre croissant de potentiel standard d'électrode (E° , Tableau II.2). Le potentiel standard d'électrode du magnésium est :

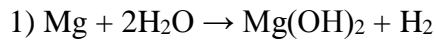
$$E^\circ_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = -2,37\text{V}$$

Cette propriété permet d'utiliser le magnésium et ses alliages comme anodes sacrificielles pour la protection cathodique d'autres métaux à usage industriel [21]. Exposé à l'air, le magnésium se recouvre d'une couche d'oxyde qui le protège contre l'oxydation. En solution aqueuse, le magnésium se dissout par réaction électrochimique avec l'eau et produit un film d'hydroxyde de magnésium, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, et du gaz hydrogène, qui est un mécanisme indépendant de la concentration en oxygène.

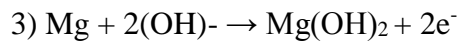
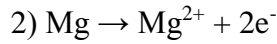
Demi-réaction de réduction	Potentiel standard d'électrode, E (V)
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	+1,50
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	+0,80
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+0,34
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0,00
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	-0,23
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0,44
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0,76
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	-1,70
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$	-2,37
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	-2,71
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}$	-2,87
$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}$	-2,93
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$	-3,05

Tableau II.2 : Potentiel standard d'électrode de quelques métaux à usage industriel [22].

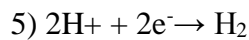
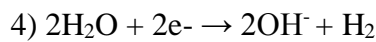
La réaction primaire principale pour la corrosion du magnésium en solution aqueuse est :



Cette réaction est aussi la réaction de passivation du magnésium. Nous pouvons considérer aussi les réactions anodiques :

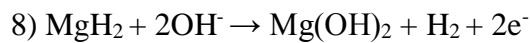
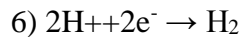


Et cathodiques :



Ces réactions sont représentatives des phénomènes galvaniques ayant lieu lorsque le magnésium est exposé à un milieu aqueux, et sont liées à la distribution d'ions Mg^{2+} et OH^- à la surface de celui-ci. Les sites cathodiques correspondent à la réaction (4), et montrent une prédominance d'ions OH^- et de valeurs de pH alcalins, tandis que les sites anodiques ont une valeur de pH acide, et une forte activité d'ions Mg^{2+} , en raison de la dissolution anodique du métal [23].

Le diagramme de Pourbaix [24] Figure II. 16) (montre la possibilité de protection du magnésium à des valeurs de pH élevées, grâce à la formation de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ pendant la réaction de corrosion. Les réactions suivantes sont considérées dans le diagramme potentiel-pH :



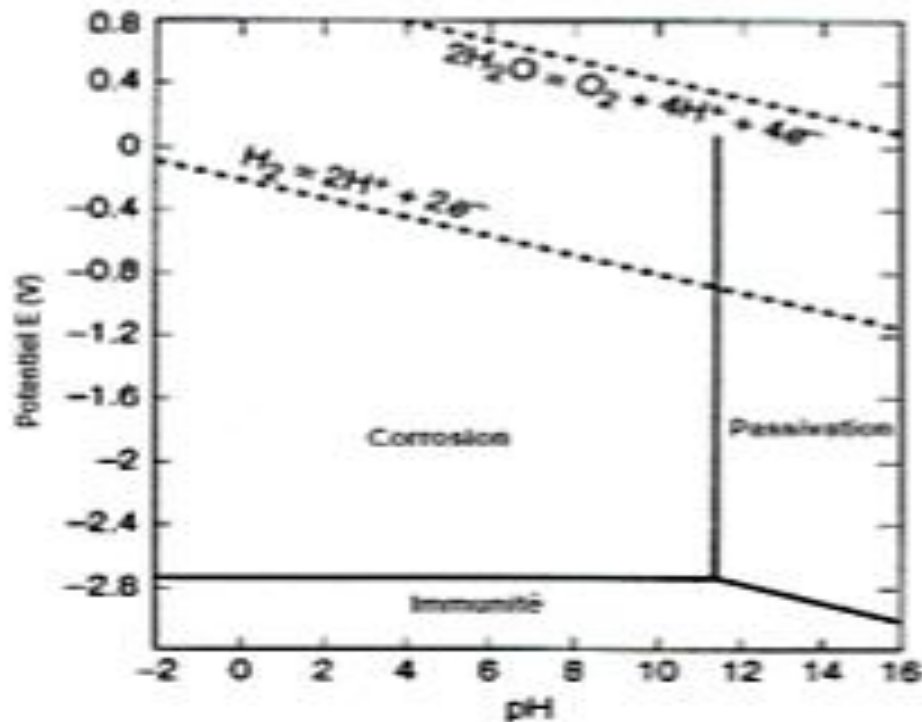


Figure II.16 Diagramme de POURBAIX du magnésium [24].

La déshydratation du $Mg(OH)_2$ entraîne la formation de MgO , et les deux composés coexistent et constituent la couche passive du magnésium métallique exposé à l'air. Cette couche constitue une protection assez efficace du magnésium exposé à des environnements ruraux et industriels, de manière à ce que sa vitesse de corrosion se situe entre celle de l'aluminium et celle des aciers à bas carbone (Tableau II.3). En atmosphère naturelle, la corrosion du magnésium peut être du type localisé mais la conductivité, le type d'espèces ioniques, la température de l'électrolyte, et son aération, ainsi que la composition et l'homogénéité de l'alliage, etc., jouent un rôle sur la morphologie de la corrosion.

La couche de $Mg(OH)_2$ cristallise sous la forme de « brucite », un composé de structure hexagonale, qui protège le magnésium métallique en milieu alcalin. La passivité du magnésium est détruite par plusieurs anions, comme SO_4^{2-} , NO_3^- et Cl^- . Ces derniers sont considérés particulièrement agressifs pour les alliages de magnésium, et leur vitesse d'attaque est fortement influencée par les conditions de pH de l'électrolyte.

Tableau II.3 : Résultats de corrosion après exposition de 2-5 ans de différents alliages [21].

Atmosphère	Matériau	Vitesse de corrosion (µm/an)	Perte de résistance en traction après 2-5 ans (%)
Atmosphère marine ¹	Aluminium A2024	2,0	2,5
	Magnésium AZ31	18,0	7,4
	Acier bas carbone (0.27% C)	150,0	75,4
Atmosphère Industrielle ²	Aluminium A2024	2,0	1,5
	Magnésium AZ31	27,7	11,2
	Acier bas carbone (0.27% C)	25,4	11,9
Atmosphère Rurale ³	Aluminium A2024	0,1	0,4
	Magnésium AZ31	13,0	5,9
	Acier bas carbone (0.27% C)	15,0	7,5

II.7.3. Influence des éléments d'alliage

La corrosion du magnésium et de ses alliages dépend fortement de la pureté de celui-ci et de la nature et des éventuelles impuretés, particulièrement les métaux lourds comme le fer, le cuivre ou le nickel, dont plusieurs ont des niveaux de tolérances bien définis au-dessus desquels la résistance à la corrosion diminue très fortement. Ces impuretés sont à l'origine de la formation de micro-piles galvaniques au sein du magnésium, qui accélèrent les réactions d'oxydo-réduction entre le métal et l'environnement.

D'autre part, l'addition de certains éléments peut augmenter la tenue à la corrosion du magnésium par différents mécanismes. Nous listons ci-après l'influence de quelques éléments sur les propriétés des alliages de magnésium.

II.7.3.1. Aluminium

Les alliages du type Mg-Al sont constitués de deux phases principales : phase α -Mg, riche en magnésium, et la phase β , riche en aluminium. Cette dernière est composée de $Mg_{17}Al_{12}$, majoritairement, précipitée aux joints de grain. D'un côté, l'addition d'aluminium permet la formation d'alumine (Al_2O_3), qui augmente la stabilité et la résistance à la corrosion de la couche passive du magnésium. De l'autre côté, la teneur en Al est à l'origine d'une

augmentation de la phase β -Mg₁₇Al₁₂, et ainsi du couplage galvanique existant entre celle-ci et la phase α -Mg

II.7.3.2. Zinc

Bien que cet élément soit en général ajouté pour affiner les grains des alliages Mg-Al, l'addition de zinc peut améliorer légèrement la tenue contre la corrosion de ceux-ci.

II.7.3.3. Manganèse

Le manganèse est ajouté aux alliages de Mg-Al dans le but de former une phase Mn-Fe et de récupérer ainsi le fer présent dans le métal fondu. Ces composés intermétalliques Mn-Fe, n'ont pas d'effets négatifs sur la tenue à la corrosion de l'alliage.

II.7.3.4. Yttrium

L'addition d'yttrium jusqu'à 2,5% peut améliorer la résistance à la corrosion du magnésium, grâce à la dissolution de celui-ci dans la phase α de magnésium. Par contre, au-delà de cette valeur, des composés intermétalliques Mg₂₄Y₅ apparaissent dans la microstructure de l'alliage. Le couplage galvanique entre la matrice α de magnésium et les composés intermétalliques facilite la formation de piqûres de corrosion dans l'alliage.

II.7.3.5. Zirconium

Cet élément est incorporé pour augmenter les propriétés mécaniques du magnésium, car il permet d'affiner les grains. Le zirconium contribue à la tenue contre la corrosion des alliages de magnésium grâce à la formation d'une couche de passivation plus protectrice. D'autre part, lorsque l'alliage est saturé en Zr, la matrice α -Mg est enrichie de cet élément et présente une meilleure tenue à la corrosion. Chang et al. [25] ont étudié le comportement en corrosion d'un alliage Mg-Nd-Zn-Zr, en milieu chloruré (5% massique de NaCl), pour lequel les zones riches en zirconium de l'alliage présentent une meilleure tenue à la corrosion que la matrice α -Mg. Cela est attribué à la formation d'un film protecteur de composés plus stables que ceux formés par la matrice de magnésium.

II.7.3.6. Terres rares

Les éléments de la série des terres rares, « TR », comme Ce, La, Nd et Gd, permettent la formation de phases Al₁₁-TR, plus stables à des températures élevées que la phase β -Mg₁₇Al₁₂. L'affinement microstructural obtenu par effet d'alliage, induit un accroissement des propriétés mécaniques à haute température de ces alliages de magnésium. La formation de composés intermétalliques permet de réduire le taux d'impureté dans la matrice α -Mg, La formation de phases Al-TR permet de diminuer la quantité de phase β -Mg₁₇Al₁₂, et par conséquent le couplage galvanique entre cette dernière et la phase α -Mg.

La présence de terres rares permet aussi la formation d'une couche d'oxydes plus résistante aux environnements agressifs [25]. Le gadolinium forme une couche passive de $Gd(OH)_3$, un composé insoluble dans l'eau qui protège le substrat métallique des espèces corrosives et qui permet de réduire la corrosion localisée dans les alliages de magnésium [25]. En particulier, l'addition d'éléments tels que Nd, Ce ou Ho, diminue la vitesse de corrosion des alliages Mg-Al en milieu chloruré.

II.7.4. Formes de corrosion principales des alliages de magnésium

La corrosion galvanique des alliages de magnésium peut être attribuée à deux causes principales :

- Mauvaise qualité de l'alliage : par contenu excessif de métaux lourds (fer, cuivre, nickel, ...).
- Défauts de design et assemblage : accumulation d'humidité, couplage avec matériaux incompatibles, etc.

II.7.4.1. Corrosion par piqûration

Le phénomène de corrosion par piqûres après exposition à l'air se manifeste à l'échelle microscopique et la surface apparente d'une pièce de magnésium usinée soumise à des conditions atmosphériques naturelles est peu modifiée. Lors d'immersion en milieu corrosif la présence dans l'alliage de phases différentes induit des phénomènes de corrosion galvanique avec une attaque irrégulière.

Les piqûres de corrosion se forment dans les failles adjacentes aux composés intermétalliques, résultat de la fracture de la couche passive. Ceci est suivi par la formation d'une cellule électrolytique, où la cathode est une particule intermétallique du type AlMnFe, $Mg_{17}Al_{12}$ ou Mg_2Cu et l'anode est la matrice de magnésium environnante. Sur la cathode, la réaction prédominante est la formation d'hydrogène gazeux et sa vitesse de réaction est déterminée par la présence de Fe/Mn dans les intermétalliques AlMnFe. La matrice α -Mg est corrodée de façon préférentielle et met en évidence les composés intermétalliques environnants.

Dans les alliages de type AE (aluminium, terres rares), la piqûration est limitée. Ce comportement est attribuée à la présence des zones riches en Al à l'origine de l'effet barrière anticorrosion, grâce à la formation d'une couche passive riche en alumine.

II.7.4.2. Corrosion filiforme

Ce type de corrosion est typiquement associé aux surfaces métalliques protégées par un revêtement barrière. Comme le montre la Figure II.17, la corrosion filiforme se développe à l'interface entre le substrat et le revêtement barrière à partir de défauts dans lesquels le substrat

est mis à nu. La morphologie filamentaire semi-cylindriques des produits de corrosion résulte de la formation d'une cellule électrolytique entre la zone d'initiation, qui est aérée, et la zone sous le revêtement désaérée. La vitesse de propagation radiale étant très inférieure à la vitesse à laquelle la pointe se propage en amont, cela induit la formation de cette corrosion filiforme. La propagation des filaments a lieu en présence des grandes quantités de gaz hydrogène à la pointe alors que le corps du fil en arrière se passive immédiatement.

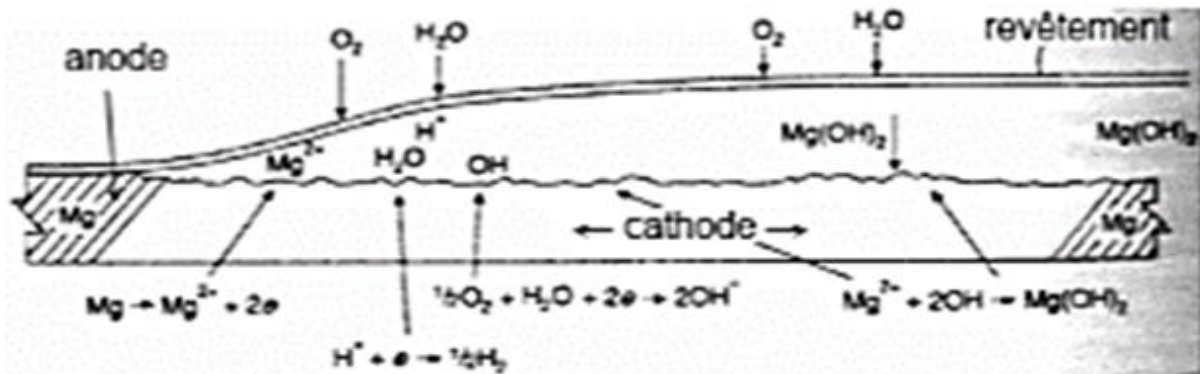


Figure II.17 : Représentation schématique d'une cellule de corrosion filiforme du magnésium [25].

Références Bibliographiques

- [1]- G. DAUFIN, J. TALBOT. Etude de quelques problèmes de corrosion dans l'industrie laitière. PREMIERE PARTIE. Généralités sur la corrosion des métaux et alliages, INRA Editions, 1971, 51 (507), pp.375-398.
- [2] - Hakim BENSABRA, Cours de Corrosion et Protection des Métaux, 2016.
- [3] - ELENA BAKRACHEVSKA, Analysis of Corrosion Resistance Property of Cold Bended 316L and 6Mo Stainless Steel Pipes, MASTER'S THESIS,2014.
- [4]- F. DABOSI, G. BERANGER, B. BAROUX Préface de P. LACOMBE, Corrosion localisée, Les Editions de Physique 1994.
- [5]- DIMITRI KOPELIOVICH, galvanic corrosion, 2015, Available from: http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=galvanic_corrosion
- [6]- ELENA BAKRACHEVSKA, Analysis of Corrosion Resistance Property of Cold Bended 316L and 6Mo Stainless Steel Pipes, MASTER'S THESIS,2014.
- [7]- ZAKI AHMAD, Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control, First edition, the Butterworth-Heinemann, Elsevier Ltd, 2006.
- [8]- CLINTON CHINOUREI, Propriétés inhibitrices de l'huile de cade sur la corrosion de l'aluminium, BADJI MOKHTAR - ANNABA UNIVERSITY UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA,2018.
- [9]- GARY L. WINTERS AND MICHAEL J. NUTT, Stainless Steels for Medical and Surgical Applications, ASTM International,2002.
- [10]- RAINER SCHMIDT, comportement des matériaux dans les milieux biologique application en médecine et biotechnologie, presses polytechnique et universitaires romandes, 7 Edition, 1999.
- [11]- LIONEL JAUBERT, Etudes de la corrosion uniforme D'aciers non alliés et aciers inoxydables, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon,2004.
- [12]- PASCALE BOMMERSBACH, Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon ,2005.
- [13]- RYM AKKOUICHE, Corrosion des aciers dans les sols : mécanismes et cinétiques associés aux périodes transitoires d'humidification-séchage, Université de La Rochelle, 2017.
- [14]- GRAS J. M, La corrosion généralisée des aciers au carbone dans l'eau a haute température, service réacteurs nucléaires et échangeurs Département Etude des Matériaux, © Copyright EDF1995.

- [15]- NACER ZAZI, RABEH SLIMANI, KAMEL CHAKKAI, HANIA BOUKHAROUB, Effet d'un faible champ magnétique et du potentiel impose sur comportement à la corrosion de d'aluminium (aa1370), Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou Faculté du Génie de la Construction UMMTO, 2012.
- [16]- PASCALE BOMMERSBACH, Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon ,2005.
- [17]- RONG-CHANG ZENG, XIAO-TING LI, SHUO-QI LI, FEN ZHANG & EN-HOU HAN, In vitro degradation of pure Mg in response to glucose, Shandong University of Science and Technology china,2015.
- [18]- M. HÉLIE, Matériaux métalliques phénomènes de corrosion, Université d'Evry – Val d'Essonne Département Sciences des Matériaux,
- [19]- MARCEL ROCHE, L'essentiel sur la protection cathodique, cefracor,2015
- [20]- JEAN-MARIE CHEYLAN, CLAUDE ARCHIEN, Biocompatibilité des métaux, alliages et céramiques dentaires, Réalités cliniques vol. 16 n° 2, 2005, pp.169-18.
- [21]- R. Winston Revie, Uhlig's Corrosion Handbook, Second Edition, John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- [22]- R. Winston Revie, H.H. Uhlig, Corrosion and Corrosion Control - An introduction to corrosion science and engineering, Wiley Interscience, 2008.
- [23]- S.V. Lamaka, O.V. Karavai, A.C. Bastos, M.L. Zheludkevich, M.G.S. Ferreira, Monitoring local spatial distribution of Mg²⁺, pH and ionic currents, Electrochemistry Communications. 10 (2008) 259–262.
- [24]- M. Pourbaix, Diagramme d'équilibres tension-pH du système magnésium-eau, à 25°C., Atlas D'équilibres Electrochimiques. (1963) 139–145.
- [25]- W. Liu, F. Cao, L. Chang, Z. Zhang, J. Zhang, effect of rare earth element Ce and La on corrosion behavior of AM60 magnesium alloy, Corrosion Science. 51 (2009) 1334–1343.

III.1. Introduction

La complexité des phénomènes de corrosion nécessite l'utilisation d'un très grand nombre de techniques expérimentales pour estimer l'évolution de la corrosion et la nature des mécanismes qui interviennent au cours de la destruction d'un métal. Pour cette raison, on utilise différentes méthodes telles que le test gravimétrique, qui reposent sur la détermination de la perte de masse au cours du temps, et les tests électrochimiques qui vont être utilisés dans cette étude, ces tests sont d'une utilisation courante voire indispensable pour l'étude des phénomènes liés à la corrosion, ils présentent une sensibilité et une précision remarquables.

III.2. Le Matériau

Le matériau choisis pour cette étude est Le Magnésium (Mg) pur de coulée, des échantillons de forme cubique de 10mm d'arrête ont été découpés d'un lingot de magnésium.

Cinq types d'échantillon ont été préparés :

1^{er} type : Echantillons de référence, ont été découpés du lingot du magnésium et n'ont pas subis de traitement thermique.

2^{ème} type : Echantillons prélevés du lingot du magnésium et ont subi un recuit à 120°C durant 30 minutes.

3^{ème} type : Echantillons prélevés du lingot du magnésium et ont subi un recuit à 160°C durant 30 minutes.

4^{ème} type : Echantillons prélevés du lingot du magnésium et ont subi un recuit à 200°C durant 30 minutes.

5^{ème} type : Echantillons prélevés du lingot du magnésium et ont subi un recuit à 240°C durant 30 minutes.

Le traitement thermique a été effectué dans un four électrique à chambre horizontale discontinu (figure III.1).

Ce four affiche une température mesurée égale à $T \pm 20^\circ\text{C}$.

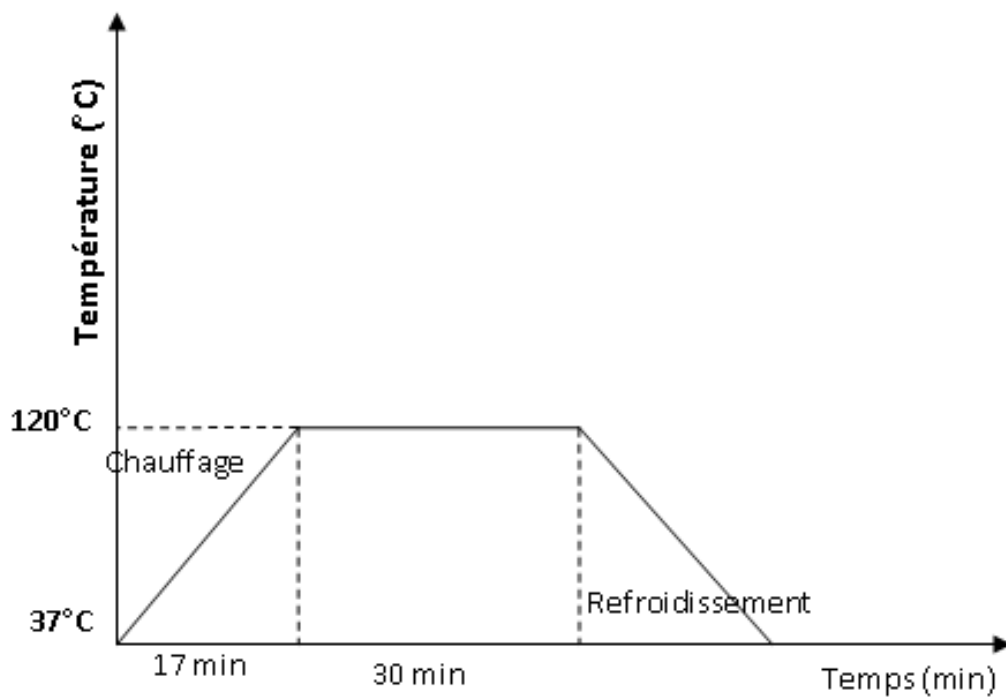
La vitesse de chauffage moyenne égale $V = 5,58^\circ\text{C}/\text{min}$



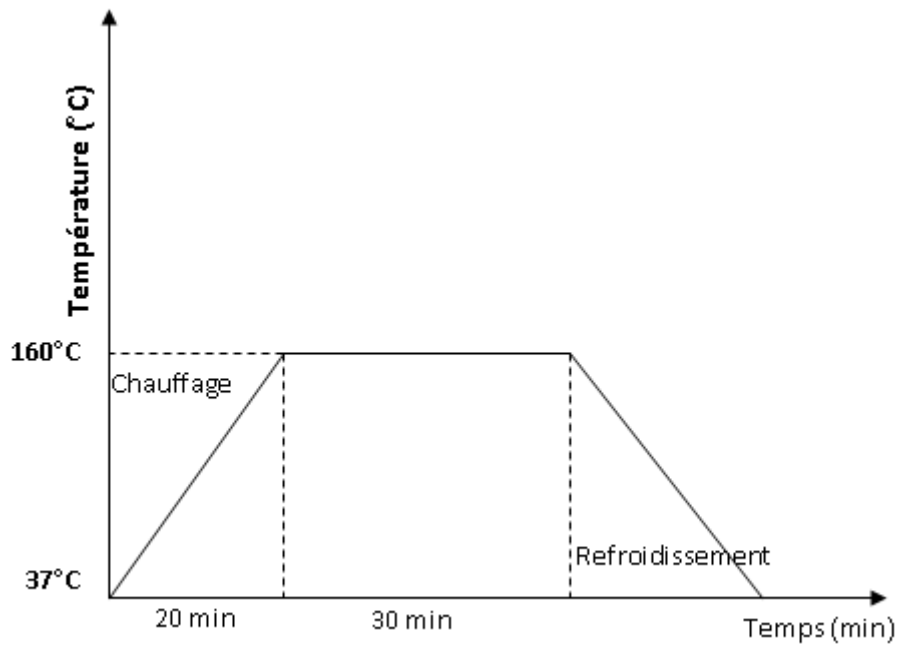
Figure III.1 : Four électrique discontinu à chambre horizontale

III.2.1 les courbes du cycle thermique des traitements de recuit :

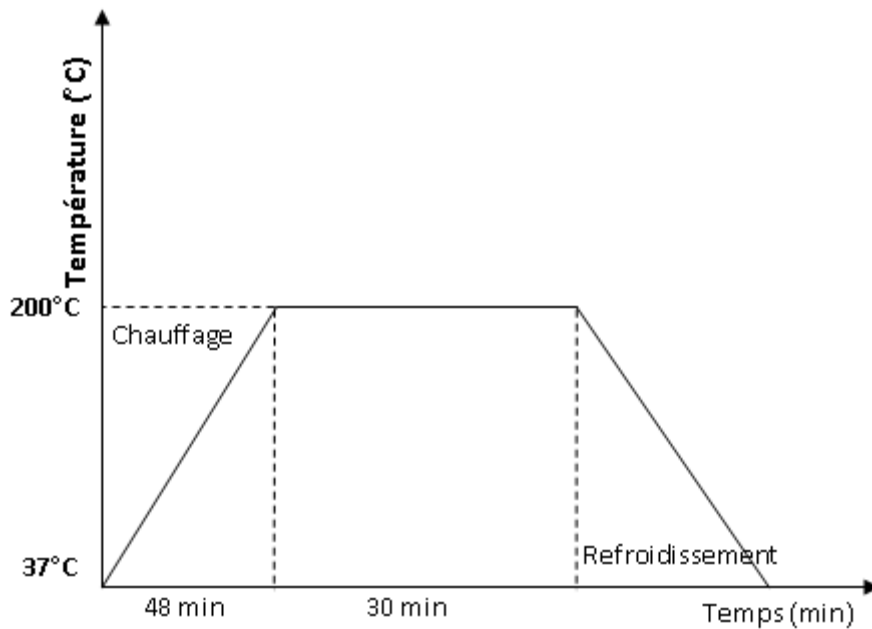
a) Recuit à 120°C :



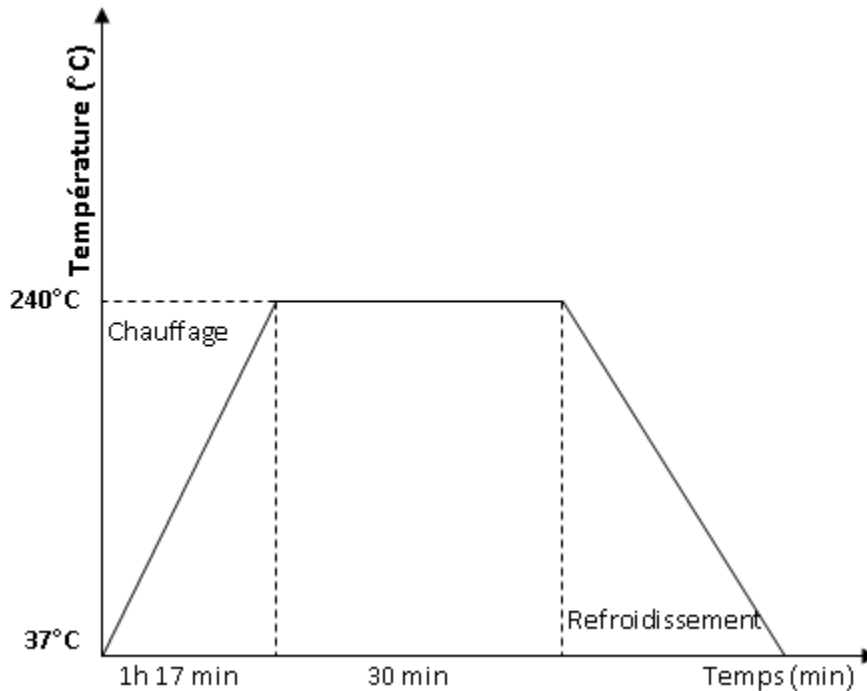
b) Recuit à 160° :



c) Recuit à 200°C :



d) Recuit à 240°C :

**III.3. Mesure de dureté**

Les essais mécaniques permettent de caractériser le comportement mécanique du matériau, afin de prévoir son comportement vis-à-vis les sollicitations mécaniques au cours de son utilisation, et peut aussi donner quelques renseignements sur le comportement vis-à-vis de la corrosion.

La dureté est une propriété physique complexe et difficile à interpréter, qui dépend non seulement des caractéristiques de ce matériau, mais aussi de la nature et de la forme du pénétrateur et du mode de pénétration.

La dureté permet d'estimer, dans une certaine mesure, la résistance mécanique, la résistance à l'abrasion, la conservation du poli, la difficulté d'usinage, etc... Elle permet de comprendre la résistance des corps fragiles (carbures, composés intermétalliques, etc.). Il existe plusieurs méthodes de mesure de la dureté. Dans notre étude nous avons utilisé l'essai de dureté BRINELL dans lequel on utilise une bille en acier trempé. Pour mesurer la dureté du magnésium nous avons utilisé une bille de diamètre 2.5 mm, et une charge de 30 Kg.



Figure III.2. Durometre

III.4. Principe de l'essai de BRINELL :

Essais de dureté brinell : consiste à imprimer dans la pièce à essayer une bille en acier trempé de diamètre (D) sous une charge F . après suppression de la charge, on passe à la mesure de diamètre (d) de l'empreinte laissé sur la surface.

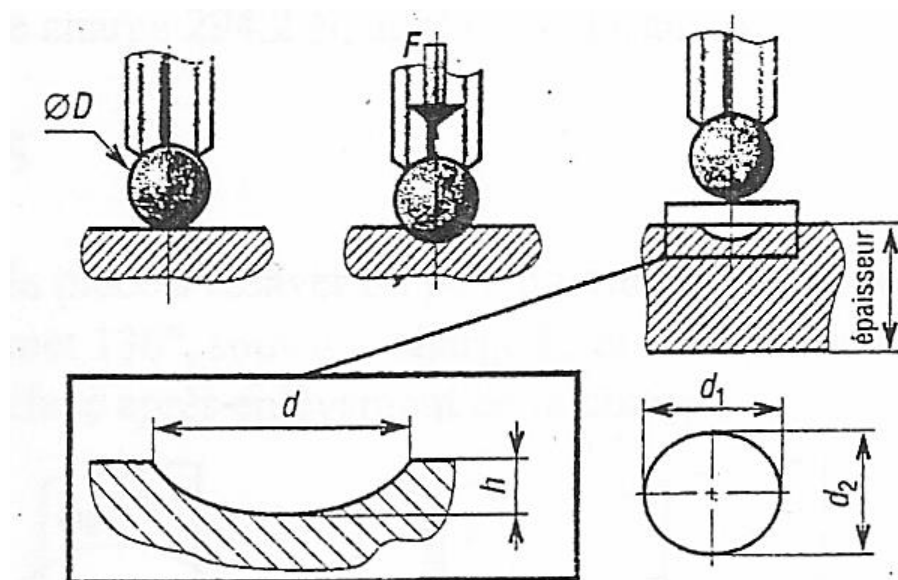


Figure III.3. Principe de l'essai de dureté brinell

III.4.1. Calcul de la dureté brinell :

Le rapport entre la charge appliquée et la surface de l'empreinte détermine la valeur de la dureté brinell par la relation suivante $HB = F/S$ (F en Kg et s la surface de l'empreinte en mm^2)

-Mesure du diamètre (d) de l'empreinte :

L'empreinte est projetée au moyen d'un microscope, sur un écran poli ou son diamètre sera mesuré directement en vraie grandeur à l'aide d'une règle qui correspond à l'agrandissement du microscope. L'aire de cette empreinte dite : (calotte sphérique) est calculée par l'équation suivante : $S = \frac{\pi d}{2} (D - \sqrt{D^2 - d^2})$ (mm^2)

D est le diamètre de la bille utilisée, d est le diamètre de l'empreinte

III.5. Enrobage des échantillons :

Pour notre enrobage nous avons choisi une résine qui porte le nom (résine polyester) :

- **Présentation** : c'est une résine polyester thixotropique particulièrement étanche et principalement utilisée dans la construction de tout matériel destinée à une immersion permanente
- **Aspect** : incolore légèrement jaunâtre
- **Application** : l'application se fait à une température comprise entre 15°C et 20°C et à mélanger avec 2% de catalyseur P MEC

III.6. Méthodes d'enrobage :

Nous relierons nos échantillons à un fil en cuivre pour réaliser le contact entre l'échantillon et la solution corrosive, afin que le courant puisse circuler. Nous positionnons l'échantillon dans un moule en plastique. Ensuite, nous versons la résine et le durcisseur, et nous laissons le mélange durcir, et en fin nous procédons au démoulage et nos échantillons Fig (3). Nous avons réalisé un enrobage à froid pour éviter la modification des propriétés du métal étudié (le magnésium).

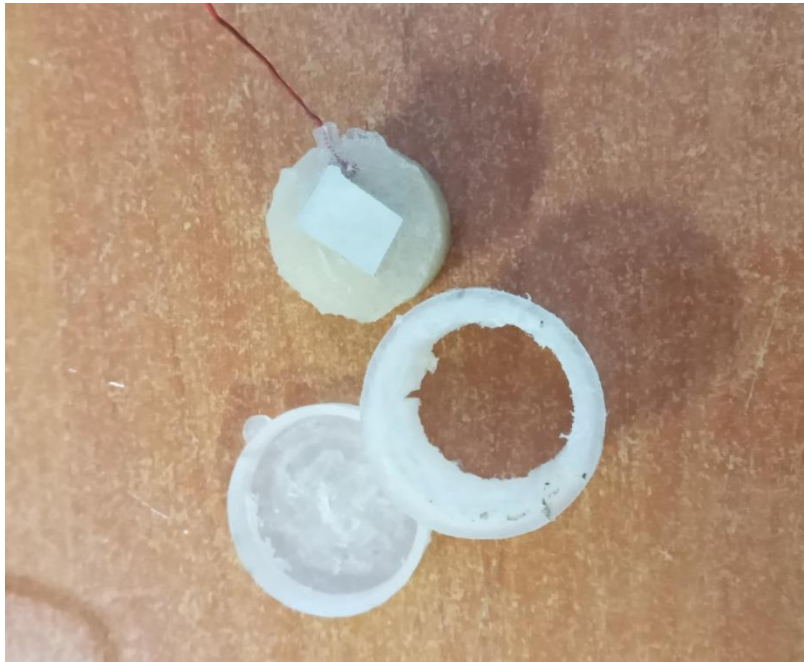


Figure III.4. Echantillons après enrobage à froid

III.7. Préparation pour micrographie :

III.7.1 Préparations des échantillons

L'observation micrographique nécessite la préparation de la surface à observer, ceci-dit, nous avons effectué un polissage mécanique, qui consiste à enlever mécaniquement des micros peaux avec des papiers abrasifs à granulométrie décroissante ; 400, 800, 1000, 1200, 1500, 2000, 2500, 4000.

Afin d'éviter les rayures produites par le papier abrasif, nous effectuons une rotation de 90° à chaque changement de papier abrasif.

Nous avons réalisé à finition à l'aide d'un disque feutré monté sur une polisseuse et mouillé à l'aide d'une solution d'alumine (eau déminéralisé et poudre d'alumine), les grains d'alumine ayant un grand diamètre précipité durant la durée de repos de la solution, dans le cas de notre étude, la durée du repos de la solution est de 24 heures.



Figure III.5. Polisseuse type (STRUERS)

III.8. Examen au microscope optique :

L'examen métallographique consiste à observer la microstructure d'un métal au microscope optique (microscope métallographique ou biologique).

L'examen métallographique des microstructures de notre étude a été obtenue via le microscope optique de type HUND (WETZLAR), ayant un agrandissement maximal de 400 fois, celui-ci est couplé à une caméra permettant la transmission de l'image sur l'écran du micro-ordinateur, et un logiciel d'acquisition et de traitement d'image Piced CORA.

Ce microscope se compose des accessoires suivants :

- 1- Emplacement pour la caméra.
- 2- Lampe pour observation par réflexion.
- 3- Bouton de mise au point de l'image.
- 4- Bouton de déplacement longitudinal de l'échantillon.
- 5- Bouton de déplacement transversal de l'échantillon.
- 6- Potentiomètre de réglage de l'intensité de lumière.
- 7- Oculaires avec agrandissement de 10X.

8- Porte objectifs, libre en rotation.

9- Objectifs avec agrandissement 40, 100, 200 et 400X.

10- Porte échantillon.

11- Platine.

12- Lampe pour utilisation en transmission

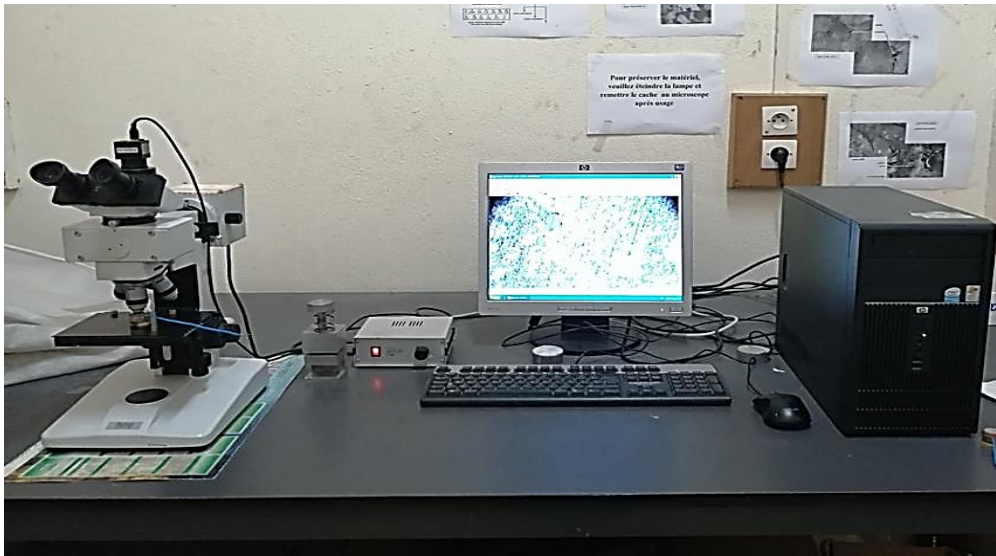


Figure III.6. Microscope optique HUND (WETZLAR)

III.9. Mesure du potentiel de corrosion libre: (Chrono potentiométrie):

Pour la mesure du potentiel de corrosion libre nous avons effectué le test de Chrono potentiométrie. Ce test consiste à immerger une électrode de travail (l'alliage à étudié) dans un électrolyte et de suivre l'évolution de son potentiel en fonction de temps avec ou sans imposition de courant électrique. En circuit ouvert ($i=0$), l'électrode métallique prend par rapport à la solution un potentiel, appelé : potentiel à circuit ouvert, appelé aussi potentiel d'abandon ou potentiel de corrosion libre. Ce potentiel est mesuré par rapport à une électrode de référence (dans notre cas cette électrode est l'électrode Ag/AgCl. La solution corrosive utilisée est une solution de NaCl à 3% de concentration.

A l'instant 0 d'immersion l'électrode de travail on relève la valeur du potentiel affiché. Nous enregistrons par la suite le potentiel de corrosion libre pendant une heure et 24 heures.



Figure III.7. Dispositif utilisé pour la mesure du potentiel de corrosion de Magnésium dans une solution de NaCl

III.10 Tracé des courbes de polarisation :

La courbe de polarisation de chaque échantillon a été tracée à l'aide d'un POTENTIOSTAT de marque AUTOLAB relié à un ordinateur utilisant un logiciel NOVA.

NOVA est le nouveau logiciel d'électrochimie d'AUTOLAB. Cette application est utilisée pour contrôler tous les instruments accessoires AUTOLAB compatibles.

NOVA combine la puissance et de flexibilité des versions précédentes avec une interface utilisateur simple et moderne. La conception de NOVA repose sur des représentations graphiques simples et efficaces des tâches communes pouvant être effectuées par l'instrument.

NOVA fournit une liste complète de caractéristiques uniques :

- * Une présentation simple, cohérente et claire.
- * Un tableau de bord pour toutes les informations pertinentes.
- * Navigation par onglets tout au long de l'application.
- * Une vaste bibliothèque de méthodes prédéfinies.
- * Un éditeur de processus facile à utiliser pour les méthodes personnalisées.

*Puissance option de traçage 2D et 3D.

*Une large gamme d'outils d'analyse de données et de traitements de données.

*Une transition en douceur de procédures.

*Multi AUTOLAB prend en charge jusqu'à 128 instruments à partir d'un seul ordinateur.

*Options de contrôle manuel de tous les instruments pris en charge.

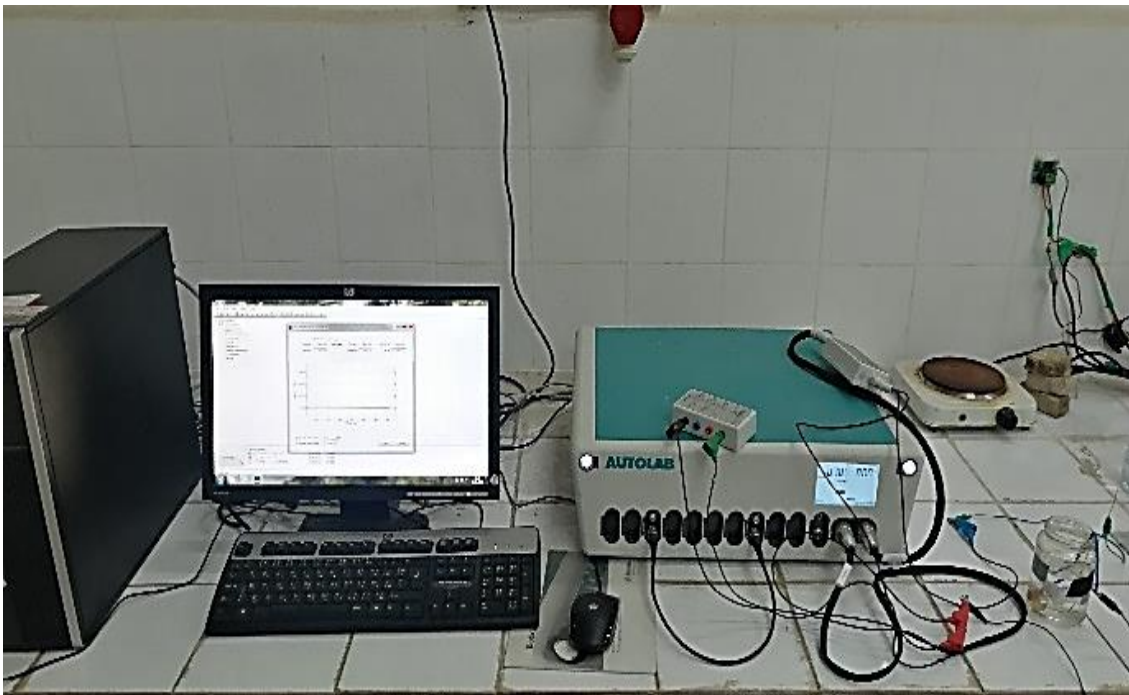


Figure III.8. Potentiostat/galvanostat de marque AUTOLAB



Figure III.9. Dispositif utilisée pour la polarisation dans une solution de NaCl

IV.1- Evolution de la microstructure du magnésium pur avant et après un traitement thermique de recuit :

La (Figure IV .1) montre que la microstructure du Magnésium pur et du magnésium ayant subi un traitement thermique à différentes températures 120°C, 160°C, 200°C et 240°C.

Sachant que le magnésium est très sensible à la corrosion, le traitement thermique subi par ce dernier induit une corrosion sèche (corrosion haute température). Sur la microstructure obtenue après traitement thermique à 240°C nous observons une corrosion localisée qui tend vers une corrosion généralisée, et la formation d'une fissure.

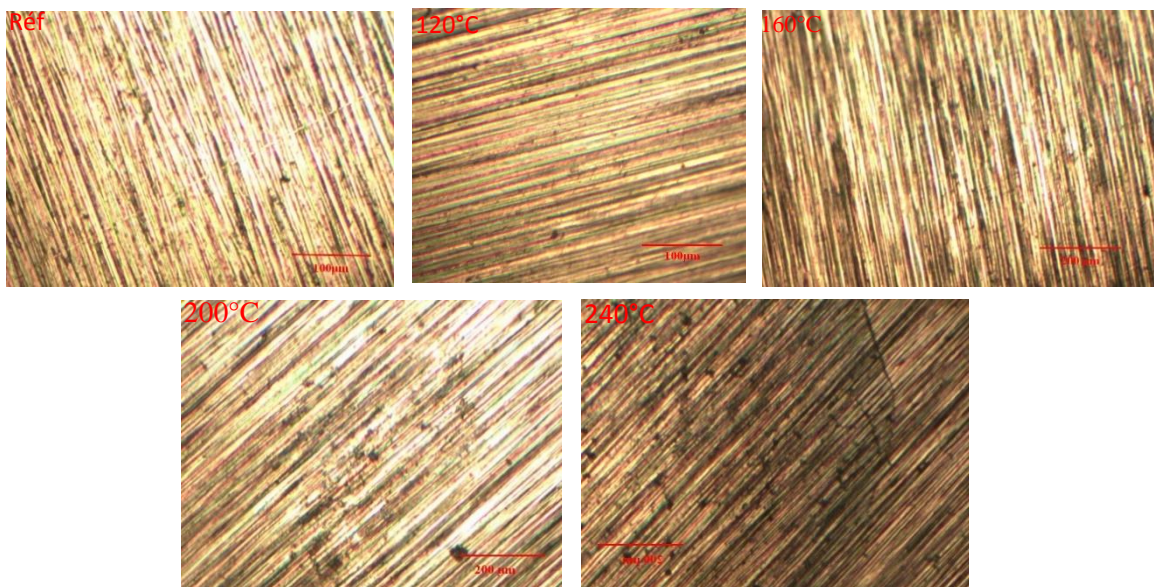


Figure IV.1 Microstructures du magnésium avant le recuit Traitement.

IV.2- Evolution de la morphologie de corrosion après 1 Heures OCP+ polarisation

La (Figure IV .2) représente la morphologie de corrosion de magnésium après 1h de corrosion libre (OCP) dans une solution de NaCl de concentration de 0,3% en masse, suivi du test de polarisation dans la même solution. Ces microstructures montrent que la corrosion de magnésium tend vers une corrosion généralisée. Nous remarquons que plus la température de traitement thermique est grande plus la corrosion est plus marquée. L'échantillon n'ayant pas subi de traitement thermique semble avoir subi une légère corrosion.

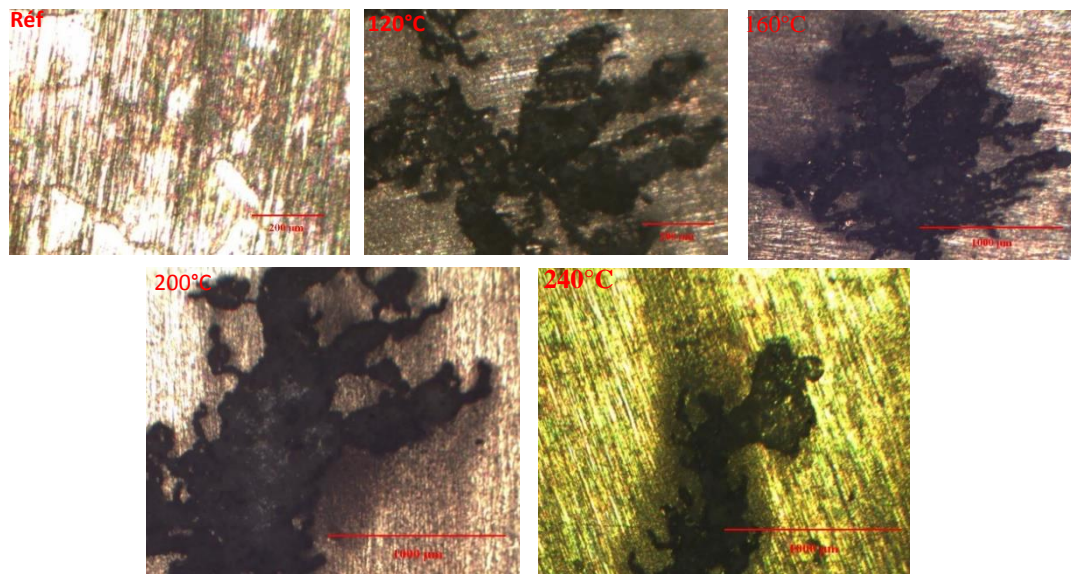


Figure IV.2 Microstructure du magnésium après 1h de corrosion libre (OCP), suivi d'un test de polarisation

La (Figure IV .3et 4)représente la morphologie de corrosion de magnésium après 24h de corrosion libre (OCP), dans une solution de concentration de 0,3% en masse NaCl. Les microstructures de la Figure IV.3montrent que le magnésium à développé une corrosion généralisée dans la plus part de la surface, et dans certaines zones nous observons une corrosion localisée par piquûre, cette dernière peut être due à la présence des impuretés. La (Figure IV.3et 4) montre que plus la température du recuit est grande plus les piqures qui apparaissent ont un diamètre plus grand. L'échantillon ayant subi un recuit à 200°C semble être corrodé aux joints des grains.

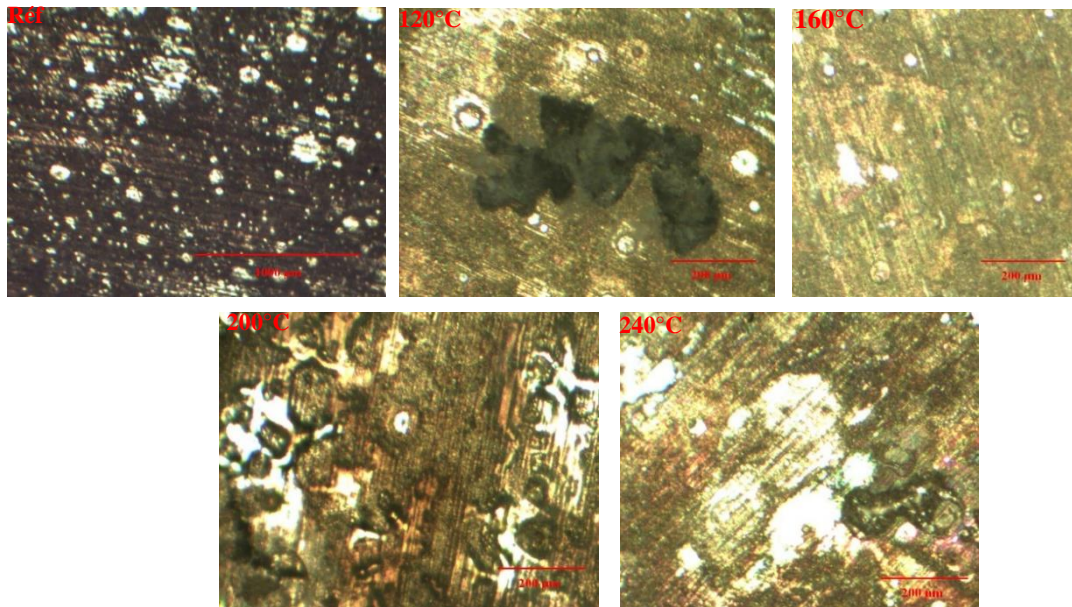


Figure IV.3 Microstructure du magnésium après 24 h de corrosion libre (OCP), suivi d'un test de polarisation

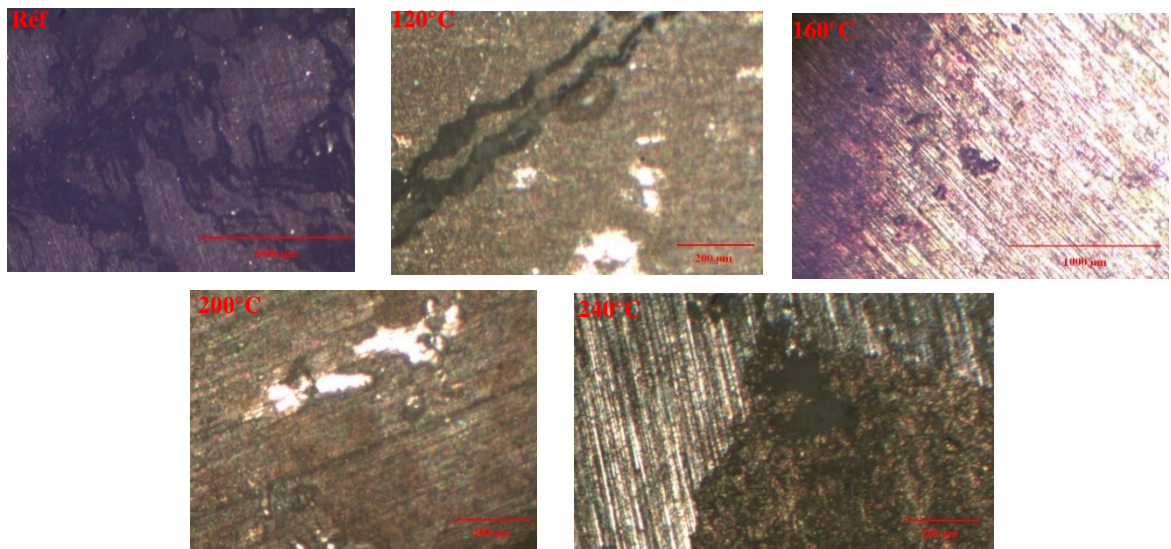


Figure IV.4 : Microstructure du magnésium après 24 heures d'OCP

IV.3- Evolution de la dureté Brinell de Mg en fonction de température :

Le tableau IV.1 et la figure IV.6 montrent que l'application du recuit au magnésium ne modifié pas la dureté Brinell. La valeur de cette dureté est autour de 34HB. Ceci dit, aucune transformation ne se produit suite à un recuit à des températures variant entre 0 et 240°C. La différence dans la morphologie de corrosion observée est probablement due à la redistribution des éléments en impuretés.

Tableau IV.1 : Dureté Brinell du magnésium en fonction de la température du recuit:

Échantillon	Charge	Dureté
Référence	30 Kg	35,05HB
120°C		34,92HB
160°C		36,05HB
200°C		31,32HB
240°C		32,12HB

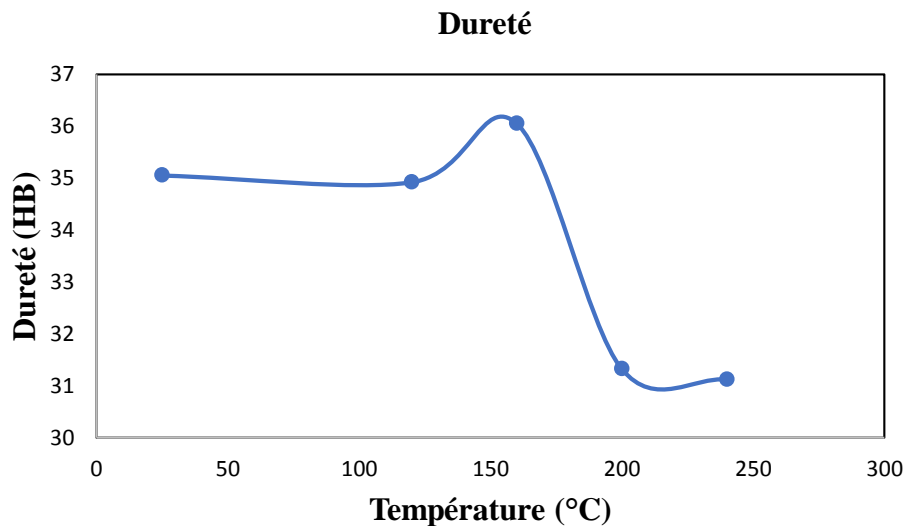


Figure IV.5 Courbe de dureté du magnésium en fonction de température du recuit

IV.4- Evolution du potentiel de la corrosion libre (OCP):

Tous les mesures de potentiel de corrosion libres des différents échantillons ont été effectuées dans une solution de 0,3% en masse de NaCl.

Le potentiel de la corrosion libre de l'échantillon de référence prend la valeur de 0.3 V durant les 150 premières secondes, par la suite celui-ci diminue pour atteindre une valeur de -1.43 V après une heure de corrosion, par la suite ce potentiel augmente pour atteindre une valeur de -1.37 après 24 heures de corrosion.

Le potentiel de la corrosion de l'échantillon ayant subi un recuit de 30 min à 120°C prend la valeur de -1.85V à la première seconde, par la suite la valeur de celui-ci diminue rapidement pour atteindre une valeur de -2 V après six secondes d'immersion, puis augmente rapidement pour atteindre -1.82 V après 200 secondes d'immersion, l'augmentation du potentiel de la corrosion libre continue jusqu'à une valeur de -1.72 V après une heure de corrosion, et une valeur de -1.60 après 24 heures de corrosion.

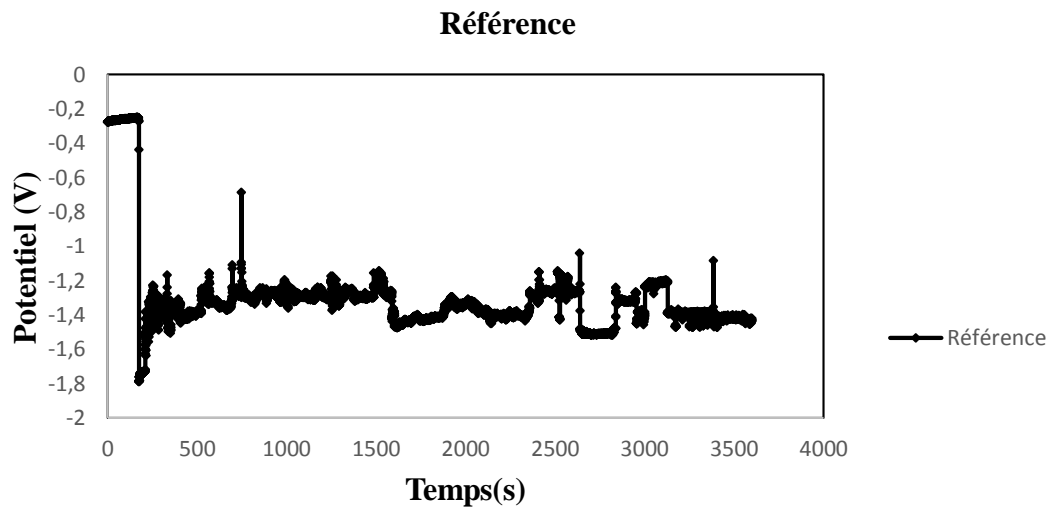
Le potentiel de la corrosion libre de l'échantillon ayant subi un recuit de 30 min à une température de 160°C prend la valeur de -2.50 durant les premières secondes de corrosion libre, par la suite augmente pour atteindre une valeur de -1.63 V après une heure de corrosion, par la suite le potentiel de corrosion libre augmente pour atteindre une valeur de -1.23V.

Le potentiel de la corrosion libre de l'échantillon ayant subi un recuit de 30 min à la température 200°C, à la première seconde la valeur du potentiel de la corrosion libre est de -

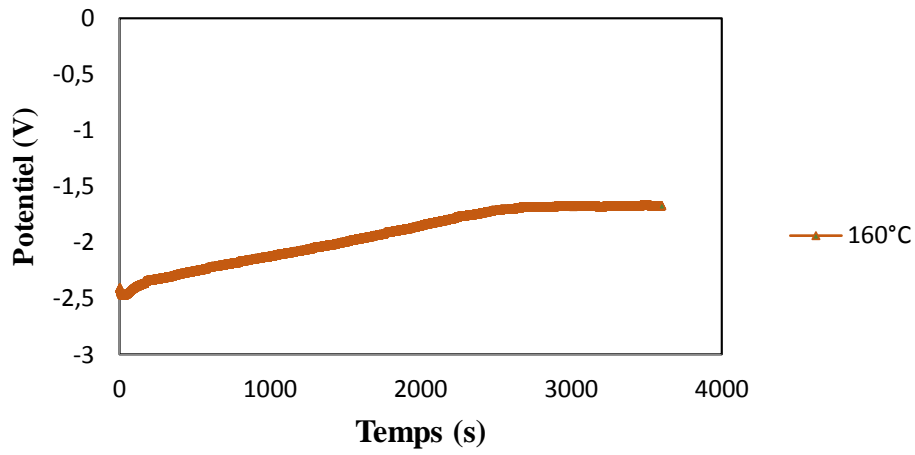
2.24 V, par la suite une petite chute est observée, puis une augmentation est observée après une heure de corrosion la valeur du potentiel est de -1.71 V, et après 25 heures d'immersion la valeur du potentiel de corrosion atteint -1.55 V.

Le potentiel de la corrosion libre de l'échantillon ayant subi un recuit à 240°C aux premières secondes est de -2.2 V par la suite il augmente pour atteindre une valeur de -1.8 à une heure d'immersion, et -1.59 V après 24 heures de corrosion.

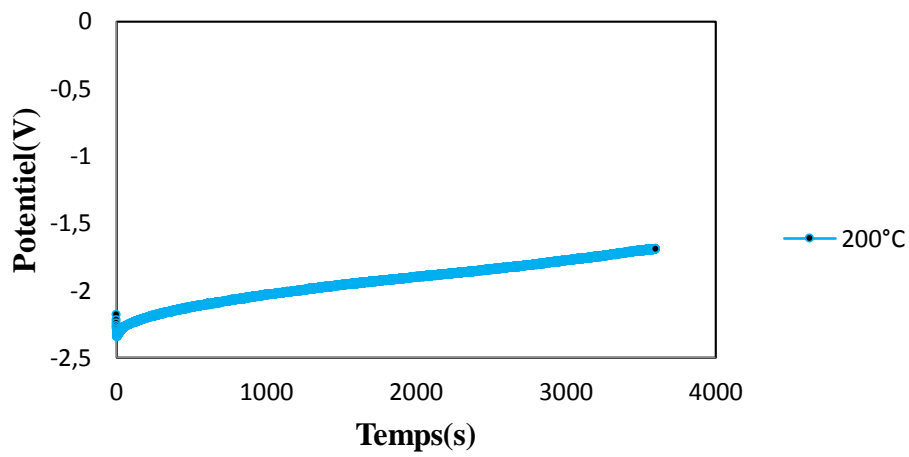
L'influence du recuit sur le potentiel de la corrosion libre est visible surtout durant les premières secondes d'immersion. Les potentiels libres des échantillons recuits sont différents du potentiel de l'échantillon de référence durant la 1^{ère} heure de corrosion, mais après 24 h de corrosion le potentiel de tous les échantillons converge vers le potentiel de l'échantillon de référence.



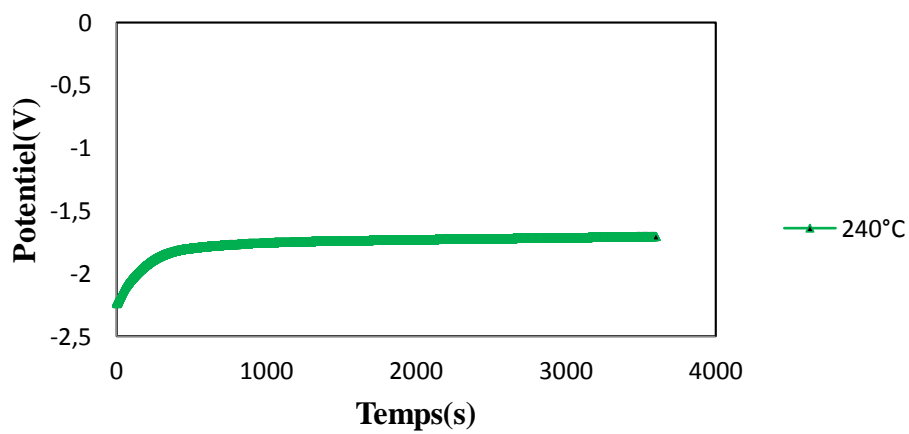
160°C



200°C



240°C



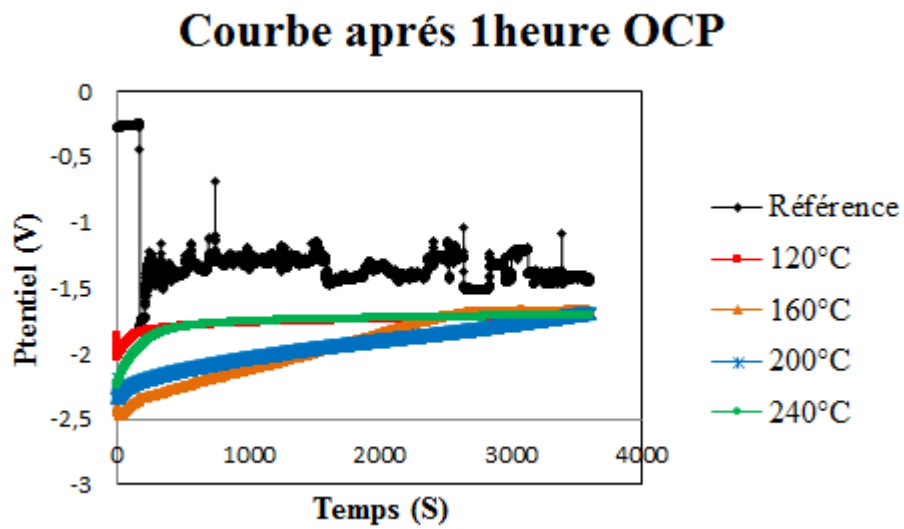
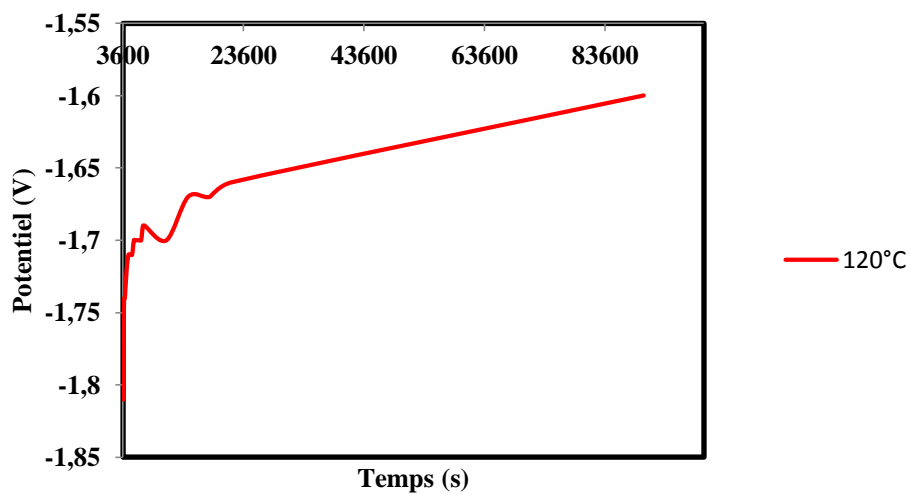
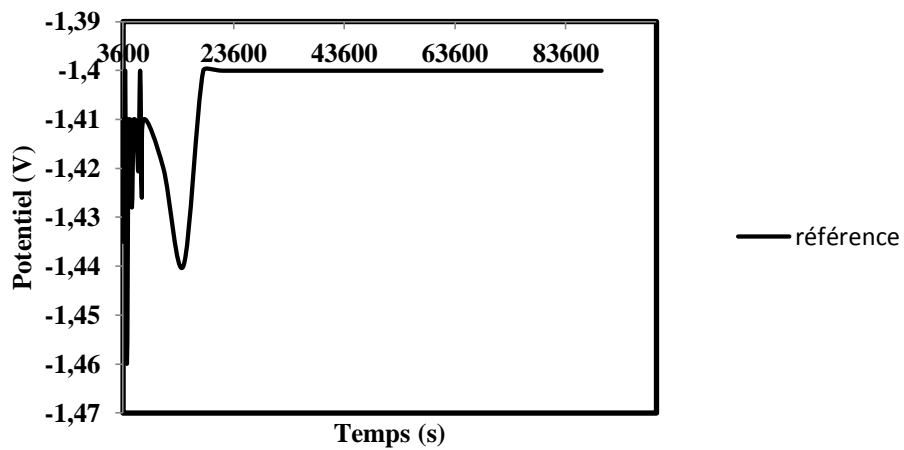
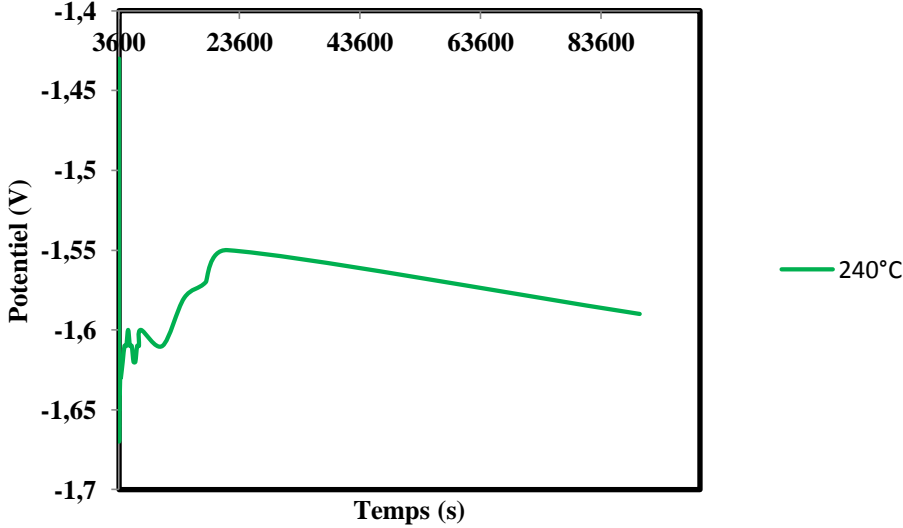
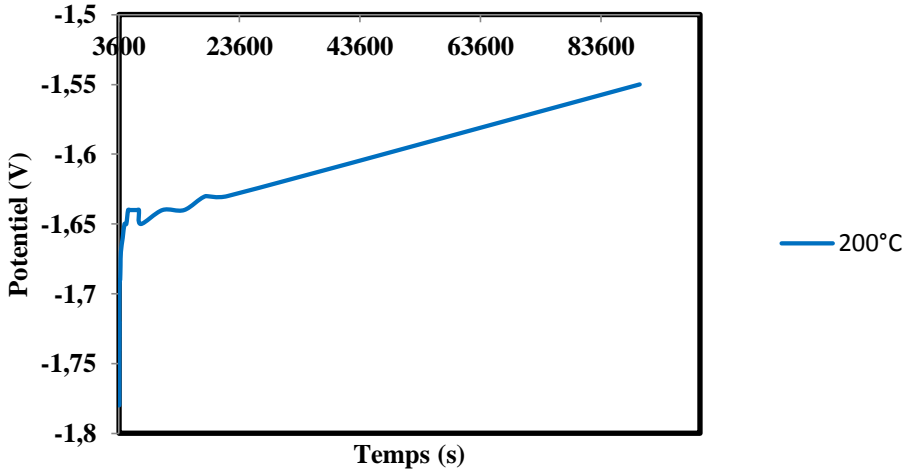
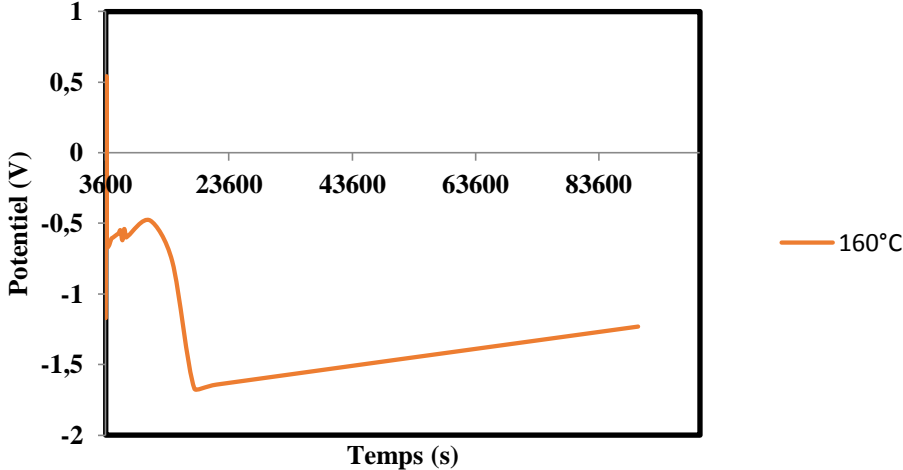


Figure IV.6 : Courbes de corrosion libre (OCP) des différents échantillons durant la première heure d'immersion dans la solution de 0,3% en masse de NaCl





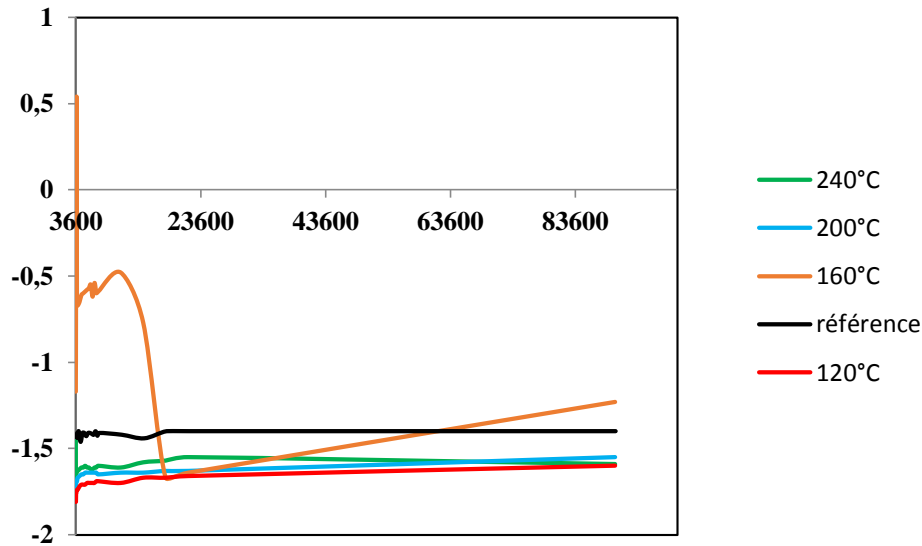
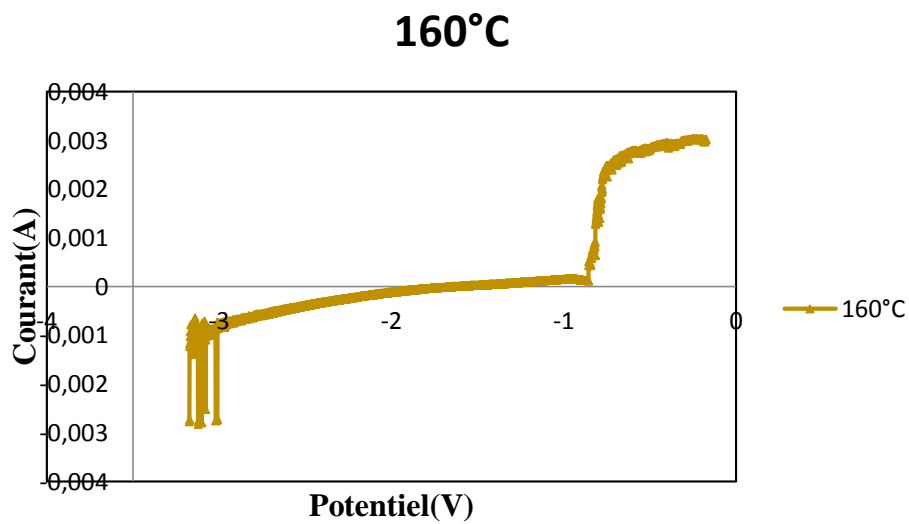
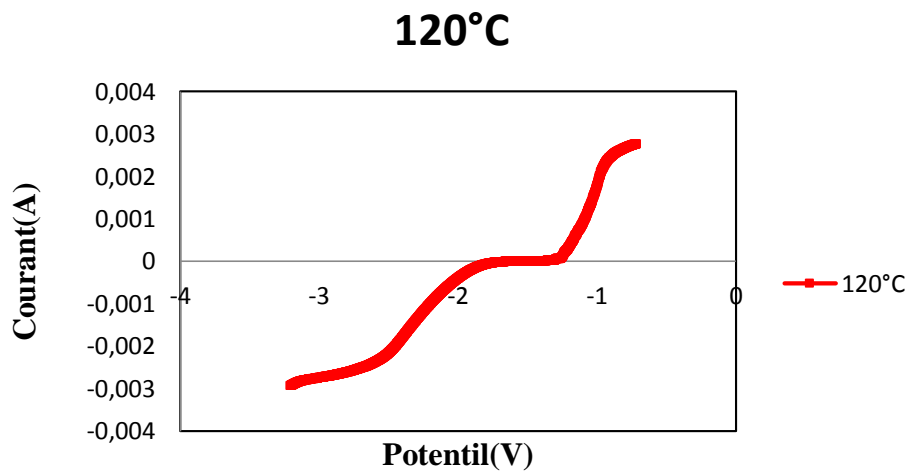
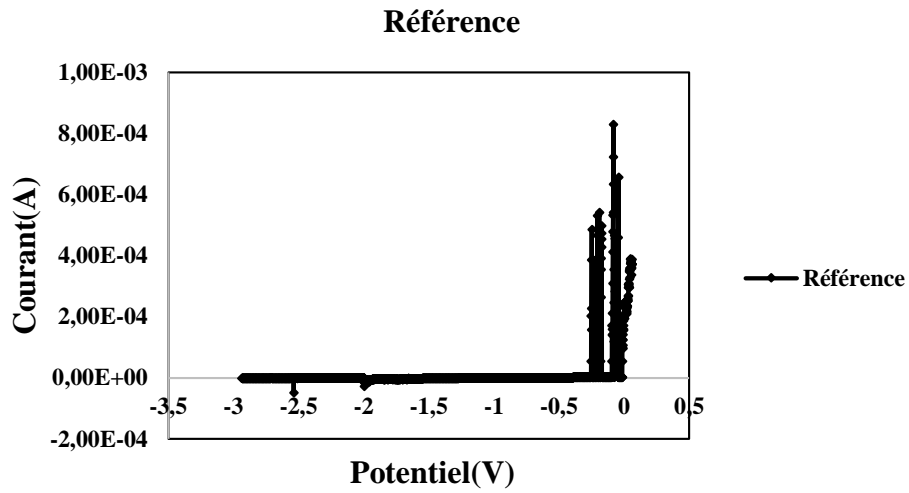


Figure IV.7 Courbes de corrosion libre (OCP) des différents échantillons durant la 24 heures d'immersion dans la solution de 0,3% en masse de NaCl

IV.5- Evolution des courbes de polarisation:

Les (figure 8, 9 et 10) représente la courbe de polarisation des différents échantillons, obtenue après une heure de corrosion libre dans une solution de 3% en masse de NaCl, Ces figures montrent que chaque échantillon se comporte différemment des autres échantillons. La courbe de polarisation $i = f(E)$ de l'échantillon de référence parait aplatie par rapport à celle des autres échantillons. La résistance de polarisation de l'échantillon de référence est plus grande que celle des autres échantillons. Celle des échantillons ayant subi un recuit à 200 et 240 °C sont les plus petites. Ceci-dit l'augmentation de la température du recuit diminue la résistance de polarisation (Tableau 2). Le potentiel de corrosion diminue (Tableau 2) avec l'application d'un recuit, ceci peut expliquer l'apparition d'une corrosion plus marquée sur la surface des échantillons ayant subi un recuit. Car le domaine anodique s'élargie.



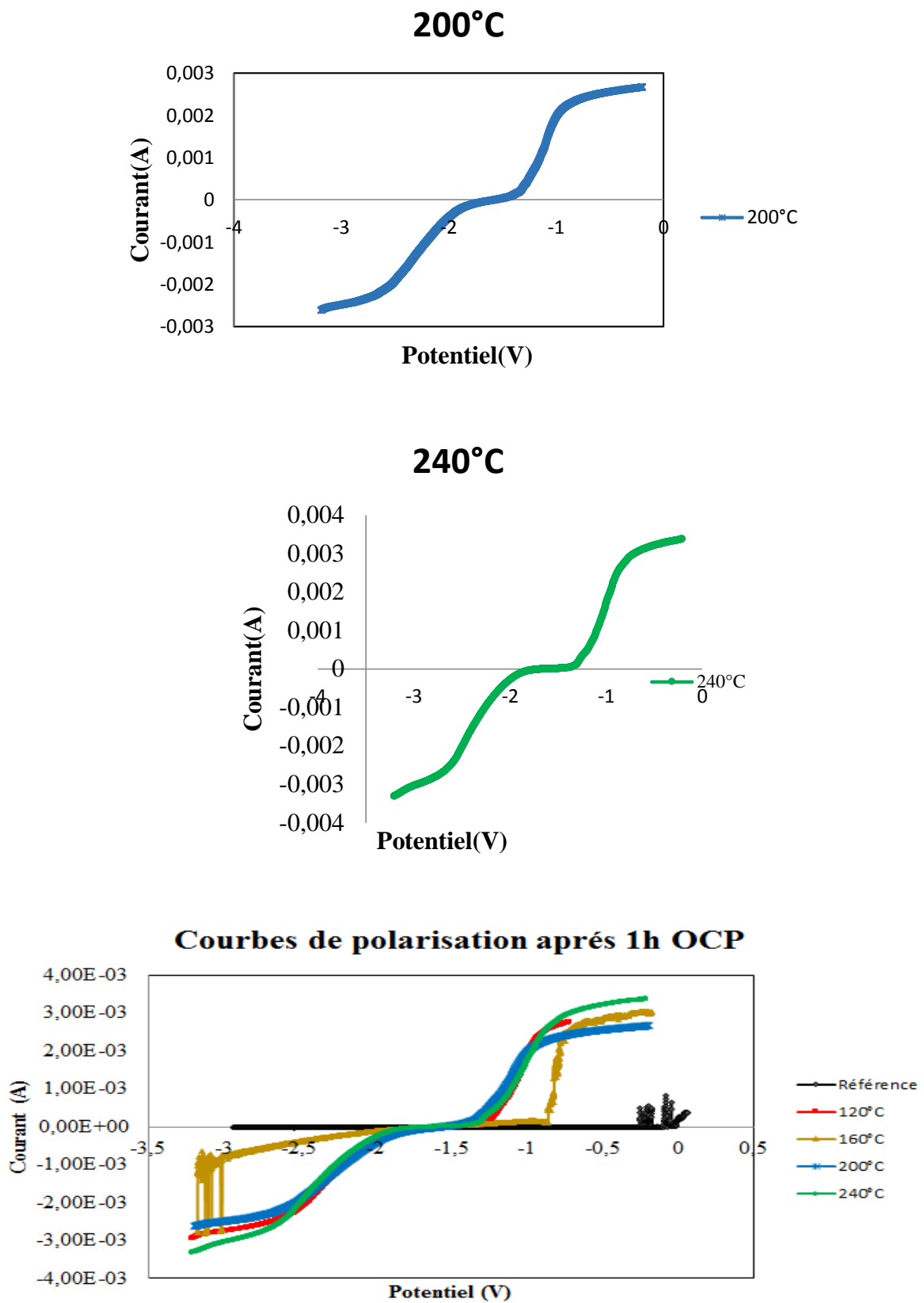
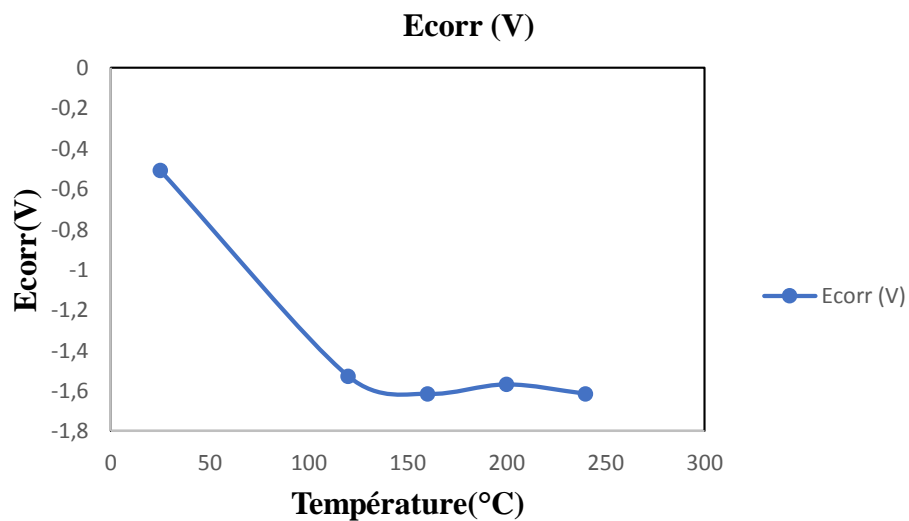


Figure IV.8 Courbes de polarisation des différents échantillons après 1h de corrosion libre (OCP) dans une solution de 0,3% en masse de NaCl.

Tableau IV.2 : Effet du recuit sur la résistance à la polarisation (R_p) et le potentiel de corrosion E_{cor} , après 1 heure de corrosion libre (OCP), dans une solution de 3% en masse de NaCl.

Résistance à la polarisation R_p , Potentiel de corrosion E_{cor} après 1 heure de corrosion libre (OCP)		
Echantillon	R_p (Ω/cm^2)	E_{cor} (V)
Référence	269901	-0,508575
120°C	13522	-1,528855
160°C	4441	-1,616595
200°C	2789	-1,56982
240°C	9288	-1,61591



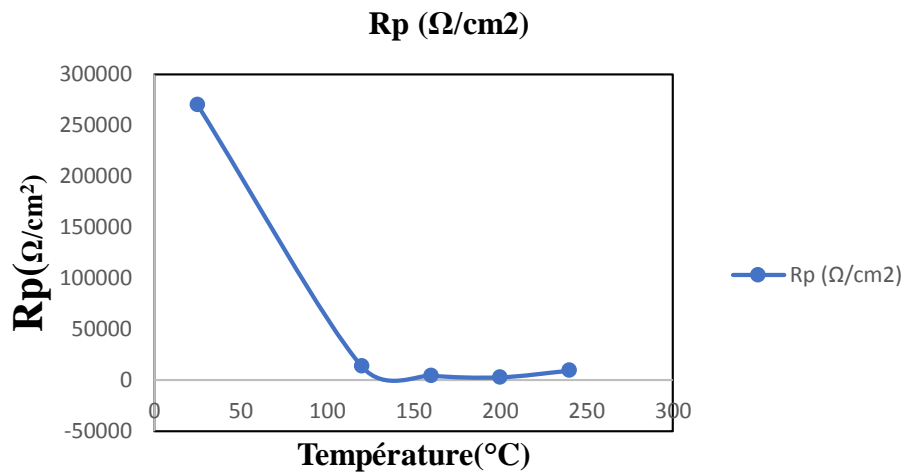
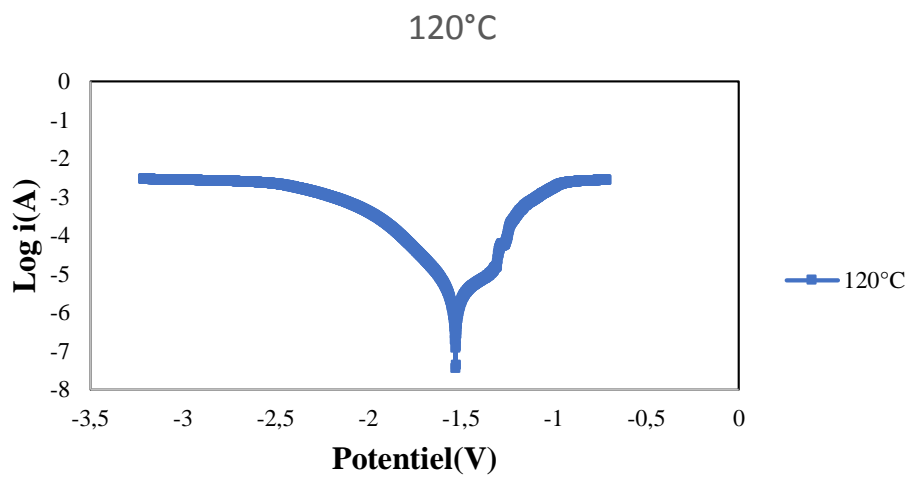
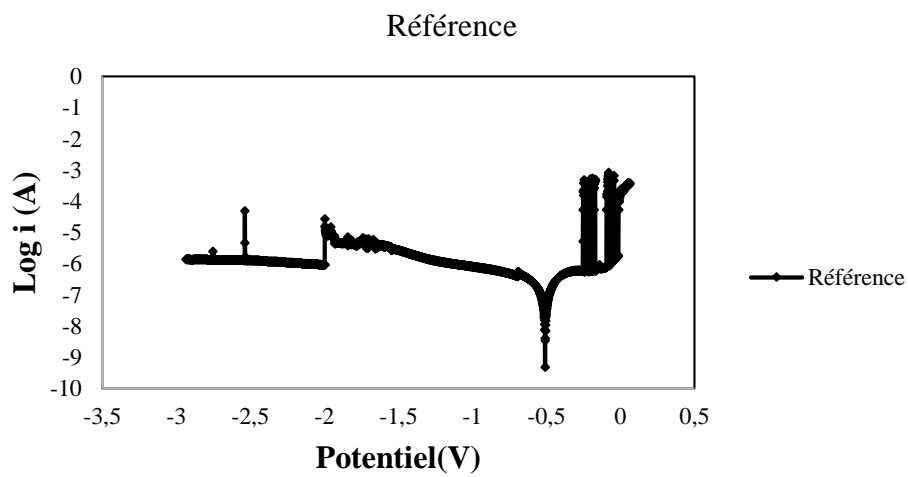
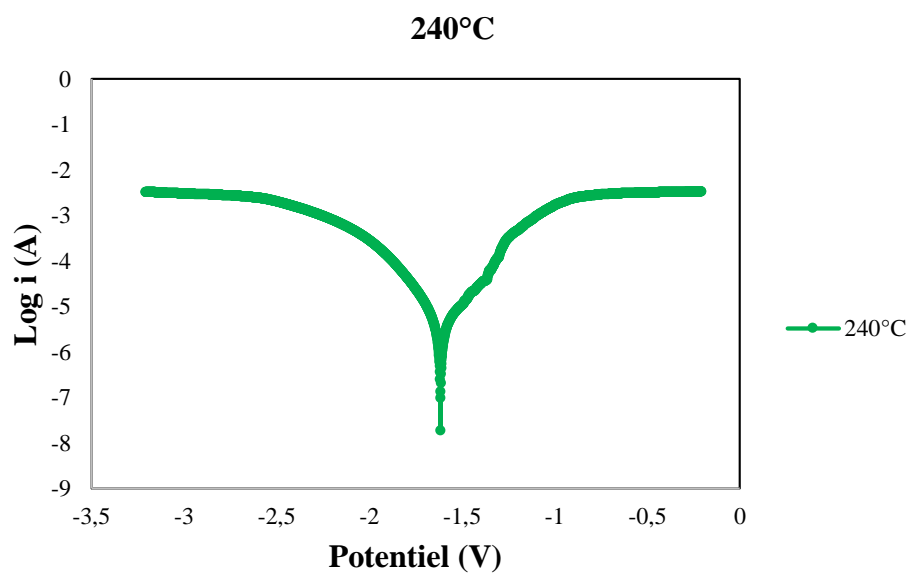
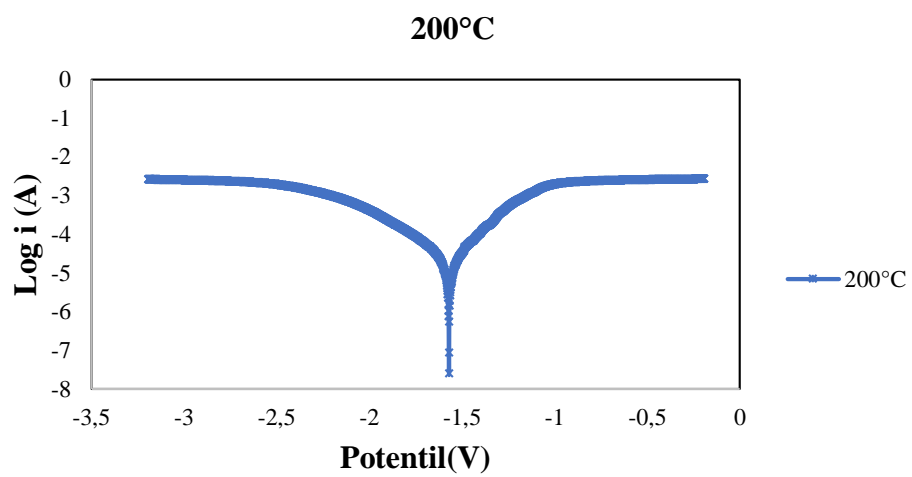
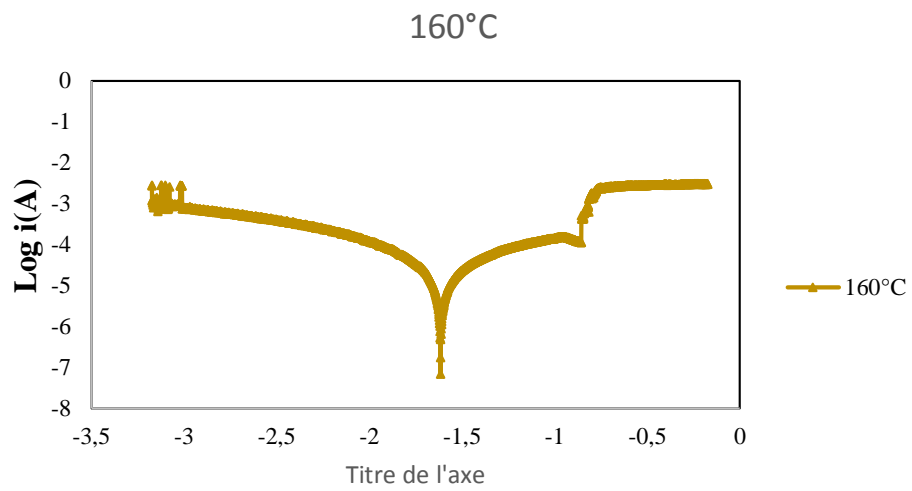


Figure IV.9 Evolution de la résistance à la polarisation en fonction de la température du recuit, après une heure de corrosion libre dans une solution de 0,3% en masse de NaCl





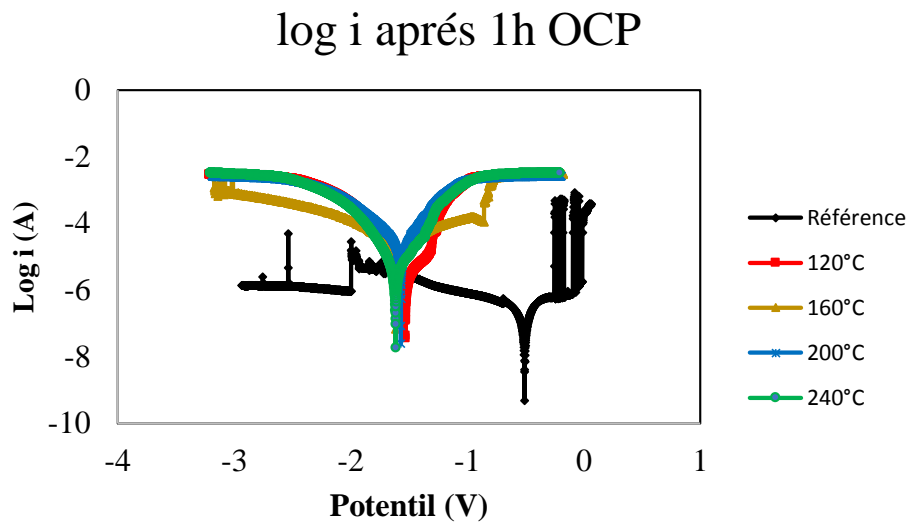
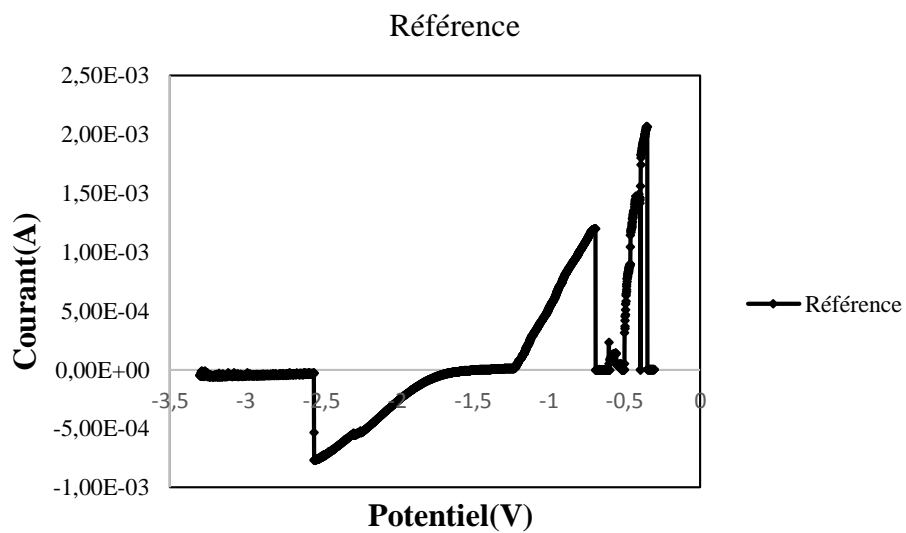


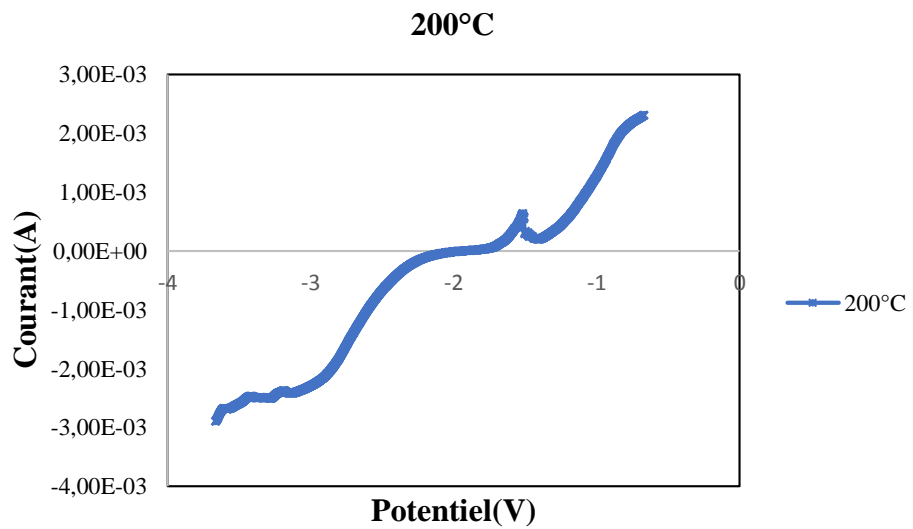
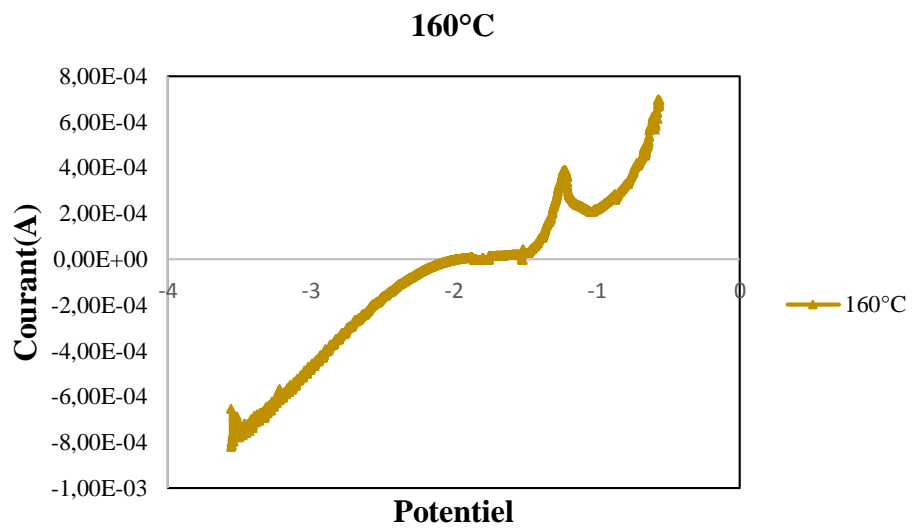
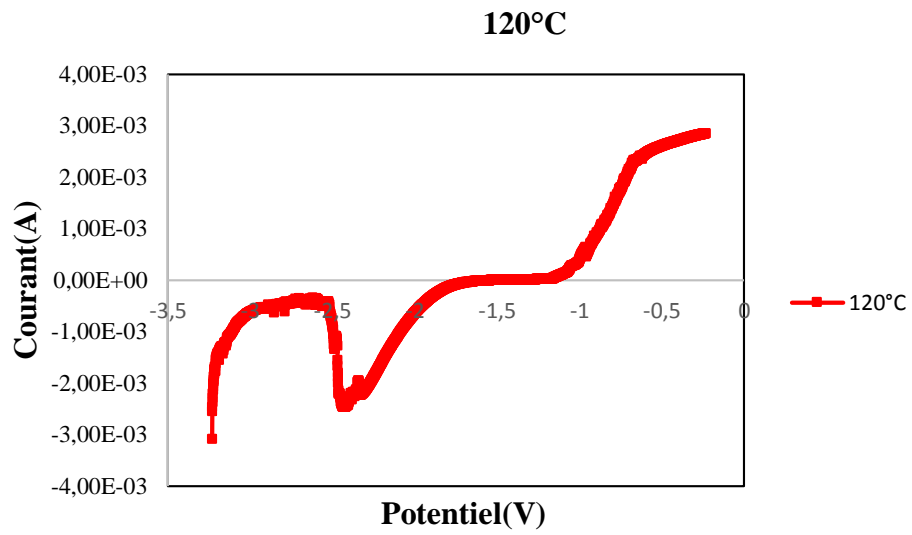
Figure IV.10 Courbe de polarisation Log de $i=f(E)$ après 1h de corrosion libre (OCP) dans une solution de 0,3% en masse de NaCl

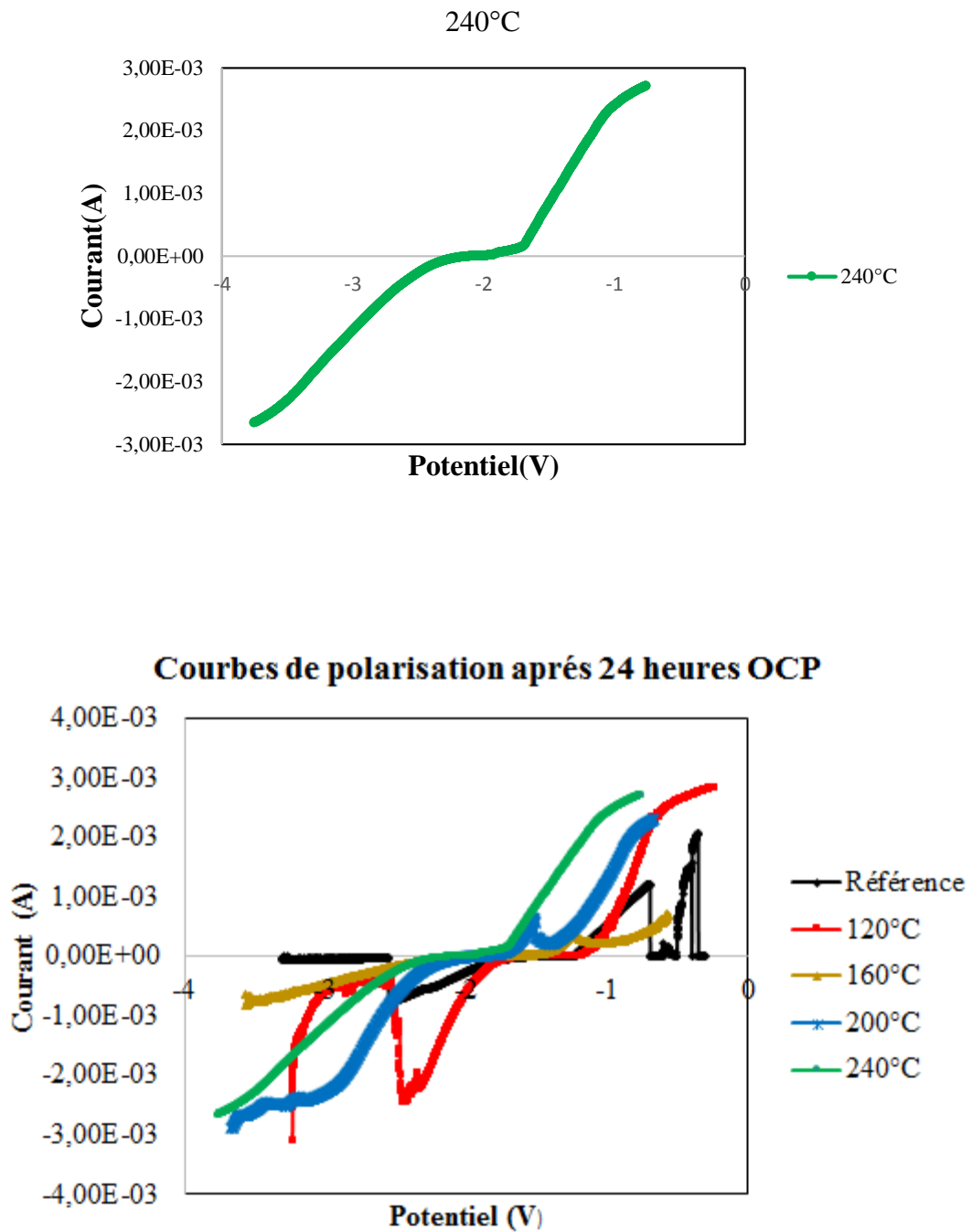
Les (figure 11, et 12) représente la courbe de polarisation des différents échantillons, obtenue après 24 heures de corrosion libre dans une solution de 3% en masse de NaCl, Ces figures montrent que chaque échantillon se comporte différemment des autres échantillons. La courbe de polarisation $i=f(E)$ de l'échantillon de référence paraît aplatie par rapport à celle des autres échantillons. La résistance de polarisation de l'échantillon ayant subi un recuit de 160°C est plus grande que celle des autres échantillons. Celle des échantillons ayant subi un recuit à 200 et 240 °C sont les plus petites. Ceci-dit l'augmentation de la température du recuit diminue la résistance de polarisation (Tableau 3). Le potentiel de corrosion diminue (Tableau 3) avec l'application d'un recuit, sauf que celui de l'échantillon ayant subi un recuit à la température de 120°C semble le plus grand. Ceci peut expliquer l'apparition d'une corrosion plus marquée sur la surface des échantillons ayant subi un recuit. Car le domaine anodique s'élargie. Nous notons que la résistance à la polarisation après 24 heures de corrosion libre diminue par rapport à celle après 1 heure de corrosion libre.

Tableau IV.3 Résistance à la polarisation R_p , Potentiel de corrosion E_{corr} après 24 heures de corrosion libre (OCP) dans une solution de 0.3 % en masse de NaCl

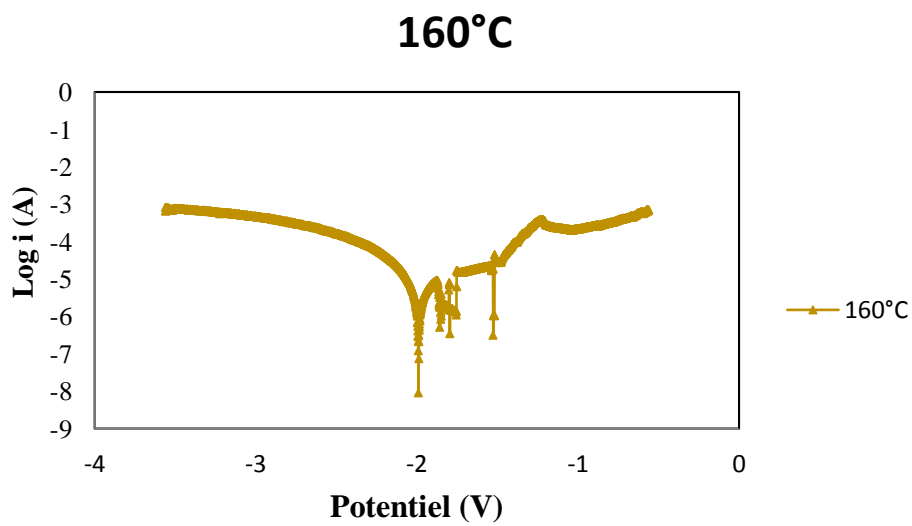
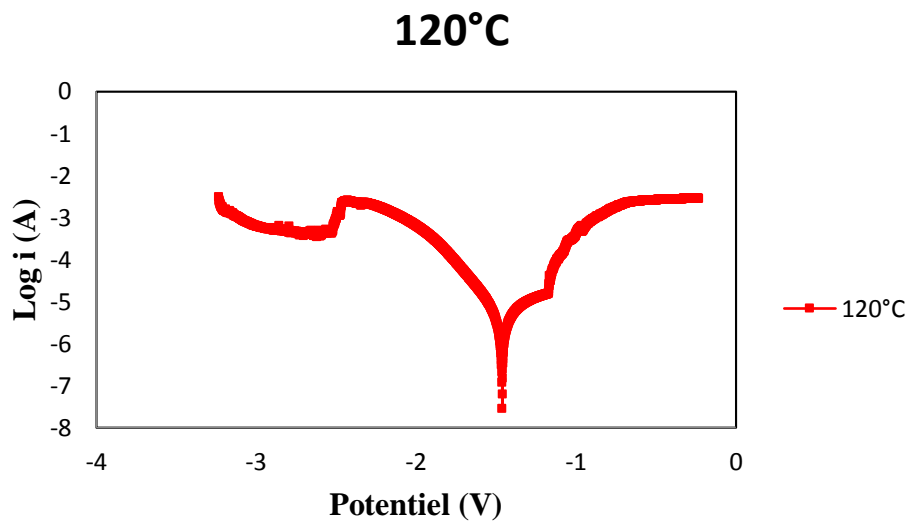
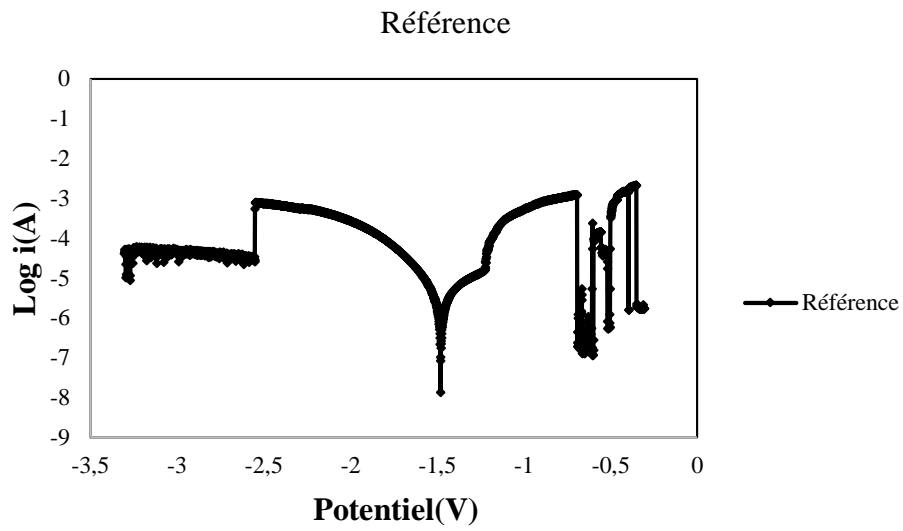
Résistance à la polarisation R_p , Potentiel de corrosion E_{corr} après 24 heures de corrosion libre (OCP) dans une solution de 0.3 % en masse de NaCl		
Echantillon	R_p (Ω/cm^2)	E_{corr} (V)
Référence	11192	-1,48056
120°C	11875	-1,460955
160°C	12868	-1,99066
200°C	7804	-1,96594
240°C	8320	-2,06573







FigureIV.11 Courbes de polarisation après 24 heures de corrosion libre (OCP) dans une solution de 0,3% en masse de NaCl



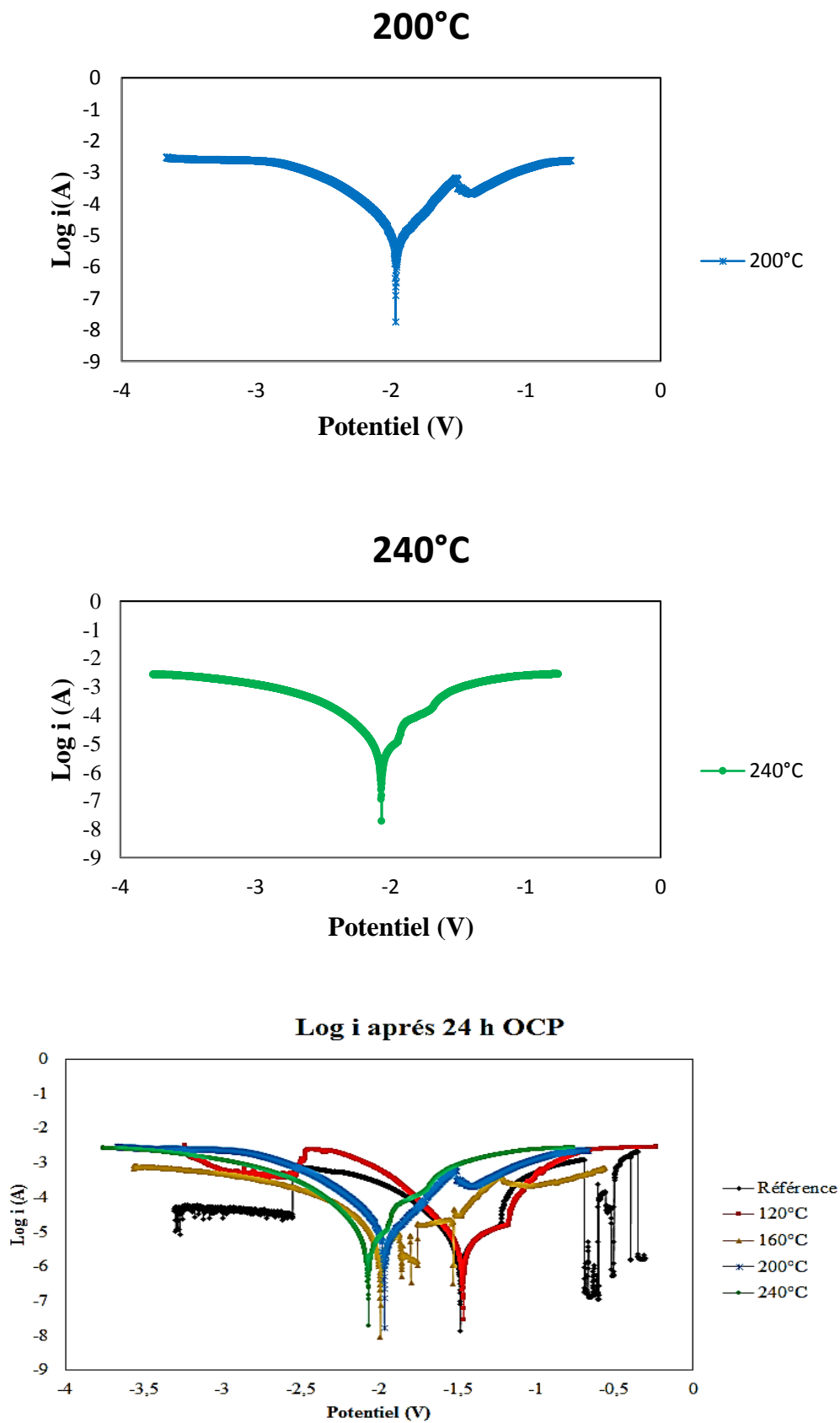


Figure IV.12 Courbe de polarisation $\log(i) = f(E)$ après 24h de corrosion libre (OCP) dans une solution de 0,3% en masse de NaCl

Conclusion générale

L'objectif de cette étude, était l'étude du comportement à la corrosion, de magnésium pur ayant subi ou non un traitement thermique de recuit, dans une solution de 0,3 % de NaCl.

Le suivi de l'évolution du potentiel à circuit ouvert et le tracé des courbes de polarisation, la dureté Brinell, et les observations microscopiques ont permis de tirer l'ensemble des résultats suivants :

Un traitement thermique de recuit à déférente température (120°C, 160°C, 200°C, 240°C) modifie le potentiel de la corrosion libre, diminue le potentiel de corrosion et la résistance à la polarisation après une heure de corrosion.

Ce recuit modifie légèrement dureté Brinell de du magnésium.

Après 24 heures de corrosion, le potentiel de corrosion libre devient stable tend vers même valeur pour tous les échantillons (échantillons ayant subi un recuit et les échantillons n'ayant pas subi de recuit. Par contre le potentiel de corrosion et la résistance de polarisation, des échantillons ayant subis un recuit, reste toujours différente de celle de l'échantillon n'ayant pas subi de recuit.

Le recuit influe considérablement sur la morphologie de corrosion après 1 h et 24 heures de corrosion.